



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년05월21일
(11) 등록번호 10-0898436
(24) 등록일자 2009년05월12일

(51) Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01) C08F 210/00 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01) C08F 4/659 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7007772(분할)

(22) 출원일자 2008년03월31일

심사청구일자 2008년03월31일

번역문제출일자 2008년03월31일

(65) 공개번호 10-2008-0032657

(43) 공개일자 2008년04월15일

(62) 원출원 특허 10-2003-7012067

원출원일자 2003년09월16일

심사청구일자 2007년03월15일

(86) 국제출원번호 PCT/US2002/008121

국제출원일자 2002년03월15일

(87) 국제공개번호 WO 2002/74817

국제공개일자 2002년09월26일

(30) 우선권주장

60/276,719 2001년03월16일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO0114434 A1*

WO2000050466 A1

WO2001014434 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

다우 글로벌 테크놀로지스 인크.

미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자

스티븐스, 제임스, 씨.

미국 77469 텍사스주 리치몬드 피칸 트레일 드라이브 2026

반데르렌데, 다니엘, 디.

미국 77479 텍사스주 슈가 랜드 킹스랜드 코트 5003

(74) 대리인

김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 9 항

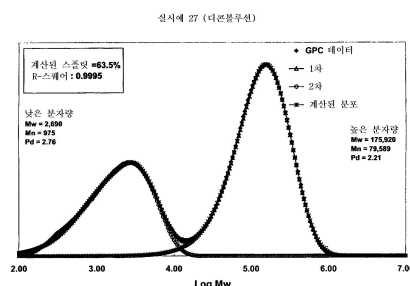
심사관 : 신진섭

(54) 인터폴리머의 제조방법 및 그로부터 제조된 제품

(57) 요약

단일 반응기 중에서 하나 이상의 고분자량용 촉매 및 하나 이상의 저분자량용 촉매의 존재하에 하나 이상의 올레핀계 공단량체를 접촉시키는 단계; 상기 반응기 중에서 올레핀계 공단량체의 중합반응을 일으켜서 올레핀계 중합체를 수득하는 단계를 포함하는 올레핀 중합체의 제조방법. 바람직하게는, 두 촉매가 모두 실질적으로 동일한 양의 공단량체를 올레핀 중합체에 혼입시키는 능력을 갖는다. 상기 방법에 의해 제조된 중합체는 비교적 좁은 분자량 분포, 즉, 약 6 미만의 MWD를 유지하면서도 비교적 높은 수준의 장쇄 분지가 형성된다. 상기 인터폴리머는 LDPE와 유사하거나 보다 우수한 가공성을 나타내면서도 메탈로센 촉매된 중합체와 유사한 물리적 성질을 갖는다.

대표도 - 도6



특허청구의 범위

청구항 1

단일 반응기 중에서 1종 이상의 고분자량용 촉매 및 1종 이상의 저분자량용 촉매의 존재하에 1종 이상의 올레핀계 단량체를 접촉시키는 단계; 및

상기 반응기 중에서 올레핀계 단량체의 중합반응을 일으켜서 올레핀 중합체를 수득하는 단계를 포함하고,

상기 고분자량용 촉매 및 상기 저분자량용 촉매는 $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-펜타디엔)$ 과 $(N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디-*p*-톨릴-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-디히드로-2*H*-이소인돌-2-일)-1*H*-인덴-1-일)실란아미나토-(2-)-N-디메틸티타늄의 쌍, (1*H*-시클로펜타 [1] 페난트렌-2-일)디메틸(*t*-부틸아미도)실란 티타늄 디메틸과 디메틸실릴(2-메틸-*s*-인다세닐)(*t*-부틸아미도) 티타늄 1,3-펜타디엔의 쌍, (1*H*-시클로펜타 [1] 페난트렌-2-일)디메틸(*t*-부틸아미도)실란 티타늄 디메틸과 $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-펜타디엔)$ 의 쌍, (1*H*-시클로펜타 [1] 페난트렌-2-일)디메틸(*t*-부틸아미도)실란 티타늄 디메틸과 $(N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디-*p*-톨릴-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-디히드로-2*H*-이소인돌-2-일)-1*H*-인덴-1-일)실란아미나토-(2-)-N-디메틸티타늄의 쌍, 및 *rac*-[디메틸실릴비스(1-(2-메틸-4-페닐)인덴일)]지르코늄 (1,4-디페닐-1,3-부타디엔)과 *rac*-[1,2-에탄디일비스(1-인덴일)]지르코늄 (1,4-디페닐-1,3-부타디엔)의 쌍으로 이루어지는 군 중에서 선택되고,$$

상기 고분자량용 촉매가 중합 조건 하에 5 mol.% 미만의 공단량체를 혼입하는 경우에 상기 저분자량용 촉매는 고분자량용 촉매에 의해 생성되는 것의 2 mol.% 이내의 공단량체의 몰백분율을 혼입하고; 상기 고분자량용 촉매가 5 mol.% 내지 10 mol.% 공단량체를 혼입하는 경우에 상기 저분자량용 촉매는 고분자량용 촉매에 의해 생성되는 것의 3 mol.% 이내의 공단량체의 몰백분율을 혼입하고; 상기 고분자량용 촉매가 10 mol.% 내지 20 mol.% 공단량체를 혼입하는 경우에 상기 저분자량용 촉매는 고분자량용 촉매에 의해 생성되는 것의 4 mol.% 이내의 공단량체의 몰백분율을 혼입하고; 상기 고분자량용 촉매가 20 mol.% 이상의 공단량체를 혼입하는 경우에 상기 저분자량용 촉매는 고분자량용 촉매에 의해 생성되는 것의 4 mol.% 이내의 공단량체의 몰백분율을 혼입하고,

상기 고분자량용 촉매는 단량체로부터 고분자량 M_{wH} 를 갖는 중합체를 생성시키고, 상기 저분자량용 촉매는 동일한 단량체로부터 저분자량 M_{wL} 를 갖는 중합체를 생성시키며, 여기서 M_{wH}/M_{wL} 는 4.0 보다 크고,

올레핀 중합체는 $R_v = \frac{[비닐]}{[비닐] + [비닐리덴] + [시스] + [트랜스]}$ 로 정의되는 모든 말단 불포화기의 총합에 대한 비닐 기의 비율(R_v)에 의해 특징지어지며, 여기서 [비닐]은 1000 개의 탄소 원자당 비닐기 수로 표현되는 올레핀 중합체 중의 비닐 기의 농도이고; [비닐리덴], [시스] 및 [트랜스]는 1000개의 탄소 원자당 각 기의 수로 표현되는 올레핀 중합체 중의 비닐리덴, 시스 및 트랜스기의 농도이며, 여기서, R_v 는 0.12 이상인, 올레핀 중합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고분자량용 촉매가 반응성비 r_1^H 를 가지고, 상기 저분자량용 촉매가 반응성비 r_1^L 를 가지며, r_1^L 이 18 이하인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, r_1^H/r_1^L 이 0.2 내지 5인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 연속 용액 공정이고, 상기 올레핀 중합체가 상기 반응기 내용물의 중량을 기준으로 15% 이상의 정상 상태 농도를 갖는 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 올레핀 중합체가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 3.5% 이하의 정상 상태 농도로 에틸렌

을 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 M_{wH}/M_{wL} 이 4.0 내지 40인 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 올레핀계 단량체가 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 비닐-시클로헥센, 스티렌, 에틸리텐 노르보넨, 노르보나디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 및 1,9-데카디엔으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 올레핀 단량체가 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 비닐-시클로헥센, 스티렌, 에틸리텐 노르보넨, 노르보나디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 또는 1,9-데카디엔인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 올레핀 중합체가 폴리프로필렌, 폴리부텐, 또는 폴리스티렌인 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 올레핀 중합체의 제조방법 및 그로부터 제조된 제품에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 에틸렌 호모폴리머 및 코폴리머는 공지된 종류의 올레핀 중합체이고, 이로부터 다양한 플라스틱 제품이 제조된다. 상기 제품은 필름, 섬유, 코팅 및 성형 제품, 예를 들어, 컨테이너 및 소비자 상품을 포함한다. 이들 물품을 제조하는데 사용되는 중합체는 임의로 1종 이상의 공중합가능 단량체와 함께 에틸렌으로부터 제조된다. 다양한 종류의 폴리에틸렌이 존재한다. 예를 들어, 저밀도 폴리에틸렌("LDPE")은 일반적으로 자유 라디칼 중합으로부터 제조되고, 중합체 전체를 통해 분포된 장쇄 및 단쇄 분지를 갖는 고분자 중합체로 구성된다. 분지된 구조에 기인하여, LDPE는 일반적으로 가공하기 용이하다. 즉, 적은 에너지를 투입하여 용융가공될 수 있다. 그러나, LDPE의 필름은 선형-저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)에 비해 상대적으로 낮은 인성, 낮은 관통저항도, 낮은 인장강도 및 열등한 파열 성질을 갖는다. 게다가, LDPE는 고압(예를 들어, 45,000 psi 이상) 및 고온에서 제조되기 때문에 LDPE를 제조하는 비용은 상대적으로 높다. 대부분의 LDPE 상업적 공정은 상대적으로 낮은 에틸렌 전환율을 갖는다. 따라서, 대량의 미반응 에틸렌을 재순환하고 재가압해야 하므로 높은 에너지 비용을 수반하는 비효율적인 공정을 초래한다.
- <3> 폴리에틸렌을 제조하는 더 경제적인 공정은 저압하에서 배위 촉매, 예를 들어, 지글러-나타 촉매의 이용을 포함한다. 종래의 지글러-나타 촉매는 각각 상이한 금속 산화수 및 상이한 리간드와의 배위 환경을 갖는 다양한 종류의 촉매 종류를 통상적으로 포함한다. 상기 불균일 시스템의 예는 공지되었고, 유기금속 공촉매에 의해 활성화된 금속 할라이드, 예를 들어, 트리알킬 알루미늄으로 활성화되고 염화 마그네슘 상에 담지된 티타늄 클로라이드를 포함한다. 이들 시스템은 1종 이상의 촉매를 포함하기 때문에, 이들은 중합체 사슬 중에 공단량체를 혼입시키는 다양한 능력 및 상이한 활성을 갖는 중합 부위를 갖는다. 상기 다중부위 화학 반응의 결과는 이웃 사슬과 비교할 때 중합체 사슬 구조의 열등한 조절을 갖는 생성물이다. 게다가, 개별 촉매 자리에서의 차이는 일부 자리에서는 고분자량의 중합체를 일부에서는 저분자량인 중합체를 제공하므로 광범위한 분자량 분포 및 불균일한 조성을 갖는 중합체를 초래한다. 결과적으로, 상기 중합체의 분자량 분포는 M_w/M_n (다분산도 지수 또는 "PDI" 또는 "MWD"로서도 언급됨)에 의해 제시되는 바와 같이 상당히 광범위하다. 상기 조성물의 불균일성으로 인해, 이들의 기계적 성질 및 기타 성질은 바람직하지 않다.
- <4> 최근, 올레핀 중합에서 유용한 신규 촉매 기술이 소개되었다. 금속, 예를 들어, 하프늄, 티타늄, 바나듐 또는 지르코늄에 부착된 1종 이상의 시클로펜타디에닐 리간드를 포함하는 유기금속 화합물인 메탈로센을 포함하는 단일활성점 동종성 촉매의 화학 반응에 기초한 것이다. 공촉매, 예를 들어, 올리고머 메틸 알루미늄산은 촉매의 촉매적 활성을 촉진하기 위해 빈번히 사용된다. 금속 성분 및 시클로펜타디에닐 리간드에 대한 치환체를 변화시킴으로써, 무수한 중합체 생성물이 약 200 내지 1,000,000 이상 범위의 분자량 및 1.0 내지 약 15의 분자량 분포를 갖도록 조절될 수 있다. 통상적으로, 메탈로센 촉매 중합체의 분자량 분포는 약 3 미만이고, 상기 중합체는 좁은 범위의 분자량 분포 중합체로서 고려된다.
- <5> 메탈로센 촉매의 일부 특징은 각 활성 촉매 분자의 입체적 및 전자적 당량에 있다. 구체적으로, 메탈로센은 종래의 지글러-나타 촉매에 대해 상기 언급한 자리의 혼합물이라기 보다는 단일 안정한 화학 자리를 갖는 것을 특징으로 한다. 생성된 시스템은 단일 활성 및 선택성을 갖는 촉매로 구성된다. 이러한 이유로 메탈로센 촉매 시스템은 종종 이들의 동종성으로 인해 "단일 부위"로 지칭된다. 이러한 시스템으로 제조된 중합체는 당업계

에서 종종 단일활성점 수치로서 언급된다.

- <6> 에틸렌 중합을 위한 배위 촉매의 발전에 따라, 에틸렌 중합체중에서 장쇄 분지의 정도는 종래의 지글러-나타 에틸렌 중합체 및 신규 메탈로센 촉매된 에틸렌 중합체 둘다에 대해 실질적으로 감소된다. 둘다, 특히, 메탈로센 코폴리머는 실질적으로 장쇄 분지의 제한된 수준을 갖는 선형 중합체 또는 실질적으로 선형 중합체이다. 이들 중합체는 분자량 분포가 약 3.5 미만인 경우에는 상대적으로 용융 가공이 어렵다. 따라서, 광범위한 분자량 분포를 갖는 중합체가 가공에는 용이하지만, 그외의 메탈로센 촉매화된 코폴리머에서 가능한 바람직한 고상 성질은 부족하다는 딜레마가 존재하는 것처럼 보인다. 반대로, 메탈로센 촉매에 의해 촉매된 선형 또는 실질적으로 선형 중합체는 고상에서 바람직한 물성을 갖고, 그럼에도 불구하고 용융되는 경우 바람직한 가공가능성이 부족할 수 있다.
- <7> 장쇄 분지를 실질적으로 선형인 올레핀 코폴리머에 도입하면 중합체의 가공특성을 향상시키는 것이 관찰되어왔다. 이는 중합반응 동안에 현저히 많은 수의 올레핀계 불포화 사슬 말단이 생성되는 메탈로센-촉매된 중합체를 사용하여 달성되어왔다. 올레핀계 불포화 중합체 사슬은 "매크로단량체(macromonomer)" 또는 "매크로머(macromers)"가 될 수 있고, 다른 공중합가능한 단량체가 삽입되어 분지된 코폴리머를 형성할 수 있다. 그러나, 현재까지 장쇄 분지를 도입할 수 있는 수준은 자유 라디칼 반응에 의해 제조된 LDPE에서 관찰되는 것만큼은 높지 않다. 기존의 폴리에틸렌 조성물의 다른 한계는, 가공성, 용융가공성의 용이함 또는 전단-묽어짐(shear-thinning) 성능이 중합체에 장쇄분지를 도입하면서 향상되기는 하지만 잔기 도입이 증가할 수록 분자량 분포도 증가하는 경향이 있다는 점이다.
- <8> 이제까지, 상이한 분자량의 폴리에틸렌 코중합체 성분을 블렌딩하거나, 폴리에틸렌 중합체에 제한된 수준의 분지쇄를 도입하여 가공성을 개선시켜왔다. 따라서, 가공성을 개선시키기 위해서는 메탈로센 촉매에 의해 가능했던 좁은 분자량 분포의 잇점을 적어도 일부분 희생시킬 필요가 있었다.

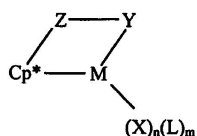
발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <9> 이러한 이유로, 메탈로센 촉매된 중합체에 필적하는 고체상 물성을 나타내면서 LDPE와 유사하거나 보다 우수한 용융 가공 특성을 갖는 중합체를 제조할 수 있는 중합방법이 필요하다.

과제 해결수단

- <10> 단일 반응기 중에서 하나 이상의 고분자량용 촉매 (이하, 고분자량 촉매로 나타냄) 및 하나 이상의 저분자량용 촉매 (이하, 저분자량 촉매로 나타냄)의 존재하에 하나 이상의 올레핀계 단량체를 접촉시키는 단계; 및
- <11> 중합조건 하에서 상기 반응기 중에서 올레핀계 단량체의 중합반응을 일으켜서 올레핀 중합체를 수득하는 단계
- <12> 를 포함하고, 여기서, 상기 고분자량 촉매 및 상기 저분자량 촉매는 각각 하기 화학식(I)의 화합물을 포함하고,
- <13> 상기 고분자량 촉매 및 상기 저분자량 촉매는 중합 조건하에서 유사한 양의 공단량체를 상기 중합체에 혼입시키며,
- <14> 상기 고분자량 촉매는 중합 조건하에서 단량체로부터 고분자량 M_{WH} 를 갖는 중합체를 생성시키고, 상기 저분자량 촉매는 중합조건 하에서 동일한 단량체로부터 저분자량 M_{WL} 를 갖는 중합체를 생성시키며, 여기서 M_{WH}/M_{WL} 는 약 4.0 보다 큰, 올레핀 중합체의 제조방법을 제공함으로써 상기 과제를 해결한다.
- <15> [화학식 I]



- <16>
- <17> 상기식에서,

- <18> M은 원소 주기율표의 3, 4~10족, 또는 란탄 계열의 금속이고;
- <19> Cp^* 는 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 그룹이고;
- <20> Z는 붕소, 또는 원소 주기율표 14족의 일원, 또는 황 또는 산소를 포함하는 잔기로서, 40개 이하의 비-수소 원자를 가지고;
- <21> Cp^* 및 Z는 함께 융합환 시스템을 형성할 수 있으며;
- <22> X는 독립적으로 각각의 존재시에 음이온성 리간드 그룹으로서, 상기 X는 30개 이하의 비-수소 원자를 가지고;
- <23> n은 Y가 음이온성인 경우에는 M의 원자가 보다 2가 작고, Y가 중성인 경우에는 M의 원자가 보다 1이 작으며;
- <24> L은 독립적으로 각각의 존재시에 중성 루이스 염기 리간드 그룹으로서, 상기 L은 30개 이하의 비-수소 원자를 가지고;
- <25> m은 0, 1, 2, 3, 또는 4이며;
- <26> Y는 Z 및 M에 결합된 음이온성 또는 중성 리간드 그룹으로서, 질소, 인, 산소 또는 황을 포함하고, 40개 이하의 비-수소 원자를 가지며, Y 및 Z는 함께 융합환 시스템을 형성할 수 있다.

효 과

- <27> 본 발명에 의해, 메탈로센 촉매된 중합체에 필적하는 고체상 물성을 나타내면서 LDPE와 유사하거나 보다 우수한 용융 가공 특성을 갖는 중합체를 제조할 수 있는 중합방법을 제공할 수 있게 되었다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <28> 발명의 요약
- <29> 본 발명의 실시태양은 (a) 단일 반응기 중에서 하나 이상의 고분자량 촉매 및 하나 이상의 저분자량 촉매의 존재하에 하나 이상의 올레핀계 단량체를 접촉시키는 단계; (b) 상기 반응기 중에서 올레핀계 단량체의 중합반응을 일으켜서 올레핀계 중합체를 수득하는 단계를 포함하는 올레핀 중합체의 제조방법을 제공하는 것으로, 상기 고분자량 촉매 및 저분자량 촉매는 실질적으로 유사한 양의 공단량체를 상기 중합체에 혼입시키는 능력을 갖고, 상기 고분자량 촉매는 선택된 중합 조건하에서 단량체로부터 고분자량 M_{WH} 를 갖는 중합체를 생성할 수 있고, 저분자량 촉매는 실질적으로 동일한 중합조건 하에서 동일한 단량체로부터 저분자량 M_{WL} 을 갖는 중합체를 생성할 수 있으며, 여기서 M_{WH}/M_{WL} 은 약 1.3 보다 크다. 일부 실시태양에서는, 고분자량 촉매는 반응성비 r_1^H 를 가지고, 저분자량 촉매는 반응성비 r_1^L 을 가지며, r_1^L 이 약 18 이하이다. 일부 실시태양에서는, 올레핀 중합체는 하기에 정의된 바와 같은 R_v 를 갖는다:

<30>
$$R_v^L = \frac{[\text{비닐}]}{[\text{비닐}] + [\text{비닐리덴}] + [\text{시스}] + [\text{트랜스}]}$$

- <31> 여기서, [비닐]은 1000 개의 탄소 원자당 비닐 수로 표현되는 올레핀 중합체 중의 비닐 기의 농도이고; [비닐리덴], [시스] 및 [트랜스]는 1000개의 탄소 원자당 각각의 그룹의 수로 표현되는 올레핀 중합체 중의 비닐리덴, 시스 및 트랜스기의 농도이며, 여기서, R_v 는 약 0.12 이상이다. 일부 실시태양에서는, 저분자량 촉매의 반응성비에 대한 고분자량 촉매의 반응성비, r_1^H/r_1^L 이 약 0.2 내지 약 5이다. 다른 실시태양에서는, r_1^H/r_1^L 이 약 0.3 내지 약 3.3의 범위이다. 또 다른 실시태양에서는, r_1^H/r_1^L 이 약 0.4 내지 약 2.5, 약 0.5 내지 약 2.0, 또는 약 0.6 내지 약 1.7의 범위이다. 본 발명의 다른 실시태양은 약 0.7 내지 약 1.4, 약 0.8 내지 약 1.3, 약 0.9 내지 약 1.1, 또는 실질적으로 1과 같은 r_1^H/r_1^L 의 비를 갖는다.

- <32> 일부 실시태양에서는, 본 발명의 방법은 R_v^H 를 갖는 고분자량 촉매 및 R_v^L 을 갖는 저분자량 촉매에 의해 특성화되는데, 각 촉매에 대한 R_v 는, 단독으로 사용되는 경우에 상기 촉매에 의해 제조되는 중합체에 대한 하기 식에 의

해 정의된다:

$$R_v = \frac{[\text{비닐}]}{[\text{비닐}] + [\text{비닐리텐}] + [\text{시스}] + [\text{트랜스}]}$$

<33>

<34>

여기서, [비닐]은 비닐/1000개의 탄소 원자로 표현된, 상기 올레핀 중합체 중의 각각의 그룹의 농도이고, [비닐리텐], [시스] 및 [트랜스]는 각각 1000 탄소 원자 당 각각의 그룹의 수로 표현된 올레핀 중합체 중의 비닐리텐, 시스, 및 트랜스 그룹의 농도이다. 일부 실시태양에서는, R_v^L 는 R_v^H 보다 크다. 또 다른 실시태양에서는, R_v^L 는 R_v^H 보다 작다. 어떤 방법에서는, R_v^L 이 약 0.12 이상이고, R_v^H 이 약 0.08 이하인 반면, 다른 방법에서는 R_v^L 이 약 0.12 이상이고, R_v^H 이 약 0.08 이상이다. 또 다른 방법에서는, R_v^L 이 약 0.08 이하이고, R_v^H 이 약 0.12 이상인 반면, 다른 방법에서는 R_v^L 이 약 0.08 이하이고, R_v^H 이 약 0.12 이하이다. 일부 실시태양에서는, 상기 고분자 촉매 및 저분자 촉매는 실질적으로 동일하거나 유사한 공단량체 혼입 능력을 갖는다.

<35>

본 발명의 일부 방법에서는 고분자량 촉매는 분자량 M_{wH} 를 갖는 중합체를 생성시키고, 저분자량 촉매는 분자량 M_{wL} 를 갖는 중합체를 생성시키며, M_{wH}/M_{wL} 은 약 2 보다 크다. 일부 실시태양에서는, M_{wH}/M_{wL} 이 약 2 내지 약 40이다. 일부 방법에서는, 중합체는 M_{wH}/M_{wL} 이 약 1.5 내지 약 10이다. 다른 실시태양에서는, M_{wH}/M_{wL} 이 약 1.5 내지 약 8.5이다. 또 다른 실시태양은 M_{wH}/M_{wL} 의 비가 약 2.0 내지 약 7.0 또는 약 3.0 내지 약 6.0이다.

<36>

특정한 방법에서는, 고분자량 촉매와 저분자량 촉매 중 하나 또는 둘다가 단일 활성점 촉매(single site catalyst)이다. 어떤 실시태양에서는, 상기 단일 활성점 촉매가 메탈로센 촉매 또는 구속 기하 촉매(constrained geometry catalyst)이다. 일부 단일 활성점 또는 구속 기하 촉매는 R_v 가 약 0.12 보다 크다. 적합한 구속 기하 촉매는 (N-1,1-디메틸에틸)-1,1-(4-메틸페닐)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-디히드로-2H-이소인돌-2-일)-1H-인덴-1-일)실란아미나토-(2-)-N-)디메틸티타늄, (N-1,1-디메틸에틸)-1,1-(4-부틸페닐)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-디히드로-2H-이소인돌-2-일)-1H-인덴-1-일)실란아미나토-(2-)-N-)디메틸티타늄, 및 $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(n^4-1,3-펜타디엔)$ 을 포함하나 이로 제한되지 않는다.

<37>

일부 실시태양에서는, 상기 고분자량 촉매가 (N-1,1-디메틸에틸)-1,1-(4-부틸페닐)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-디히드로-2H-이소인돌-2-일)-1H-인덴-1-일)실란아미나토-(2-)-N-)디메틸티타늄, (N-1,1-디메틸에틸)-1,1-(4-메틸페닐)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-디히드로-2H-이소인돌-2-일)-1H-인덴-1-일)실란아미나토-(2-)-N-)디메틸티타늄이다. 한 가지 적합한 저분자량 촉매는 $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(n^4-1,3-펜타디엔)$ 이다.

<38>

상기 방법은 올레핀 중합체가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 약 15 중량%의 정상 상태 농도를 갖는 연속용액 공정으로서 수행될 수도 있다. 일부 연속 용액 공정에서는, 올레핀 중합체는 반응기 내용물의 중량을 기준으로 정상 상태 농도가 약 3.5중량% 이하인 에틸렌을 포함한다.

<39>

본 발명의 실시태양에 적합한 일부 올레핀계 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 비닐-시클로헥센, 스티렌, 에틸리텐 노르보넨, 노르보나디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 및 1,9-데카디엔을 포함한다.

<40>

일부 방법은 빗형 구조(comb-like structure)의 올레핀 중합체를 제공한다. 빗형 구조를 갖는 어떤 중합체는 에틸렌 및 하나 이상의 α -올레핀 중합체를 포함하고 에틸렌 및 하나 이상의 비닐리텐 올레핀의 중합체를 포함한다. 기타 중합체는 에틸렌 및 하나 이상의 디올레핀을 포함한다. 또 다른 중합체는 에틸렌/프로필렌 코폴리머, 에틸렌/1-부텐 코폴리머, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/스티렌, 에틸렌/1-옥텐 코폴리머, 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 터폴리머를 포함한다.

<41>

어떤 실시태양에서는 상기 방법은 폴리프로필렌, 폴리부텐, 또는 폴리스티렌과 같은 호모폴리머를 제공한다. 일부 호모폴리머는 1000개의 탄소 당 3개 이상의 장쇄 분자를 갖는다.

<42>

어떤 중합체는 190℃에서 약 5 cN의 용융강도를 갖는다. 어떤 중합체는 20% 이상의 CD 수축(CD shrink)을 갖는 필름으로 제조될 수 있다. 어떤 실시태양은 고분자량 분율 및 저분자량 분율을 갖는 중합체를 제공한다. 어떤 실시태양에서는 고분자량 분율은 조성물의 0 내지 100 중량%를 차지한다. 어떤 실시태양에서는 저분자량 분율

은 조성물의 0 내지 100 중량%를 차지한다.

<43> 다른 실시태양은 (a) 제어하에 반응기에 저분자량 촉매를 첨가하는 단계, (b) 제어하에 상기 반응기에 고분자량 촉매를 첨가(여기서, 저분자량 및 고분자량 촉매는 실질적으로 유사한 공단량체 혼입 능력을 갖는다)하는 단계, (c) 상기 반응기에 하나 이상의 C_{2-20} 올레핀을 연속적으로 공급하는 단계, (d) 고정된 속도로 상기 반응기에 저분자량 촉매를 연속적으로 공급하는 단계, (e) 중합체를 생성하기에 충분한 속도로 고분자량 촉매를 상기 반응기에 연속적으로 공급(여기서, 상기 저분자량 촉매에 의해 생성된 중합체의 분자량에 대한 상기 고분자량 촉매에 의해 생성된 중합체의 분자량의 비, M_{WH}/M_{WL} 는 약 1.5 내지 약 40이다)하는 단계, 및 (f) 중합체 생성물을 회수하는 단계를 포함하는, C_{2-20} 올레핀 호모폴리머 또는 인터폴리머의 제조방법을 개시한다.

<44> 일부 실시태양에서는 반응기에 저분자량 촉매를 연속적으로 공급하는 단계가 목적하는 용융 지수보다 약 2 배 이상의 용융 지수를 갖는 중합체를 생성하는 제1 속도로 저분자량 촉매를 공급하는 단계를 포함하고, 반응기에 고분자량 촉매를 연속적으로 공급하는 단계가 고분자 촉매를 제2 속도로 연속적으로 공급하여 용융 지수를 조정하여 목적하는 용융 지수를 갖는 중합체 생성물을 생성하는 단계를 포함한다.

<45> 일부 실시태양은 또한 제1 반응기 중에 활성화 공촉매를 첨가하여 제1-반응기 내용물을 형성하는 단계, 제2 반응기 중에서 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 α -올레핀, 지글러-나타 또는 크롬 촉매, 및 임의로 활성화 공촉매를 접촉시키는 단계 및 제1 반응기 내용물을 제2 반응기 내용물과 혼합시키는 단계를 임의로 포함할 수도 있다.

<46> 방법의 일부 실시태양에서는, 제1 반응기가 제2 반응기에 병렬로 연결되어 있어서 혼합은 제3 반응기에서 일어난다. 다른 실시태양에서는, 제1 반응기가 제2 반응기에 직렬로 연결되어 있는 반면, 그외 경우에는 제1-반응기 내용물이 순차적으로 제2 반응기로 도입된다.

<47> 일부 실시태양에서는, 그러한 방법은 연속 용액 중합 조건하에서 수행된다. 일부 실시태양에서는, 제2 반응기가 연속 용액 중합 조건하에서 작동된다. 일부 실시태양에서는, 에틸렌이 제1반응기 내용물의 중량을 기준으로 약 3.5% 이하, 반응기 내용물의 중량을 기준으로 약 2.5% 이하, 또는 제1반응기 내용물의 중량을 기준으로 약 2.0% 이하의 정상 상태 농도를 갖는다. 일부 방법에서는, 제1 반응기가 제1반응기 내용물의 중량을 기준으로 약 15% 이상, 반응기 내용물의 중량을 기준으로 약 18% 이상, 또는 반응기 내용물의 중량을 기준으로 약 20% 이상의 정상 상태 농도를 갖는 중합체를 포함한다.

<48> 발명의 상세한 설명

<49> 본 발명의 실시태양은 원하는 가공성 및 물리적 특성을 지닌 올레핀 중합체의 신규한 제조방법을 제공한다. 상기 방법은 단일 중합 반응기 중에서 하나 이상의 고분자량 촉매 및 하나 이상의 저분자량 촉매의 존재하에 하나 이상의 올레핀계 단량체 또는 공단량체를 접촉시키는 단계; 및 상기 반응기 중에서 올레핀계 공단량체의 중합반응을 일으켜서 올레핀계 중합체를 수득하는 단계를 포함한다. 바람직하게는, 상기 고분자량 촉매 및 저분자량 촉매는 실질적으로 유사한 양의 공단량체를 생성되는 중합체에 혼입시킬 수 있는 능력을 갖는다.

<50> 본원에 사용된 용어 "중합체(polymer)"는 동일한 또는 상이한 유형의 단량체를 중합화하여 제조된 거대분자 화합물을 지칭한다. 중합체는 호모폴리머, 코폴리머, 터폴리머, 인터폴리머 등을 지칭한다. 본원에 사용된 용어 "인터폴리머(interpolymer)"는 2가지 이상의 유형의 단량체 또는 공단량체의 중합반응에 의하여 제조된 중합체를 지칭한다. 이는 코폴리머 (통상적으로 두 가지 상이한 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 지칭한다), 터폴리머 (통상적으로는 세 가지 상이한 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 지칭한다), 및 테트라폴리머 (통상적으로는 네 가지 상이한 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 지칭한다), 등을 포함하나 이로 제한되지는 않는다. 용어 "단량체(monomer)" 또는 "공단량체(comonomer)"는 중합체를 생산하기 위하여 반응기에 첨가되는 임의의 중합가능한 잔기를 갖는 화합물을 지칭한다. 본원에 사용된 용어 "메탈로센 촉매된 중합체(metallocene catalyzed polymer)"는 메탈로센 촉매 또는 구속 기하 촉매의 존재하에 제조된 임의의 중합체를 지칭한다. 본원에 사용된 용어 "메탈로센(metallocene)"은 금속에 결합된 하나 이상의 치환된 또는 비치환된 시클로펜타디에닐 그룹을 갖는 금속-함유 화합물을 지칭한다.

<51> 고분자량 촉매(high molecular weight catalyst)는 저분자량 촉매(low molecular weight catalyst)에 따라 상대적으로 정의된다. 고분자량 촉매는 주어진 중합반응 조건하에서 선택된 공단량체로부터 높은 중량 평균 분자량 M_{WH} 을 갖는 중합체를 생성시키는 촉매를 지칭하는 반면, 저분자량 촉매는 실질적으로 동일한 중합반응 조건하에서 동일한 공단량체로부터 낮은 중량 평균 분자량 M_{WL} 을 갖는 중합체를 생성시키는 촉매를 지칭한다. 그러므로, 본원에 사용된 용어 "저분자량 촉매" 및 "고분자량 촉매"는 촉매의 분자량을 지칭하는 것이 아니다.

오히려 이들은 낮은 분자량 또는 높은 분자량을 갖는 중합체를 제조하는 촉매 능력을 지칭한다. 바람직하게는, 저분자량에 대한 고분자량의 비, 즉, M_{WH}/M_{WL} 은 약 1.3 보다 크다. 일반적으로, 상기 비, M_{WH}/M_{WL} ,는 약 1.5 내지 약 60의 범위, 바람직하게는 약 1.5 내지 약 40의 범위, 보다 바람직하게는 약 1.5 내지 약 15의 범위, 가장 바람직하게는 약 1.5 내지 약 15의 범위이다. 일부 실시태양에서는, 상기 비가 약 3.0 내지 약 15.0, 보다 바람직하게는 약 3.0 내지 약 10.0, 가장 바람직하게는 약 3.0 내지 약 6.0이다. 다른 실시태양에서는, 비 M_{WH}/M_{WL} 가 60 보다 클 수 있으나(예: 70, 80, 90, 또는 심지어 100), 일반적으로 덜 바람직하다.

<52> 일반적으로 중합반응 조건은 생성되는 중합체의 분자량에 영향을 미치는 온도, 압력, 단량체 함량 (공단량체 농도 포함), 촉매 농도, 고촉매 농도, 활성화제 농도 등을 지칭한다. 호모폴리머, 코폴리머, 또는 기타 인터폴리머의 중량 평균 분자량 (M_w)은 미국특허 제5,272,236호에 기술된 바와 같은 겔투과 크로마토그래피에 의해 측정될 수 있으며, 상기 문헌은 그 전체가 본원에 참고로서 포함된다. 에틸렌 중합체 또는 인터폴리머에 대하여, 분자량을 측정하는 한 가지 방법은 ASTM D-1238 조건 190°C/2.16 kg (이전에는 "조건 E" 및 또한 "I₂"로 알려짐)에 따라 용융지수를 측정하는 것이다. 일반적으로, 용융 지수 I₂는 에틸렌 중합체의 분자량과 반비례 관계이다. 그 관계가 반드시 선형인 것은 아니지만, 분자량이 높을수록 용융 지수 I₂가 낮다. 에틸렌 중합체의 분자량을 특성화하는데 사용되는 다른 방법은 ASTM D-1238, 조건 190°C/10 kg (이전에는 "조건 N" 및 또한 "I₁₀"으로 알려짐)에 따라 보다 높은 중량의 용융 지수를 측정하는 것과 관련이 있다. 유사하게, 용융 지수 I₁₀은 에틸렌 중합체의 분자량에 반비례한다.

<53> 선택된 고분자량 촉매 및 저분자량 촉매에 의해 생성된 중합체의 고유의 분자량의 차이 때문에, 단일 반응기 중에서 상기 두가지 촉매에 의해 생성된 중합체는 고분자량분율 및 저분자량 분율을 갖는다. 이하에서는 그러한 현상을 "폴리머 스플릿(polymer split)"으로 지칭한다. 중합체 스플릿은 그러한 스플릿이 있는 중합체 중의 고분자량 중합체 성분의 중량분율로서 정의된다. 고분자량 성분의 상대적인 분율은 겔 투과 크로마토그래피 ("GPC") 피크를 디콘볼루션(deconvolutioin)하여 측정될 수 있다. 본원에 기술된 상기 방법의 한 가지 특징은 저분자량 촉매에 대한 고분자량 촉매의 비를 조절함으로써 중합체 스플릿이 0 내지 100%로 변화할 수 있다는 것이다. 임의의 두가지 촉매는 주어진 중합 조건에서 상이한 촉매 효율을 나타내므로, 중합체 스플릿은 두 촉매의 몰 비에 직접적으로 대응하지 않을 수도 있다.

<54> 고분자량 촉매 및 저분자량 촉매는 서로를 기준으로 결정된다. 하나의 촉매가 고분자량 촉매인지 저분자량 촉매인지 여부는 다른 촉매도 역시 선택되기 전에는 알 수 없다. 그러므로, 본원에서 촉매를 지칭하는 경우에 사용되는 용어 "고분자량(high molecular weight)" 및 "저분자량(low molecular weight)"은 상대적인 용어에 불과하며 중합체의 분자량과 관련한 어떠한 절대적인 값을 나타내지는 않는다. 한쌍의 촉매가 선택된 후에는 다음의 절차에 따라 어떠한 촉매가 고분자량 촉매인지 확인할 수 있다: 1) 선택된 촉매에 의해 중합될 수 있는 하나 이상의 단량체를 선택하고; 2) 미리 선택된 중합 조건하에서 선택된 촉매를 함유하는 단일 반응기 중에서 선택된 단량체로부터 중합체를 제조하고; 3) 실질적으로 동일한 조건하에서 다른 촉매를 함유하는 단일 반응기 중에서 동일한 단량체로부터 다른 중합체를 제조하고; 4) 각각의 인터폴리머의 용융 지수 I₂를 측정한다. 낮은 I₂를 나타내는 촉매는 보다 고분자량 촉매이다. 반대로 높은 I₂를 나타내는 촉매는 보다 저분자량 촉매이다. 이러한 방법을 사용하여 실질적으로 동일한 조건 하에서 생성시킬 수 있는 중합체의 분자량에 근거하여 다수의 촉매에 순위를 정하는 것이 가능하다. 그와 같이, 그 분자량 제어 능력에 따라 3, 4, 5, 6 또는 그 이상의 촉매를 선택할 수도 있고, 상기 촉매를 단일 중합반응기에서 사용하여 특정 요구에 맞는 구조 및 성질을 지닌 중합체를 제조할 수도 있다.

<55> 일부 실시태양에서는, 고분자량 촉매 및 저분자량 촉매는 중합체 중에서 실질적으로 유사한 양의 공단량체를 혼입시키는 능력을 갖도록 선택된다. 달리 말하면, 실질적으로 동일한 조건의 온도, 압력, 및 단량체 함량 (공단량체 농도 포함)에서는, 각각의 촉매는 실질적으로 동일한 몰 백분율의 공단량체를 생성되는 인터중합체에 혼입시킨다. 실질적으로 "동일한(substantially the same)"또는 "실질적으로 유사한(substantially similar)" 몰 백분율을 정량화하는 한 가지 방법은 다음과 같다: 일정한 중합반응 조건에서 제1 촉매가 5 mol.%미만의 공단량체를 혼입하는 경우에 제2 촉매는 2 mol.%이내로 동일한 몰백분율을 혼입시키는 것이다. 예를 들면, 제1 촉매가 에틸렌-1-옥텐 공중합반응에서 4 mol.% 1-옥텐을 혼입시킨다면, 실질적으로 동일한 온도, 압력, 공단량체 농도, 및 공단량체 유형의 중합반응 조건하에서 제2 촉매가 약 2.0 mol.% 내지 약 6.0 mol.%의 옥텐을 갖는 인터폴리머를 얻는 경우에 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 나타낼 것이다. 약 5 mol.% 내지 약 10 mol.% 공단량체 혼입을 갖는 촉매에 대해서는 제2촉매에 대한 "실질적으로 동일한 공단량체 혼입"의 범위가 상기 공단량체

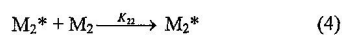
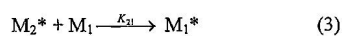
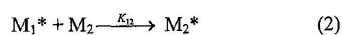
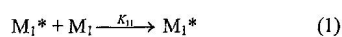
혼입의 3 mol.% 이내이다. 약 10 mol.% 내지 약 20 mol.% 공단량체 혼입을 갖는 촉매에 대해서는 다른 촉매에 대한 "실질적으로 동일한 공단량체 혼입"의 범위가 상기 공단량체 혼입의 4 mol.% 이내이다. 약 20 mol.% 이상의 공단량체 혼입을 갖는 촉매에 대해서는 다른 촉매에 대한 "실질적으로 동일한 공단량체 혼입"의 범위가 상기 공단량체 혼입의 4 mol.% 이내이다.

<56> 올레핀 호모폴리머의 경우에 있어서는, 만일 두 촉매가 호모폴리머 제조에 사용되는 조건과 동등한 반응 조건하에서 촉매 중 하나가 1.0 몰% 옥텐 코폴리머를 제조하는 양으로 1-옥텐이 공단량체로서 사용되는 경우, 나머지 촉매가 0.75 몰% 이내에서 동일한 몰%를 갖는 1-옥텐 코폴리머를 제조한다면 상기 두 가지 촉매는 "실질적으로 동일한 공단량체 혼입"을 갖는 것으로 여겨진다. 1-옥텐 호모폴리머가 사용되는 특별한 경우에, 1-데칸이 공단량체로 사용된다.

<57> 공단량체 혼입은 당업계에 공지된 다수의 기술에 의해 측정될 수 있다. 이용될 수 있는 한가지 기술은 ^{13}C NMR 분광법이고, 그 일례가 문헌[Randall, Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201-317 (1989)]에 에틸렌/알파-올레핀 코폴리머에 대한 공단량체 함량의 측정에 대해 기술되어 있다(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음). 올레핀 인터폴리머의 공단량체 함량을 측정하는 기본적인 과정은 샘플 중의 상이한 탄소에 대응되는 피크의 세기가 샘플에서 기여하는 핵의 전체 수에 직접적으로 비례하는 조건 하에서 ^{13}C NMR 스펙트럼을 얻는 것을 포함한다. 이 비례를 확인하는 방법은 당업계에 공지되어 있고, 펄스 후 이완을 위한 충분한 시간의 부여, 게이트-분리 기술의 사용, 이완제 등을 포함한다. 피크 및 피크군의 상대적인 세기는 실제적으로는 컴퓨터에 의한 적분으로부터 얻는다. 스펙트럼을 얻고, 피크들을 적분한 후, 공단량체와 관한 피크가 지정된다. 이 지정은 공지의 스펙트럼 또는 문헌을 참조하여 또는 모델 화합물의 합성 또는 분석에 의해 또는 동위 원소 표지 공단량체의 이용에 의해 이루어질 수 있다. 몰% 공단량체는 예를 들어 상기 란달(Randall)의 문헌에 기술된 바와 같이 공단량체의 몰수에 해당하는 적분값 대 인터폴리머 중의 모든 단량체의 몰수에 해당하는 적분값의 비에 의해 측정될 수 있다.

<58> 올레핀 중합을 위한 촉매는 상이한 반응 조건, 특히 상이한 반응 온도 하에서는 공단량체를 혼입하는 능력이 변화되는 것이 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 에틸렌/알파 올레핀 공중합에서 더 높은 알파 올레핀을 혼입시키는 대부분의 단일활성점(single site) 및 메탈로센 촉매의 능력은 중합 온도가 증가됨에 따라 감소된다는 것이 공지되어 있다. 달리 말하면, 반응성비 r_1 은 일반적으로 중합 온도가 증가함에 따라 증가된다.

<59> 일반적으로 메탈로센의 반응성비는 예를 들어, 문헌["Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization", M. Fineman and S. D. Ross, J. Polymer Science 5,259(1950)]에 또는 문헌["Copolymerization", F. R. Mayo and C. Walling, Chem. Rev. 46,191 (1950)]에 기술된 바와 같은 공지 방법에 의해 얻어진다(상기 문헌들은 본원에 인용문헌으로 삽입되었음). 예를 들어, 가장 널리 사용되는 공중합 모델의 반응성비를 측정하는 것은 하기 식을 기초로 한다:



<60> 여기서, M_i 은 "i"로서 임의로 정해진 단량체 분자를 말하고(여기서, $i=1,2$ 임), M_i^* 은 단량체 i가 최후에 부착된 성장 중합체 사슬을 말한다.

<62> k_{ij} 값은 지시된 반응에 대한 속도 상수이다. 예를 들어, 에틸렌/프로필렌 공중합에서 k_{11} 은 먼저 삽입된 단량체 유닛이 에틸렌이고, 또한 에틸렌 유닛을 성장 중합체 사슬로 삽입하는 속도를 나타낸다. 반응성비는 $r_1=k_{11}/k_{12}$ 및 $r_2=k_{22}/k_{21}$ 로서 나타나고, 여기서, k_{11} , k_{12} , k_{22} 및 k_{21} 은 마지막으로 중합되는 단량체가 에틸렌(k_{1x}) 또는 프로필렌(k_{2x})인 경우 에틸렌(1) 또는 프로필렌(2)가 촉매 자리로 첨가되는 것에 대한 속도 상수이다.

<63> 온도에 따른 r_1 의 변화는 촉매에 따라 달라질 수 있기 때문에, 용어 "실질적으로 동일한 공단량체 혼입"은 동일한 또는 실질적으로 동일한 중합반응 조건, 특히 중합반응온도에서 비교되는 촉매에 대하여 지칭된다는 것을 유의해야 한다. 따라서, 촉매 쌍은 낮은 중합반응온도에서는 "실질적으로 동일한 공단량체 혼입"을 갖지 않을 수도 있으나, 보다 높은 온도에서는 "실질적으로 동일한 공단량체 혼입"을 가질 수 있으며, 그 반대도 가능하다.

본 발명의 목적을 위하여, "실질적으로 동일한 공단량체 혼입"은 동일한 또는 실질적으로 동일한 중합반응온도에서 비교되는 촉매를 지칭한다. 상이한 공촉매 또는 활성화제는 올레핀 공중합 반응시에 공단량체 혼입 양에 영향을 미칠 수 있다는 것도 알려져 있기 때문에, "실질적으로 동일한 공단량체 혼입"은 동일한 또는 실질적으로 동일한 공촉매(들) 또는 활성화제(들)를 사용하여 비교되는 촉매를 지칭하는 것임을 유의하여야 한다. 따라서, 본 발명의 목적을 위하여, 2 이상의 촉매가 "실질적으로 동일한 공단량체 혼입"을 갖는지 여부를 결정하는 시험은 각각의 촉매에 대하여 동일한 활성화 방법을 사용하여 수행되어야 하고, 상기 시험은 개별적인 촉매들이 함께 사용되는 경우에 본 방법에 사용되는 것과 동일한 중합반응 온도, 압력, 및 단량체 함량 (공단량체 농도 포함)에서 수행되어야 한다.

<64> r_1^L 를 갖는 저분자량 촉매 및 r_1^H 를 갖는 고분자량 촉매가 선택되는 경우, r_1 비, r_1^H/r_1^L 는 저분자량 촉매 및 고분자량 촉매에 의한 공단량체 혼입을 정의하는 또다른 방식이다. 실질적으로 유사한 또는 동일한 공단량체 혼입을 가지기 위해서는, 본 발명의 일부 실시태양에 있어서는, 비 r_1^H/r_1^L 가 바람직하게는 약 0.2 내지 약 5, 보다 바람직하게는 약 0.25 내지 약 4, 가장 바람직하게는 약 0.3 내지 약 3.5 범위이어야 한다. 일부 실시태양에서는, 비 r_1^H/r_1^L 가 약 1 (즉, 약 0.9 내지 약 1.1)에 접근하는 경우에 실질적으로 유사한 또는 동일한 공단량체 혼입이 얻어진다.

<65> r_1 은 임의의 값일 수 있지만, 바람직하게는 약 18 이하이어야 한다. 예를 들면, r_1 은 약 15, 10, 5, 또는 1일 수 있다. 일반적으로, 보다 낮은 r_1 은 촉매에 대하여 보다 높은 공단량체 혼입 능력을 나타낸다. 반대로, 보다 높은 r_1 은 일반적으로 촉매에 대하여 보다 낮은 공단량체 혼입 능력(즉, 보다 높은 호모폴리머 제조 경향)을 나타낸다. 그러므로, 최소의 밀도 스플릿(density split)을 지닌 코폴리머를 제조하기를 원하는 경우에는, 실질적으로 유사하거나 같으면서 각각 18 미만인 r_1 을 지닌 2 이상의 촉매를 사용하는 것이 바람직할 것이다. 반면, 현저한 밀도 스플릿을 지닌 호모폴리머와 코폴리머의 블렌드를 제조하기를 원하는 경우에는, 실질적으로 비유사하면서, 둘 중의 하나는 18 보다 큰 r_1 을 지닌 2 이상의 촉매를 사용하는 것이 바람직할 것이다.

<66> 상기한 바와 같이, 실질적으로 유사한 공단량체 혼입 능력을 지닌 고분자량 촉매 및 보다 낮은 분자량 촉매를 선택하는 것이 바람직하지만, 본 발명의 실시태양에는 상이한 또는 실질적으로 비유사한 공단량체 혼입 능력을 지닌 촉매가 사용될 수 있다. 두 촉매가 실질적으로 유사한 공단량체 혼입 능력을 갖는 경우, 생성되는 인터폴리머는 최소의 밀도 분할, 즉, 중합체 사슬이 밀도의 변화를 갖는다. 반면에 두 촉매가 상이한 또는 실질적으로 비유사한 공단량체 혼입 능력을 갖는 경우, 상기 두 촉매에 의해 제조된 인터폴리머를 실질적인 밀도 스플릿을 갖는다. 그러한, 밀도 스플릿을 인터폴리머의 물리적 특성에 직접적인 영향을 미친다. 일반적으로, 많은 적용에 있어서, 최소의 밀도 스플릿을 지닌 인터폴리머를 제조하는 것이 보다 바람직하다.

<67> 장쇄 분지화(Long Chain Branching)

<68> 본 발명의 실시태양에 따라 제조된 인터폴리머는 비교적 높은 수준의 장쇄 분지("LCB[long chain branches]")를 갖는다. 본원에 개시된 신규한 인터폴리머에서, 장쇄 분지화(long chain branching)은 비닐-말단 중합체 사슬을 재도입하여 형성된다. 이와 같이, LCB의 길이의 분포는 중합체 시료 내의 비닐-말단 중합체 분자의 분자량 분포에 대응한다. 본 발명의 목적을 위하여, 장쇄 분지는 공단량체의 도입에 의해 형성된 분지쇄가 아니라 비닐-말단 매크로머의 재도입에 의해 형성된 분지쇄를 나타낸다. 장쇄 분지 상의 탄소 원자의 수는 중합반응 조건에 따라 4, 5, 6 또는 7에서 수천의 범위일 수 있다. LCB의 수준은 1000개의 탄소 원자 당 장쇄 분지의 수로 지칭된다. 전형적으로는, 인터폴리머 중의 LCB 수준은 약 0.02 분지/1000 탄소 이상이다. 일부 인터폴리머는 약 0.05 내지 1 LCB/1000 탄소, 또는 심지어 0.05 내지 약 3 LCBs/1000 탄소를 갖는 반면, 다른 인터폴리머는 약 0.1 LCBs/1000 탄소 내지 약 10 LCBs/1000 탄소를 가질 수 있다. 또 다른 인터폴리머는 10을 초과하는 LCB /1000 탄소를 가질 수도 있다. 보다 높은 수준의 LCB의 존재는 유익한 효과들을 나타낼 수 있다. 예를 들면, 미국특허 제5,272,236호에 기재된 바와 같이, LCB를 갖는 에틸렌 인터폴리머는 전단 끊어짐 및 지연된 용융 균열과 같은 개선된 가공성을 갖는 것으로 관찰된다. 인터폴리머 내의 보다 높은 수준의 LCB는 또한 용융 가공성을 개선시킬 것으로 기대될 수 있다.

<69> 본 발명의 특정 실시태양에 대하여, 중합체가 "빗형(comb-like)" LCB 구조를 갖는 것으로 기술될 수 있다. 본 발명의 목적을 위하여, "빗형" LCB 구조는 상대적으로 긴 주쇄(backbone) 및 주쇄의 길이에 비하여 상대적으로 짧은 장쇄 분지를 다수 포함하는 중합체 분자가 현저히 높은 수준으로 존재하는 것을 지칭한다. 본 발명의 목

적을 위하여, 일반적으로 평균 중합체 주쇄길이의 약 1/3 미만인 LCB를 상대적으로 짧다고 한다. 예를 들면, 평균 약 5,000 탄소를 갖는 주쇄 및 각각 평균 약 500 탄소를 갖는 장쇄 분지 3개를 포함하는 개별 분자는 "빋형" 구조를 가질 것이다. 본 발명의 일부 실시태양에 따라 제조된 인터폴리머는 다음과 같이 공유한 특성이 있다: 이들은 비교적 좁은 분자량 분포 및 제어된 장쇄 분지구조를 갖는다는 점에서 LDPE와 상이하다; 한편, 이들은 이들의 가공성이 보다 우수하다는 점에서 전형적인 메탈로센 촉매된 중합체와 상이하다. 따라서, 특정 인터폴리머는 LDPE 및 현재 입수가 가능한 메탈로센 촉매된 중합체 사이의 간격을 메울 수 있다.

<70> 장쇄 분지의 존재를 결정하기 위한 다양한 방법이 알려져 있다. 예를 들면, 본원에 개시된 일부 인터폴리머에 대해서는, 장쇄 분지화는 ^{13}C 핵자기공명 (NMR) 분광법을 사용하여 결정될 수 있고, 제한된 정도로는, 예를 들면 에틸렌 호모폴리머 및 특정 코폴리머에 대해서는 랜달(Randall)의 방법(문헌[Journal of Macromolecular Science, Rev. Macromol.Chem. Phys., C29 (2&3), p.285-297] 참조)을 사용하여 정량화 할 수 있다. 통상적인 ^{13}C 핵자기 공명 분광법이 약 6개의 탄소 원자를 초과하는 장쇄 분지의 길이를 결정할 수는 없지만, 에틸렌/1-옥텐 인터폴리머와 같은 에틸렌 중합체에서 장쇄 분지의 존재를 정량화하거나 결정하는데 유용한 다른 공지된 기법들이 있다. 공단량체의 ^{13}C 공명이 장쇄 분지의 ^{13}C 공명과 완전히 겹치는 경우에는, LCB가 공단량체와 구별될 수 있도록 공단량체 또는 기타 단량체 (예: 에틸렌)가 동위원소로 표지될 수 있다. 예를 들면, 에틸렌 및 1-옥텐의 코폴리머는 ^{13}C -표지된 에틸렌을 사용하여 제조될 수 있다. 이 경우에, 매크로머 혼입과 관련된 LCB 공명은 세기를 현저히 증가시키며 인접 ^{13}C 탄소에 대한 커플링을 나타내는 반면, 옥텐 공명은 증가되지 않는다.

<71> 기타 방법은 미국 특허 제4,500,648호(본원에 그 전체가 참고로서 포함됨)에 개시된 기법을 포함하는데, 상기 문헌은 장쇄 분지 빈도("LCBF[long chain branching frequency]")가 식 $\text{LCBF} = b/M_n$ (여기서, b는 분자당 장쇄 분지의 중량 평균 수이고, M_n 는 중량 평균 분자량이다)으로 나타낼 수 있음을 교시한다. 분자량 평균 및 장쇄 분지화 특성은 겔 투과 크로마토그래피 및 고유 점도 방법으로 각각 결정한다.

<72> 에틸렌/1-옥텐 인터폴리머와 같은 에틸렌 중합체 중의 장쇄 분지의 존재를 정량화하거나 결정하기 위한 다른 두 가지 유용한 방법은, 겔 투과 크로마토그래피와 낮은 각도의 레이저 광산란 검출기(GPC-LALLS) 및 겔 투과 크로마토그래피와 시차 점도계 검출기(GPC-DV)이다. 장쇄 분지 검출을 위한 상기 기법의 사용과 바탕 원리는 문헌에 잘 나타나 있다. 예를 들면, 문헌[짐(Zimm), G.H. 및 스탁메이어(Stockmayer), W.H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949) 및 루딘(Rudin), A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York (1991) pp. 103-112]을 참고할 것. 상기 두 문헌은 모두 본원에 참고로서 포함된다. 장쇄 분지를 결정하기 위한 또 다른 방법은 문헌[마르켈(Markel), E.J. 등, Macromolecules, 2000, 33, 8541-48 (2000)]에 기술된 GPC-FTIR을 사용하는 것으로 상기 문헌은 그 전체가 본원에 참고로서 포함된다.

<73> 장쇄 분지의 형성은 사용되는 단량체 (또는 공단량체) 농도, 반응기 온도, 압력, 중합체 농도, 및 촉매(들)을 포함하나 이로 제한되지 않는 다수의 요인에 따라 달라진다. 일반적으로, 중합반응이 보다 높은 온도, 보다 낮은 공단량체 농도, 보다 높은 중합체 농도에서, 비닐 말단 그룹을 비교적 높은 백분율로 생성시킬 수 있고, 비교적 높은 공단량체 혼입 능력 (즉, 보다 낮은 r_1)을 갖는 촉매를 사용하여 수행되는 경우, 보다 높은 장쇄 분지화 수준을 얻을 수 있다. 반대로, 중합반응이 보다 낮은 온도, 보다 높은 공단량체 농도, 보다 낮은 중합체 농도에서, 비닐 말단 그룹을 비교적 낮은 백분율로 생성시킬 수 있고, 비교적 낮은 공단량체 혼입 능력 (즉, 보다 높은 r_1)을 갖는 촉매를 사용하여 수행되는 경우, 낮은 장쇄 분지화 수준을 얻을 수 있다.

<74> **촉매:**

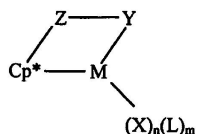
<75> 하나 이상의 올레핀 단량체와 공중합하여 인터폴리머 또는 호모폴리머를 형성할 수 있는 임의의 촉매가 본 발명의 실시태양에서 사용될 수 있다. 특정 실시태양에 대해서는, 분자량 제어능력(molecular weight capability) 및(또는) 공단량체 혼입 능력(comonomer incorporation capability)과 같은 부가적인 선택기준이 만족되어야 바람직하다. 적합한 촉매는 단일활성점(single site) 촉매 (메탈로센 촉매 및 구속 기하 촉매[constrained geometry catalyst] 모두 포함), 다활성점 촉매(multi-site) (지글러-나타 촉매), 및 이들의 변형물을 포함하나 이에 한정되지는 않는다. 이들은 임의의 공지된 및 현재로서는 알려지지 않은 올레핀 중합반응용 촉매를 포함한다. 본원에 사용된 용어 "촉매"는 활성화 공촉매와 함께 촉매시스템을 형성하는데 사용되는 금속-함유 화합물을 지칭하는 것임을 유의해야 한다. 본원에 사용된 바와 같은 촉매는 공촉매 또는 기타 활성화 기법 부재 하에서는 통상적으로 촉매 불활성이다. 그러나, 모든 적합한 촉매가 공촉매 없이는 촉매 불활성이고, 따라서,

활성화를 필요로하는 것은 아니다.

<76> 한 가지 적합한 부류의 촉매는 미국특허 제5,064,802호, 제5,132,380호, 제5,703,187호, 제6,034,021호, EP 0 468 651, EP 0 514 828, WO 93/19104, 및 WO 95/00526에 개시된 구속 기하 촉매이며, 상기 모든 문헌은 그 전체가 본원에 참고로서 포함된다. 다른 적합한 부류의 촉매는 미국특허 제5,044,438호; 제5,057,475호; 제5,096,867호; 및 제5,324,800호에 개시된 메탈로센 촉매이며, 상기 모든 문헌은 그 전체가 본원에 참고로서 포함된다. 구속 기하 촉매는 메탈로센 촉매로서 고려될 수 있으며, 때로는 양자 모두 당분야에서는 단일활성점 촉매로 지칭되기도 한다.

<77> 예를 들면, 촉매는 하기 화학식(I)에 상응하는 금속 배위 착물로부터 선택될 수 있다:

<78> <화학식 I>



<79>
<80> 상기식에서,
<81> M은 원소 주기율표의 3, 4~10족, 또는 란타네 시리즈의 금속이고;

<82> Cp*는 M에 η^5 결합 모드로 결합된 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 그룹이고;

<83> Z는 붕소, 또는 원소 주기율표 14족의 일원, 및 임의로 황 또는 산소를 포함하는 잔기로서, 상기 잔기는 40개 이하의 비-수소 원자를 가지고,

<84> 임의로 Cp* 및 Z는 함께 융합환 시스템을 형성하고;

<85> X는 독립적으로 각각의 존재시에 음이온성 리간드 그룹으로서, 상기 X는 30개 이하의 비-수소 원자를 가지고;

<86> n은 Y가 음이온성인 경우는 M의 원자가 보다 2가 작고, Y가 중성인 경우에는 M의 원자가 보다 1이 작으며;

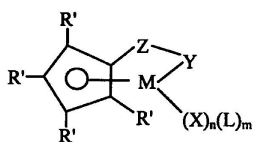
<87> L은 독립적으로 각각의 존재시에 중성 루이스 염기 리간드 그룹으로서, 상기 L은 30개 이하의 비-수소 원자를 가지고;

<88> m은 0, 1, 2, 3, 또는 4이며;

<89> Y는 Z 및 M에 결합된 음이온성 또는 중성 리간드 그룹으로서, 질소, 인, 산소 또는 황을 포함하고, 40개 이하의 비-수소 원자를 가지며, 임의로 Y 및 Z가 함께 융합환 시스템을 형성한다.

<90> 적합한 촉매는 또한 하기 화학식(II)의 금속 배위 착물로부터 선택될 수 있다:

<91> [화학식 II]



<92>
<93> 상기식에서,
<94> R'은 각각의 존재시에 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 실릴, 제르밀(germyl), 시아노, 할로 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고, 20개 이하의 비-수소 원자를 가지며;

<95> X는 각각의 존재시에 독립적으로 히드ريد, 할로, 알킬, 아릴, 실릴, 제르밀, 아릴옥시, 알콕시, 아마이드, 실록시(siloxy), 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고, 20개 이하의 비-수소 원자를 가지고;

<96> L은 독립적으로 각각의 존재시에 중성 루이스 염기 리간드로서, 30개 이하의 비-수소 원자를 가지고;

<97> Y는 -O-, -S-, -NR*, -PR*이거나, 또는 OR*, SR*, NR*₂, PR*₂으로 구성된 군으로부터 선택된 중성의 2 전자 공

여 리간드이고;

<98> M, n, 및 m은 상기 정의한 바와 같고;

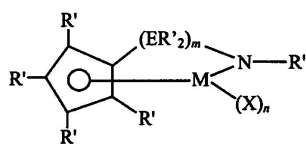
<99> Z는 SiR_2^* , CR_2^* , $\text{SiR}_2\text{SiR}_2^*$, CR_2CR_2^* , $\text{CR}^*=\text{CR}^*$, $\text{CR}_2\text{SiR}_2^*$, GeR_2^* , BR^* , BR_2^* 인데, 여기서, R^* 은 각각의 존재시에 독립적으로 20개 이하의 비-수소 원자를 갖는 할로겐화 아릴 그룹, 할로겐화 알킬, 실릴, 아릴, 알킬, 수소 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되거나, 또는 Y, Z, 또는 Y와 Z 모두로부터의 2 이상의 R^* 그룹이 융합환 시스템을 형성한다.

<100> 화학식(I) 및 그 다음의 화학식이 촉매에 대한 단량체 구조를 나타내지만, 착물은 이량체 또는 보다 높은 올리고머로서 존재할 수 있다.

<101> 또한 바람직하게는, R' , Z, 또는 R^* 중 하나 이상은 전자 공여 잔기이다. 따라서, 매우 바람직하게는 Y는 질소 또는 인을 함유하고 화학식 $-\text{N}(\text{R}''')-$ 또는 $-\text{P}(\text{R}''')-$ (여기서, R''' 은 C_{1-10} 알킬 또는 아릴이다)에 상응하는 그룹, 즉, 아미도 또는 포스포도이다.

<102> 추가의 촉매는 화학식(III)에 상응하는 아미도실란- 또는 아미도알칸디일-화합물로부터 선택될 수 있다:

<103> [화학식 III]



<104>

<105> 상기식에서,

<106> M은 η^5 결합 모드로 시클로펜타디에닐 그룹에 결합된 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

<107> R' 은 각각의 존재시에 수소, 실릴, 알킬, 아릴 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 10 개 이하의 탄소 또는 실리콘 원자를 가지고;

<108> E는 실리콘 또는 탄소이고;

<109> X 독립적으로 각각의 존재시에 히드ريد, 할로, 알킬, 아릴, 아릴옥시 또는 알콕시로서, 10 개 이하의 탄소를 가지고;

<110> m은 1 또는 2이며;

<111> n은 M의 원자가에 따라 1 또는 2이다.

<112> 상기 금속 배위 화합물의 예들은, 아미도 그룹상의 R' 이 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, (이성체 포함), 노르보닐, 벤질, 페닐 등이고, 시클로펜타디에닐 그룹이 시클로펜타디에닐, 인데닐, 테트라히드로인데닐, 플루오레닐, 옥타히드로플루오레닐 등이고; 상기 시클로펜타디에닐 그룹 상의 R' 이 각각의 존재시에 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, (이성체 포함), 노르보닐, 벤질, 페닐 등이며; X가 클로로, 브로모, 요오도, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, (이성체 포함), 노르보닐, 벤질, 페닐 등인 화합물을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

<113> 구체적인 화합물은 (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일지르코늄 디메틸, (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일티타늄 디메틸, (메틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일지르코늄 디클로라이드, (메틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일티타늄 디클로라이드, (에틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)-메틸렌티타늄 디클로로, (tert-부틸아미도)디페닐(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)-실란 지르코늄 디벤질, (벤질아미도)디메틸(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐) 실란티타늄디클로라이드, 페닐포스포도)디메틸(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐) 실란 지르코늄 디벤질, 등을 포함하나 이에 한정되지는 않는다.

<114> 다른 적합한 부류의 촉매는 미국특허 제5,965,756호 및 제6,015,868호에 개시된 바와 같은 치환된 인데닐 함유 금속 착물이고, 상기 문헌은 그 전체가 본원에 참고로서 포함된다. 기타 촉매는 동시에 계류중인 미국 특허출원 일련번호 제09/230,185호 및 제09/715,380호, 및 미국 잠정특허출원 일련번호 제60/215,456호; 제60/170,175호, 및 제60/393,862호에 개시되어 있다. 상기 모든 선행 특허출원의 개시내용은 그 전체가 본원에 참고로서 포함된다. 이들 촉매는 보다 높은 분자량 제어 능력을 갖는 경향이 있다.

<115> 상기 촉매의 한 가지 부류는 하기 화학식(IV)의 인데닐 함유 금속이다:

<116> [화학식 IV]



<117>

<118> 상기식에서, M은 +2, +3 또는 +4의 형식적 산화 상태에 있는 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

<119> A'는 적어도 2 또는 3 위치가 히드로카빌, 플루오로-치환된 히드로카빌, 히드로카빌옥시-치환된 히드로카빌, 디알킬아미노-치환된 히드로카빌, 실릴, 제르밀(germyl) 및 이들의 조합으로 부터 선택된 그룹으로 치환된, 치환된 인데닐 그룹으로서, 상기 그룹은 40개 이하의 비-수소 원자를 함유하고, A'는 또한 2가 Z 그룹에 의하여 M에 공유결합될 수 있고;

<120> Z는 σ -결합을 통해 A' 및 M 모두에 결합된 2가 잔기로서, 상기 Z는 붕소, 또는 원소 주기율표 14족의 일원을 포함하고, 또한 질소, 인, 황 또는 산소를 포함하고;

<121> X는 시클릭, 비편재화된(delocalized) π -결합된 리간드 그룹인 리간드 부류를 제외한, 60개 이하의 원자를 갖는 음이온성 또는 디-음이온성(dianionic) 리간드 그룹이고;

<122> X'는 독립적으로 각각의 존재시에 20개 이하의 원자를 갖는 중성 루이스 염기이고;

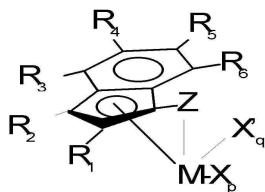
<123> p는 0, 1 또는 2이며, M의 형식적 산화 상태 보다 2가 적은 수인데, 단 X가 디음이온성 리간드 그룹인 경우, p는 1이며;

<124> q는 0, 1 또는 2이다.

<125> 상기 착물은 임의로 순수한 형태로 단리된 결정형으로서 또는 임의로 용매, 특히 유기액체 중의 용매화된 어딕트(adduct) 형태로서 존재할 수 있을 뿐 아니라 이들의 이량체 또는 킬레이트화된 유도체 형태로 존재할 수도 있다. 여기서, 킬레이트체는 유기 물질, 바람직하게는 중성 루이스 염기, 특히 트리히드로카빌아민, 트리히드로카빌포스핀, 또는 이들의 할로젠화 유도체이다.

<126> 바람직한 촉매는 하기 화학식(V)에 상응하는 착물이다:

<127> [화학식 V]



<128>

<129> 상기 식에서,

<130> R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, 히드로카빌, 퍼플루오로 치환된 히드로카빌, 실릴, 제르밀 및 이들의 조합으로부터 선택되는 그룹으로서, 상기 그룹은 20개 이하의 비-수소 원자를 함유하는데, 단, R₁ 또는 R₂ 중 하나 이상은 수소가 아니고;

<131> R₃, R₄, R₅, 및 R₆은 독립적으로 수소, 히드로카빌, 퍼플루오로 치환된 히드로카빌, 실릴, 제르밀 및 이들의 조합으로부터 선택된 그룹으로서, 상기 그룹은 20개 이하의 비-수소 원자를 함유하고;

<132> M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

<133> Z는 붕소, 또는 원소 주기율표 14족의 일원을 포함하고, 또한 질소, 인, 황 또는 산소를 포함하는 2가 잔기로서, 상기 잔기는 60개 이하의 비-수소 원자를 가지고;

<134> p는 0, 1 또는 2이고;

<135> q는 0 또는 1인데;

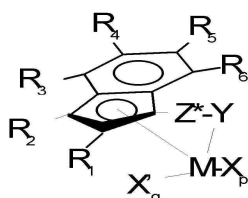
<136> 단, p가 2인 경우, q는 0이고, M은 +4 형식적 산화 상태에 있고, X는 할라이드, 히드로카빌, 히드로카빌옥시, 디(히드로카빌)아미도, 디(히드로카빌)포스포도, 히드로카빌 술피도, 및 실릴 그룹, 뿐 아니라 이들의 할로-, 디(히드로카빌)아미노-, 히드로카빌옥시- 및 디(히드로카빌)포스포노-치환된 유도체로 구성된 군으로부터 선택되는 음이온성 리간드로서, 상기 X 그룹은 20개 이하의 비-수소 원자를 가지고,

<137> p가 1인 경우, q는 0이고, M은 +3 형식적 산화 상태에 있고, X는 알릴, 2-(N,N-디메틸아미노메틸)페닐, 및 2-(N,N-디메틸)-아미노벤질로 구성된 군으로부터 선택된 안정화 음이온성 리간드 그룹이거나, 또는 M은 +4 형식적 산화 상태에 있고, X는 공액화 디엔의 2가 유도체이고, M 및 X가 함께 메탈로시클로펜텐 그룹을 형성하고,

<138> p가 0인 경우, q는 1이고, M은 +2 형식적 산화 상태에 있고, X'는 하나 이상의 히드로카빌 그룹으로 임의로 치환된 중성, 공액 또는 비-공액 디엔으로서, 상기 X'는 40이하의 탄소 원자를 가지며 M과 함께 π -착물을 형성한다.

<139> 보다 바람직한 촉매는 하기 화학식(VI)에 상응하는 착물이다:

<140> [화학식 VI]



<141>

<142> 상기식에서,

<143> R₁ 및 R₂는 수소 또는 C₁₋₆ 알킬인데, 단, R₁ 또는 R₂ 중 하나 이상은 수소가 아니고;

<144> R₃, R₄, R₅, 및 R₆은 독립적으로 수소 또는 C₁₋₆ 알킬이고;

<145> M은 티타늄이고;

<146> Y는 -O-, -S-, -NR^{*}-, -PR^{*}-이고;

<147> Z^{*}는 SiR^{*}₂, CR^{*}₂, SiR^{*}₂SiR^{*}₂, CR^{*}₂CR^{*}₂, CR^{*}=CR^{*}, CR^{*}₂SiR^{*}₂ 또는 GeR^{*}₂이고,

<148> R^{*}은 각각의 존재시에 독립적으로 수소, 또는 히드로카빌, 히드로카빌옥시, 실릴, 할로젠화 알킬, 할로젠화 아릴 그룹 및 이들의 조합으로부터 선택된 일원으로서, 20개 이하의 비수소원자를 가지고, 임의로, (R^{*}이 수소가 아닌 경우) Z로부터의 두 개의 R^{*} 그룹 또는 Z로부터의 하나의 R^{*} 그룹과 Y로부터의 하나의 R^{*} 그룹이 환 시스템을 형성하고;

<149> p는 0, 1 또는 2이고;

<150> q는 0 또는 1인데,

<151> 단, p가 2인 경우, q는 0이고, M은 +4 형식적 산화 상태에 있고, X는 독립적으로 각각의 존재시에 메틸 또는 벤질이고,

<152> p가 1인 경우, q는 0이고, M은 +3 형식적 산화 상태에 있고, X는 2-(N,N-디메틸)아미노벤질이거나, M은 +4 형식적 산화 상태에 있고, X는 1,4-부타디에닐이고;

<153> p가 0인 경우, q는 1이고, M은 +2 형식적 산화 상태에 있고, X'는 1,4-디페닐-1,3-부타디엔 또는 1,3-펜타디엔

이다. 후자의 디엔은 실제로는 각각의 기하 이성체의 혼합물인 금속 착물을 생성시키는 비대칭 디엔 그룹의 예시이다.

<154> 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 구체적인 촉매의 예들은 다음의 금속 착물을 포함하나 이로 제한되지는 않는다:

<155> 2-메틸인데닐 착물:

<156> (t-부틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (t-부틸아미도) 디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (t-부틸아미도) 디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (t-부틸아미도) 디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (t-부틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (n-부틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (n-부틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n-부틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (n-부틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (시클로도데실아미도) 디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도) 디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔, (시클로도데실아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (시클로도데실아미도) 디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (시클로도데실아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (1-아다맨틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다맨틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (1-아다맨틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (1-아다맨틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (1-아다맨틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (t-부틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (t-부틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (t-부틸아미도) 디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (t-부틸아미도) 디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (t-부틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (n-부틸아미도)디이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸아미도)디이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (n-부틸아미도)디이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n-부틸아미도)디이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디메틸; (n-부틸아미도)디이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디벤질; (시클로도데실아미도)디이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐)-실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)디이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐)-실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (시클로도데실아미도)디이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐)-실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (시클로도데실아미도)디이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐)-실란티타늄 (IV) 디메틸; (시클로도데실아미도)디이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐)-실란티타늄 (IV) 디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도) 디이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타

늄 (IV) 디메틸; (2,4,6-트리메틸아닐리도) 다이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (1-아다맨틸아미도) 다이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다맨틸아미도) 다이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (1-아다맨틸아미도)다이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노) 벤질; (1-아다맨틸아미도)다이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (1-아다맨틸아미도)다이소프로폭시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (n-부틸아미도) 디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸아미도) 디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (n-부틸아미도) 디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n-부틸아미도) 디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (n-부틸아미도) 디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (시클로도데실아미도)디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (시클로도데실아미도)디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (시클로도데실아미도) 디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (시클로도데실아미도) 디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도) 디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도) 디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디벤질; (1-아다맨틸아미도)디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다맨틸아미도)디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (1-아다맨틸아미도)디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (1-아다맨틸아미도)디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (1-아다맨틸아미도)디메톡시(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (n-부틸아미도)에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸아미도) 에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (n-부틸아미도) 에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노) 벤질; (n-부틸 아미도)에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (n-부틸아미도) 에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (시클로도데실아미도) 에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (시클로도데실아미도) 에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (시클로도데실아미도) 에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도) 에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노) 벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디메틸; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디벤질; (1-아다맨틸아미도)에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다맨틸아미도)에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (1-아다맨틸아미도)에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노) 벤질; (1-아다맨틸아미도)에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (1-아다맨틸아미도)에톡시메틸(η^5 -2-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질;

2.3-디메틸인데닐 착물:

<158>

(t -부틸아미도)디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (t -부틸아미도)디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (t -부틸아미도)디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (t -부틸아미도)디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (t -부틸 아미도)디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (n -부틸아미도) 디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)-실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n -부틸 아미도)디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (n -부틸아미도) 디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)-실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n -부틸아미도) 디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (n -부틸아미도) 디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (시클로도데실아미도) 디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (시클로도데 실아미도)디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노) 벤질; (시클로도데실아미도) 디 메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디메틸; (시클로도데실아미도)디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란 티타늄 (IV) 디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5 -2,3-디메틸-인데닐) 실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도) 디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (2,4,6- 트리메틸아닐리도) 디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸 아닐리도)디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디메틸; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5 -2,3-디메 톨인데닐) 실란티타늄 (IV) 디벤질; (1-아다맨틸 아미도)디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,4-디 페닐-1,3-부타디엔; (1-아다맨틸아미도)디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (1-아다맨 틸아미도)디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노) 벤질; (1-아다맨틸아미도)디메 톨(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (1-아다맨틸아미도)디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (t -부틸아미도) 디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (t -부틸 아미도)디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (t -부틸아미도) 디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데 닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (t -부틸 아미도) 디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (t -부틸아미도) 디메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (n -부틸아미도)다이소프로 폭시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n -부틸아미도)다이소프로폭시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (n -부틸아미도)다이소프로폭시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티 타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n -부틸아미도) 다이소프로폭시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (n -부틸아미도) 다이소프로폭시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (시클로도데실아미도) 디 이소프로폭시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)-실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도) 디이 소프로폭시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)-실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (시클로도데실아미도) 디이소프로폭시(η^5 -2,3- 디메틸인데닐)-실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (시클로도데실아미도)다이소프로폭시(η^5 -2,3-디메 톨인데닐)-실란티타늄 (IV) 디메틸; (시클로도데실아미도)다이소프로폭시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)-실란티타늄 (IV) 디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)다이소프로폭시(η^5 -2,3-디메틸-인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도) 다이소프로폭시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)다이소프로폭시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)다이소프로폭시(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디메틸; (2,4,6-트리메틸아닐 리도)다이소프로폭시(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디벤질; (1-아다맨틸아미도)다이소프로폭시(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다맨틸아미도)다이소프로폭시(η^5 -2,3-디메

틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (1-아다맨틸아미도)디이소프로폭시(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (1-아다맨틸아미도) 디이소프로폭시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (1-아다맨틸아미도) 디이소프로폭시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (n-부틸아미도) 디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸 아미도)디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (n-부틸아미도) 디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n-부틸 아미도) 디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (n-부틸아미도) 디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (시클로도데실아미도) 디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도) 디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (시클로도데실아미도) 디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (시클로도데실아미도)디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (시클로도데실아미도)디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(η^5 -2,3-디메틸-인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란 티타늄(II)1,3-펜타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디메틸; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디벤질; (1-아다맨틸아미도)디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다맨틸 아미도)디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (1-아다맨틸아미도)디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (1-아다맨틸아미도)디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV)디메틸; (1-아다맨틸아미도)디메톡시(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디벤질; (n-부틸아미도)에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)-실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸아미도)에톡시 메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (n-부틸아미도) 에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n-부틸아미도)에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란 티타늄 (IV) 디메틸; (n-부틸아미도) 에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디벤질; (시클로도데실아미도) 에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노) 벤질; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인 데닐) 실란티타늄 (IV) 디메틸; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디벤질; (1-아다맨틸아미도)에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다맨틸아미도) 에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (1-아다맨틸 아미도)에톡시 메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (1-아다맨틸 아미도)에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디메틸; (1-아다맨틸아미도) 에톡시메틸(η^5 -2,3-디메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질;

<160>

(*t*-부틸아미도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (*t*-부틸아미도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(III) 1,3-펜타dien; (*t*-부틸아미도) 디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(IV) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (*t*-부틸 아미도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(IV) 디메틸; (*t*-부틸아미도) 디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(IV) 디벤질; (n-부틸아미도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐) 실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸아미도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐) 실란티타늄(II) 1,3-펜타dien; (n-부틸아미도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n-부틸아미도) 디메틸(η^5 -3-메틸인 데닐)실란티타늄(IV) 디메틸; (n-부틸아미도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(IV) 디벤질; (시클로오데실아미도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로오데실아미도)디메틸(η^5 -3- 메틸인데닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타dien; (시클로오데실아미도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (시클로오데실아미도) 디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(IV) 디메틸; (시클로오데 실아미도) 디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(IV) 디벤질; (2,4,6-트리메틸아nil리도) 디메틸(η^5 -3-메틸인데 nil)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아nil리도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타dien; (2,4,6-트리메틸아nil리도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노) 벤질; (2,4,6-트리메틸아nil리도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(IV) 디메틸; (2,4,6-트리메틸아nil리도)디 메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(IV) 디벤질; (1-아다맨틸아미도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다맨틸아미도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타dien; (1-아다 맨틸아미도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노) 벤질; (1-아다맨틸아미도)디메틸 (η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(IV) 디메틸; (1-아다맨틸아미도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(IV) 디벤 질; (*t*-부틸 아미도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (*t*-부틸 아미도)디메 틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타dien; (*t*-부틸아미도) 디메틸 (η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (*t*-부틸아미도)디메틸(η^5 -3-메틸인 데닐)실란티타늄(IV) 디메틸; (*t*-부틸아 미도)디메틸(η^5 -3-메틸인데닐) 실란티타늄(IV) 디벤질; (n-부틸아미도)다이소프로폭시(η^5 -3-메틸인데닐)실란 티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸아미도)다이소프로폭시(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(II) 1,3- 펜타dien; (n-부틸아미도)다이소프로폭시(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n-부 킬아미도)다이소프로폭시(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(IV) 디메틸; (n-부틸아미도)다이소프로폭시(η^5 -3-메틸 인데닐)실란티타늄(IV) 디벤질; (시클로오데실아미도)다이소프로폭시(η^5 -3-메틸인데닐)-실란티타늄(II) 1,4- 디페닐-1,3-부타디엔; (시클로오데실아미도)다이소프로폭시(η^5 -3-메틸인데닐)-실란티타늄(II) 1,3-펜타dien; (시클로오데실아미도)다이소프로폭시(η^5 -3-메틸인데닐)-실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (시클로 오데실아미도)다이소프로폭시(η^5 -3-메틸인데닐)-실란티타늄(IV) 디메틸; (시클로오데실아미도)다이소프로폭시 (η^5 -3-메틸인데닐)-실란티타늄(IV) 디벤질; (2,4,6-트리메틸아nil리도)다이소프로폭시(η^5 -3-메틸-인데닐)실란 티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아nil리도) 다이소프로폭시(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타dien; (2,4,6-트리메틸아nil리도) 다이소프로폭시(η^5 -3-메틸인데닐) 실란티타늄(III) 2-(N,N-디메 틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아nil리도)다이소프로폭시(η^5 -3-메틸인데닐) 실란티타늄(IV) 디메틸; (2,4,6- 트리메틸아nil리도)다이소프로폭시(η^5 -3-메틸인데닐) 실란티타늄(IV) 디벤질; (1-아다맨틸아미도)다이소프로폭 시(η^5 -3-메틸인데닐) 실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다맨틸아미도)다이소프로폭시(η^5 -3-메틸 인데닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타dien; (1-아다맨틸아미도)다이소프로폭시(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (1-아다맨틸아미도)다이소프로폭시 (η^5 -3-메틸인데닐) 실란티타늄(IV) 디메틸;

(1-아다맨틸아미도)디이소프로폭시(η^5 -3-메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디벤질; (n-부틸아미도)디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸아미도)디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐) 실란 티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (n-부틸아미도)디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n-부틸아미도)디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐)실란 티타늄 (IV) 디메틸; (n-부틸아미도)디메톡시(η^5 -3-메틸인 데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (시클로도데실아미도)디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (시클로도데실 아미도)디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (시클로도데실아미도)디메톡시 (η^5 -3-메틸인데닐) 실란 티타늄 (IV) 디메틸; (시클로도데실아미도)디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐) 실란티타늄 (IV) 디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐) 실란 티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐) 실란 티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡 시(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (1-아다맨틸아미도)디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아 다맨틸아미도) 디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (1-아다맨틸아미도) 디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (1-아다맨틸아미도)디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐)실란 티타늄 (IV) 디메틸; (1-아다맨틸아미도)디메톡시(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (n-부틸아미도)에 톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸아미도)에톡시메틸(η^5 -3-메틸인 데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (n-부틸아미도)에톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디 메틸아미노)벤질; (n-부틸아미도)에톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (n-부틸아미도)에톡시 메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디 엔; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노) 벤질; (시클로 도데실아미도)에톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐) 실란 티타늄 (IV) 디메틸; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐) 실란 티타늄 (IV) 디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐) 실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜 타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡 시메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질; (1-아다맨틸아미도)에톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다맨틸아미도)에톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (1-아다맨틸아미도)에톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (1-아다맨틸아미도)에톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란 티타늄 (IV) 디메틸; (1-아다맨틸아미도)-에톡시메틸(η^5 -3-메틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디벤질;

<161> 2-메틸-3-에틸인데닐 착물:

<162> (t-부틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐 -1,3-부타디엔; (t-부틸아미도)디 메틸(η^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔; (t-부틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸-3-에틸인데닐) 실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (t-부틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄 (IV) 디메틸; (t-부틸아미도)디메틸(η^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (n-부틸아미도)디메틸(η^5 -2-메

[illegible]

메톡시(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n -부틸아미도)디메톡시(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐) 실란티타늄(II)1,3-펜타디엔; (n -부틸아미도)디메톡시(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n -부틸아미도)디메톡시(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (n -부틸아미도)디메톡시(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐) 실란티타늄(IV)디벤질; (시클로도데실아미도)디메톡시(n^5 -2-메틸-3-에틸-인데닐) 실란티타늄(II)-1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)디메톡시(n^5 -2-메틸-3-에틸 인데닐)실란티타늄(II)1,3-펜타디엔; (시클로도데실 아미도)디메톡시 (n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄 (III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질;

(시클로도데실아미도)디메톡시(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (시클로도데실아미도)디메톡시 (n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐) 실란티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타 늑(II) 1,3-펜타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디 메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (2,4,6- 트리메틸아닐리도)디메톡시(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (1-아다만틸아미도)디메톡시(n^5 -2- 메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(II)1,4-디페닐1,3-부타디엔; (1-아다만틸아미도)디메톡시 (n^5 -2-메틸-3-에틸인 데닐)실란티타늄(II)1,3-펜타디엔; (1-아다만틸아미도)디메톡시(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(III)2- (N,N-디메틸아미노)벤질; (1-아다만틸아미도)디메톡시(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (1-아다 만틸아미도)디메톡시(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (n -부틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2-메틸- 3-에틸-인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n -부틸아미도)에톡시 메틸(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(II)1,3-펜타디엔;

(n -부틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸 아미노)벤질; (n -부틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (n -부틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2-메 틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(n^5 -2-메틸-3-에틸-인데닐)실란-티타 늑(II)-1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란-티타늄(II)- 1,3-펜타디엔;

(시클로도데실아미도)에톡시메틸(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란-티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (시클로 도데실아미도)에톡시메틸(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (시클로도데실아미도)에톡시메틸 (n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실 란티타늄(II)1,4-디페닐1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타 늑(II)1,3-펜타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(n^5 -2-메틸-3-에틸 인데닐)실란티타늄 (III) 2-(N,N- 디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (1-아다만틸아미도)에톡 시메틸(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(II)-1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다만틸아미도)에톡시메틸 (n^5 - 2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄(II)-1,3-펜타디엔; (1-아다만틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실 란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (1-아다만틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄 (IV)디메틸; (1-아다만틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2-메틸-3-에틸인데닐)실란티타늄 (IV)디벤질;

<163> 2,3,4,6-테트라메틸인데닐 착물:

<164> (t-부틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔;
(t-부틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔; (t-부틸아미도)디메틸(n^5 -

2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (t-부틸아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (t-부틸아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (n-부틸아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐) 실란티타늄(II)-1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄(II)1,3-펜타디엔; (n-부틸아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)-실란 티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n-부틸아미도)디메틸 (η^5 -2,3,4,6-테트라 메틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (n-부틸아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라 메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (시클로도데실아미도)디메틸 (η^5 -2,3,4,6-테트라 메틸인데닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란 티타늄(II) 1,3-펜타디엔; (시클로도데실아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란 티타늄(III)2-(N, N-디메틸아미노)벤질; (시클로도데실아미도)디메틸 (η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐) 실란티타늄(IV)디메틸; (시클로도데실아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인 데닐) 실란티타늄 (IV) 디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄 (II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸 (η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄 (II)1,3-펜타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란 티타늄 (IV)디메틸; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란 티타늄 (IV) 디벤질; (1-아다만틸아미도) 디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다만틸아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란 티타늄(II)1,3-펜타디엔; (1-아다만틸아미도)디메틸(η^5 -2, 3,4,6-테트라메틸 인데닐)실란 티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (1-아다만틸아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라 메틸인데 닐)실란티타늄(IV)디메틸; (1-아다만틸아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라 메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (t-부틸아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)-실란티타늄(II)-1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (t-부틸아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄(II)-1,3-펜타디엔; (t-부틸아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)-실란티타늄(III)2- (N,N-디메틸아미노)벤질; (t-부틸아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테 트라메틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (t-부틸아미도)디메틸(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄 (IV)디 벤질; (n-부틸아미도)디이소프로폭시-(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란-티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸아미도)디이소프로폭시(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란-티타늄(II) 1,3-펜타디엔; (n-부틸아미도)디 이소프로폭시(η^5 -2, 3,4,6-테트라메틸인데닐)-실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n-부틸아미도)디이 소프로폭시(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸 인데닐)실란-티타늄(IV)디메틸; (n-부틸아미도)디이소프로폭시(η^5 -2,3,4,6- 테트라메틸 인데닐)실란-티타늄(IV)디벤질; (시클로도데실아미도)디이소프로폭시(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)-실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)디이소프로폭시(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄(II)1,3-펜타디엔; (시클로도데 실 아미도)디이소프로폭시(-2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; 시클로도데 실아미도)디이소프로폭시(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸 인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (시클로도데실아미도)디이소프 로폭시(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸 인데닐)실란티타늄 (IV)디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디이소프로폭시(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디이소프로폭시 (η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄(II)1,3-펜타디엔; (2,4,6-트리메틸 아닐리도)디이소프로폭시(η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디이소프로폭시 (η^5 -2,3,4,6-테트라메틸 인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디이소프로폭시(η^5 -2, 3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (1-아다만틸아미도)디이소프로폭시 (η^5 -2,3,4,6-테트라메틸인

테닐)실란티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다만틸아미도)다이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸 인테닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔; (1-아다만틸아미도)다이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (1-아다만틸 아미도)다이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(IV)디메틸; (1-아다만틸 아미도)다이소프로폭시 (n^5 - 2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(IV)디벤질; (n-부틸 아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(II)-1,3-펜타디엔; (n-부틸아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸 아미노)벤질; (n-부틸아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(IV) 디메틸; (n-부틸아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(IV)디벤질; (시클로도데실아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(II)-1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(II)1,3-펜타디엔; (시클로도데실아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸 인테닐)실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (시클로도데실아미도) 디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸 인테닐)실란티타늄(IV)디메틸; (시클로도데실아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸 인테닐)실란티타늄(IV)디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸 인테닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐) 실란티타늄(II)1,3-펜타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸 인테닐)실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(IV)디메틸; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(IV)디벤질; (1-아다만틸아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다만틸아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄 (II)1,3-펜타디엔; (1-아다만틸아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (1-아다만틸아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸 인테닐)실란티타늄(IV)디메틸; (1-아다만틸아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸 인테닐)실란티타늄(IV)디벤질; (n-부틸아미도)에톡시메틸(n^5 - 2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(II)1,3-펜타디엔; (n-부틸아미도) 에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n-부틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란 티타늄(IV)디메틸; (n-부틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란 티타늄 (IV) 디벤질; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄 (II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(II)-1,3-펜타디엔; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(n^5 -2, 3,4,6-테트라메틸 인테닐)실란티타늄(III)2-(N,N 디메틸아미노)벤질; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(IV)디메틸; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(IV)디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시 메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄 (II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란 티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄 (IV)디메틸; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸 인테닐) 실란티타늄(IV)디벤질; (1-아다만틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸 인테닐)실란티타늄(II)-1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다만틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2, 3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(II)-1,3-펜타디엔; (1-아다만틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인테닐)실란티타늄(III)-2-(N,N-디메틸아

미노)벤질; (1-아다만틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란-티타늄(IV)디메틸; 및 (1-아다만틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6-테트라메틸인데닐)실란티타늄 (IV)디벤질.

<165> 2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐 착물:

<166> (t-부틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸-인데닐)실란티타늄(II)-1,4-디페닐-1,3-부타디엔;
 (t-부틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II)1,3-펜타디엔; (t-부틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (t-부틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (t-부틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (n-부틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸-인데닐) 실란티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II)-1,3-펜타디엔; (n-부틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)-실란티타늄(III)-2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n-부틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (n-부틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (시클로도데실 아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란-티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II)-1,3-펜타디엔;
 (시클로도데실아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(III)2-(N, N-디메틸아미노)벤질; (시클로도데실아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐) 실란티타늄(IV)디메틸; (시클로도데실 아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸-인데닐)실란티타늄(II)- 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란-티타늄(II)1,3-펜타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(n^5 -2, 3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란-티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (2,4,6트리메틸아닐리도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (1- 아다만틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II)-1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다만틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄 (II)1,3-펜타디엔; (1-아다만틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (1-아다만틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (1-아다만틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (t-부틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)-실란티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (t-부틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II)1,3-펜타디엔; (t-부틸아미도)디메틸(n^5 -2, 3,4,6,7-펜타메틸인데닐)-실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질;(t-부틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (t-부틸아미도)디메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (n-부틸아미도)디이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸-인데닐)실란-티타늄 (II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸아미도)디이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란-티타늄(II)-1,3-펜타디엔; (n-부틸아미도)디이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)-실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n-부틸아미도)디이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란-티타늄(IV)디메틸; (n-부틸아미도)디이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란-티타늄(IV)디벤질; (시클로도데실아미도)디이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸-인데닐)-실란티타늄(II)-1,4디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)디이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔; (시클로도데실아미도)디이소프로폭시 (-2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐) 실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (시클로도데실아미도)디이소프로폭시 (n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (시클로도데실 아미도)디이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (2,4,6-트

리메틸아닐리도)디이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔;
 (2,4,6-트리메틸아닐리도)디이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸 인데닐)실란 티타늄(II)1,3-펜타디엔;
 (2,4,6-트리메틸아닐리도)디이소프로폭시 (n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸 인데닐)실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (2,4,6-트리메틸 아닐리도)디이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (1-아다만틸아미도)디이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다만틸아미도)디이소프로폭시 (n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II)1,3-펜타디엔; (1-아다만틸아미도)디이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(III)-2-(N,N-디메틸아미노) 벤질; (1-아다만틸아미도)디이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄 (IV)디메틸; (1-아다만틸 아미도)디이소프로폭시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (n-부틸아미도)디메톡시 (n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (n-부틸아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II)1,3-펜타디엔;
 (n-부틸아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n-부틸아미도)디메톡시(n^5 -2, 3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란 티타늄(IV)디메틸; (n-부틸아미도)디메톡시(n^5 -2, 3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란 티타늄(IV)디벤질; (시클로도데실아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6,7- 펜타메틸인데닐)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II)-1,3-펜타디엔; (시클로도데실아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(III) 2- (N,N-디메틸아미노)벤질; (시클로도데실 아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (시클로도데실아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도) 디메톡시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II)1,3-펜타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸 인데닐)실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸 인데닐) 실란티타늄(IV)디메틸; (2,4,6-트리메틸 아닐리도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (1-아다만틸 아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다만틸아미도)디메톡시 (n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II)1,3-펜타디엔; (1-아다만틸아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (1-아다만틸아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸 인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (1-아다만틸아미도)디메톡시(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸 인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (n-부틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸-인데닐)실란티타늄(II)-1,4-디페닐1,3-부타디엔; (n-부틸아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐) 실란티타늄(II)1,3-펜타디엔; (n-부틸아미도)에톡시메틸-(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐) 실란티타늄(III)-2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (n-부틸 아미도)에톡시메틸(n^5 -2, 3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (시클로 도데실아미도)에톡시메틸 (n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란 티타늄(II)1,3-펜타디엔; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸 인데닐)실란 티타늄 (III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; (시클로도데실아미도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(n^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄

(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(η^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸 인데닐)실란 티타늄 (II)-1,3-펜타디엔; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(η^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸 인데닐)실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸-(η^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV) 디메틸; (2,4,6-트리메틸아닐리도)에톡시메틸(η^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란 티타늄(IV) 디벤질; (1-아다만틸아미도)에톡시메틸(η^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(II)1,4-디페닐-1,3-부타디엔; (1-아다만틸아미도)에톡시메틸(η^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸 인데닐)실란티타늄 (II)1,3-펜타디엔; (1-아다만틸아미도)에톡시메틸(η^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸 인데닐) 실란티타늄(III)2-(N,N-디메틸아미노)벤질; (1-아다만틸아미도)에톡시메틸(η^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸인데닐)실란티타늄(IV)디메틸; 및 (1-아다만틸아미도)에톡시메틸 (η^5 -2,3,4,6,7-펜타메틸 인데닐)실란티타늄(IV)디벤질.

<167>

본원에 개시된 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 다른 촉매, 공촉매, 촉매계 및 활성화 기술은 1996년 8월 1일에 발행된 WO 96/23010에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1999년 3월 25일에 발행된 WO 99/14250에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1998년 9월 24일에 발행된 WO 98/41529에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1997년 11월 13일에 발행된 WO 97/42241에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 스콜라드(Scollard) 등의 문헌[J. Am. Chem. Soc 1996, 118, 10008-10009]에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1996년 11월 13일에 발행된 EP 0 468 537 B1에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1997년 6월 26일에 발행된 WO 97/22635에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1999년 10월 13일에 발행된 EP 0 949 278 A2에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1999년 10월 13일에 발행된 EP 0 949 279 A2에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 2000년 12월 27일에 발행된 EP 1 063 244 A2에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,408,017호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,767,208호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,907,021호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1988년 8월 11일에 발행된 WO 88/05792에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1988년 8월 11일에 발행된 WO 88/05793에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1993년 12월 23일에 발행된 WO 93/25590에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,599,761호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,218,071호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1990년 7월 12일에 발행된 WO 90/07526에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,972,822호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 6,074,977호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 6,013,819호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,296,433호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 4,874,880호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,198,401호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,621,127호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,703,257호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,728,855호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,731,253호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,710,224호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,883,204호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,504,049호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,962,714호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,965,677호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 미국 특허 제 5,427,991호에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1993년 10월 28일에 발행된 WO 93/21238에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1994년 2월 17일에 발행된 WO 94/03506에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1993년 10월 28일에 발행된 WO 93/21242에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1994년 1월 6일에 발행된 WO 94/00500에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1996년 1월 4일에 발행된 WO 96/00244에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1998년 11월 12일에 발행된 WO 98/50392에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 왕(Wang) 등의 문헌[Organometallics 1998, 17, 3149-3151]에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 윤킨(Younkin) 등의 문헌

[Science 2000,287,460-462]에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 첸(Chen) 및 마크(Marks)의 문헌[Chem. Rev. 2000,100,1391-1434]에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 알트(Alt) 및 코플(Koppl)의 문헌[Chem. Rev. 2000,100,1205-1221]에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 레코니(Resconi) 등의 문헌[Chem. Rev. 2000,100,1253-1345]에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 이텔(Ittel) 등의 문헌[Chem. Rev. 2000,100,1169-1203]에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 코아테스(Coates) 등의 문헌[Chem. Rev., 2000,100,1223-1251]에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음); 1996년 5월 9일에 발행된 WO 96/13530에 개시된 것(상기 문헌은 본원에 인용 문헌으로 삽입되었음)을 포함할 수 있다. 또한, 1999년 1월 15일에 출원된 USSN 09/230,185; 미국 특허 제 5,965,756호; 미국 특허 제 6,150,297호; 2000년 11월 17일 출원된 USSN 09/715,380에 개시된 촉매, 공촉매 및 촉매제도 유용하다.

<168> 상기 촉매를 제조하는 방법은 예를 들어, 미국 특허 제 6,015,868호에 기술되어 있다. 일부 실시태양에서는, 하기 촉매가 사용된다: 1) (N-1,1-디메틸에틸)-1,1-(4-메틸페닐)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-디히드로-2H-이소인돌-2-일)-1H-인덴-1-일)실란아미네이트-(2-)-N-디메틸티타늄; 및 2) (N-1,1-디메틸에틸)-1,1-(4-부틸페닐)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-디히드로-2H-이소인돌-2-일)-1H-인덴-1-일)실란아미네이트-(2-)-N-디메틸티타늄. 일정한 이들 화합물의 화학 구조식은 도 1에 예시된다.

<169> **공촉매:**

<170> 상기 촉매는 활성화와 공촉매와 결합하여 또는 활성화 기술을 이용하여 촉매적으로 활성화될 수 있다. 본원에 사용하기에 적절한 활성화 공촉매는 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄 산, 특히, 메틸알루미늄 산, 트리이소부틸 알루미늄 개질된 메틸알루미늄 산, 또는 이소부틸알루미늄 산; 중성 루이스 산, 예를 들어, C₁₋₃₀ 히드로카르빌 치환된 그룹 13 화합물, 특히, 각 히드로카르빌 또는 할로젠화 히드로카르빌 기 중에 1 내지 30개의 탄소원자를 갖는 트리(히드로카르빌)알루미늄- 또는 트리(히드로카르빌)보론 화합물 및 그의 할로젠화(퍼할로젠화를 포함함) 유도체, 더욱 특히, 퍼플루오로화 트리(아릴)보론 및 퍼플루오로화 트리(아릴)알루미늄 화합물, 플루오로-치환된(아릴)보론 화합물과 알킬-함유 알루미늄 화합물의 혼합물, 특히, 트리스(펜타플루오로페닐)보란과 트리알킬알루미늄의 혼합물 또는 트리스(펜타플루오로페닐)보란과 알킬알루미늄 산의 혼합물, 더욱 바람직하게는, 트리스(펜타플루오로페닐)보란과 메틸알루미늄 산의 혼합물 및 트리스(펜타플루오로페닐)보란 및 고급 알킬기로 일부 개질된 메틸알루미늄 산(MMAO)의 혼합물, 가장 바람직하게는 트리스(펜타플루오로페닐)보란 및 트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄; 비-중합체성이고 상용가능하고 배위하지 않는 이온 형성 화합물(산화 조건하에서 상기 화합물의 사용을 포함함), 특히, 상용가능하고 배위하지 않는 음이온의 암모늄-, 포스포늄-, 옥소늄-, 카르보늄-, 실릴륨- 또는 술포늄-염, 또는 상용가능하고 배위하지 않는 음이온의 페로세늄 염의 사용; 벌크 전기분해 및 상기 활성화 공촉매 및 기술의 조합을 포함하지만, 이로 제한되는 것은 아니다. 상기 활성화 공촉매 및 활성화 기술은 하기 문헌에서 상이한 금속 착물에 대해 이미 교시되었다: EP-A-277,003, US-A-5,153,157, US-A-5,064,802, EP-A-468,651(대응 특허 출원: 미국 일련 번호 제07/547,718호), EP-A-520,732(대응 특허 출원: 미국 일련 번호 제 07/876,268호), 및 EP-A-520,732(대응 특허: 1992년 5월 1일 출원된 미국 일련 번호 제 07/884,966호). 상기 모든 선행 특허 또는 특허 출원은 본원에 인용문헌으로 삽입되었다.

<171> 중성 루이스 산의 조합, 특히, 각 알킬기 중에 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 트리알킬알루미늄 화합물 및 각 히드로카르빌 기 중에 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 할로젠화 트리(히드로카르빌)보론 화합물, 바람직하게는, 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 조합, 또한 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄 산과의 상기 중성 루이스 산 혼합물의 조합, 및 단일 중성 루이스 산, 특히, 트리스(펜타플루오로페닐)보란과 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄 산과의 조합이 특히 바람직한 활성화 공촉매이다. 상기 트리스(펜타플루오로페닐)보란/알루미늄 산 혼합물의 조합을 이용하는 가장 효율적인 활성화는 한정된 수준의 알루미늄 산에서 이루어진다는 것이 관찰되었다. 바람직한 그룹 4 금속 착물: 트리스(펜타플루오로페닐)보란:알루미늄 산의 몰비는 1:1:1 내지 1:5:10, 더욱 바람직하게는 1:1:1 내지 1:3:5이다. 이러한 적은 수준의 알루미늄 산의 효율적인 이용으로 값비싼 알루미늄 산 공촉매를 적게 이용하여 높은 촉매효율을 갖는 올레핀 중합체의 생산이 가능해진다. 또한, 적은 수준의 알루미늄 잔기를 갖는 중합체가 얻어지고, 따라서, 더 우수한 투명도가 얻어진다.

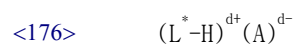
<172> 본 발명의 일부 실시태양에서 공촉매로서 유용한 적절한 이온 형성 화합물은 양자를 제공할 수 있는 브뢴스테드 산인 양이온 및 상용가능하고 배위하지 않는 음이온, A⁻를 포함한다. 본원에서 이용되는 "배위하지 않는"이라는 용어는 전구체 착물을 포함한 그룹 4 금속 및 그로부터 유래된 촉매적 유도체와 배위결합하지 않거나 상기 착물과 매우 약하게 배위결합하여 중성 루이스 염기에 의해 쉽게 치환될 수 있는 음이온 또는 물질을 의미한다. 배

위하지 않는 음이온은 특히 양이온 금속 착물중에서 전하 균형 음이온으로서 작용할 경우 음이온성 치환체 또는 그의 부분이 양이온으로 이동하지 않도록 하여 이 이동으로 인해 중성 착물을 형성하여 양이온성 금속 착물이 촉매로서 이용되는 것을 실질적으로 방해하지 않는 음이온을 말한다. "상용가능한 음이온"은 처음 형성된 착물이 분해될 경우 중성으로 변경되지 않고, 요망되는 후속 중합 또는 착물의 다른 용도를 방해하지 않는 음이온이다.

<173> 바람직한 음이온은 두 성분이 결합될 때 형성될 수 있는 활성 촉매 종(금속 양이온)의 전하를 균형을 맞출 수 있는 전하-함유 금속 또는 메탈로이드 코어를 포함하는 단일 배위 착물을 포함하는 것이다. 또한, 음이온은 올레핀성, 디올레핀성 및 아세틸렌성 불포화 화합물 또는 다른 중성 루이스 염기, 예를 들어, 에테르 또는 니트릴과 치환가능해야 한다. 적절한 금속은 알루미늄, 금 및 백금을 포함하지만 이로 제한되는 것은 아니다. 적절한 메탈로이드는 보론, 포스포르스 및 실리콘을 포함하지만 이로 한정되는 것은 아니다. 단일 금속 또는 메탈로이드 원자를 포함하는 배위 착물을 포함하는 음이온을 포함하는 화합물은 물론 당업계에 공지되어 있고, 특히 음이온 부분에 단일 보론 원자를 포함하는 화합물이 상업적으로 입수가능하다.

<174> 바람직하게는, 상기 공촉매를 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:

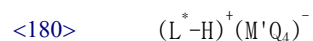
<175> [화학식 VII]



<177> 상기 식에서, L^* 는 중성 루이스 염기; $(L^*-H)^+$ 는 브뢴스테드 산이고, A^{d-} 은 d-의 전하를 갖는 음이온이고, d는 1 내지 3의 정수이다. 더 바람직하게는, A^{d-} 는 화학식 $[M'Q_4]^-$ 에 해당하고, 여기서, M'는 +3 산화상태의 보론 또는 알루미늄이고; 각 경우에 독립적으로 Q는 히드ريد, 디알킬아미도, 할리드, 히드로카르빌, 히드로카르빌옥시드, 할로치환된-히드로카르빌, 할로치환된 히드로카르빌옥시 및 할로치환된 실릴히드로카르빌 라디칼(퍼할로젠화 히드로카르빌- 퍼할로젠화 히드로카르빌옥시- 및 퍼할로젠화 실릴히드로카르빌 라디칼을 포함함)으로부터 선택되고, Q가 할리드가 아니라면 20개 이하의 탄소를 갖는다. 적절한 히드로카르빌옥시드 Q기의 예는 미국 특허 제 5,296,433호에 개시된다.

<178> 더 바람직한 실시태양에서는, d는 1인데, 즉, 반대이온이 단일 음전하를 갖고, A^- 이다. 본 발명의 촉매의 제조에 특히 유용한 보론을 포함하는 활성화 공촉매는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:

<179> [화학식 VIII]



<181> 상기 식에서, L^* 는 상기 정의된 바와 같고; M'는 3의 산화 상태의 보론 또는 알루미늄이고; Q는 히드로카르빌이 아니라면 20개 이하의 비수소원자를 갖는 히드로카르빌-, 히드로카르빌옥시-, 플루오로화 히드로카르빌-, 플루오로화 히드로카르빌옥시- 또는 플루오로화 실릴히드로카르빌-기이다. 가장 바람직하게는, 각 경우의 Q는 플루오로화 아릴기, 특히, 펜타플루오로페닐기이다. 바람직한 $(L^*-H)^+$ 양이온은 N,N-디메틸아닐리늄, N,N-디(옥타데실)아닐리늄, 디(옥타데실) 메틸암모늄, 메틸비스(수소화 탈로월) 암모늄, 및 트리부틸암모늄이다.

<182> 활성화 공촉매로서 사용될 수 있는 보론 화합물의 예에는 삼중-치환된 암모늄 염, 예를 들어: 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 트리(sec-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 n-부틸트리스(펜타플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 벤질트리스(펜타플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(t-부틸디메틸실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(트리이소프로필실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 펜타플루오로 페녹시트리스(펜타플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 트리메틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; 트리에틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; 트리프로필암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 디메틸(t-부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 테

트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; 및 N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; 디알킬 암모늄 염, 예를 들어: 디-(i-프로필) 암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 및 디시클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 삼중 치환된 포스포늄 염 예를 들어: 트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(o-톨릴)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 및 트리(2,6-디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 이중 치환된 옥소늄 염, 예를 들어: 디페닐옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디(o-톨릴)옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 및 디(2,6-디메틸페닐)옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 이중-치환된 술포늄 염, 예를 들어: 디페닐술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디(o-톨릴)술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 및 비스(2,6-디메틸페닐)술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 포함하지만, 이로 제한되는 것은 아니다.

<183> 다른 적절한 이온 형성 활성화 공촉매는 하기 화학식으로 나타나는 양이온 산화제 및 배위하지 않는 상용가능한 음이온의 염을 포함한다:

<184> [화학식 IX]

<185> $(Ox^{e+})_d(A^{d-})_e$

<186> 상기 식에서, Ox^{e+} 는 e+의 전하를 갖는 양이온 산화제이고, e는 1 내지 3의 정수이고, A^{d-} 및 d는 상기 정의된 바와 같다.

<187> 양이온 산화제의 예에는 페로세늄, 히드로카르빌-치환된 페로세늄, Ag^+ 또는 Pb^{2+} 를 포함하고, 이로 제한되는 것은 아니다. A^{d-} 의 바람직한 실시태양은 활성화 공촉매, 특히, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 포함하는 브뢴스테드 산에 대해 상기 정의된 음이온이다.

<188> 다른 적절한 이온 형성 활성화 공촉매는 $\odot^+A^-$ 의 화학식으로 나타내는 카르베늄 이온 및 배위하지 않고, 상용가능한 음이온의 염인 화합물을 포함하고; 여기서, $\odot^+$ 는 C_{1-20} 카르베늄 이온이고, A^- 는 상기 정의된 바와 같다. 바람직한 카르베늄 이온은 트리틸 양이온, 즉, 트리페닐메틸륨이다.

<189> 또다른 적절한 이온 형성 활성화 공촉매는 하기 화학식으로 나타내는 실리튬 이온 및 배위하지 않는 상용가능한 음이온의 염인 화합물을 포함한다:

<190> [화학식 X]

<191> $R_3Si(X')_qA^-$

<192> 여기서, R은 C_{1-10} 히드로카르빌이고, X' , q 및 A^- 는 상기 정의된 바와 같다.

<193> 바람직한 실리튬 염 활성화 공촉매는 트리메틸실리튬 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 트리에틸실리튬 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트 및 그의 에테르 치환된 부가물을 포함하지만 이로 제한되는 것은 아니다. 실리튬 염은 상기 문헌[J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993,383-384] 및 문헌[Lambert, J.B., et al., Organometallics, 1994,13,2430-2443]에 일반적으로 개시되어 있다. 첨가중합촉매를 위한 활성화 공촉매로서의 상기 실리튬 염의 사용은 미국 특허 5,625,087호에 개시되었고, 상기 문헌은 본원에 인용문헌으로 삽입되었다. 트리스(펜타플루오로페닐)보란을 이용하는 알콜, 메르캅탄, 실란올 및 옥심의 특정 착물은 또한 유용한 촉매 활성화제일 수 있고, 본 발명의 실시태양에서 사용될 수 있다. 상기 공촉매는 미국 특허 제 5,296,433호에 개시되어 있고, 상기 문헌은 본원에 인용문헌으로 삽입되었다.

<194> **단량체:**

<195> 본원에 기술된 방법은, 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/1-부텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/4-메틸-1-펜텐, 에틸렌/스티렌, 에틸렌/프로필렌/스티렌, 및 에틸렌/1-옥텐 코폴리머, 이소택틱 폴리프로필렌/1-부텐, 이소택틱 폴리프로필렌/1-헥센, 이소택틱 폴리프로필렌/1-옥텐, 에틸렌, 프로필렌 및 비-공액 디엔의 터폴리머(EPDM 터폴리머), 뿐 아니라 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 스티렌 등의 호모폴리머를 포함하나 이로 제한되지 않는 임의의 올레핀 중합체를 제조하는데 사용될 수 있다.

- <196> 본원에 사용된 올레핀은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 불포화 탄화수소계 화합물의 일종을 지칭한다. 촉매의 선택에 따라, 본 발명의 실시태양에서 임의의 올레핀이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 적합한 올레핀은 C_{2-20} 지방족 및 방향족 화합물 함유 비닐계 불포화 화합물 뿐 아니라 시클릭 화합물(예: 시클로부텐, 시클로펜텐, 디시클로펜타디엔), 및 노르보넨 (5 및 6 위치에서 C_{1-20} 히드로카빌 또는 시클로히드로카빌 그룹으로 치환된 포함하나 이에 제한되지 않음)이다. 또한, 상기 올레핀의 혼합물 뿐 아니라 상기 올레핀과 C_{4-40} 디올레핀 화합물과의 혼합물도 포함된다.
- <197> 올레핀 단량체의 예들은 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 및 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 4-비닐시클로헥센, 비닐시클로헥산, 노르보나디엔, 에틸리텐 노르보넨, 시클로펜텐, 시클로헥센, 디시클로펜타디엔, 시클로옥텐, C_{4-40} 디엔(1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔을 포함하나 이로 제한되지 않음), 기타 C_{4-40} α -올레핀을 포함하나 이로 제한되지는 않는다. 임의의 비닐그룹함유 탄화수소가 잠재적으로 본 발명의 실시태양에 사용될 수 있지만, 단량체의 분량이 너무 높아지면 단량체 입수가능성, 가격, 및 수득한 중합체로부터 미반응 단량체를 편리하게 제거할 수 있는 능력과 같은 실용적인 문제가 생길 수 있다.
- <198> 본원에 기재된 신규한 방법은 스티렌, o-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, t-부틸스티렌 등을 비롯한 모노비닐리텐 방향족 단량체를 포함하는 올레핀 중합체의 제조에 매우 적합하다. 특히, 에틸렌 및 스티렌을 포함하는 인터폴리머는 본원의 교시에 따라 유리하게 제조될 수 있다. 임의로, 현재 당분야에 공지된 것들 보다 개선된 성질을 갖는 에틸렌, 스티렌 및 C_{3-20} 알파 올레핀을 포함하는 코폴리머(임의로 C_{4-20} 디엔을 포함함)가 제조될 수 있다.
- <199> 적합한 비-공액 디엔 단량체는 6 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 탄화수소 디엔일 수 있다. 적합한 비-공액 디엔은 직쇄 아시클릭 디엔(예: 1,4-헥사디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔), 분지쇄 아시클릭 디엔(예: 5-메틸-1,4-헥사디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔 및 디히드로미리센 및 디히드로옥시넨의 혼합 이성체), 단일환 지환족 디엔(예: 1,3-시클로펜타디엔; 1,4-시클로헥사디엔; 1,5-시클로옥타디엔 및 1,5-시클로도데카디엔), 및 다환 지환족 융합 및 브리지된 환 디엔(예: 테트라히드로인덴, 메틸 테트라히드로인덴, 디시클로펜타디엔, 비시클로-(2,2,1)-헵타-2,5-디엔); 알케닐, 알킬리덴, 시클로알케닐 및 시클로알킬리덴 노르보넨(예: 5-메틸렌-2-노르보넨 (MNB); 5-프로페닐-2-노르보넨, 5-이소프로필리텐-2-노르보넨, 5-(4-시클로펜테닐)-2-노르보넨, 5-시클로헥실리텐-2-노르보넨, 5-비닐-2-노르보넨, 및 노르보나디엔) 등을 포함하나 이로 제한되지 않는다. 전형적으로 EPDM 제조에 사용하는 디엔 중에서, 특히 바람직한 디엔은 1,4-헥사디엔 (η D), 5-에틸리텐-2-노르보넨 (ENB), 5-비닐리텐-2-노르보넨 (VNB), 5-메틸렌-2-노르보넨 (MNB), 및 디시클로펜타디엔 (DCPD)이다. 특히 바람직한 디엔은 5-에틸리텐-2-노르보넨 (ENB) 및 1,4-헥사디엔 (η D)이다.
- <200> **중합반응공정:**
- <201> 사용되는 촉매/공촉매 몰비는 바람직하게는 1:10,000 내지 100:1, 보다 바람직하게는 1:5000 내지 10:1, 가장 바람직하게는 1:1000 내지 1:1의 범위이다. 알루미늄 산 자체가 활성화 공촉매로서 사용되는 경우, 알루미늄 산은 일반적으로 다량으로, 일반적으로 몰량 기준으로 금속 착물의 양의 100배 이상 사용된다. 활성화 공촉매로서 사용되는 경우, 트리스(펜타플루오로페닐)보란 및 트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄이 금속 착물에 대하여 바람직하게는 0.5:1 내지 10:1, 보다 바람직하게는 1:1 내지 6:1 가장 바람직하게는 1:1 내지 5:1의 몰비로 사용된다. 나머지 활성화 공촉매는 일반적으로 금속 착물과 대략 동몰량으로 사용된다.
- <202> 일반적으로, 중합반응은 지글러-나타 또는 카민스키-신 유형의 중합반응에 대하여 당분야에 공지된 조건, 즉, -50 내지 250 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 30 내지 200 $^{\circ}$ C의 온도 및 대기압 내지 10,000 대기압의 압력에서 수행될 수 있다. 필요한 경우 현탁액, 용액, 슬러리, 기상, 고상 분말 중합반응 또는 기타 방법 조건이 사용될 수 있다. 지지체(support), 특히 실리카, 알루미늄, 또는 중합체 (특히 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 폴리올레핀)가 사용될 수 있으며, 기상 또는 슬러리 중합반응 공정에 촉매가 사용되는 경우에 사용되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 지지체는 촉매의 첨가 전에 부동태처리(passivated)된다. 부동태처리 기법은 당분야에 공지되어 있으며, 지지체를 트리에틸 알루미늄과 같은 부동태처리제로 처리하는 것을 포함한다. 지지체는 촉매 (금속 기준):지지체의 중량비가 바람직하게는 약 1:100,000 내지 약 1:10, 보다 바람직하게는 약 1:50,000 내지 약 1:20, 및 가장 바람직하게는 약 1:10,000 내지 약 1:30이 되는 양으로 사용된다. 대부분의 중합반응에서는, 촉

매:중합가능한 화합물의 몰비는 바람직하게는 약 10^{-12} :1 내지 약 10^{-1} :1, 보다 바람직하게는 약 10^{-9} :1 내지 약 10^{-5} :1이다.

<203> 중합에 적당한 용매는 불활성 액체이다. 그 예는 직쇄 및 분지쇄 탄화수소, 예를 들어, 이소부탄, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 이들의 혼합물; 혼합 지방족 탄화수소 용매, 예를 들어, 케로센 및 ISOPAR (엑손 케미칼로부터 입수), 시클릭 또는 아시클릭 탄화수소, 예를 들어, 시클로헥산, 시클로헵탄, 메틸시클로헥산, 메틸시클로헵탄 및 그의 혼합물; 퍼플루오로화 탄화수소, 예를 들어, 퍼플루오로화 C_{4-10} 알칸 등 및 방향족 및 알킬치환 방향족 화합물, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등을 포함하나 이로 제한되는 것은 아니다. 또한, 적절한 용매는 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 시클로펜텐, 1-헥센, 1-헥산, 4-비닐시클로헥센, 비닐시클로헥산, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1,4-헥사디엔, 1-옥텐, 1-데센, 스티렌, 디비닐벤젠, 알릴벤젠, 비닐톨루엔(모든 이성질체 단독 또는 혼합을 포함함) 등을 포함하는 단량체 또는 공단량체로서 작용할 수 있는 액체 올레핀을 포함하지만 이로 제한되는 것은 아니다. 상기 혼합물이 또한 적당하다.

<204> 촉매는 바람직한 성질을 갖는 중합체 혼합을 제조하는 직렬 또는 병렬로 연결된 별개의 반응기 중의 1종 이상의 추가 동종 또는 이종의 중합 촉매를 함께 이용할 수 있다. 상기 공정의 예는 1993년 1월 29에 출원된 WO 94/00500 (미국 일련 번호 07/904,770 및 미국 일련 번호 08/10958의 대응 특허 출원)에 개시된다. 상기 특허 출원은 그 전체가 본원에 인용문헌으로 삽입되었다.

<205> 촉매 시스템은, 용액 중합 공정에 의해 중합이 수행될 수 있는 용매에 필수 구성성분을 첨가함으로써 균일한 촉매로서 제조될 수 있다. 촉매 시스템은 또한 촉매지지 물질, 예를 들어, 실리카겔, 알루미늄 또는 다른 적절한 무기 담지 물질상에 필수 구성성분을 흡착시킴으로써 불균일 촉매로서 제조되고, 이용될 수 있다. 불균일 또는 담지 형태로 제조될 때, 실리카를 담지 물질로서 사용하는 것이 바람직하다. 촉매 시스템의 불균일 형태는 슬러리 중합에서 사용될 수 있다. 현실적인 제한으로서, 슬러리 중합은 중합체 생성물이 실질적으로 불용성인 액체 희석제 중에서 이루어진다. 바람직하게는, 슬러리 중합에 대한 희석제는 5개 미만의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 탄화 수소이다. 필요하다면, 포화 탄화수소, 예를 들어, 에탄, 프로판, 또는 부탄이 전부 또는 일부 희석제로서 이용될 수 있다. 유사하게, 알파 올레핀 단량체 또는 상이한 알파-올레핀 단량체의 혼합물이 전부 또는 일부 희석제로서 사용될 수 있다. 더 바람직하게는 희석제의 대부분은 적어도 중합되는 알파-올레핀 단량체 또는 단량체들을 포함한다.

<206> 용액 중합 조건은 각각의 반응 성분에 대한 용매를 이용한다. 바람직한 용매는 반응 온도 및 압력에서 액상인 다양한 탄화수소 및 미네랄 오일을 포함하지만 이로 제한되는 것은 아니다. 유용한 용매의 예는 알칸, 예를 들어, 펜탄, 이소-펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 노난 및 케로센 및 이소파 E(상표)(엑손 케미칼 사로부터 입수가능)를 포함하는 알칸의 혼합물; 시클로알칸, 예를 들어, 시클로펜탄, 시클로헥산 및 메틸시클로헥산; 및 방향족, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 및 디에틸벤젠을 포함하지만 이로 제한되는 것은 아니다.

<207> 모든 경우에, 개별적인 성분 및 촉매 성분은 수소 및 수분으로부터 보호되어야 한다. 따라서, 촉매 성분 및 촉매는 산소 및 수분없는 대기 중에서 제조되고 회수되어야 한다. 바람직하게는, 따라서, 반응이 무수 불활성 기체, 예를 들어, 질소 또는 아르곤의 존재하에서 수행된다.

<208> 중합은 배치 또는 연속 중합 공정로서 수행될 수 있다. 촉매, 용매 또는 희석제(사용된다면) 및 공단량체 (또는 단량체)가 반응 구역으로 연속적으로 공급되고, 그로부터 중합체 생성물이 제거되는 경우에는 연속 공정이 바람직하다. 본 발명의 실시태양을 따라 인터폴리머를 제조하기 위한 중합 조건은 일반적으로 용액 중합 공정에서 유용한 것들이나, 이로 제한되는 것은 아니다. 적절한 촉매 및 중합 조건이 사용되는 경우에는 기상 및 슬러리 중합 공정도 또한 유용한 것으로 여겨진다.

<209> 일부 실시태양에서는 중합이 직렬 또는 병렬로 연결된 두 개의 반응기를 포함하는 연속 용액 중합 시스템에서 수행된다. 반응기 중 하나 또는 둘다가 실질적으로 유사한 공단량체 혼입 능력을 갖고, 상이한 분자량 능력을 갖는 2종 이상의 촉매를 포함한다. 첫 번째 반응기 중에서 상대적으로 고분자량 생성물(M_w 가 100,000 내지 1,000,000, 더 바람직하게는 200,000 내지 1,000,000임)이 형성되고, 두 번째 반응기 중에서 상대적으로 저분자량(M_w 가 2000 내지 300,000임)이 형성된다. 최종 생성물은 탈휘발화 전에 결합되어 두 중합체 생성물의 균일 혼합을 제공하는 반응기 방출물의 혼합물이다. 상기 이중 반응기/이중 촉매 공정은 목적하는 성질을 갖는 생성물의 제조를 가능하게 한다. 한 실시태양에서, 반응기는 직렬로 연결되어 첫 번째 반응기의 방출물이 두 번째 반응기로 주입되고, 새로운 단량체, 용매 및 수소가 두 번째 반응기로 첨가된다. 반응기 조건은 첫 번째 반응기에서 생성되는 중합체 대 두 번째 반응기에서 생성된 중합체의 중량비가 20:80 내지 80:20이 되도록

조절된다. 또한 두 번째 반응기의 온도는 저분자량 생성물을 제조하도록 조절된다. 한 실시태양에서, 직렬 중합 공정에서의 두 번째 반응기는 당업계에 공지된 불균일 지글러 나타 촉매 또는 크롬 촉매를 포함한다. 지글러 나타 촉매의 예는 $MgCl_2$ 상에 담지된 티타늄계 촉매를 포함하나, 이로 제한되는 것은 아니며, 추가로 1종 이상의 알루미늄-알킬 결합함유 알루미늄의 화합물을 포함한다. 적절한 지글러-나타 촉매 및 그의 제조는 미국 특허 제 4,612,300호, 미국 특허 제 4,330,646호 및 미국 특허 제 5,869,575호에 개시된 것을 포함하나, 이로 제한되지는 않는다. 상기 세 개의 특허는 각각 본원에 인용문헌으로 삽입되었다.

<210> 본원에 기술된 방법은 고수율 및 생산성의 EP 및 EPDM 코폴리머의 제조에 유용할 수 있다. 상기 방법은 용액 또는 슬러리 방법에 사용될 수 있으며, 이 두 방법은 당분야에 공지되어 있다. 카민스키는 EP 및 EPDM 엘라스토머의 용액 중합반응을 위한 가용성 비스(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디메틸-알루목산 촉매 시스템의 사용을 보고하였다[J. Poly. Sci., Vol. 23, pp. 2151-64 (1985)]. 미국특허 제5,229,478호는 유사한 비스(시클로펜타디에닐) 지르코늄계 촉매 시스템을 사용하는 슬러리 중합화 방법을 개시한다.

<211> 하기의 절차를 수행하여 EPDM 중합체를 얻을 수 있다: 교반-탱크 반응기에 프로필렌 단량체를 용매, 디엔 단량체 및 에틸렌 단량체와 함께 연속적으로 도입한다. 상기 반응기는 임의의 용매 또는 추가의 희석제와 함께 실질적으로 에틸렌, 프로필렌 및 디엔 단량체로 실질적으로 이루어진 액상을 함유한다. 필요하다면, 소량의 "H"-분지 유도 디엔(예: 노르보나디엔, 1,7-옥타디엔 또는 1,9-테카디엔)도 또한 첨가될 수 있다. 2개 이상의 촉매 및 적합한 공촉매가 연속적으로 반응기 액상에 도입된다. 용매/단량체 비, 촉매 첨가 속도 뿐 아니라 냉각 또는 가열 코일, 재킷 또는 둘 다를 조절함으로써 반응기 온도 및 압력을 조절할 수 있다. 중합반응 속도는 촉매 첨가 속도에 의해 조정된다. 중합체 생성물의 에틸렌 함량은 반응기 중의 프로필렌에 대한 에틸렌의 비로 결정되는데, 반응기로의 상기 성분의 각각의 공급 속도를 조절하여 제어된다. 중합체 생성물의 분자량은 임의로 기타 중합반응 변수, 예를 들면, 온도, 단량체 농도를 조절하여, 또는 당분야에 공지된 바와 같이, 반응기에 수소의 유량을 도입하여 제어된다. 반응기 유출물은 물과 같은 촉매 불활성화제(kill agent)와 접촉한다. 중합체 용액은 임의로 가열되고, 미반응 기상 에틸렌 및 프로필렌 뿐 아니라 잔여 용매 또는 희석제를, 필요하다면, 감압하에 제거하고, 필요하다면, 탈휘발화 압출기 또는 감압하게 수행되는 기타 탈휘발 기기와 같은 기구 중에서 추가로 탈휘발화를 수행하여 중합체 생성물을 회수한다. 연속 공정에서는, 반응기 내에서의 촉매 및 중합체의 평균 체류시간은 일반적으로 5 분 내지 8 시간, 바람직하게는 10 분 내지 6 시간, 보다 바람직하게는 10 분 내지 1 시간이다.

<212> 일부 실시태양에서는, 에틸렌을 알파-올레핀 및 디엔 공단량체의 혼합 증기압을 초과하여 일정한 압력차(differential pressure)를 유지하는 양으로 반응 베셀로 첨가한다. 중합체의 에틸렌 함량은 전체 반응 압력에 대한 에틸렌 차별 압력의(differential pressure) 비율에 의해 측정된다. 일반적으로 중합체 공정은 10 내지 1000 psi(70 내지 7000 kPa), 가장 바람직하게는 40 내지 800 psi(30 내지 600 kPa)의 에틸렌 압력에서 수행된다. 중합은 일반적으로 25 내지 250도, 바람직하게는 75 내지 200도, 가장 바람직하게는 95 내지 200도에서 수행된다.

<213> 본 발명의 한 실시태양에서, C_{2-20} 올레핀 호모폴리머 또는 인터폴리머를 제조하는 방법은 하나 이상의 하기의 단계를 포함한다: 1) 임의로 공촉매 및 스카벤저 성분을 포함하여 저분자량 촉매를 반응기에 제어하면서 제공하는 단계; 2) 임의로 공촉매 및 스카벤저 성분을 포함하여 고분자량 촉매를 동일한 반응기에 제어하면서 제공하는 단계; 3) 하나 이상의 C_{2-20} 올레핀을, 임의로 용매 또는 희석제, 및 임의로 조절되는 양의 H_2 와 함께 상기 반응기에 연속적으로 공급하는 단계; 4) 저분자량 촉매를 상기 반응기에 고정된 속도로 연속적으로 공급하는 단계; 5) 저분자량 촉매에 의해 생성된 중합체의 분자량에 대한 고분자량 촉매에 의해 생성된 중합체의 분자량의 비(M_{WH}/M_{WL})가 약 1.5 내지 약 15 범위인 중합체 생성물의 원하는 M_w 를 제조하기에 충분한 속도로 고분자량 촉매를 동일한 반응기에 연속적으로 공급하는 단계; 및 6) 중합체 생성물을 회수하는 단계. 바람직하게는, 상기 방법은 연속용액공정이다. 신규 공정에서 선택적인 공촉매 및 청소 성분은 촉매 성분들이 반응기로 도입되기 전에 각 촉매 성분과 독립적으로 혼합될 수도 있고 "반응기 중" 활성화를 제공하는 개별 스트림을 이용하는 반응기로 각각 독립적으로 공급될 수도 있다. 청소 성분은 당업계에 공지되고, 알루목산을 포함하는 알킬 알루미늄 성분을 포함하지만 이로 제한되는 것은 아니다. 청소 성분의 예에는 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 트리이소부틸 알루미늄, 트리옥틸 알루미늄, 메틸알루목산(MAO) 및 MMAO-3A, MMAO-7, PMAO-IP(이들 모두는 악조 노벨(Akzo Nobel)로부터 입수가능)을 포함하나 이로 제한되는 것은 아닌 기타 알루목산이 포함되나 이로 제한되는 것은 아니다.

<214> 본 발명의 다른 실시태양에서, 폴리올레핀의 용융지수를 제어하는 방법은 하나 이상의 하기의 단계를 포함한다:

1) 임의로 공촉매 및 스카벤저 성분을 포함하여, 저분자량 촉매를 반응기에 제어하면서 제공하는 단계; 2) 임의로 공촉매 및 스카벤저 성분을 포함하여 고분자량 촉매를 동일한 반응기에 제어하면서 제공하는 단계; 3) 하나 이상의 C_{2-20} 올레핀을, 임의로 용매 또는 희석제, 및 임의로 조절되는 양의 H_2 와 함께 상기 반응기에 연속적으로 공급하는 단계; 4) 목적하는 반응기 생성물의 용융 지수보다 약 2 배 이상의 용융 지수를 갖는 중합체가 저분자량 촉매에 의해 생성되는 조건에서 고정된 속도로 저분자량 촉매를 공급하는 단계; 5) 저분자량 촉매에 의해 생성된 중합체의 분자량에 대한 고분자량 촉매에 의해 생성된 중합체의 분자량의 비(M_{WH}/M_{WL})가 약 1.5 내지 약 15 범위인 중합체 생성물의 원하는 용융지수를 생성하기에 충분한 속도로 고분자량 촉매를 동일한 반응기에 연속적으로 공급하는 단계; 및 6) 중합체 생성물을 회수하는 단계.

<215> 본원에 기술된 신규 공정에 대해서, 중합체 성질은 공정 조건의 조절에 의해 적합화될 수 있다. 일반적으로, 에틸렌 기재 중합체에 대해서, 장쇄 분지의 양은 에틸렌의 농도가 감소함에 따라 증가된다. 따라서, 특히 용액 중합에서, 장쇄 분지의 양은 에틸렌 농도, 반응기 온도 및 중합체 농도를 조절함에 의해 조절될 수 있다. 일반적으로, 더 높은 반응기 온도는 불포화 말단기를 갖는 중합체 분자를 더 높은 수준으로 제공한다. 상대적으로 큰 백분율의 비닐 말단기를 생산하는 촉매를 선택하고, 상대적으로 높은 수준의 공단량체 혼입 능력(즉, 낮은 r_1)을 갖는 촉매를 선택하고, 낮은 에틸렌 및 공단량체 농도 및 높은 중합체 농도에서 상대적으로 높은 반응기 온도에서 수행함으로써 장쇄 분지가 증가될 수 있다. 상대적으로 낮은 수준의 LCB를 갖는 중합체 생성물을 원한다면, 상대적으로 낮은 백분율의 비닐 말단 그룹을 생성하는 촉매를 선택하고, 상대적으로 낮은 공단량체 혼입 능력 (즉, 높은 r_1)을 갖는 촉매를 선택하고, 낮은 반응기 온도 및 높은 에틸렌 농도와 낮은 중합체 농도에서 반응을 수행함으로써 LCB를 최소화할 수 있다. 촉매 선택을 포함하는 공정 조건의 적절한 선택에 의해서 적합화된 성질을 갖는 중합체가 제조될 수 있다. 용액 중합 공정, 특히 연속 용액 중합에서는 정상 상태에서 에틸렌 농도의 바람직한 범위는 전체 반응기 내용물의 약 0.25 중량 퍼센트 내지 전체 반응기 내용물의 약 5 중량 퍼센트이고, 중합체 농도의 바람직한 범위는 반응기 내용물의 약 10% 내지 반응기 내용물의 약 45% 또는 그 이상이다.

<216> 일반적으로, 온도가 증가하고 에틸렌 농도가 감소하면서 촉매 효율 (전이 금속 그램 당 중합체의 그램으로 표현됨)이 감소된다. 또한, 일반적으로 반응기 온도가 증가되고 에틸렌 농도가 감소할수록 중합체 생성물의 분자량은 일반적으로 감소한다. 또한, 폴리올레핀의 분자량은 사슬 전달 화합물의 첨가 특히 H_2 의 첨가에 의해 제어될 수 있다.

<217> 더 많은 수소가 반응기에 가해질수록 일반적으로 더 낮은 분자량의 중합체가 생성된다. 임의의 특정 중합반응 조건 하에서는 다양한 촉매는 상이한 수소 소비 속도를 가질 수 있다. 그러므로, 단일 반응기에서 2 이상의 촉매가 동시에 사용되는 경우, 수소가 분자량 조절제로서 사용되고, 하나의 촉매는 다른 촉매보다 수소를 더 많이 전환시킬 수 있다. 따라서, 두 가지 (이상의) 촉매에 의해 제조되는 중합체 분자의 분자량의 비는 각각의 촉매가 달리 동일한 조건하에서 개별적으로 사용된 경우에 취득되는 것과는 상이하다.

<218> 그러므로, 본원에 개시된 중합반응방법은 동일-반응기 방법 또는 개별-반응기 방법에 따라 선택된 촉매를 사용한다. 동일-반응기 방법은 하나 이상의 고분자량 촉매 및 하나의 저분자량 촉매가 반응 조건하에서 단일 반응기에서 동시에 사용되는 경우에 M_{WH}/M_{WL} 를 결정하는 방법을 지칭한다. 각각의 촉매로부터 생성된 중합체의 분자량 (각각 M_{WH} 및 M_{WL})은 바람직하게는 GPC를 개개의 성분으로 디콘볼루션하거나, 물리적으로 개별 중합체 부분을 분리하고 각각의 분리된 성분의 M_w 를 측정하여 측정된다. 바람직하게는, 본원에 개시된 발명에 사용된 동일-반응기 방법을 사용하여 결정된 비, M_{WH}/M_{WL} 는 약 1.3 초과이고, 동일한 두 촉매가 달리 같은 조건 하에서 반응기 중 에서 개별적으로 수행되는 경우에 이러한 기준을 만족시키는지와 상관없이 각각의 촉매는 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 갖는다. 한편, 개별-반응기 방법은 각각의 촉매의 M_w 및 따라서, 비 M_{WH}/M_{WL} (각각의 M_w 은 기타 촉매의 영향과 무관하게 결정된다)를 결정하는 경우에 개별적으로 하나의 촉매 만을 사용하는 중합반응방법의 사용을 지칭한다. 바람직하게는, 본원에 개시된 발명에 사용되는 개별-반응기 방법은 사용하여 결정한 M_{WH}/M_{WL} 는 약 1.3 초과이고, 동일한 두 촉매가 단일 반응기에서 동시에 함께 사용되는 경우에 이러한 기준을 만족시키는지와 상관없이 각각의 촉매는 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 갖는다. 적합한 고분자량 촉매 및 저분자량 촉매를 확인하기 위해서는 개별-반응기 방법을 사용하는 것이 상대적으로 용이하다는 것을 알 수 있을 것이다. 비 M_{WH}/M_{WL} 가 증가하는 경우 동일-반응기 방법을 사용하는 것이 점진적으로 용이하다는 것도 또한 유의해야 한다. 따라서, 동일-반응기 방법을 사용하면, M_{WH}/M_{WL} 은 보다 바람직하게는 약 2이상, 더욱 더 바람직하게는 약

3이상, 가장 바람직하게는 약 4이상이다. 어느 방법에 따라 선택된 촉매라도 본 발명의 실시태양에 사용될 수 있음을 유의하여야 한다. 상기 방법은 배타적이 아니다. 적합한 촉매를 선택하기 위하여 다른 방법이 또한 사용될 수 있다.

<219> **촉매 선택:**

<220> 본 발명의 중합체 생성물의 성질은 각각의 촉매의 특성 뿐 아니라 촉매가 사용되는 방법의 구체적인 사항에 따라 달라진다. 각각의 촉매를 신중히 선택함으로써, 중합체 생성물이 적합화되어 구체적인 성질을 달성할 수 있다. 예를 들면, 보다 넓은 분자량 분포를 갖는 중합체를 얻기 위해서는 중합반응의 조건에서 분자량의 차이 (M_{wH}/M_{wL})가 크도록, 바람직하게는 4.0 초과, 보다 바람직하게는 6.0초과, 더욱 더 바람직하게는 8.0 초과가 되도록 2개 (이상)의 촉매가 선택되어야 한다. 보다 좁은 MWD 생성물을 위해서는, M_{wH}/M_{wL} 이 상대적으로 낮도록, 바람직하게는 4.0 이하, 보다 바람직하게는 3.0 이하, 더욱 더 바람직하게는 2.5 이하가 되도록 촉매를 선택해야 한다. 중합체 스플릿(즉, 중합체 중에서 고분자량 중합체 성분의 중량 분율)도 M_{wH}/M_{wL} 과 관련하여 분자량 분포에 대하여 실질적인 영향을 또한 미친다는 것을 유의해야 한다.

<221> 장쇄 분지의 양은 촉매의 선택 및 본원에 기술된 신규 공정에서 사용되는 공정 조건의 종류에 영향을 받을 수 있다. 장쇄 분지의 양(폴리머의 1000 탄소 원자 당 LCB로 제시됨)은 일반적으로 비닐-말단 중합체 사슬이 수준이 클수록 증가된다. 상이한 촉매가 다른 형태의 말단에 상대적으로 비닐 말단의 상이한 수준을 나타내기 때문에, 장쇄 분지의 양을 증가시키기 위해서는 더 높은 수준의 비닐 말단을 갖는 촉매가 선택되어야 한다. 바람직하게는, 열유도 불포화 사슬 말단의 총합(예를 들어, 에틸렌/알파 올레핀 코폴리머에 대해 비닐+비닐리덴+시스+트랜스)에 대한 비닐 말단 사슬의 비율(R_v)는 가능한 한 높아야 한다. 불포화 사슬 말단의 결정은 바람직하게는 NMR 분광분석, 특히 ^{13}C NMR 분광분석 및 가장 바람직하게는 1H NMR 분광 분석을 포함하는 당업계에 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다. 에틸렌/알파 올레핀 코폴리머 중의 불포화 사슬 말단을 측정하는 1H NMR 분광 분석의 일례는 문헌[Hasegawa 등, J. Poly. Sci., Part A, Vol 38(2000), pages 4641-4648]에 의해 개시되고, 상기 문헌은 본원에 인용문헌으로 삽입되었다.

<222> 상대적으로 높은 수준의 LCB를 갖는 중합체 생성물을 얻기 위해서 높은 수준의 비닐 말단 사슬을 제공하는 촉매를 선택해야 한다. 바람직하게는 모든 말단 불포화의 총합에 대한 비닐 그룹의 비, R_v 는 상대적으로 높다. 상기 언급한 바와 같이, R_v 는 1H NMR 분광 분석, 또는 이에 의해 결정되지 않는 경우는, 시료 중의 상이한 탄소에 상응하는 피크의 세기가 시료 중의 기여하는 액의 총 수와 직접적으로 상응하는 조건 하에서 ^{13}C NMR 분광 분석을 사용하여 결정될 수 있다.

$$R_v = \frac{[\text{비닐}]}{[\text{비닐}] + [\text{비닐리덴}] + [\text{시스}] + [\text{트랜스}]}$$

<224> 여기서, [비닐]은 1000개의 탄소 원자 당 비닐 중의 단리된 중합체 중의 각각의 그룹의 농도이고, [비닐리덴], [시스] 및 [트랜스]는 각각 1000 탄소 원자 당 양에서 단리된 중합체 중의 비닐리덴, 시스, 및 트랜스 그룹의 농도이다.

<225> 본 발명의 한 면에서, 단일 반응기에서 1종 이상의 촉매를 이용하여 생산된 에틸렌 호모폴리머에 대해 R_v 는 각 촉매에 대해 0.14이상이고, 바람직하게는 R_v 는 0.17이상이고; 더 바람직하게는 R_v 는 0.19이상이고, 가장 바람직하게는 R_v 는 0.21이상이다. 일부 실시태양에서는 R_v 는 0.25, 0.30, 0.35 또는 0.40이상이다. 어떤 실시태양에서는 R_v 는 0.45 또는 0.50 이상일 수 있다. 단일 반응기에서 1종 이상의 촉매를 이용하여 생산된 0.920g/mL 이상의 밀도를 갖는 에틸렌 인터폴리머에 대해 R_v 는 각 촉매에 대해 0.13이상이고, 바람직하게는 R_v 는 0.15이상이고, 더 바람직하게는 R_v 는 0.17이고, 가장 바람직하게는 R_v 는 0.19이상이다. 단일 반응기에서 1종 이상의 촉매를 이용하여 생산된 0.900g/mL 이상 0.920g/mL 미만의 밀도를 갖는 에틸렌 인터폴리머에 대해, R_v 는 각 촉매에 대해 0.12이상이고, 바람직하게는 R_v 는 0.14이상이고; 더 바람직하게는 R_v 는 0.16이고, 가장 바람직하게는 R_v 는 0.18이상이다. 단일 반응기에서 1종 이상의 촉매를 이용하여 생산된 0.880g/mL 이상 0.900g/mL 미만인 밀도를 갖는 에틸렌 인터폴리머에 대해 R_v 는 각 촉매에 대해 0.10이상이고, 바람직하게는 R_v 는 0.12이상이고, 더 바람직하게는 R_v 는 0.14이상이고, 가장 바람직하게는 R_v 는 0.16이상이다. 단일 반응기에서 1종 이상의 촉매를 이용하여 생산된 0.880g/mL 미만인 밀도를 갖는 에틸렌 인터폴리머에 대해 R_v 는 각 촉매에 대해 0.08이상이고, 바람직하게는 R_v 는 0.10이상이고, 더 바람직하게는 R_v 는 0.12이상이고, 가장 바람직하게는 R_v 는 0.16이상이다.

- <226> 바람직하게는, 상기에 바로 기술한 모든 에틸렌 호모폴리머 및 인터폴리머에 대하여, 단일 반응기에 사용되는 두 개 이상의 촉매는 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 가지고, M_{WH}/M_{WL} 이 약 1.5 내지 약 15의 범위이고, 사용되는 방법은 기상, 슬러리 또는 용액 방법이다. 보다 바람직하게는, 상기에 바로 기술한 모든 에틸렌 호모폴리머 및 인터폴리머에 대하여, 단일 반응기에 사용되는 두 개 이상의 촉매는 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 가지고, M_{WH}/M_{WL} 이 약 1.5 내지 약 15이고, 사용되는 방법은 연속용액공정, 특히 반응기 중의 정상상태에서의 중합체 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 15% 이상이고 에틸렌 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 3.5% 이하인 연속용액공정이다. 더욱 더 바람직하게는, 상기에 바로 기술한 모든 에틸렌 호모폴리머 및 인터폴리머에 대하여, 단일 반응기에 사용되는 두 개 이상의 촉매는 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 가지고, M_{WH}/M_{WL} 이 약 1.5 내지 약 15이고, 사용되는 방법은 반응기 중의 정상상태에서의 중합체 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 18% 이상이고 에틸렌 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 2.5% 이하인 연속용액공정이다. 가장 바람직하게는, 상기에 바로 기술한 모든 에틸렌 호모폴리머 및 인터폴리머에 대하여, 단일 반응기에 사용되는 두 개 이상의 촉매는 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 가지고, M_{WH}/M_{WL} 이 약 1.5 내지 약 15이고, 사용되는 방법은 반응기 중의 정상상태에서의 중합체 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 20% 이상이고 에틸렌 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 2.0% 이하인 연속용액공정이다. 상기에 바로 기술한 모든 에틸렌 호모폴리머 및 인터폴리머에 대하여, 바람직하게는 인터폴리머가 에틸렌과 C_3 - C_{10} 알파 올레핀, 특히 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 및 1-옥텐으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 올레핀과의 인터폴리머를 포함하고, 인터폴리머의 용융 지수가 바람직하게는 약 0.1 내지 약 500, 보다 바람직하게는 약 0.1 내지 약 100의 범위이다.
- <227> 본원에 기술된 신규 방법에서 하나 이상의 촉매를 사용하여 생성된 중합체의 고분자량 성분(들) 및 저분자량 성분(들) 사이의 장쇄 분지의 분포 및 성질을 조절함으로써 원하는 성질을 갖는 맞춤형 중합체를 제조할 수 있다. 예를 들면, 높은 R_v 값을 갖는 저분자량 촉매 및 낮은 R_v 값을 갖는 고분자량 촉매를 선택함으로써 장쇄 분지는 저분자량 촉매에 의해 생성되는 길이가 우세하게 된다. 낮은 R_v 값을 갖는 저분자량 촉매 및 높은 R_v 값을 갖는 고분자량 촉매를 선택함으로써 장쇄 분지는 고분자량 촉매에 의해 생성되는 길이가 우세하게 된다. 기타 (높은 또는 낮은) R_v 및 (높은 또는 낮은) 분자량을 변화시켜 원하는 중합체를 생성하는 촉매쌍을 선택할 수 있다. 그러므로, 촉매쌍을 적합하게 선택함으로써 MWD, LCB의 양, LCB의 평균 길이, 분자량 분포에 걸친 LCB의 분포와 같은 물리적 성질을 제거하고/하거나 적합화하는 것이 가능하다.
- <228> 본원에 기재된 신규 방법은 특히 추가의 촉매, 특히 지글러-나타 또는 크롬 촉매를 포함하는 제2 반응기가 사용되는 경우, 임의로 하나 보다 많은 반응기를 사용할 수 있다.
- <229> 따라서, 에틸렌 호모폴리머 또는 에틸렌/ α -올레핀 인터폴리머의 제조 방법, 및 이에 의해 제조된 신규 조성물이 제공된다. 상기 방법은 하나 이상의 하기의 단계를 포함한다: 1) 제1 반응 베셀중에서 연속 용액 중합공정 조건하에서 (a) 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 α -올레핀, (b) 다수의 단일활성점 촉매 (여기서, M_{WH}/M_{WL} 은 약 1.5 내지 약 40이다), 및 (c) 임의로 활성화 공촉매를 접촉시키는 단계; 2) 순차적으로 연속 용액 중합반응 조건하에서 반응기 내용물을 제1 반응기로부터 (d) 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 α -올레핀, (e) 지글러-나타 또는 크롬 촉매, 및 (f) 임의로 활성화 공촉매를 함유하는 제2 반응기로 보내는 단계; 3) 생성된 중합체 용액으로부터 용매를 제거하는 단계; 및 4) 생성물을 수득하는 단계. 단일 활성점 촉매 또는 지글러-나타 촉매 (또는 크롬 촉매)를 함유하는 제3 또는 제4 반응기와 같은 추가의 반응기를 제1 및 제2 반응기에 직렬 또는 병렬로 사용할 수 있다.
- <230> 바람직하게는, 하나 이상의 단일활성점 촉매는 R_v 가 약 0.12이상이다. 각각의 단일활성점 촉매가 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 가지고, 제1 반응기 중의 중합체 농도가 정상 상태에서 반응기 내용물의 중량을 기준으로 약 15% 이상이고, 에틸렌 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 약 3.5 % 이하인 것도 또한 바람직하다. 보다 바람직하게는, 제1 반응기 중의 중합체 농도가 정상 상태에서 반응기 내용물의 중량을 기준으로 약 18% 이상이고, 에틸렌 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 약 2.0 % 이하이다. 제1 반응기 온도가 130℃ 이상이고, 제2 반응기 온도가 제1 반응기 온도 보다 높은 것이 바람직하다. 또한 바람직하게는, M_{WH}/M_{WL} 이 약 1.5 내지 약 15, 보다 바람직하게는 약 2.5 내지 약 10, 가장 바람직하게는 약 4.0 내지 약 10이다.
- <231> 에틸렌 호모폴리머 또는 에틸렌/ α -올레핀 인터폴리머는 하나 이상의 하기의 단계를 포함하는 방법에 의해 또한 제조될 수 있다: 1) 제1 반응 베셀중에서 연속 용액 중합반응 조건하에서 (a) 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 α

-올레핀, (b) 다수의 단일활성점 촉매 (여기서, M_{WH}/M_{WL} 은 약 1.5 내지 약 40이다), 및 (c) 임의로 활성화 공촉매를 접촉시키는 단계; 2) 순차적으로 반응기 내용물을 제1 반응기로부터 연속 용액 중합반응 조건하에서 (d) 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 α -올레핀, (e) 지글러-나타 또는 크롬 촉매, 및 (f) 임의로 활성화 공촉매를 함유하는 제2 반응기로 보내는 단계; 3) 제1 반응기로부터의 용액과 추가의 반응 베셀로부터의 용액을 합하는 단계; 4) 생성된 중합체 용액으로부터 용매를 제거하는 단계; 및 5) 생성물을 수득하는 단계. 유사하게, 단일 활성점 촉매 또는 지글러-나타 촉매 (또는 크롬 촉매)를 함유하는 제3 또는 제4 반응기와 같은 추가의 반응기를 제1 및 제2 반응기에 직렬 또는 병렬로 사용할 수 있다.

<232> 바람직하게는, 하나 이상의 단일활성점 촉매는 R_v 가 약 0.12이상이다. 각각의 단일활성점 촉매가 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 가지고, 제1 반응기 중의 중합체 농도가 정상 상태에서 반응기 내용물의 중량을 기준으로 약 15% 이상이고, 에틸렌 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 약 3.5 % 이하인 것도 또한 바람직하다. 보다 바람직하게는, 제1 반응기 중의 중합체 농도가 정상 상태에서 반응기 내용물의 중량을 기준으로 약 18% 이상이고, 에틸렌 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 약 2.0 % 이하이다. 제1 반응기 온도가 130℃ 이상이고, 제2 반응기 온도가 제1 반응기 온도 보다 높은 것이 바람직하다. 또한 바람직하게는, M_{WH}/M_{WL} 이 약 1.5 내지 약 15, 보다 바람직하게는 약 2.5 내지 약 10, 가장 바람직하게는 약 4.0 내지 약 10이다.

<233> 본 발명의 한 실시태양에서는, 촉매쌍이 한 반응기에서 동시에 사용되는데, 여기서, 비, M_{WH}/M_{WL} ,는 약 1.5 내지 약 15이고, 낮은 M_w 촉매에 대한 R_v 는 약 0.12 이상인 반면 높은 M_w 촉매에 대한 R_v 는 약 0.08 이하이다. 바람직하게는, 상기 범위의 M_w 및 R_v 를 갖는 촉매는 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 가지고, 사용되는 방법은 기상, 슬러리, 또는 용액 방법이다. 보다 바람직하게는, 단일 반응기에서 사용되는 촉매 중 2개 이상이 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 가지고, M_{WH}/M_{WL} 이 약 1.5 내지 약 15이고, 사용되는 방법이 연속용액공정, 특히 반응기 중의 정상상태에서의 중합체 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 15% 이상이고 에틸렌 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 3.5% 이하인 연속용액공정이다. 더욱 더 바람직하게는, 촉매가 단일 반응기에서 사용되고, 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 가지고, M_{WH}/M_{WL} 이 약 1.5 내지 약 15이고, 사용되는 방법이 반응기 중의 정상상태에서의 중합체 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 18% 이상이고 에틸렌 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 2.5% 이하인 연속용액공정이다. 가장 바람직하게는, 촉매가 단일 반응기에서 사용되고, 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 가지고, M_{WH}/M_{WL} 이 약 1.5 내지 약 15이고, 사용되는 방법이 연속용액공정, 특히 반응기 중의 정상상태에서의 중합체 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 20% 이상이고 에틸렌 농도가 반응기 내용물을 중량을 기준으로 2.0% 이하인 연속용액공정이다.

<234> 본 발명의 다른 실시태양에서는, 촉매쌍이 한 반응기에서 동시에 사용되는데, 여기서, 비, M_{WH}/M_{WL} ,는 약 1.5 내지 약 15이고, 낮은 M_w 촉매에 대한 R_v 는 약 0.08 이하인 반면 높은 M_w 촉매에 대한 R_v 는 약 0.12 이상이다. 바람직하게는, 상기 범위의 M_w 및 R_v 를 갖는 촉매는 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 가지고, 사용되는 방법은 기상, 슬러리, 또는 용액 방법이다. 보다 바람직하게는, 단일 반응기에서 사용되는 상기 범위의 M_w 및 R_v 를 갖는 촉매 중 2개 이상이 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 가지고, 사용되는 방법이 연속용액공정, 특히 반응기 중의 정상상태에서의 중합체 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 15% 이상이고 에틸렌 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 3.5% 이하인 연속용액공정이다. 더욱 더 바람직하게는, 상기 범위의 M_w 및 R_v 를 갖는 촉매가 단일 반응기에서 사용되고, 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 가지고, 사용되는 방법이 반응기 중의 정상상태에서의 중합체 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 18% 이상이고 에틸렌 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 2.5% 이하인 연속용액공정이다. 가장 바람직하게는, 상기 범위의 M_w 및 R_v 를 갖는 촉매가 단일 반응기에서 사용되고, 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 가지고, 사용되는 방법이 반응기 중의 정상상태에서의 중합체 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 20% 이상이고 에틸렌 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 1.5% 이하인 연속용액공정이다.

<235> 본 발명의 또 다른 실시태양에서는, 신규 에틸렌 호모폴리머 및 에틸렌의 인터폴리머 뿐 아니라 상기 중합체의 제조방법이 제공된다. 에틸렌의 호모폴리머 또는 에틸렌의 인터폴리머는 하나 이상의 C_{4-20} 알파-올레핀, 바람직하게는 C_{6-10} 알파 올레핀을 포함하는데, 추가로 비-공액 디엔을 포함하고, 개선된 성질을 가지며, 여기서, 다수의 촉매, 바람직하게는 메탈로센 촉매가 한 반응기에서 동시에 사용되며, 여기서, 비, M_{WH}/M_{WL} 은 약 1.5 내지 약

15, 바람직하게는 약 2.5 내지 약 10, 보다 바람직하게는 약 4.0 내지 약 10이고, 낮은 M_w 측매에 대한 R_v 가 약 0.12 이상, 바람직하게는 약 0.14 이상, 보다 바람직하게는 약 0.18 이상, 가장 바람직하게는 약 0.25 이상이고, 높은 M_w 측매에 대한 R_v 가 약 0.12이상, 바람직하게는 약 0.14 이상, 보다 바람직하게는 약 0.18 이상, 가장 바람직하게는 약 0.22 이상이고, M_{wL} 이 인터폴리머의 M_w 의 약 50% 이상, 바람직하게는 인터폴리머의 M_w 의 약 60% 이상이고, 스플릿이 약 0.20 이하, 바람직하게는 약 0.15 이하, 보다 바람직하게는 약 0.10 이하이고, 인터폴리머의 밀도가 약 0.880 g/mL 이상, 바람직하게는 약 0.890 g/mL 이상, 보다 바람직하게는 약 0.900 g/mL 이상, 가장 바람직하게는 약 0.920 g/mL 이상이고, 인터폴리머의 용융 지수 (I_2)가 약 0.01 내지 약 100의 범위, 바람직하게는 약 0.02 내지 약 50의 범위, 보다 바람직하게는 약 0.05 내지 약 20의 범위이다. 바람직하게는, 상기 범위의 M_{wL} 및 R_v 을 갖는 측매는 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 갖고 사용되는 방법이 기상, 슬러리, 또는 용액 방법이다.

<236> 보다 바람직하게는, 단일 반응기 중에서 사용되며, 상기 언급한 M_{wL} 및 R_v , 스플릿, 밀도, 및 I_2 범위를 갖는 2 이상의 측매가 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 갖고, 사용되는 방법은 연속용액공정, 특히 반응기 중의 정상상태에서의 중합체 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 15% 이상이고 에틸렌 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 3.5% 이하이고, 반응기 온도가 약 130℃이고, 반응기로의 공급물 중의 H_2 농도가 반응기로의 총 공급물의 중량을 기준으로 약 0.10 ppm 이하, 바람직하게는 약 0.05 ppm 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 0.02 ppm 이하인 연속용액공정이다.

<237> 더욱 더 바람직하게는, 상기 언급한 M_{wL} 및 R_v , 스플릿, 밀도, 및 I_2 범위를 갖는 측매가 단일 반응기에서 사용되고, 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 갖고, 사용되는 방법은 연속용액공정, 특히 반응기 중의 정상상태에서의 중합체 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 18% 이상이고 에틸렌 농도가 반응기 내용물을 중량을 기준으로 2.0% 이하이고, 반응기 온도가 약 140℃이고, 반응기로의 공급물 중의 H_2 농도가 반응기로의 총 공급물의 중량을 기준으로 약 0.10 ppm 이하, 바람직하게는 약 0.05 ppm 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 0.02 ppm 이하인 연속용액공정이다.

<238> 그보다 더 바람직하게는, 상기 언급한 M_{wL} 및 R_v , 스플릿, 밀도, 및 I_2 범위를 갖는 측매가 단일 반응기에서 사용되고, 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 갖고, 사용되는 방법은 반응기 중의 정상상태에서의 중합체 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 약 20% 이상이고 에틸렌 농도가 반응기 내용물을 중량을 기준으로 약 1.5% 이하이고, 반응기 온도가 약 150℃이고, 반응기로의 공급물 중의 H_2 농도가 반응기로의 총 공급물의 중량을 기준으로 약 0.10 ppm 이하, 바람직하게는 약 0.05 ppm 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 0.02 ppm 이하인 연속용액공정이다.

<239> 가장 바람직하게는, 상기 언급한 M_{wL} 및 R_v , 스플릿, 밀도, 및 I_2 범위를 갖는 측매가 단일 반응기에서 사용되고, 실질적으로 동일한 공단량체 혼입을 갖고, 사용되는 방법은 반응기 중의 정상상태에서의 중합체 농도가 반응기 내용물의 중량을 기준으로 20% 이상이고 에틸렌 농도가 반응기 내용물을 중량을 기준으로 0.5% 이하이고, 반응기 온도가 약 150℃이고, 반응기로의 공급물 중의 H_2 농도가 반응기로의 총 공급물의 중량을 기준으로 약 0.02 ppm 이하인 연속용액공정이다.

<240> 추가의 측매 선택 기준은 r_1 및 r_1^H/r_1^L 을 포함하나 이로 제한되지는 않는다. 예를 들면, 하나 이상의 하기 기준을 만족시키는 2 이상의 측매가 본 발명의 일부 실시태양에서 바람직한 중합체를 제조하는데 사용될 수 있다: 각각의 측매에 대한 r_1 은 바람직하게는 약 18 이하, 보다 바람직하게는 약 14 이하, 및 더욱 더 바람직하게는 약 10 이하이다; r_1^H/r_1^L 은 바람직하게는 약 0.25 내지 약 4, 보다 바람직하게는 약 0.3 내지 약 3.5, 더욱 더 바람직하게는 약 0.4 내지 약 2.5, 약 0.5 내지 약 2, 약 0.6 내지 약 1.7, 약 0.7 내지 약 1.4, 또는 약 0.8 내지 약 1.2이고; 가장 바람직하게는 약 0.9 내지 약 1.1이고; R_v 가 바람직하게는 약 0.10 이상, 보다 바람직하게는 약 0.14 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 0.19 이상이고; M_{wH}/M_{wL} 이 바람직하게는 약 1.3 이상, 보다 바람직하게는 약 1.5 내지 약 40, 보다 바람직하게는 약 1.5 내지 약 15 이상이다. 측매를 선택하는데 하나 이상의 상기 기준을 임의로 변화시켜 사용할 수 있다. 상기 언급한 범위가 바람직하지만, 적합한 측매를 선택하는 상기 언급한 범위 밖의 것도 사용할 수 있다.

<241>

용도:

<242>

본 발명의 실시태양에 따라 제조된 중합체는 많은 유용한 용도를 갖는다. 예를 들면, 중합체로 제조된 물품은 모든 통상적인 폴리올레핀 가공 기법을 사용하여 제조될 수 있다. 유용한 물품은 다층 필름을 비롯한 필름(예: 캐스트, 블로운, 및 압출 코팅됨), 섬유(예: 스테이플 섬유)(본원에 개시된 인터폴리머를 섬유 표면의 적어도 일부에 포함하는 하나 이상의 성분으로서 사용하는 것을 포함함), 스펠본드 섬유 또는 용융 블로운 섬유(예: 미국특허 제4,430,563호, 미국특허 제4,663,220호, 미국특허 제4,668,566호, 또는 미국특허 제4,322,027호에 개시된 바와 같은 시스템, 상기 문헌은 본원에 참고로서 포함됨), 및 젤 스펠 섬유(예: 미국특허 제4,413,110호에 개시된 시스템, 상기 문헌은 본원에 참고로서 포함됨), 직물 및 부직물(예: 미국특허 제3,485,706호에 개시된 스펠레이스된 패브릭, 상기 문헌은 본원에 참고로서 포함됨) 또는 상기 섬유로 부터 제조된 구조물(예를 들면 상기섬유와 기타 섬유와의 블랜드, 예: PET 또는 면) 및 성형된 물품(예: 사출성형 방법, 블로우 성형 방법 또는 로토 성형(rotomolding) 방법을 사용하여 제조됨)을 포함한다. 단층 및 다층 필름은 미국특허 제5,685,128호에 기술된 필름 구조물 및 제조 방법에 따라 제조될 수 있으며, 상기 문헌은 그 전체가 본원에 참고로서 포함된다. 본원에 기술된 중합체는 와이어 및 코팅 공정 뿐 아니라 진공 형성 공정용 시이트 압출에도 유용하다. 추가로, 본원에 개시된 중합체는 미국특허 제 6,270,856호, 미국특허 제5,674,613호, 미국특허 제5,462,807호, 미국특허 제5,246,783호, 및 제4,508,771호에 기술된 조성물 및 구조물에 사용되는 것들의 하나 이상을 대체할 수 있으며, 상기 문헌은 각각 그 전체가 참고로서 본원에 포함된다.

<243>

본원에 개시된 본 발명의 중합체가 사용될 수 있는 구체적인 용도는, 온실용 필름, 쉬링크(shrink) 필름, 투명 쉬링크 필름, 적층 필름, 압출 코팅, 라이너, 투명 라이너, 오버랩(overwrap) 필름, 농업용 필름, 높은 강도의 폼(foam), 연질 폼, 경질 폼, 가교결합 폼, 쿠션 용도를 위한 고강도 폼, 방음 폼, 블로우 성형된 병, 와이어 및 케이블 재킷팅(jacketing)(중간 전압 및 고전압 케이블 재킷팅, 와이어 및 케이블 절연재, 특히 중간 전압 및 고전압 절연재 포함), 통신용 케이블 재킷, 광섬유 재킷, 및 냉동 식품 포장용을 포함하나 이로 제한되지는 않는다. 당업자들은 본원에 개시된 신규 중합체 및 조성물의 기타 용도를 인식할 것이다.

<244>

또한, 본 발명의 실시태양에 따른 중합체 및 하나 이상의 기타 천연 또는 합성 중합체를 포함하여 유용한 조성물을 적절하게 제조할 수 있다. 바람직한 기타 중합체는 열가소성 중합체(예: 스티렌-부타디엔 블록 코폴리머), 폴리스티렌(고충격 폴리스티렌 포함), 에틸렌 비닐 알콜 코폴리머, 에틸렌 아크릴산 코폴리머, 기타 올레핀 코폴리머(특히 폴리에틸렌 코폴리머) 및 호모폴리머(예: 통상적인 불균일 촉매를 사용하여 제조된 것)을 포함하나 이로 제한되지는 않는다. 예들은 미국특허 제4,076,698호(본원에 참고로서 포함됨)의 방법에 따라 제조된 중합체, 미국특허 제5,272,236호에 기술된 바와 같은 기타 선형 또는 실질적으로 선형 중합체 및 이들의 조합을 포함한다. 기타 실질적으로 선형 중합체 및 통상적인 HDPE 및(또는) LDPE도 열가소성 조성물에 사용될 수 있다.

실시예

<245>

다음의 실시예는 본 발명의 여러가지 실시태양을 예시하기 위하여 주어진 것이다. 이들은 본원에서 다르게 기술되고 주장하는 발명을 한정하기 위함이 아니다. 모든 수치는 근사치이다. 수치 범위가 주어질 때 범위 밖의 실시태양도 특별히 다르게 나타내지 않는 한 여전히 본 발명의 범위임을 임을 이해할 것이다. 다음의 실시예에서, 여러가지 중합체들이 다수의 방법으로 특징지어졌다. 또한 이들 중합체의 수행 데이터를 얻었다. 이 방법 또는 시험의 대부분은 적용 가능하다면 ASTM 표준에 따라서 또는 공지된 과정으로 수행하였다.

<246>

TA (Dupont) DSC으로써 시차 주사 열량계(DSC) 측정을 행하였다. 각각의 샘플을 100 °C/min로 용융시키고 10 °C/min로 냉각하고, 10 °C/min의 속도로 -30 °C에서 140 °C까지 주사함으로써 통상적인 DSC 흡열(endotherm)을 기록하였다. 표준 작동 조건에서 용매로 트리클로로벤젠을 사용하고 워터스(Waters) 150 C 고온 GPC 크로마토그래프를 사용하여 젤 투과 크로마토그래피(GPC) 데이터를 생성하였다. 190°C에서 RMS 800 분석기를 이용하여 낮은 유동학적 전단 데이터를 얻었다. 블로운-필름(blown-film)을 이간(Egan) 블로운 필름 라인에서 제조하였다.

<247>

워터스(Waters) 150C/ALC, 중합체 래버러토리즈(Polymer Laboratories) 모델(Model) PL-210 또는 폴리머 래버러토리즈 모델(Model) PL-220 중 하나를 사용하여 젤 투과 크로마토그래피(GPC) 데이터를 생성하였다. 칼럼 및 캐리셀 구획(Carousel compartment)을 140°C에서 작동하였다. 사용한 칼럼은 3개의 폴리머 래버러토리즈 10 미크론 혼합-B(Mixed-B) 칼럼을 사용하였다. 샘플을 1,2,4-트리클로로벤젠 50 밀리리터 중 폴리머 0.1 그램의 농도로 제조하였다. 샘플을 제조하기 위해 사용한 1,2,4-트리클로로벤젠은 부틸화 히드록시톨루엔(BHT) 200

ppm을 함유하였다. 샘플을 160 ℃에서 2시간 동안 가볍게 회전시켜 제조하였다. 사용한 주입 부피는 100 마이크로리터이고 유속은 1.0 밀리리터/분이었다. 폴리머 래버러토리즈로부터 구입한 협소 분자량 분포 폴리스티렌 표준을 사용하여 GPC 보정(calibration)을 수행하였다. 다음의 식(문헌[Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)]에서 기술된 바와 같음)을 사용하여 이들 폴리스티렌 표준 피크 분자량을 폴리에틸렌 분자량으로 변환하였다:

<248>
$$M_{\text{폴리에틸렌}} = A \times (M_{\text{폴리스티렌}})^B$$

<249> 여기서, M은 분자량이고, A 는 0.4316의 값을 가지고 B 는 1.0과 동일하다. 분자량 계산은 비스코텍 트리섹 소프트웨어(Viscotek TriSEC software)를 사용하여 수행하였다.

<250> 다음에 GPC 데이터를 디콘볼루션(deconvoluted)하여 2개의 분자량 성분을 만족하는 최확(most probable) 값을 얻었다. 상업적이면서 문헌에서 입수가 가능한 디콘볼루션 알고리즘이 다수 있다. 이들은 사용한 전제에 따라서 다른 답을 가져올 수 있다. 여기서 개괄한 알고리즘은 두개의 최확 분자량 분포(조절가능한 오차 부분과 더블어)에 대한 디콘볼루션 문제에 최적화된 것이다. 매크로머 혼입 및 반응기 조건 (즉 온도, 농도)에서의 작은 요동에 기인한 근원적인 분포의 차이를 설명하기 위해서, 기저 함수는 정규 분포 조건을 결합하기 위해서 변형된다. 이 조건은 각각의 성분 에 대한 기저함수가 분자량 축에 따라 다양한 정도로 "스미어링"(smeared)되게 한다. 낮은 LCB, 완전한 농도 및 온도 제어 등의 제한 내에서 기저함수는 단순하고 최확 플로리(Flory) 분포가 될 수 있다는 것이 이점이다.

<251> 세번째 성분 (j=3)을 조절가능한 오차 조건으로 사용하여 세 성분 (j=1,2,3)을 유도하였다. GPC 데이터는 정규화되고 중량 분율 대 Log₁₀분자량 벡터로 적당하게 변환해야 한다. 바꾸어 말하면, 디콘볼루션에 대한 각각의 포텐셜 곡선은 용출 부피 정의구역에서 Log₁₀ 분자량 정의구역으로 적당하게 변환되고 정규화된 알고 있는 Log₁₀ 분자량 구간에서 기록되고 높이 벡터 h_i로 구성되어야 한다. 게다가, 이들 데이터는 마이크로소프트 엑셀(등록상표) 응용프로그램에 대해 이용가능하게 만들어져야 한다.

<252> 디콘볼루션에서 여러 전제를 하였다. 각각의 성분 j는 파라미터 σ_j를 이용한 정규 또는 가우스 전개 함수를 사용하여 변환한 최확 플로리 분포로 구성된다. 이로 얻어지는 세가지 기저 함수는 GPC 데이터 벡터인 h_i에서의 n 점들을 가장 잘 만족하는 파라미터를 배치하는 최소화 루틴인 카이 자승 X²에서 이용된다.

$$X^2(\mu_j, \sigma_j, w_j) = \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^{20} w_j \cdot M_i^2 \cdot \lambda_{j,k}^2 \cdot \text{CumND}_{j,k} \cdot e^{-\lambda_{j,k} \cdot M_i} \cdot \Delta \text{Log}_{10} M - h_i \right]^2$$

$$\lambda_{j,k} = 10^{\mu_j + \frac{k-10}{3} \sigma_j}$$

<253>

<254> 변수 CumND_{j,k}는 다음과 같이 나타난 파라미터를 사용하여 엑셀(등록상표) 함수인 "NORMDIST(x, mean, standard_dev, cumulative)"를 사용하여 계산하였다:

<255>
$$x = \mu_j + (k-10) \cdot \sigma_j / 3$$

<256>
$$\text{mean} = \mu_j$$

<257>
$$\text{standard dev} = \sigma_j$$

<258>
$$\text{cumulative} = \text{TRUE}$$

<259> 하기 표 1은 이들 변수 및 이들 정의를 요약하였다.

<260> 마이크로소프트 엑셀(등록상표) 응용 프로그램인 솔버(Solver)를 사용하는 것이 이 업무에 적합하다. 적절한 최소화를 보장하기 위해서 솔버에 제약을 가하였다.

표 1

<261>

변수 정의	
변수 이름	정의

$\lambda_{j,k}$	성분 j, 정규 분포 등분(slice) k에 대한 최확(폴로리) 분포의 수평균 분자량의 역수
σ_j	성분 j에 대한 정규 (가우스) 전개 함수의 시그마 (분산의 제곱근)
w_j	성분 j의 중량 분율
K	정규화 조건 ($1.0 / \log_e 10$)
M_i	용출 부피 등분 i에서의 분자량
h_i	등분 i에서 $\log_{10}$ (분자량) 플롯의 높이
n	Log 분자량 플롯의 등분의 수
i	Log 분자량 등분 지수 (1 내지 n)
j	성분 지수 (1 내지 3)
l, k	정규 분포 등분 지수
$\Delta \log_{10} M$	높이 대 $\log_{10} M$ 플롯에서 $\log_{10} M_i$ 와 $\log_{10} M_{i-1}$ 간의 평균차

<262> 카이 자승 최소화법에서 유도된 8 파라미터는 $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, w_1$, 및 w_2 이다. 용어 w_3 은 이들 3 성분의 합이 1과 같아야 하기 때문에 부수적으로 w_1 및 w_2 로부터 유도된다. 표 2는 엑셀 프로그램에서 사용된 솔버 제약을 요약한 것이다.

표 2

<263>

제약의 요약	
기술	제약
분율 1의 최대치	$w_1 < 0.95$ (사용자 조절가능)
전개 함수의 하한치	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 > 0.001$ (양이어야 함)
전개 함수의 상한치	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 < 0.2$ (사용자 조절가능)
정규화 분율	$w_1 + w_2 + w_3 = 1.0$

<264> 이해해야 할 추가 제약으로 단지 $\mu_j > 0$ 만이 허용된다는 제한을 포함하지만, 이 제약은 비록 솔버가 적절하게 초기화된다면 솔버 루틴이 μ_j 의 어느 것도 약 0.005 미만의 값으로 옮기지 않기 때문에 들어갈 필요가 없다. 또한, w_j 모두 양의 값으로 이해되어야 한다. 이 제약은 솔버의 밖에서 다룰 수 있다. 만일 w_j 가 구간 $0.0 < P_1 < P_2 < 1.0$ 을 따른 두 점의 선택으로부터 비롯된다고 이해한다면; 그로써 $w_1 = P_1, w_2 = P_2 - P_1$ 및 $w_3 = 1.0 - P_2$ 이고; 그러면 P1 및 P2의 제약은 앞서 w_j 에 대해 요구된 제약과 동일하다.

<265> 표 3은 선택 탭 하에서의 솔버 세팅을 요약한 것이다.

표 3

<266>

솔버 세팅	
라벨	값 또는 선택
최고 시간 (초)	1000
반복	100
정밀도	0.000001
허용도 (%)	5
수렴도	0.001
추정	탄젠트
미분함수	포워드
검색	뉴턴
기타 모든 선택	선택하지 않음

<267> 관찰된 GPC 분포에 대한 관찰 중량 평균, 수평균, 및 z-평균 분자량을 주는 두가지 이상적인 폴로리 성분을 가

정함으로써 μ_1 , μ_2 , w_1 , 및 w_2 값에 대한 일차 예상치를 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} M_{n, GPC} &= \left[w_1 \cdot \frac{1}{10^{\mu_1}} + w_2 \cdot \frac{1}{10^{\mu_2}} \right]^{-1} \\ M_{w, GPC} &= \frac{[w_1 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_2}]}{M_{n, GPC}} \\ M_{z, GPC} &= \frac{[w_1 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_2}]}{M_{w, GPC}} \\ w_1 + w_2 &= 1 \end{aligned}$$

<268>

<269>

다음에 μ_1 , μ_2 , w_1 , 및 w_2 의 값을 계산한다. 이들은 미세 오차 항 w_3 을 설명하기 위해서 그리고 최소화 단계를 위하여 솔버를 시작하기 전에 표 2의 제약을 충족하기 위해서 세심히 조절되어야 한다. σ_j 의 시작치는 모두 0.05로 세팅하였다.

<270>

선택된 폴리머 분류를 수집하기 위한 분취용(preparative) GPC을 분취용 펌프 헤드를 장착하고 3000 마이크로리터 주입 루프 및 14 밀리리터 샘플 바이얼을 가지게끔 변형된 워터스(Waters) 150C/ALC 상에서 수행하였다. 칼럼 및 캐로셀 구획은 140℃에서 작동되었다. 사용된 분취용 GPC 칼럼은 1개의 조르디 어소시에이티즈 (Jordi Associates) 5 미크론 디비닐벤젠 (DVB) 칼럼 카탈로그 번호 15105이다. 칼럼 치수는 길이 500mm이고 내부 직경 22mm이다. 1,2,4-트리클로로벤젠을 샘플 제조 및 크로마토그래피 이동상으로 사용하였다. 샘플을 용매 50 밀리리터 중에 중합체 0.1 그램의 농도에서 제조하였다. 샘플을 제조하기 위해 사용한 용매는 부틸화된 히드록시톨루엔 (BHT) 200ppm을 함유하였다. 2시간 동안 160℃에서 가볍게 휘저음으로써 샘플을 제조하였다. 사용된 주입 부피는 2,500 마이크로리터이고 유속은 5.0 밀리리터/분이었다.

<271>

오프-라인 분석을 위해 적합한 양의 샘플을 수집하기 위해 약 200-300 차례 주입을 하였다. 전체 칼럼 용출 범위에 걸쳐 16 분류를 수집하였는데 통상적으로는 8-12 분류가 통상적으로 샘플 용출 범위에 걸쳐 나타난다. 시동 중에 굴절 지수 분석에 의하여 용출 범위를 확인하였다. 진공 컨트롤러 모듈 V-805 및 가열조 모듈 B-409를 장착한 부치 로토베이퍼(Buchi Rotovapor) R-205 유닛(unit)으로 수집된 용매 분류를 증발시켜 약 50-60 밀리리터 부피가 되게 하였다. 분류들을 다음에 실온으로 냉각하게 하고, 메탄올 약 200 밀리리터를 첨가하여 폴리에틸렌 물질을 침전시켰다. 분자량 분별의 확인을 고온 GPC 분석을 통하여 굴절 지수 검출로 행하였다. GPC 분석을 통하여 측정된 분류의 전형적인 다분산성은 약 1.1 내지 1.4였다.

<272>

선택 분류에 대한 중량 평균 분지 지수를 각각의 크로마토그래피 데이터 등분에서 고유점도 및 분자량을 직접 결정함으로써 얻었다. 크로마토그래피 시스템은 비스코텍 시차 점도계(Viscotek differential viscometer) 모델 210R, 및 정밀 검출기(Precision Detectors) 2각 레이저 광산란 검출기 (2-angle laser light scattering detector) 모델 2040을 장착한 폴리머 래버러토리즈 모델 PL-210 또는 폴리머 래버러토리즈 모델 PL-220로 구성되었다. 광 산란 검출기의 15도 각은 분자량 계산에 사용되었다.

<273>

칼럼 및 캐로셀 구획은 140℃에서 작동하였다. 사용된 칼럼은 3개의 폴리머 래버러토리즈 10-미크론 혼합-B 칼럼이다. 사용된 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠이다. 용매 50 밀리리터 중에 중합체 0.1 그램의 농도에서 샘플을 제조하였다. 샘플을 제조하기 위해 사용한 용매는 부틸화된 히드록시톨루엔 (BHT) 200 ppm을 함유하였다. 샘플을 2 시간 동안 160℃에서 가볍게 휘저음으로써 제조하였다. 사용된 주입 부피는 100 마이크로리터이고 유속은 1.0 밀리리터/분이다.

<274>

폴리머 래버러토리즈부터 구입한 협소 분자량 분포 폴리스티렌 표준을 사용하여 GPC 칼럼 세트의 보정을 수행하였다. 검출계 보정은 선형 폴리에틸렌 호모폴리머를 사용하여 NBS 1475를 추적할 수 있는 방식으로 수행하였다. ^{13}C NMR를 사용하여 호모폴리머 표준의 선형성 및 조성을 확인하였다. 질량 확인의 목적으로 알고 있는 농도 및 주입 부피에 기초하여 굴절계를 보정하였다. 점도계를 1.01 데시리터/그램의 값을 이용하여 NBS 1475로 보정하였고 광 산란 검출계를 분자량 52,000 돌턴을 이용한 NBS 1475를 이용하여 측정하였다.

<275>

다중-검출계 오프셋을 결정하기 위해 이들 모두 전체가 참고문헌으로 인용된 문헌[Mourey and Balke, Chromatography of Polymer], [T. Provder, Ed.; ACS Symposium Series 521], [American Chemical Society: Washington, DC, (1993) pp 180-198 and Balke, et al.], [T. Provder, Ed.; ACS Symposium Series 521; American Chemical Society: Washington, DC, (1993): pp 199-219.]에 발간된 것과 상응한 방식으로, 조직적으로 접근하였다. 삼중 검출계 결과는 폴리스티렌 협소 표준 측정 곡선으로부터의 폴리스티렌 칼럼 측정 결과에 대해 폴리스티렌 표준 기준 물질 NBS 706 (국제 표준 사무국(National Bureau of Standards)), 또는 다우 케미

컬(DOW chemical) 폴리스티렌 레진 1683를 사용한 것이다.

<276> 다분산성이 약 3이고 분자량이 115,000인 선형 폴리에틸렌 호모폴리머를 분석함으로써 검출계 정렬 및 측정을 확인하였다. 이 결과 얻어진 선형 호모폴리머의 마크-호윅크 플롯(Mark-Houwink plot)의 경사도는 분자량이 30,000 내지 600,000 사이에서 0.725 내지 0.730의 범위 이내임을 확인하였다. 확인 과정은 신뢰도를 보장하기 위해 최소 3차례의 주입을 분석하는 것을 포함한다. 폴리스티렌 표준 피크 분자량을 앞서 기술한 윌리엄스(Williams) 및 워드(Ward) 방법을 사용하여 폴리에틸렌 분자량으로 전환하였다. 폴리에틸렌 호모폴리머에 대하여 5% 이내에서 폴리스티렌 측정 및 절대 3중 검출계(absolute triple detector) 방법 간의 M_w 및 M_n 의 일치 가 확인되었다.

<277> 본원에 참고문헌으로 인용된 미국 특허 4,463,598에 기술된 해니(Haney) 4-모세관 점도계와 상응한 방식으로 고 유점도 데이터를 얻었다. 짐(Zimm, B.H., J.Chem. Phys., **16**, 1099 (1948)) 및 크라토치빌(Kratohvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987))에 의해 간행된 것과 상응한 방식으로 분자량 데이터를 얻었다. 고유점도 및 분자량을 결정하기 위해 이용한 전체 주입 농도는 선형 폴리에틸렌 호모폴리머 샘플 굴절 지수 영역 및 굴절 지수 검출계 측정으로부터 얻었고, 모든 샘플이 명목상 농도의 실험 오차의 범위 이내 임을 알아내었다. 크로마토그래피 농도는 허긴(Huggin) 상수(고유점도에 대한 농도 효과) 및 이차 비리얼 계수 효과(분자량에 대한 농도 효과)의 필요를 제거할 정도로 충분히 낮게 추정하였다.

<278> 공단량체를 함유하는 샘플에 대하여, 측정된 g' 는 공단량체에 기인한 장쇄 분지 및 단쇄 분지의 효과를 나타낸다. 코중합체 성분을 갖고 있는 샘플에 대해서는 앞서 Scholte et al.등이 교시한 바처럼 단쇄 분지 구조로부터의 기여도를 제외해야 한다. 단쇄 분지 구조가 저분자량 및 고분자량 성분에 걸쳐 동일하고 일정하게 공단량체가 혼입된다면, 100,000 내지 500,000 사이의 장쇄 분지 지수에서의 차이는 코폴리머 샘플로부터 직접 계산될 수 있을 것이다. 고분자량 및 저분자량 성분에 걸쳐 공단량체 혼입이 동일하지도 일정하지도 않은 것이 관명된 경우에는 1.4 미만의 다분산성을 갖는 협소 분자량 분류물을 단리하기 위하여 분취용 GPC 분류장치가 요구된다. ^{13}C NMR를 분취된 분류의 공단량체 함량을 결정하기 위하여 사용하였다.

<279> 다른 방법으로는, 고분자량 및 저분자량 성분에 걸쳐서 공단량체 혼입이 동일하지도 일정하지도 않은 경우에서 공단량체 함량에 대해 교정하기 위해 동일 공단량체에서의 일련의 선형 코폴리머 공단량체 유형에 대한 g' 를 보정하는 것이 정립되어 있다. 그 다음에 관심있는 소기의 분자량 영역에 해당하는 단리된 분류에 대해서 g' 값을 분석하고, g' 로부터 공단량체 효과를 제거하기 위해서 공단량체 측정 함수를 통하여 교정하였다. 고분자량 중의 분자 당 분지수를 추정하였다.

<280> 또한 분자당 장쇄 분지의 수를 GPC 방법에 의하여 결정하였다. 고온 GPC (HTGPC) 결과를 고온 GPC 광 산란 (HTGPC-LS) 결과와 비교하였다. 이러한 측정을 필요한 데이터가 단일 크로마토그래피 시스템 및 주입으로부터 수집되게 하는, 광 산란 및 농도 검출계를 모두 포함하는 검량 GPC 시스템에서 편리하게 기록하였다. 이들 측정은 HTGPC에 의한 분리 메카니즘이 중합체 분자(즉 골격)를 통하여 가장 긴 인접 골격 단편에 기인한다는 것을 가정한다. 따라서, HTGPC에 의해 얻은 분자량은 중합체의 골격 분자량(선형 상응 분자량)을 산출한다고 가정한다. 임의의 크로마토그래피 데이터 등분에서 골격에 첨가된 장쇄 분지의 분자량의 평균 합계는 HTGPC-LS에 의해 얻은 절대 분자량으로부터 골격 분자량 추정치를 제함으로써 얻을 수 있다. 만일 중합체 내에 고분자량 및 저분자량 종류 간에 현저한 공단량체 함량 차이가 있다면, 고분자량 측매의 지식을 사용하여 HTGPC-LS 결과에서 공단량체의 중량을 제하는 것이 필요하다.

<281> 고분자량 중합체에 첨가되는 장쇄 분지의 평균 분자량은 벌크 중합체의 수평균 분자량과 동등하다고 추정하였다(고분자량 및 저분자량 종류를 모두 고려함). 다른 방법으로는, 저분자량 종류의 중량 평균 분자량(디콘볼루션 기술을 통하여 얻을 수 있음)을 저분자량 종류의 다분산성 추정치로 나눔으로써 장쇄 분지의 평균 분자량의 추정값을 얻을 수 있다. 중합체에서 고분자량과 저분자량 종류 간에 현저한 공단량체 함량 차이가 있다면, 저분자량 측매에 대한 공단량체 혼입 지식을 처음 사용하여 수평균 분자량 결과로부터 공단량체의 총중량 차이를 더하거나 제하는 것이 필요하다.

<282> 임의의 크로마토그래피 등분에서 장쇄 분지의 수는 총 장쇄 분지의 분자량의 합을 장쇄 분지의 평균 분자량으로 나눔으로써 추정할 수 있다. 디콘볼루션된 고분자량 피크에 의해 가중된 장쇄 분지 수를 평균하여, 고분자량 종류에 대한 장쇄 분지의 평균 양을 결정하였다. 비록 GPC 분리에 대해서 가정을 하고 중합체 골격이 골격 단편의 고리 말단 가까이에 결합하는 장쇄 분지에 기인하여 펼쳐질 수 있지만, 분지의 수를 측정하는 것이 레진의

행동을 예측하는데 매우 유용하다는 것을 알아냈다.

<283> 본원에서 기술된 중합체의 실시태양의 추가 성질은 본원에 전체로서 인용되어 있는 2002년 3월 15일자 동시출원인 미국 특허 출원 출원인 Alexander W. DeGroot 등, 명칭 "High Melt Strength Polymer and Method of Making Same,"에 개시되어 있다.

<284> 테트라히드로푸란 (THF), 디에틸 에테르, 톨루엔, 헥산, 및 이소파(ISOPAR) E (엑손 케미칼스(Exxon Chemicals)로부터 구입가능함)을 사용하고 다음으로 순도 높은 건조 질소로 퍼징하고 활성 알루미늄 및 알루미늄 지지 혼합 금속 산화물(metal oxide) 촉매 (Q-5 촉매, 엔겔하드 코프(Engelhard Corp)로부터 입수 가능)로 채운 더블 칼럼을 통과시켰다. 촉매 성분의 모든 합성 및 처리는 다르게 나타내지 않으면 글러브 박스, 고 진공 또는 쉬렌크 기법(Schlenk techniques)을 사용하여 질소 또는 아르곤의 불활성 분위기 하에서 엄격하게 건조 및 탈산소 용매를 사용하여 수행하였다. rac-(디메틸실릴비스(인테닐)하프늄 디메틸을 알베마 코포레이션(Albemarle Corporation)으로부터 구입하였다.

<285> (C₆Me₂SiMe₂N^tBu)Ti(n⁴-1,3-펜타디엔) (촉매 A)의 합성

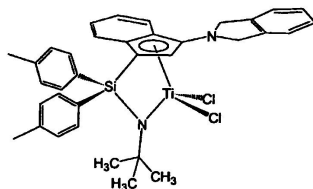
<286> 특허의 전체 개시 내용은 본원에 참고로서 포함된 미국 특허 5,556,928의 실시예 17에 따라서 촉매 A를 합성할 수 있다.

<287> 디메틸실릴(2-메틸-s-인다세닐)(t-부틸아미도) 티타늄 1,3-펜타디엔 (촉매 B)의 합성

<288> 상기 특허의 전체 개시 내용은 본원에 참고로서 포함된 미국 특허 5,965,756호의 실시예 23에 따라서 촉매 B를 합성할 수 있다.

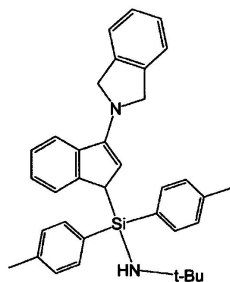
<289> (N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디-p-톨릴-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-디히드로-2H-이소인돌-2-일)-1H-인텐-1-일)실란아미나토-(2-)-N)-디메틸티타늄 (촉매 C)의 합성

<290> (1) 디클로로(N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디(p-톨릴)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-디히드로-2H-이소인돌-2-일)-1H-인텐-1-일)실란아미나토-(2-)-N)-티타늄의 제조



<291>

<292> (A) N-(tert-부틸)-N-(1,1-p-톨릴)-1-(3-(1,3-디히드로-2H-이소인돌-2-일)-1H-인테닐)실릴아민의 제조



<293>

<294> THF 20 mL에 녹인 N-(tert-부틸)-N-(1-chloro-1,1-di(3-p-톨릴)실릴아민 1.70 g (5.35 mmol)에 THF 20 mL에 녹인 1-(1H-3-인테닐)-1-(2,3-디히드로-1H-이소인돌리닐) 리튬 염 1.279 g (5.35 mmol)을 첨가하였다. 첨가 후에, 반응 혼합물을 9 시간 동안 교반하고 다음에 용매를 감압하에서 제거하였다. 잔류물을 헥산 40ml로 추출하고 여과하였다. 감압하에서 용매 제거하여 생성물 2.806을 회색 고체로서 얻었다.

<295> ¹H (C₆D₆) δ : 1.10 (s, 9H), 2.01 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 4.12 (d, 1H, ³J_{H-H} = 1.5 Hz), 4.39 (d, 1H, ²J_{H-H} = 11.1 Hz), 4.57 (d, 1H, ²J_{H-H} = 11.7 Hz), 5.55 (d, 1H, ³J_{H-H} = 2.1 Hz), 6.9-7.22 (m, 10H), 7.56 (d, 1H, ³J_{H-H} =

$_{\text{H}} = 7.8 \text{ Hz})$, 7.62 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$), 7.67 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$), 7.83 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$).

<296> $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21.37, 21.43, 33.78, 41.09, 50.05, 56.56, 104.28, 120.98, 122.46, 123.84, 124.71, 124.84, 126.98, 128.29, 128.52, 129.05, 132.99, 133.68, 135.08, 135.90, 136.01, 138.89, 139.05, 139.09, 141.27, 146.39, 148.48.

<297> (B) N-(*tert*-부틸)-N-(1,1-*p*-톨릴)-1-(1,3-디히드로-2*H*-이소인돌-2-일)-1*H*-인데닐)실릴)아민, 디리튬 염의 제조

<298> N-(*tert*-부틸)-N-(1,1-*p*-톨릴)-1-(3-(1,3-디히드로-2*H*-이소인돌-2-일)-1*H*-인데닐)실릴)아민 2.726 g (5.61 mmol)을 함유하는 50 mL 헥산 용액에 1.6 M n-BuLi 용액 7.4 mL를 첨가하였다. n-BuLi의 첨가 동안에, 노란색 침전이 나타났다. 6시간 동안의 교반 후에, 노란색 침전을 후릿에서 수집하고 헥산 2 x 25 mL로 세척하고 감압하에서 건조하여 노란색 분말로 생성물 2.262 g을 얻었다.

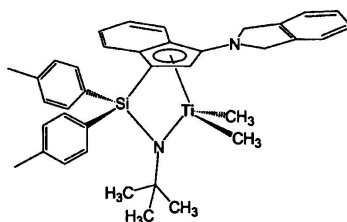
<299> ^1H (C_6D_6) δ : 1.17 (s, 9H), 2.30 (s, 6H), 4.51 (s, 4H), 6.21 (s, 1H), 6.47 (m, 2H), 6.97 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1 \text{ Hz}$), 7.15 (m, 2H), 7.23 (m, 2H), 7.50 (m, 1H), 7.81 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$), 8.07 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2 \text{ Hz}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21.65, 38.83, 52.46, 59.82, 95.33, 112.93, 114.15, 115.78, 118.29, 122.05, 122.60, 124.16, 124.78, 126.94, 127.30, 133.06, 134.75, 137.30, 141.98, 148.17.

<300> (C) 디클로로(N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디-*p*-톨릴-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-디히드로-2*H*-이소인돌-2-일)-1*H*-인텐-1-일)실란아미나토-(2-)-N-)티타늄의 제조

<301> 건조박스에서 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ 1.552 g (4.19 mmol)을 THF 20 mL에서 현탁시켰다. 이 용액에, THF 30 mL에 녹인 N-(*tert*-부틸)-N-(1,1-*p*-톨릴)-1-(1,3-디히드로-2*H*-이소인돌-2-일)-1*H*-인데닐)실릴)아민, 디리튬 염 2.206 g (4.19 mmol)을 1분 이내에 첨가하였다. 다음에 용액을 60분 동안 교반하였다. 이 시간 후에, PbCl_2 (2.75 mmol) 0.76 g을 첨가하고 용액을 60분 동안 교반하였다. 다음에 THF를 감압하에서 제거하였다. 잔류물을 일차로 메틸렌 클로라이드 60 mL로 추출하고 여과하였다. 용매를 감압하에서 제거하여 검은색 침전을 남겼다. 헥산을 첨가하고 (30 mL) 검은색 현탁액을 10시간 동안 교반하였다. 고체를 후릿에서 수집하고 헥산 30 mL로 세척하고 감압하에서 건조시켜 소기의 생성물 2.23 g을 진한 자줏빛 고체로서 얻었다.

<302> ^1H (THF-d_8) δ : 1.40 (s, 9H), 2.46 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 5.07 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 12.3 \text{ Hz}$), 5.45 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 12.6 \text{ Hz}$), 5.93 (s, 1H), 6.95 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0 \text{ Hz}$), 7.08 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$), 7.15-7.4 (m, 9H), 7.76 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$), 7.82 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}$), 8.05 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7 \text{ Hz}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (THF-d_8) δ : 21.71, 21.76, 33.38, 56.87, 61.41, 94.5, 107.95, 122.86, 125.77, 126.68, 127.84, 127.92, 128.40, 128.49, 129.36, 129.79, 131.23, 131.29, 135.79, 136.43, 136.73, 141.02, 141.22, 150.14.

<303> (2) (N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디-*p*-톨릴-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-디히드로-2*H*-이소인돌-2-일)-1*H*-인텐-1-일)실란아미나토-(2-)-N-)디메틸티타늄의 제조



<304>

<305> 건조박스에서 디클로로(N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디-*p*-톨릴-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-디히드로-2*H*-이소인돌-2-일)-1*H*-인텐-1-일)실란아미나토-(2-)-N-)티타늄 착물 0.50 g (0.79 mmol)을 디에틸에테르 30 mL에 녹였다. 이 용액에 MeLi (에테르 중 1.6 M) 1.14 mL (1.6 mmol)을 1분 동안 교반하면서 적가하였다. MeLi의 첨가가 종결된 후, 용액을 1.5시간 동안 교반하였다. 디에틸에테르를 감압하에서 제거하고 잔류물을 헥산 45 mL로 추

출하였다. 감압 하에서 헥산을 제거하여 붉은 색 결정 물질을 얻었다. 이 고체를 톨루엔 약 7 mL 및 헥산 25 mL에 다시 녹이고 여과하고, 용액을 2일 동안 냉동기에 두었다(-27℃). 다음에 용매를 가만히 따라붓고 얻어진 결정을 차가운 헥산으로 세척하고 감압하에서 건조하여 생성물 156 mg을 얻었다.

<306> ^1H (C_6D_6) δ : 0.25 (s, 3H), 0.99 (3H), 1.72 (s, 9H), 2.12 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 4.53 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.7$ Hz), 4.83 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.7$ Hz), 5.68 (s, 1H), 6.72 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 6.9-7.2 (m, 11H), 7.30 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 7.71 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.93 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 8.11 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21.45, 21.52, 35.30, 50.83, 56.03, 56.66, 57.65, 83.80, 105.64, 122.69, 124.51, 124.56, 125.06, 125.35, 127.33, 128.98, 129.06, 129.22, 133.51, 134.02, 134.62, 136.49, 136.84, 137.69, 139.72, 139.87, 143.84.

<307> (1H-시클로펜타 [1] 페난트렌-2-일)디메틸(t-부틸아미도)실란 티타늄 디메틸 (촉매 D)의 합성

<308> 촉매 D를 특허의 전체 개시 내용은 본원에 참고로서 포함된 미국 특허 6,150,297의 실시예 2에 따라 합성할 수 있다.

<309> rac-[디메틸실릴비스(1-(2-메틸-4-페닐)인데닐)]지르코늄 (1,4-디페닐-1,3-부타디엔) (촉매 E)의 합성

<310> 특허의 전체 개시 내용은 본원에 참고로서 포함된 미국 특허 5,616,664의 실시예 15에 따라서 촉매 E를 합성할 수 있다.

<311> rac-[1,2-에탄디일비스(1-인데닐)]지르코늄 (1,4-디페닐-1,3-부타디엔) (촉매 F)의 합성

<312> 미국 특허 5,616,664의 실시예 11에 따라서 촉매 F를 합성할 수 있다.

<313> 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디메틸의 합성

<314> 볼더 사이언티픽(Boulder Scientific)사로부터 구입한 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드를 구입할 수 있다. 건조박스 내에서, 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 12.00g을 8 온즈 병(jar)에서 디에틸에테르 100 mL에 녹였다. THF 중 3.0 M 메틸 마그네슘 클로라이드 20.765 mL (알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company)로부터 구입가능)을 교반하면서 시린지를 통하여 적가하였다. 30 분 동안 교반한 후에, 진공 중에서 휘발성 물질을 제거하였다. 잔류물을 헥산으로 추출하고 셀라이트를 통하여 여과하였다. 헥산을 진공하에서 스트립핑하여 갈색 액체를 제공하였고, 이를 ^1H 및 ^{13}C NMR 분광기로 동정하였다. 수율은 7.6 g이었다.

<315> (N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-피롤리디닐)-1H-인덴-1-일)실란아미나토(2-)-N)((2,3,4,5-n)-2,4-펜타디엔)티타늄 (촉매 G)의 합성

<316> 전체 개시 내용은 본원에 참고로서 포함된 WO 98/06727의 실시예 21에 따라서 촉매 G를 합성할 수 있다.

<317> 아르미니움(Armeenium) 보레이트 [메틸비스(수소화 유지 알킬)암모늄 테트라키스(펜타플루오로 페닐)보레이트]의 합성

<318> 전체 개시 내용은 본원에 참고로서 포함된 미국 특허 5,919,983의 실시예 2에 따라서 아르민(ARMEEN)(등록상표) M2HT (악조-노벨(Akzo-Nobel)로부터 구입가능), HCl, 및 Li [$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$]로부터 아르미니움(Armeenium) 보레이트를 제조할 수 있다.

<319> 항산화제/안정화제 첨가제 용액의 제조: 톨루엔 500 mL 중에 이르가포스(Irgaphos) 168 6.66 g 및 이르가녹스(Irganox) 1010 3.33 g을 녹여서 첨가제 용액을 제조하였다. 따라서 이 용액의 농도는 용액 1 mL 당 총 첨가제 20mg이다.

<320> 일반적인 1 겔린 용액 반-배치 반응기 에틸렌/1-옥텐 공중합화 과정

<321> 기계적 교반기, 내부 반응기 온도를 제어하기 위하여 가열 또는 냉각할 수 있는 순환하는 열전달 유체를 가진 재킷, 내부 열전쌍, 압력 변환기를 장착하고, 제어 컴퓨터, 및 여러 개의 인입 및 배출 밸브를 가진 1 겔린 금속 오토클레이브 반응기 내에서 에틸렌 및 옥텐의 용액 반-배치 반응기 공중합을 수행하였다. 중합 반응 동안 압력 및 온도를 연속적으로 모니터링하였다. 1-옥텐의 측정된량을 용매로 이소파(Isopar) E 약 1442 g을 함유

하는 반응기에 첨가하였다. 반응기를 반응온도까지 교반하면서(전형적으로 약 1,000 rpm 이상) 가열하고 다음에 용매가 포화될 때까지 소기의 압력에서 에틸렌으로 가압하였다. 적합한 촉매, 조촉매, 및 임의의 스케빈저(필요에 따라) 성분의 용액을 추가 용매와 함께 총 부피가 편리하게 반응기로 첨가될 수 있는 양으로 하여(전형적으로 총 10-20 mL) 시린지로 주입하여 활성 촉매를 건조박스에서 제조하였다. 필요에 따라, 스케빈저 일부분(전형적으로 알루미늄 알킬, 알루미늄 산, 또는 기타 알킬-알루미늄 화합물)을 활성 촉매 용액의 첨가 이전에 따로 반응기에 첨가할 수 있다. 다음에 활성 촉매 용액을 시린지로 촉매 첨가 루프에 옮기고 다음에 고압 용매 흐름을 이용하여 반응기 내로 4분 동안 주입하였다. 그동안 요구되는 에틸렌을 일정 압력을 유지하면서 소기의 시간 동안 중합이 진행되도록 하였다. 반응 동안 소비된 에틸렌의 양은 질량 유동계를 이용하여 모니터링하였다. 소기의 중합 시간 다음에 바로 중합체 용액을 반응기로부터 하부-밸브를 사용하여 열 전달 라인을 통과시켜 촉매 활성을 제거하는 역할을 하는 이소프로판올 10 - 20 mL를 포함하는 질소 퍼징되는 유리 주전자형 용기로 비워냈다. 상기 기술한 분취량의 첨가제 용액을 이 주전자형 용기에 첨가하고 용액을 철저히 교반하였다(사용한 첨가제의 양은 중합 동안에 소비된 총 에틸렌에 기초하여 선택하고, 전형적으로 약 1000 - 2000 ppm의 수준으로 목표 삼음). 중합체 용액을 트레이로 비우고 밤새 공기 건조하고, 다음에 진공에서 철저히 이틀동안 건조하였다. 중합체의 중량을 기록하고 효율을 전이 금속 그램 당 중합체의 그램으로 계산하였다. 에틸렌과 알파 올레핀의 중합반응이 매우 발열성이기 때문에 활성 촉매가 첨가된 후에 대개 반응 용액의 온도 상승(발열)이 관찰되었다. 공정 제어 컴퓨터를 사용하여 반응기 자켓을 냉각함으로써 중합 반응 동안 반응온도를 비교적 일정하게 유지할 수 있었다. 그러나 약간의 세팅된 점으로부터의 차이가, 특히 비교적 빠른 개시 속도를 갖는 촉매에서, 대개 관찰되었다. 만일 활성 촉매가 반-배치 반응기로 너무 많이 첨가되면, 발열은 매우 클 수 있고, 단량체 농도, 특히 에틸렌 농도가 평형농도와 현저히 차이날 수 있다. 중합체 분자량 및 공단량체 혼입이 에틸렌 농도에 현저히 의존하기 때문에, 발열을 제어하는 것이 중요하다. 본원에서 기록된 반-배치 반응기 중합에서, 발열은 일반적으로 5℃ 또는 그 미만 아래에서 유지되어야 한다. 여러가지 촉매가 중합 속도에서 현저히 다르기 때문에 발열양도 다르다. 발열은 촉매의 양 또는 첨가 속도를 조절함으로써 제어 가능하다.

<322> 실시예 1

<323> 촉매 A를 사용한 에틸렌 및 1-옥텐의 공중합화

<324> 상기 일반적 용액 세미-배치 반응기 중합화 방법을 사용하여, 1-옥텐 25 g을 ISOPAR-E 1442 g과 함께 첨가하였다. 이것을 165 ℃까지 가열하고, 약 169 psi 총 반응기 압력에서 에틸렌으로 포화시켰다. 촉매 A, 아르메늄(Armeenium) 보레이트 및 MMAO-3A의 용액을 혼합하여 6 마이크로몰의 Ti, 7.2 마이크로몰의 아르메늄 보레이트 및 30 마이크로몰의 Al을 얻음으로써 촉매 용액을 제조하였다. 촉매 용액을 일반적 방법에서 기술된 바와 같은 반응기에 첨가하였다. 1.7분의 반응 시간 후, 하부 밸브를 열고, 반응기 내용물을 이소프로판올을 함유한 유리 주전자에 옮겼다. 부가의 용액을 첨가하고, 중합체 용액을 교반하여 잘 혼합하였다. 내용물을 유리 팬에 쏟아붓고, 냉각하고, 밤새 후드에서 방치한 다음, 진공 오븐에서 2일간 건조시켰다. 단리된 중합체 수율은 46.4 g이었다. 제품 밀도는 0.9225 g/mL, 용융 지수는 48, Mw는 36,900, Mn은 13,900이었다. ¹H NMR 분석은 1,000 C 당 0.175 각각의 그룹, 1,000 C 당 0.402 시스 & 트랜스, 1,000 C 당 0.610 비닐리텐, 0.18의 Rv를 나타내었다. 옥텐 몰%는 4%였다.

<325> 실시예 2

<326> 촉매 B를 사용한 에틸렌 및 1-옥텐의 공중합화

<327> 상기 일반적 용액 세미-배치 반응기 중합화 방법을 사용하여, 1-옥텐 25 g을 ISOPAR-E 1442 g과 함께 첨가하였다. 이것을 165 ℃까지 가열하고, 약 166 psi 총 반응기 압력에서 에틸렌으로 포화시켰다. 촉매 B, 아르메늄 보레이트 및 MMAO-3A의 용액을 혼합하여 6 마이크로몰의 Ti, 7.2 마이크로몰의 아르메늄 보레이트 및 30 마이크로몰의 Al을 얻음으로써 촉매 용액을 제조하였다. 촉매 용액을 일반적 방법에서 기술된 바와 같은 반응기에 첨가하였다. 3분의 반응 시간 후, 하부 밸브를 열고, 반응기 내용물을 이소프로판올을 함유한 유리 주전자에 옮겼다. 부가의 용액을 첨가하고, 중합체 용액을 교반하여 잘 혼합하였다. 내용물을 유리 팬에 쏟아붓고, 냉각하고, 밤새 후드에서 방치한 다음, 진공 오븐에서 2일간 건조시켰다. 단리된 중합체 수율은 38 g이었다. 제품 밀도는 0.9168 g/mL, 용융 지수는 1.6, Mw는 73,400, Mn은 27,500이었다. ¹H NMR 분석은 1,000 C 당 0.079 각각의 그룹, 1,000 C 당 0.2045 시스 & 트랜스, 1,000 C 당 0.1337 비닐리텐, 0.19의 Rv를 나타내었다. 옥텐 몰%는 3%였다.

<328> 실시예 3

- <329> 촉매 C를 사용한 에틸렌 및 1-옥텐의 공중합화
- <330> 상기 일반적 용액 세미-배치 반응기 중합화 방법을 사용하여, 1-옥텐 25 g을 ISOPAR-E 1442 g과 함께 첨가하였다. 이것을 165 °C까지 가열하고, 약 166 psi 총 반응기 압력에서 에틸렌으로 포화시켰다. 촉매 C, 아르메늄 보레이트 및 MMAO-3A의 용액을 혼합하여 1.5 마이크로몰의 Ti, 1.8 마이크로몰의 아르메늄 보레이트 및 7.5 마이크로몰의 Al을 얻음으로써 촉매 용액을 제조하였다. 촉매 용액을 일반적 방법에서 기술된 바와 같은 반응기에 첨가하였다. 2.6분의 반응 시간 후, 하부 밸브를 열고, 반응기 내용물을 이소프로판올을 함유한 유리 주전자에 옮겼다. 부가의 용액을 첨가하고, 중합체 용액을 교반하여 잘 혼합하였다. 내용물을 유리 팬에 쏟아붓고, 냉각하고, 밤새 후드에서 방치한 다음, 진공 오븐에서 2일간 건조시켰다. 단리된 중합체 수율은 31.3 g이었다. 제품 밀도는 0.9109 g/mL, 용융 지수는 0.084, Mw는 168,000, Mn은 72,400이었다. ¹H NMR 분석은 1,000 C 당 0.034 각각의 그룹, 1,000 C 당 0.0967 시스 & 트랜스, 1,000 C 당 0.0464 비닐리텐, 0.19의 Rv를 나타내었다. 옥텐 몰%는 3%였다.
- <331> 실시예 1, 2 및 3의 결과는, 이들 실시예에 기술된 반응 조건 하에서, 촉매 A, B 및 C 모두 실질적으로 동일한 옥텐 혼입을 갖는다는 것을 나타낸다. 촉매 B에 대한 촉매 C의 Mw 비(Mw_H/Mw_L)은 2.29였다. 이들 실시예에 기술된 반응 조건에서 촉매 A에 대한 촉매 C의 Mw 비(Mw_H/Mw_L)은 4.55였다. 촉매 A에 대한 촉매 B의 Mw 비(Mw_H/Mw_L)은 1.99였다. 이들 실시예는 특정 촉매(이 경우 촉매 B)가 다른 촉매의 선택에 따라 저 Mw 촉매 또는 고 Mw 촉매일 수 있는 방법을 나타낸다.
- <332> 실시예 4
- <333> rac-(디메틸실릴비스(인데닐))하프늄 디메틸을 사용한 에틸렌 및 1-옥텐의 공중합화
- <334> 상기 일반적 용액 세미-배치 반응기 중합화 방법을 사용하여, 1-옥텐 25 g을 ISOPAR-E 1442 g과 함께 첨가하였다. 이것을 165 °C까지 가열하고, 약 166 psi 총 반응기 압력에서 에틸렌으로 포화시켰다. rac-(디메틸실릴비스(인데닐))하프늄 디메틸, 아르메늄 보레이트 및 MMAO-3A의 용액을 혼합하여 4.5 마이크로몰의 Hf, 5.4 마이크로몰의 아르메늄 보레이트 및 22.5 마이크로몰의 Al을 얻음으로써 촉매 용액을 제조하였다. 촉매 용액을 일반적 방법에서 기술된 바와 같은 반응기에 첨가하였다. 2.1분의 반응 시간 후, 하부 밸브를 열고, 반응기 내용물을 이소프로판올을 함유한 유리 주전자에 옮겼다. 부가의 용액을 첨가하고, 중합체 용액을 교반하여 잘 혼합하였다. 내용물을 유리 팬에 쏟아붓고, 냉각하고, 밤새 후드에서 방치한 다음, 진공 오븐에서 2일간 건조시켰다. 단리된 중합체 수율은 68.8 g이었다. 제품 밀도는 0.9038 g/mL, 용융 지수는 246, Mw는 25,300, Mn은 8,900이었다. ¹H NMR 분석은 1,000 C 당 0.171 각각의 그룹, 1,000 C 당 0.109 시스 & 트랜스, 1,000 C 당 0.832 비닐리텐, 0.08의 Rv를 나타내었다. 이 실시예는 실시예 1-3의 촉매보다 실질적으로 더 낮은 Rv를 갖는 촉매의 동정을 나타낸다.
- <335> 실시예 5
- <336> 촉매 D를 사용한 에틸렌 및 1-옥텐의 공중합화
- <337> 상기 일반적 용액 세미-배치 반응기 중합화 방법을 사용하여, 1-옥텐 25 g을 ISOPAR-E 1442 g과 함께 첨가하였다. 이것을 165 °C까지 가열하고, 약 166 psi 총 반응기 압력에서 에틸렌으로 포화시켰다. 촉매 D, 아르메늄 보레이트 및 MMAO-3A의 용액을 혼합하여 4.5 마이크로몰의 Ti, 5.4 마이크로몰의 아르메늄 보레이트 및 22.5 마이크로몰의 Al을 얻음으로써 촉매 용액을 제조하였다. 촉매 용액을 일반적 방법에서 기술된 바와 같은 반응기에 첨가하였다. 2.2분의 반응 시간 후, 하부 밸브를 열고, 반응기 내용물을 이소프로판올을 함유한 유리 주전자에 옮겼다. 부가의 용액을 첨가하고, 중합체 용액을 교반하여 잘 혼합하였다. 내용물을 유리 팬에 쏟아붓고, 냉각하고, 밤새 후드에서 방치한 다음, 진공 오븐에서 2일간 건조시켰다. 단리된 중합체 수율은 50.6 g이었다. 제품 밀도는 0.8865 g/mL, 용융 지수는 750, Mw는 15,200, Mn은 7,000이었다. ¹H NMR 분석은 1,000 C 당 0.380 각각의 그룹, 1,000 C 당 0.972 시스 & 트랜스, 1,000 C 당 0.955 비닐리텐, 0.16의 Rv를 나타내었다.
- <338> 실시예 6
- <339> 일반적 1 겔런 연속 용액 에틸렌/1-옥텐 공중합화 방법
- <340> 정제된 ISOPAR-E 용매, 에틸렌, 수소 및 1-옥텐을 온도 조절을 위한 재킷 및 내부 열전기쌍을 갖춘 1 겔런 반응

기에 공급했다. 반응기로의 용매 공급을 질량-흐름 조절기로 측정하였다. 가변 속도 격판 펌프는 용매 유속을 조절하고, 반응기에 대한 용매 압력을 증가시켰다. 1-옥텐 공급을 질량 흐름 계량기로 측정하고, 리서치 컨트롤 밸브로 흐름을 조절하였다. 옥텐을 용매 펌프의 흡인시 용매 스트림과 혼합하고, 용매와 함께 반응기로 펌핑하였다. 펌프의 배출시, 측부 스트림을 취하여 촉매 주입 라인 및 반응기 교반기에 플러시 흐름을 제공하였다. 나머지 용매를 에틸렌 및 수소와 혼합하고, 반응기로 운송하였다. 에틸렌 스트림을 질량 흐름 계량기로 측정하고, 리서치 컨트롤 밸브로 조절하였다. 질량 흐름 조절기를 사용하여, 에틸렌 조절 밸브의 출구에서 수소를 에틸렌 스트림으로 운송하였다. 반응기로 도입하기 전에 용매/단량체의 온도를 열 교환기를 사용하여 조절하였다. 이 스트림을 반응기의 하부에 도입하였다. 촉매 성분 용액을 펌프 및 질량 흐름 계량기를 사용하여 계량하고, 촉매 플러시 용매와 혼합하였다. 이 스트림을 단량체 스트림과 다른 포트에서 반응기의 하부에 도입하였다. 반응기를 격렬히 교반하면서 450 psig에서 액체로 채워진 상태로 운행하였다. 공정 흐름은 하부에서 도입되어 상부에서 배출되었다. 반응기로부터의 모든 출구 라인은 스팀으로 온도가 조절되고 단열되었다. 소량의 물을 첨가하여 중합을 중지하였고, 이 때 다른 첨가제 및 안정화제를 첨가할 수 있다. 용매/중합체 혼합물을 가열하기 위해 스트림을 정류 혼합기 및 열 교환기에 유통시켰다. 용매 및 미반응 단량체를 감압 하에서 제거하고, 탈휘발 압출기를 사용하여 압출시켜 제품을 회수하였다. 압출된 스트랜드를 수분 하에서 냉각시키고, 잘라서 펠렛으로 하였다. 반응기의 조작을 공정 조절 컴퓨터로 조절하였다.

<341> 촉매 A 및 촉매 C를 사용한 에틸렌/1-옥텐 중합화

<342> 상기 개시된 1 갤런 연속 용액 중합화의 일반적 방법을 사용하였다. 촉매 A로부터의 10.29 ppm Ti 및 촉매 C로부터의 1.71 ppm Ti를 함유하는 촉매 용액을 제조하고, 4 L 촉매 저장 탱크에 첨가하였다. 이 용액을 ISOPAR E 중의 아르메늄 보레이트를 함유하는 용액의 연속 스트림 및 ISOPAR E 중의 MMAO-3A 용액의 연속 스트림과 연속 스트림으로 혼합하여 1:1.2:6의 총 Ti:B:Al 비를 얻었다. 활성화된 촉매 용액을 약 160 °C의 반응기 온도 및 95%의 에틸렌 전환을 유지하기에 충분한 속도로 반응기에 연속적으로 공급하였다. 반응기 출구로부터 중합체 용액을 연속적으로 제거하고, 중합체 용액의 각 부에 대해 100 ppm의 물 및 중합체 안정화제(즉, 중합체 부당 Irgaphos 168 2333 ppm 및 Irganox 1010 1168 ppm)을 함유하는 용액과 접촉시켰다. 얻어진 출구 스트림을 혼합하고, 열 교환기에서 가열하고, 혼합물을 용융된 중합체가 용매 및 미반응 단량체로부터 분리되는 분리기에 도입하였다. 얻어진 용융된 중합체를 압출하고, 수조에서 냉각시킨 후 잘라서 펠렛으로 하였다. 이 실시예에서, 에틸렌 농도는 총 반응기 내용물의 약 0.8 중량%, 중합체 농도는 반응기 내용물의 약 16 중량%, 반응기에 첨가된 수소량은 0.14 중량 ppm이었다. 1시간에 걸쳐 제품 샘플을 수집한 후, 각 샘플(일반적으로 시간 당 약 5 파운드)의 용융 지수 및 밀도를 결정하였다. 총 10개의 시간당 샘플을 수집하였다. 중합화 조건 및 얻어진 중합체의 물리적 특성을 표 1에 요약하였다. 표 1에서 효율, 중합체 밀도, I_2 및 I_{10}/I_2 값은 10개의 1시간 샘플 각각에 대한 값을 평균한 결과이다.

<343> 실시예 7-9

<344> 하기 표 1에 별도로 기재된 것을 제외하고, 실시예 7-9를 실시예 6과 유사하게 수행하였다. 실시예 7의 경우, 13개의 시간당 샘플을 수집하였다. 실시예 8의 경우, 10개의 시간당 샘플을 수집하고, 실시예 9의 경우, 7개의 시간당 샘플을 수집하였다.

[표 I]

중합화 조건 및 얻어진 중합체의 성질						
실시예	온도, C.	에틸렌 흐름, lb./hr	용매 흐름, lb/hr	옥텐 흐름, lb/hr	H ₂ 흐름, sccm	에틸렌 전환, %
6	160.3	5.00	27.00	0.86	22.6	95.0
7	160.3	5.00	27.00	0.86	23.6	94.8
8	159.9	5.00	27.00	0.93	47.0	94.8
9	160.6	5.00	27.00	0.78	4.0	96.0
실시예	ppm Ti Cat A/ Cat C	효율, g/g Ti	제조 속도, lb/hr	중합체 밀도, g/mL	I ₂	I ₁₀ /I ₂
6	10.29/1.71	1,570,095	5.22	0.9221	0.61	18.3
7	10.29/1.71	1,505,411	5.20	0.9223	0.73	17.8
8	8.3/3.7	1,603,527	5.22	0.9214	0.65	15.0
9	11.0/1.0	966,089	5.02	0.9221	0.70	18.3
실시예	Wt % 에틸렌	Wt % 중합체	반응기 공급 의 H ₂ ppm	Mw	Mn	
6	0.76	15.89	0.14	83,600	19,200	
7	0.79	15.82	0.14	85,300	19,700	
8	0.79	15.85	0.28	84,100	17,600	
9	0.61	15.31	0.02	79,800	20,300	

실시예 10-13

실시예 10에서는, 실시예 6에서 얻은 10개의 연속 용액 중합화 시간당 샘플을 혼합하여 더 많은 샘플(약 50 파운드)을 얻었다. 실시예 11은 실시예 7에서 얻은 시간당 샘플을 혼합한 결과이다. 실시예 12는 실시예 8에서 얻은 시간당 샘플을 혼합한 결과이고, 실시예 13은 실시예 9에서 얻은 시간당 샘플을 혼합한 결과이다. 각 샘플을 혼합하기 전에, 각 시간당 샘플의 GPC를 얻었다. 각 GPC를 데콘볼루션하여 중합체 스플릿(높은 Mw 중합체의 중량 분율) 및 각 중합체 성분의 Mw를 얻었다. 평균 스플릿, 및 평균 데콘볼루션 Mw 및 Mn을 하기 표 II에 나타내었다.

[표 II]

데콘볼루션된 중합체 성질

실시예	스플릿	고 Mw 분율의 M _w	고 Mw 분율의 M _n	저 Mw 분율의 M _w	저 Mw 분율의 M _n	M _{wH} /M _w L
10	0.34	201,000	84,500	39,700	16,400	5.06
11	0.31	205,000	88,100	39,500	15,300	5.19
12	0.50	158,000	68,400	27,100	10,600	5.83
13	0.17	254,000	116,000	52,500	17,600	4.84

실시예 10-13으로부터 얻은 에틸렌/1-옥텐 인터폴리머는 많은 기술적 특징을 갖는다. 이 연구에서 얻어진 4개의 중합체의 물리적 특성을 표 III에 요약하였다. 비교를 위해, 다우 케미칼 캄파니로부터 입수가 가능한 상업적 자유 라디칼 LDPE 수지인 LDPE 6821 및 LDPE 170A의 데이터도 표 III에 포함시켰다.

<352> [표 III]

중합체 특성 데이터							
수지		실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 10	LDPE 682I	LDPE 170
밀도	그램/cc	0.9227	0.9218	0.9224	0.9226	0.9211	0.9225
I_5		3.53	2.49	3.64	2.70	2.38	2.96
I_{10}	g/10 분	12.63	9.31	12.85	11.05	8.25	9.86
I_2	g/10 분	0.7287	0.6758	0.6714	0.6805	0.6923	0.5643
I_{10}/I_2	-	17.3	13.8	19.1	16.2	11.9	17.5
GPC 데이터							
Mw	-	83,600	84,100	79,800	85,300	84,000	91,700
Mp	-	37,500	32,800	43,200	40,200	61,300	56,500
Mn	-	19,200	17,600	20,300	19,700	25,300	17,000
Mw/Mn	-	4.35	4.78	3.93	4.33	3.32	5.39
FTIR에 의한 불포화도							
메틸/ 1000 C (FTIR)	-	8.59	8.99	8.37	8.19	16.98	19.13
트랜스/ 1000 C (FTIR)	-	0.239	0.152	0.306	0.228	0.014	0.012
비닐/ 1000 C (FTIR)	-	0.11	0.10	0.11	0.11	0.02	0.1850
공단량체 중량 %	%	7.74	8.02	7.50	7.36	-	-
용융 강도	cN	5.0	5.0	5.0	5.0	18.0	
DSC-냉							
피크	C	102.40	101.00	102.55	102.48	96.99	96.55
열 융합	J/g	146.10	147.90	147.10	146.10	139.60	139.60
DSC-열							
1 피크	C	115.32	114.50	115.29	115.80	111.70	112.18
열 융합	J/g	150.40	152.30	152.90	146.60	146.30	146.20

<353>

수지		실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 10	LDPE 6821	LDPE 170
밀도	그램/cc	0.9227	0.9218	0.9224	0.9226	0.9211	0.9225
I ₅		3.53	2.49	3.64	2.70	2.38	2.96
I ₁₀	g/10 분	12.63	9.31	12.85	11.05	8.25	9.86
I ₂	g/10 분	0.7287	0.6758	0.6714	0.6805	0.6923	0.5643
I ₁₀ /I ₂	-	17.3	13.8	19.1	16.2	11.9	17.5
CRYSTAF							
피크	C	89.8	69.8	69.9	70.7	88.9	77.0
퍼지	%	1.7	3.0	2.7	2.2	1.3	3.9
고 밀도	%	97.7	93.9	95.9	95.1	98.4	95.9
ATREF							
I 피크	C	88.0	87.0	85.0	88.0	84.0	80.0
퍼지	%	12.4	12.9	8.1	9.6	14.0	9.6
고 밀도	%	82.9	82.7	64.5	81.9	80.5	63.3
전단 점도							
Eta (0.1000 Hz)	poise	2.10E+05	1.51E+05	2.28E+05	1.68E+05	1.57E+05	2.04E+05
Eta (0.1585 Hz)	poise	1.80E+05	1.34E+05	1.94E+05	1.44E+05	1.44E+05	1.77E+05
Eta (0.2512 Hz)	poise	1.52E+05	1.16E+05	1.63E+05	1.21E+05	1.30E+05	1.52E+05
Eta (0.3981 Hz)	poise	1.27E+05	9.93E+04	1.36E+05	1.00E+05	1.16E+05	1.28E+05
Eta (0.6310 Hz)	poise	1.05E+05	8.37E+04	1.12E+05	8.27E+04	1.01E+05	1.06E+05
Eta (1.0000 Hz)	poise	8.62E+04	6.99E+04	9.22E+04	6.75E+04	8.68E+04	8.63E+04
Eta (1.5850 Hz)	poise	7.05E+04	5.80E+04	7.53E+04	5.50E+04	7.33E+04	6.96E+04
Eta (2.5120 Hz)	poise	5.74E+04	4.79E+04	6.11E+04	4.46E+04	6.10E+04	5.56E+04
Eta (3.9813 Hz)	poise	4.66E+04	3.94E+04	4.94E+04	3.60E+04	5.00E+04	4.39E+04
Eta (6.3101 Hz)	poise	3.78E+04	3.23E+04	3.96E+04	2.89E+04	4.04E+04	3.43E+04
Eta (10.001 Hz)	poise	3.02E+04	2.63E+04	3.17E+04	2.30E+04	3.22E+04	2.67E+04
Eta (15.850 Hz)	poise	2.41E+04	2.12E+04	2.52E+04	1.83E+04	2.54E+04	2.05E+04
Eta (25.121 Hz)	poise	1.91E+04	1.70E+04	2.00E+04	1.44E+04	1.98E+04	1.57E+04
Eta (39.813 Hz)	poise	1.51E+04	1.35E+04	1.58E+04	1.13E+04	1.52E+04	1.19E+04
Eta (63.101 Hz)	poise	1.18E+04	1.05E+04	1.25E+04	8.82E+03	1.16E+04	8.94E+03
Eta (100.00 Hz)	poise	9.22E+03	8.11E+03	9.79E+03	6.82E+03	8.75E+03	6.68E+03

<354>

<355>

도 2A 및 2B는 실시예 10-13의 4개의 에틸렌 인터폴리머, 및 LDPE 6821 및 LDPE 170 각각의 전단 점도 데이터를 플롯팅한 것이다. 레오메트릭스 기계 분광계(모델 RMS 800)로부터 각 중합체에 대한 전단 점도 데이터를 얻었다. 각 샘플에 대한 동적 전단 점도를 전단 속도의 함수로 측정하였다. 230 °C에서 RMS 800을 사용하였다. 선형 점탄성 영역 내에 존재하는 스트레인 %는 10%였으며, 질소 정화 하에서 0.1 - 100 rad/초 범위의 주파수 스위프를 사용하였다. 평행한 판을 약 1.5 내지 약 2 mm의 갭을 갖도록 배치하였다. 도 2A 및 2B에서 알 수 있는 바와 같이, Runs 1-4로부터 얻어진 4개의 중합체의 유동학적 양상은 LDPE 6821 및 LDPE 170과 실질적으로 유사하였다. 이는 인터폴리머가 유사한 용융 지수 및 밀도를 갖는 저 밀도 폴리에틸렌과 실질적으로 유사한 가공 특성을 갖는다는 것을 암시한다.

<356>

Runs 11-13의 에틸렌 인터폴리머의 용융 강도를, 비교를 위한 LDPE 6821, LDPE 5271 및 LDPE 5291과 함께 하기 방법에 따라 측정하였다. 인스트론 모세관 레오미터에 부착된 고에트베르트 레오텐스(Goettfert Rheotens)로 용융 강도를 측정하였다. 중합체 용융물을 일정한 플런저 속도에서, 모세관 직경이 2.1 mm이고 어스펙트 비(모세관 길이/모세관 반경)가 20인 모세관 다이(평평한 다이, 180 ° 각)를 통해 압출하였다. 따라서, 중합체 용융물을 일정한 길보기 벽 전단 속도 하에 두었다. 이어서, 압출된 용융물을 모세관 출구로부터 100 mm 떨어져 있는 한 쌍의 톱니모양 바퀴로 신장시켰다. 강하력을 모니터링하면서, 바퀴의 회전 속도를 시간과 직선으로 증가시켰다. 용융 강도를 스트랜드가 파열되기 전의 플라토우 힘(cN)으로 보고하였다. 하기 조건을 용융 강도 측정에 사용하였다.

<357>

온도 = 190 °C

<358> 플러저 속도 = 0.423 mm/s

<359> 바퀴 가속 = 2.4 mm/s/s

<360> 모세관 직경 = 2.1 mm

<361> 모세관 길이 = 42 mm

<362> 배럴 직경 = 9.52 mm

<363> 도 3은 중합체에 대한 용융 강도 곡선을 나타낸다. 이 도면에서, Run 1은 실시예 11, Run 2는 실시예 12, Run 3은 실시예 13에 대응한다. 도 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 11-13의 에틸렌 인터폴리머의 용융 강도는 저 밀도 폴리에틸렌보다 더 낮았다.

<364> 에틸렌 인터폴리머 및 저 밀도 폴리에틸렌(비교용)으로부터 단순 기포 압출에 의해 블로운 필름을 제조하였다. 통상적인 단순 기포 압출(핫 블로운 필름 공정으로도 알려짐)이 예를 들면, 문헌[Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 3rd. John Wiley and Sons, New York, 1981, Vol. 16, pp. 416-417 및 Vol. 18, pp. 191-192]에 기재되어 있으며, 상기 문헌의 기재는 본원에 참고로 인용된다. 중합체로부터 얻어진 필름 구조물 데이터를 표 IV에 요약하였다.

<365> [표 IV]

<366>

필름 제조 데이터							
수지		실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 10	LDPE 6821	LDPE 170
밀도	그램/cc	0.9227	0.9218	0.9224	0.9226	0.9211	0.9225
I ₅		3.53	2.49	3.64	2.70	2.38	2.96
I ₁₀	g/10 분	12.63	9.31	12.85	11.05	8.25	9.86
I ₂	g/10 분	0.7287	0.6758	0.6714	0.6805	0.6923	0.5643
I _{10/12}	-	17.3	13.8	19.1	16.2	11.9	17.5
테이크-업 속도		50.2	50.3	50.4	50.3	45.4	50.3
FLH	in	11	11	11	11	11	11
압출기 설정		50	54	50	50	50	50
앰프스		29	27	28	30	30	22
TPM		430	429	428	430	429	458
레이플랫	in	12	12	12	12	12	12
두께(게이지)	mil	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
단층 필름 데이터							
투명도	% trans.	96.5	95.7	96.6	93.5	88.1	87.2
글로스 20	-	52.23	53.02	51.85	43.95	47.74	30.48
글로스 45	-	60.51	60.21	61	58.29	70.57	59.57
흐림	%	8.67	8.80	8.22	9.193	5.803	9.577
다트 A	그램	194	232	176	190	132	104
다트 B	그램	126	134	112	114	100	100
Elmendorf Tear A CD	그램	625.6	758.4	579.2	596.8	254.4	148.8
Elmendorf Tear A MD	그램	201.6	305.6	132.8	190.4	128.0	124.8
Elmendorf Tear B CD	그램	704.0	760.0	622.4	728.0	190.4	107.2
Elmendorf Tear B MD	그램	225.6	254.4	142.4	164.8	120	97.6

수지		실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 10	LDPE 6821	LDPE 170
밀도	그램/cc	0.9227	0.9218	0.9224	0.9226	0.9211	0.9225
I ₅		3.53	2.49	3.64	2.70	2.38	2.96
I ₁₀	g/10 분	12.63	9.31	12.85	11.05	8.25	9.86
I ₂	g/10 분	0.7287	0.6758	0.6714	0.6805	0.6923	0.5643
I _{10/12}	-	17.3	13.8	19.1	16.2	11.9	17.5
Norm. Elm. Tear A CD	그램/mil	406.2	463.7	378.6	380.2	157.7	99.4
Norm. Elm. Tear A MD	그램/mil	127.9	204.8	89.8	116.1	74.7	86.1
Norm. Elm. Tear B CD	그램/mil	434.3	528.8	433.7	482.0	155.4	71.1
Norm. Elm. Tear B MD	그램/mil	145.0	254.4	92.19	104.13	69.47	67.0
CD 1% 시퀀트	psi	36518.46	31697.12	35788.58	34909.26	30444.14	33276.52
CD 2% 시퀀트	psi	30559.16	26707.56	29580.72	29388.9	26257.58	28666.24
MD 1% 시퀀트	psi	33759.6	30164.16	33517.68	31673.16	25802.62	30126.68
MD 2% 시퀀트	psi	28649.08	25965.7	28452.58	27587.1	22998.68	26521.04
파괴 하중	lbs.	15	16	13.64	15.3	12.82	8.26
신장	in	4.98	5.52	4.52	4.84	2.92	2.36
파괴 에너지	in-lbs.	41.754	48.804	34.752	41.262	19.868	10.41
피크 하중	lbs.	14.994	15.994	13.634	15.296	12.806	8.248
구멍	ft.-lbs./cu. in.	169.16	202.42	142.16	167.38	74.92	48.06
구멍 두께	mil	1.64	1.6	1.62	1.64	1.76	1.44
CD % 신장	%	781.88	754.94	781.36	751.82	659.4	617.36
CD 파괴 하중	lbf.	9.16	9.38	8.74	9.08	6.5	4.64
CD 파괴시 신장	in.	15.62	15.1	15.62	15.04	13.18	12.36
CD 파괴 에너지	in.-lb.	62.836	56.184	61.612	59.21	45.562	31.722
CD 두께	mil	1.368	1.184	1.312	1.348	1.496	1.216

<367>

수지		실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 10	LDPE 6821	LDPE 170
밀도	그램/cc	0.9227	0.9218	0.9224	0.9226	0.9211	0.9225
I ₅		3.53	2.49	3.64	2.70	2.38	2.96
I ₁₀	g/10 분	12.63	9.31	12.85	11.05	8.25	9.86
I ₂	g/10 분	0.7287	0.6758	0.6714	0.6805	0.6923	0.5643
I _{10/12}	-	17.3	13.8	19.1	16.2	11.9	17.5
CD 터프니스	ft.-lbs./cu. in.	3827.254	3953.284	3912.034	3660.764	2540.238	2176.178
CD 최종 인장	psi	6711.9	7925.8	6658.36	6729.14	4352.1	3822.42
CD 항복 하중	lbf.	2.52	2.1	2.44	2.48	2.4	2
CD 항복 강도	psi	1831.74	1778.2	1848.74	1836.4	1610.88	1640.52
CD 항복 신장도	%	14.624	14.62	14.574	14.614	15.234	14.588
MD % 신장	%	635.5	643.88	663.08	645.48	365.88	349.88
MD 파괴 하중	lbf.	9.28	10.22	9.04	9.86	6.86	5.1
MD 파괴시 신장	in.	12.72	12.86	13.26	12.9	7.3	7
MD 파괴 에너지	in.-lb.	58.104	59.438	61.346	61.676	37.076	27.388
MD 두께	mil	1.348	1.272	1.28	1.312	1.428	1.224
MD 터프니스	ft.-lbs./cu. in.	3594.442	3893.31	4000.144	3908.07	2165.65	1866.58
DMD 최종 인장	psi	6889.28	8037.54	7076.54	7502.48	4786.9	4167.2
MD 항복 하중	lbf.	2.36	2.22	2.28	2.34	2.5	2.12
MD 항복 강도	psi	1756.3	1746.26	1782.8	1783.28	1740.08	1738.36
MD 항복 신장도	%	14.778	14.77	15.226	14.802	15.292	14.97
수축							
MD (1)	%	74.4	74.4	76.9	74.4	79.3	77.4
MD (2)	%	73.4	73.9	76.4	75.4	79.8	78.3
CD (1)	%	21.8	29.1	25.2	25.2	19.3	25.2
CD (2)	%	24.2	24.2	24.2	24.2	19.8	25.7

수지		실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 10	LDPE 6821	LDPE 170
밀도	그램/cc	0.9227	0.9218	0.9224	0.9226	0.9211	0.9225
I ₅		3.53	2.49	3.64	2.70	2.38	2.96
I ₁₀	g/10 분	12.63	9.31	12.85	11.05	8.25	9.86
I ₂	g/10 분	0.7287	0.6758	0.6714	0.6805	0.6923	0.5643
I ₁₀ /I ₂	-	17.3	13.8	19.1	16.2	11.9	17.5
단층 열 밀봉							
110	lbf.	0.04	0.066	0.228	0.028	0.338	0.526
120	lbf.	3.518	3.574	3.494	4.126	4.292	3.524
130	lbf.	3.984	3.284	3.195	4.105	4.148	3.866
140	lbf.	3.706	2.896	3.196	3.212	4.872	3.532
150	lbf.	3.17	2.748	1.992	3.078	5.352	3.648
HSIT (2lb)	C	107.47	106.92	115.28	109.39	104.23	105.11
핫 택							
110	N	0.151	0.183	0.162	0.173	0.188	0.25
120	N	0.478	1.512	0.733	0.844	1.195	0.798
130	N	2.436	2.731	2.695	2.727	1.361	1.075
140	N	3.307	3.455	1.857	1.994	1.313	0.959
150	N	1.602	1.571	1.362	1.434	1.198	0.702
160	N	2.413	1.692	1.369	0.495	1.166	0.524
170	N						
HTIT (2 N)	C	127.77	124.00	126.46	126.14	168.49	163.39
Ult HT	N	3.307	3.455	2.695	2.727	1.361	1.075

<369>

<370>

도 4는 중합체에 대한 열 밀봉 강도를 온도의 함수로 플롯팅한 것이다. 도 5는 중합체에 대하여 피크로드 측면에서 측정한 핫 택(hot tack)을 온도의 함수로 플롯팅한 것이다. 도 4 및 5에서 알 수 있는 바와 같이, Runs 1-4의 에틸렌 인터폴리머는 저 밀도 폴리에틸렌과 유사한 열 밀봉 및 핫 택 특성을 나타내었다. 실시예 10-13의 중합체에 있어서, 우수한 촉매 효율(160 °C 및 95% 에틸렌 전환에서 1.6 MM g/g)이 얻어지며, 이는 중합체 스플릿이 증가함에 따라 증가한다는 것이 관찰되었다. 또한, 13.8 - 19.1 범위의 용융 흐름 비(I₁₀/I₂)가 얻어졌다. 각 에틸렌 인터폴리머의 압출기 앰프 및 배압에 의해 지시되는 가공성은 LDPE 6821 또는 LDPE 170A와 동등하거나 더 양호하였다. 용융 강도가 동등한 밀도 및 용융 지수를 갖는 LDPE보다 상대적으로 더 낮음에도 불구하고 거품 안정성이 매우 우수하였다. 게다가, 에틸렌 인터폴리머의 광학 특성이 뛰어났으며, 닥트 및 인열 특성이 LDPE 6821 및 LDPE 170A를 상당히 초과하였다. 마지막으로, 에틸렌 인터폴리머의 유동학적 양상은 유사한 용융 지수 및 밀도를 갖는 LDPE와 매우 유사하였다.

<371>

실시예 14-19

<372>

일련의 중합화 반응을 수행하여, 에틸렌 및 1-옥텐으로부터 약 0.920 g/cc 밀도 및 약 1.0의 I₂를 갖는 에틸렌/1-옥텐 인터폴리머를 얻었다. 또한, 에틸렌 인터폴리머를 상대적으로 더 낮은 수준의 고 분자량 분율을 갖도록 표적화하였다. 중합화 반응을 140 °C에서 수행하고 에틸렌 전환율이 85%인 것을 제외하고는, 실시예 6의 일반적인 방법에 따랐다. 촉매 A 및 촉매 C 둘 다를 중합화 반응에 사용하였다. 0 내지 약 0.17 범위의 스플릿을 갖는 6개의 상이한 중합체를 얻었다. 각 중합체에 대해 용융 흐름 비(I₁₀/I₂)를 측정하고, 그 결과를 하기 표 V에 요약하였다.

[표 V]

중합화 조건 및 얻어진 중합체의 성질

실시예	온도, C.	에틸렌 흐름, l/hr	용매 흐름, lb/hr	옥텐 흐름, lb/hr	H ₂ 흐름, sccm	에틸렌 전 환, %
14	140.3	5.4	35	1.00	20	85.4
15	140.0	5.4	35	1.01	20	85.1
16	140.0	5.4	35	1.00	28	85.3
17	140.1	5.4	35	0.98	22.4	85.7
18	140.0	5.4	35	1.05	33	85.3
19	140.3	5.4	35	1.10	37.4	85.5
실시예	ppm Ti Cat A/ ppm Cat C	효율, g/g Ti	표적 스플릿	중합체 밀도, g/mL	I ₂	I ₁₀ /I ₂
14	4.1/ 0.00	4,600,000	0.00	0.9194	1.02	9.28
15	3.4/0.017	4,500,000	0.01	0.9195	0.95	9.44
16	2.14/0.107	4,900,000	0.09	0.9207	1.00	11.04
17	3.34/0.083	4,500,000	0.05	0.9197	1.01	10.10
18	2.09/0.157	5,500,000	0.13	0.9209	1.01	12.04
19	2.05/0.205	4,800,000	0.17	0.9203	1.05	13.1
실시예	중합체 제조 속도 Lb/hr	반응기 내용 물의 에틸렌 Wt %	반응기 내용 물의 중합체 Wt %	반응기 공급의 H ₂ ppm		
14	5.13	1.90	12.39	0.10		
15	5.11	1.94	12.34	0.09		
16	5.09	1.92	12.29	0.13		
17	5.14	1.87	12.42	0.11		
18	5.09	1.92	12.28	0.16		
19	5.11	1.89	12.31	0.18		

표 V의 데이터는 용융 흐름 비(I_{10}/I_2)가 0 내지 약 0.17 범위의 고 분자량 분율의 함수로 거의 직선으로 증가하는 것을 나타낸다. 또한, 촉매 효율을 감소시키지 않고도 가공성이 증가한다는 것이 관찰되었다. 실제로, 이들 공정에서, 용융 흐름 비가 증가함에 따라 전반적인 효율이 사실상 증가하였다.

실시예 20

이 실시예는 연속 용액 중합화에서 낮은 Rv 촉매를 저 Mw 촉매로, 높은 Rv 촉매를 고 Mw 촉매로 사용하는 것을 나타낸다.

정제된 ISOPAR-E 용매, 에틸렌, 수소 및 1-옥텐을 온도 조절을 위한 재킷 및 내부 열전기쌍을 갖춘 1 갤런 반응기에 공급했다. 반응기로의 용매 공급을 질량-흐름 조절기로 측정하였다. 가변 속도 격판 펌프는 용매 유속을 조절하고, 반응기에 대한 용매 압력을 증가시켰다. 1-옥텐 공급을 질량 흐름 계량기로 측정하고, 리서치 컨트롤 밸브로 흐름을 조절하였다. 옥텐을 용매 펌프의 흡인시 용매 스트림과 혼합하고, 용매와 함께 반응기로 펌핑하였다. 펌프의 배출시, 측부 스트림을 취하여 촉매 주입 라인 및 반응기 교반기에 플러시 흐름을 제공하였다. 나머지 용매를 에틸렌 및 수소와 혼합하고, 반응기로 운송하였다. 에틸렌 스트림을 질량 흐름 계량기로 측정하고, 리서치 컨트롤 밸브로 조절하였다. 질량 흐름 조절기를 사용하여, 에틸렌 조절 밸브의 출구에서 수소를 에틸렌 스트림으로 운송하였다. 반응기로 도입하기 전에 용매/단량체의 온도를 열 교환기를 사용하여 조절하였다. 이 스트림을 반응기의 하부에 도입하였다. 촉매 성분 용액을 펌프 및 질량 흐름 계량기를 사용하여 계량하고, 촉매 플러시 용매와 혼합하였다. 이 스트림을 단량체 스트림과 다른 포트에서 반응기의 하부에 도입하였다. 반응기를 격렬히 교반하면서 450 psig에서 액체로 채워진 상태로 운행하였다. 공정 흐름은 하부에서 도입되어 상부에서 배출되었다. 반응기로부터의 모든 출구 라인은 추적되고 격리된 스트림이었다. 소량의 물을 첨가하여 중합을 중지하였고, 이 때 다른 첨가제 및 안정화제를 첨가할 수 있다. 용매/중합체 혼합물을 가열하기 위해 스트림을 정류 혼합기 및 열 교환기에 유통시켰다. 용매 및 미반응 단량체를 감압 하에서 제거하

고, 탈휘발 압출기를 사용하여 압출시켜 제품을 회수하였다. 압출된 스트랜드를 수분 하에서 냉각시키고, 잘라서 펠렛으로 하였다. 반응기의 조작을 공정 조절 컴퓨터로 조절하였다.

<379> 4L 촉매 탱크를 Hf 농도가 8.0 ppm인 rac-디메틸실란 비스(인데닐)하프늄 디메틸의 ISOPAR E 용액으로 채웠다. 제2 4L 촉매 탱크를 Ti 농도가 4.0 ppm인 촉매 C 용액으로 채웠다. 부가의 탱크에 B 농도가 100 ppm인 ISOPAR E 중의 N,N-디옥타데실아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 Al 농도가 100 ppm인 ISOPAR E 중의 MMAO-3A의 용액을 제공하였다. ISOPAR E를 시간 당 27.0 파운드로 반응기에 연속적으로 공급하고, 1-옥텐을 시간 당 0.50 파운드로 반응기에 연속적으로 공급하였다. 95% 에틸렌 전환을 유지하기에 충분한 속도 및 165 °C의 반응 온도에서, 총 전이 금속 (Hf + Ti): B: Al의 몰 비를 1:1.2:5로 유지하기에 충분한 ISOPAR E 중의 N,N-디옥타데실아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 ISOPAR E 중의 MMAO-3A와 함께, 2개의 촉매 용액을 처음에 1:1 부피비로 첨가하였다. 반응기 재킷의 온도를 조절하여 165 °C의 반응기 온도 및 95% 에틸렌 전환을 유지하면서, 촉매 C의 유속을 조절하여 제품 용융 지수를 1.0으로 유지하였다. 전반적인 촉매 효율을 최적화하기 위해, 알루미늄의 몰 비를 조절하였다. 가공성이 높은 제품을 수집하고, 이를 뛰어난 인열 및 모듈러스 특성 균형을 갖는 블로운 필름을 제조하는데 사용할 수 있다.

<380> 실시예 21

<381> 1-옥텐 대신 1-부텐을 시간 당 2.2 파운드로 반응기에 공급하고, 저 분자량 촉매가 Ti가 6.0 ppm인 촉매 D이고, 고 분자량 촉매가 Ti가 6.0 ppm인 촉매 B이고, 반응기 온도가 145 °C이고, 92% 에틸렌 전환에서 중합체 제품 중에 0.1 중량% 1,7-옥타디엔을 유지하기에 충분한 속도로 1,7-옥타디엔을 반응기에 공급하는 것을 제외하고는, 실시예 20의 방법을 따랐다. 반응기 재킷의 온도를 조절하여 전반적인 에틸렌 전환 및 반응기 온도를 유지하면서, 촉매 B의 첨가 속도를 제품 용융 지수를 0.7로 유지하도록 조절하였다. 가공성이 높은 제품은 유선 및 케이블 분야, 필름, 성형품 및 포움을 포함한 다양한 분야에 유용하다.

<382> 실시예 22

<383> 1-부텐을 시간 당 3.6 파운드로 반응기에 공급하고, 저 분자량 촉매가 Ti가 6.0 ppm인 촉매 D이고, 고 분자량 촉매가 Ti가 6.0 ppm인 촉매 B이고, 반응기 온도가 140 °C이고, 92% 에틸렌 전환에서 중합체 제품 중에 0.1 중량% 노르보르나디엔을 유지하기에 충분한 속도로 노르보르나디엔을 반응기에 공급하는 것을 제외하고는, 실시예 21의 방법을 따랐다. 반응기 재킷의 온도를 조절하여 전반적인 에틸렌 전환 및 반응기 온도를 유지하면서, 촉매 B의 첨가 속도를 제품 용융 지수를 1.0으로 유지하도록 조절하였다. 가공성이 높은 제품은 유선 및 케이블 분야, 필름, 성형품 및 연성 포움을 포함한 다양한 분야에 유용하다.

<384> 실시예 23

<385> ISOPAR E 중의 무수 염화마그네슘 슬러리, 헥산 중의 EtAlCl₂ 용액 및 ISOPAR E 중의 Ti(O-iPr)₄ 용액을 일정 부피의 ISOPAR E에 순차적으로 첨가하여 마그네슘 농도가 0.17M이고 Mg/Al/Ti 비가 40/12/3인 조성물을 얻음으로써, 실질적으로 미국 특허 제4,612,300호(실시예 P)에 따라 비균질 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매를 제조하였다.

<386> 1 갤런 크기의 제2 반응기를 제1 반응기에 시리즈로 연결하고, 1-옥텐을 제1 반응기에 공급하고, 저 분자량 촉매가 Ti가 8.0 ppm인 촉매 A이고, 고 분자량 촉매가 Ti가 4.0 ppm인 촉매 C이고, 반응기 온도가 150 °C이고, 90% 에틸렌 전환 및 0.10의 용융 지수에서 50% 스플릿을 갖는 0.908 밀도 중합체를 제조하도록 2개의 촉매 및 1-옥텐의 흐름을 조절하였다. 부가의 에틸렌 및 옥텐을 부가의 용매와 함께 제2 반응기에 첨가하였다. 195 °C의 온도, 1.6의 전체 용융 지수 및 0.920 g/mL의 전체 밀도에서 제2 반응기로부터 55 중량%의 전체 중합체 제품을 제조하기에 충분한 속도로 티타늄-기재 지글러-나타 촉매(상기와 같이 제조함)를 (1:8의 Ti:TEA 비로 트리에틸 알루미늄(TEA)과 접촉시킨 후) 제2 반응기에 첨가하였다. 분자량을 조절할 필요가 있을 때 수소를 제1 및 제2 반응기에 사용하였다. 가공성이 높은 제품은 필름, 특히 온실 및 농업용 필름, 라이너 및 성형품을 포함한 다수의 분야에 유용하다.

<387> 실시예 24

<388> 1-옥텐 대신, 스티렌을 시간 당 2.37 파운드로 반응기에 공급하고, 용매로 ISOPAR E 대신 톨루엔을 시간 당 30.97 파운드의 속도로 반응기에 공급하고, 에틸렌을 시간 당 4.00 파운드로 반응기에 공급하고, 촉매 D로부터 20 ppm Ti 및 촉매 A로부터 10.0 ppm Ti(촉매 둘 다 톨루엔에 용해됨)의 용액을 함유하는 촉매 용액을 단일 탱크에 함유시키고, 수소를 10 sccm으로 반응기에 공급하고, 반응기 온도가 120 °C이고, 에틸렌 전환이 92%인 것

을 제외하고, 실시예 20의 일반적 방법에 따랐다. 가공성이 높은 제품이 단리되었고, 성형 분야, 포말체 및 다양한 다른 분야에 사용할 수 있다.

<389>

실시예 25

<390>

1-옥텐을 0.940 밀도로 제품을 제조하기에 충분한 속도로 반응기에 공급하고, 촉매 D로부터 10 ppm Ti 및 촉매 C로부터 3 ppm Ti(촉매 둘 다 ISOPAR E에 용해됨)의 용액을 함유하는 촉매 용액을 단일 탱크에 함유시키고, 반응기 온도가 150 °C이고, 에틸렌 전환이 95%인 것을 제외하고, 실시예 20의 일반적 방법에 따랐다. 제품 용융 지수를 수소로 조절하여 0.5의 제품 용융 지수를 얻었다. 가공성이 높은 제품이 단리되었고, 성형 분야, 포말체, 특히 완충 포장을 위한 고 모듈러스 고 강도 포말체 및 다양한 다른 분야에 사용할 수 있다.

<391>

실시예 26

<392>

촉매 E 및 촉매 F를 사용한 프로필렌/1-옥텐 중합화

<393>

이소택틱(isotactic) 프로필렌/1-옥텐/에틸렌 인터폴리머를 제조하기 위해 에틸렌 대신 프로필렌 및 소량의 에틸렌을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 6에 개시된 1 겔린 연속 용액 중합화를 위한 일반적 방법을 사용하였다. 이 실시예에 있어서, 반응기 온도는 55 °C였고, 프로필렌을 시간 당 19.97 파운드로 반응기에 공급하였고, 에틸렌을 시간 당 0.14 파운드로 반응기에 계량하였고, 옥텐을 시간 당 4.99 파운드로 공급하였고, ISOPAR E 용매를 시간 당 24.27 파운드로 공급하였다. 촉매 E로부터의 0.70 ppm Zr 및 촉매 F로부터의 0.80 ppm Zr을 함유하는 촉매 용액을 제조하여, 4L 촉매 저장 탱크에 첨가하였다. 이 용액을 ISOPAR E 중의 아르메늄 보레이트를 함유하는 용액의 연속 스트림 및 ISOPAR E 중의 MMAO-3A 용액의 연속 스트림과 연속 스트림으로 혼합하여, 1:1.2:6의 총 Zr:B:Al 비를 얻었다. 활성화된 촉매 용액을 반응기 온도를 약 55 °C로 유지하기에 충분한 속도로 반응기에 연속적으로 공급하였다. 제품의 분자량을 조절할 필요가 있을 때 수소를 첨가하였다. 중합체 용액을 반응기 출구로부터 연속적으로 제거하고, 중합체 용액의 각 부에 대해 100 ppm의 물 및 중합체 안정화제를 함유하는 용액과 접촉시켰다. 얻어진 출구 스트림을 혼합하고, 열 교환기에서 가열하고, 혼합물을 용융된 중합체가 용매 및 미반응 단량체로부터 분리되는 분리기에 도입하였다. 얻어진 용융된 중합체를 압출하고, 수조에서 냉각시킨 후 잘라서 펠렛으로 하였다. 제품 샘플을 1시간 주기에 걸쳐 수집한 후, 각 샘플에 대해 용융 지수 및 밀도를 결정하였다. 수집된 프로필렌/1-옥텐/에틸렌 인터폴리머는 용점이 약 75 °C, 용융 지수가 약 2였다.

<394>

실시예 27

<395>

프로필렌/1-옥텐/에틸렌 인터폴리머

<396>

이소택틱 프로필렌/1-옥텐/에틸렌 인터폴리머를 제조하기 위해 에틸렌 대신 프로필렌 및 소량의 에틸렌을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 6에 개시된 1 겔린 연속 용액 중합화를 위한 일반적 방법을 사용하였다. 이 실시예에 있어서, 반응기 온도는 75 °C였고, 프로필렌을 시간 당 11.5 파운드로 반응기에 공급하였고, 에틸렌을 시간 당 0.15 파운드로 반응기에 계량하였고, 옥텐을 시간 당 1.17 파운드로 공급하였고, ISOPAR E 용매를 시간 당 36.0 파운드로 공급하였다. 촉매 E로부터의 0.70 ppm Zr 및 촉매 F로부터의 0.30 ppm Zr을 함유하는 촉매 용액을 제조하여, 4L 촉매 저장 탱크에 첨가하였다. 이 용액을 ISOPAR E 중의 아르메늄 보레이트를 함유하는 용액의 연속 스트림 및 ISOPAR E 중의 MMAO-3A 용액의 연속 스트림과 연속 스트림으로 혼합하여, 1:1.2:6의 총 Zr:B:Al 비를 얻었다. 활성화된 촉매 용액을 반응기 온도를 약 75 °C로 유지하기에 충분한 속도로 반응기에 연속적으로 공급하였다. 제품의 분자량을 조절할 필요가 있을 때 수소를 첨가하였다. 중합체 용액을 반응기 출구로부터 연속적으로 제거하고, 중합체 용액의 각 부에 대해 100 ppm의 물 및 중합체 안정화제를 함유하는 용액과 접촉시켰다. 얻어진 출구 스트림을 혼합하고, 열 교환기에서 가열하고, 혼합물을 용융된 중합체가 용매 및 미반응 단량체로부터 분리되는 분리기에 도입하였다. 얻어진 용융된 중합체를 압출하고, 수조에서 냉각시킨 후 잘라서 펠렛으로 하였다. 제품 샘플을 1시간 주기에 걸쳐 수집한 후, 각 샘플에 대해 용융 지수 및 밀도를 결정하였다. 수집된 프로필렌/1-옥텐/에틸렌 인터폴리머는 용점이 약 110 °C, 용융 지수가 약 30이었다.

<397>

실시예 28

<398>

에틸렌 호모폴리머를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 6에 개시된 1 겔린 연속 용액 중합화를 위한 일반적 방법을 사용하였다. 이 실시예에 있어서, 반응기 온도는 138.4 °C였고, 에틸렌을 시간 당 4.5 파운드로 반응기에 첨가하였고, ISOPAR E 용매를 시간 당 33.9 파운드로 공급하였다. 비스(n-부틸시클로헥타디에닐)지르코늄 디메틸로부터의 1.13 ppm Zr 및 촉매 G로부터의 0.510 ppm Ti를 함유하는 촉매 용액을 제조하여, 4L 촉매 저장 탱크에 첨가하였다. 이 용액을 ISOPAR E의 연속 스트림과 함께 연속 스트림으로 반응기에 첨가하였다. ISOPAR E의

연속 스트림과 별도로, 총 (Zr+Ti):B:Al의 비가 1:2:17.9가 되도록 ISOPAR E 중의 아르메늄 보레이트 및 ISOPAR E 중의 MMAO-3A 용액의 연속 스트림을 함유하는 용액을 반응기에 첨가하였다. 촉매 용액을 약 138.4 °C의 반응기 온도 및 77.6%의 에틸렌 전환을 유지하기에 충분한 속도로 반응기에 연속적으로 공급하였다. 제품의 용융 지수를 조절하기 위해 수소를 230 sccm으로 첨가하였다. 중합체 용액을 반응기 출구로부터 연속적으로 제거하고, 중합체 용액의 각 부에 대해 100 ppm의 물 및 중합체 안정화제를 함유하는 용액과 접촉시켰다. 얻어진 출구 스트림을 혼합하고, 열 교환기에서 가열하고, 혼합물을 용융된 중합체가 용매 및 미반응 단량체로부터 분리되는 분리에 도입하였다. 얻어진 용융된 중합체를 압출하고, 수조에서 냉각시킨 후 잘라서 펠렛으로 하였다. 제품 샘플을 1시간 주기에 걸쳐 수집한 후, 각 샘플에 대해 용융 지수 및 밀도를 결정하였다. 수집된 에틸렌 호모폴리머의 수 시간 제품은 용융 지수가 0.9, I_{10}/I_2 가 7.4였다.

<399> 중합체의 GPC 분석은 2개의 성분으로 데콘볼루션될 수 있는 2 모드의 제품을 나타내었다($M_w = 108,900$, $M_n = 2,980$, $MWD = 36.54$). GPC 곡선 및 2개의 개별 피크로의 데콘볼루션을 도 6에 나타내었다. 저 M_w 성분은 2,690의 M_w , 975의 M_n 및 2.76의 MWD를 나타내었고, 고 M_w 성분은 175,920의 M_w , 79,589의 M_n 및 2.21의 MWD를 나타내었다. 저 M_w 성분에 대한 고 M_w 성분의 M_w 비는 $175,920/2,690 = 65$ 였다. 이 실시예는 조작 범위가 얻어진 중합체의 물리적 특성에 영향을 미친다는 것을 나타낸다.

<400> 실시예 29-31

<401> 상이한 스플릿을 사용한 실시예 28의 반복

<402> 의 하기 표 VI에 나타난 것을 제외하고는, 실시예 28의 방법을 따랐다. 이들 실시예는 얻어진 중합체에 대한 선택된 조작 범위의 영향을 추가로 나타낸다.

<403> [표 VI]

중합화 조건 및 얻어진 중합체의 성질

실시예	온도 deg C.	에틸렌 흐름, lb./hr	용매 흐름, lb/hr	H ₂ 흐름, sccm	에틸렌 전 환, %	(Zr + Ti) : B : Al 몰 비
28	138.4	4.5	33.9	230	77.6	1 : 2 : 17.9
29	138.4	4.5	33.9	120	79.3	1 : 1.5 : 25
30	138.1	4.5	33.9	97	78.9	1 : 1.6 : 24.6
31	137.7	4.5	33.9	84	78.5	1 : 1.6 : 24.6
실시예	ppm Zr/ ppm Ti	효율, g/g Metal	제조 속도, lb/hr	GPC 역변화 으로 얻은 스 플릿	I ₂	I ₁₀ /I ₂
28	1.13/0.51	10,880,000	3.49	0.635	0.9	7.4
29	0.39/1.18	17,200,000	3.57	0.916	1.0	6.7
30	0.107/0.680	19,100,000	3.55	0.958	1.0	6.6
31	0.050/0.720	22,800,000	3.53	0.983	1.0	6.5
실시예	M _w	M _n	데콘볼루션으 로 얻은 고 M _w 의 M _w	데콘볼루션으 로 얻은 고 M _w 의 M _n	데콘볼루션 으로 얻은 저 M _w 의 M _w	데콘볼루션으 로 얻은 저 M _w 의 M _n
28	108,900	2,980	175,920	79,589	2,690	975
29	107,700	7,870	121,011	55,272	1,702	677
30	110,700	14,300	118,012	53,516	1,760	685
31	111,400	19,700	117,204	53,559	1,768	673
실시예	반응기 내용 물의 에틸렌 Wt %	반응기 내용 물의 중합체 Wt %	반응기 내용물 의 H ₂ ppm	PPM IRGANOX 1010	PPM IRGAFOS 168	데콘볼루션으 로 얻은 M _{wH} /M _{wL}
28	2.63	9.09	1.18	669	1335	65.4
29	2.43	9.30	0.61	655	1307	71.1
30	2.47	9.24	0.50	658	1314	67.0
31	2.52	9.19	0.43	661	1320	66.3

<404>

- <405> 실시예 32
- <406> 촉매 A 및 촉매 C(각각 8 ppm Ti 및 2 ppm Ti)의 혼합물의 단일 촉매 용액을 사용하고, 제1 반응기 온도가 150 °C이고, 혼합된 촉매 용액 및 1-옥텐의 흐름을 시간 당 중합체 3 파운드의 제조 속도에서 95% 에틸렌 전환으로 0.920 밀도, 0.3 I₂ 제1 반응기 제품을 제조하도록 조절한 것을 제외하고는, 실시예 23의 방법을 따랐다. 제1 반응기로부터의 용액을 신선한 용매, 1-옥텐 및 에틸렌과 함께 제2 반응기에 유통시켰다. 195 °C의 제2 반응기로부터 35 중량%의 전체 중합체 제품, 및 0.920 g/mL의 전체 밀도에서 0.6의 전체 용융 지수를 생성하기에 충분한 속도로 티타늄-기재 지글러-나타 촉매(실시예 23에 기술된 바와 같이 제조함)를 제2 반응기에 첨가하였다. 용융 지수를 조절할 필요가 있을 때 수소를 제1 및 제2 반응기에 사용하였다. 제품은 블로운 수축 필름 분야에 유용하다.
- <407> 실시예 33
- <408> 촉매 A 및 촉매 C(각각 10 ppm Ti 및 2 ppm Ti)의 혼합물의 단일 촉매 용액을 사용하고, 제1 반응기 온도가 150 °C이고, 혼합된 촉매 용액 및 1-옥텐의 흐름을 시간 당 중합체 3 파운드의 제조 속도에서 95% 에틸렌 전환으로 0.918 밀도, 0.5 I₂ 제1 반응기 제품을 생성하도록 조절한 것을 제외하고는, 실시예 23의 방법을 따랐다. 제1 반응기로부터의 용액을 신선한 용매, 1-옥텐 및 에틸렌과 함께 제2 반응기에 유통시켰다. 195 °C의 제2 반응기로부터 50 중량%의 전체 중합체 제품, 및 0.918 g/mL의 전체 밀도에서 5의 전체 용융 지수를 생성하기에 충분한 속도로 티타늄-기재 지글러-나타 촉매(실시예 23에 기술된 바와 같이 제조함)를 제2 반응기에 첨가하였다. 용융 지수를 조절할 필요가 있을 때 수소를 제1 및 제2 반응기에 사용하였다. 제품은 압출 코팅 분야에 유용하다.
- <409> 실시예 34
- <410> 촉매 A 및 촉매 C(각각 5 ppm Ti 및 4 ppm Ti)의 혼합물의 단일 촉매 용액을 사용하고, 제1 반응기 온도가 155 °C이고, 혼합된 촉매 용액 및 1-옥텐의 흐름을 시간 당 중합체 3 파운드의 제조 속도에서 95% 에틸렌 전환으로 0.908 밀도, 1.0 I₂ 제1 반응기 제품을 생성하도록 조절한 것을 제외하고는, 실시예 23의 방법을 따랐다. 제1 반응기로부터의 용액을 신선한 용매, 1-옥텐 및 에틸렌과 함께 제2 반응기에 유통시켰다. 195 °C의 제2 반응기로부터 35 중량%의 전체 중합체 제품, 및 0.924 g/mL의 전체 밀도에서 1.5의 전체 용융 지수를 생성하기에 충분한 속도로 티타늄-기재 지글러-나타 촉매(실시예 23에 기술된 바와 같이 제조함)를 제2 반응기에 첨가하였다. 용융 지수를 조절할 필요가 있을 때 수소를 제1 및 제2 반응기에 사용하였다. 제품은 블로운 필름 분야에 유용하다.
- <411> 상기에서 입증된 바와 같이, 본 발명의 태양은 올레핀 중합체를 제조하기 위한 신규한 방법을 제공한다. 상기 신규한 방법은 하나 이상의 하기 잇점을 제공할 수 있다. 첫째, 본 방법에 관련된 비용은 메탈로센 촉매된 방법과 유사하다. 상기 방법에서 우수한 촉매 효율이 얻어진다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 중합체의 가공성은 단일 촉매로 제조된 메탈로센 촉매된 중합체보다 종종 더 우수하다. 따라서, 효율을 희생시킴으로써 더 높은 비용을 발생시키지 않고도 더 우수한 가공성을 갖는 인터폴리머를 제조하는 것이 가능해졌다. 중합화 방법에 2 이상의 촉매가 사용되므로, 필요한 경우, 적당한 촉매를 선택함으로써 밀도 스펙트럼 및 중합체 스펙트럼을 조절할 수 있다. 밀도 스펙트럼 및(또는) 중합체 스펙트럼을 조절함으로써, 목적하는 특성 및 성질을 갖는 일련의 중합체를 디자인할 수 있다. 상기 방법으로, 밀도 스펙트럼 및 중합체 스펙트럼을 0 내지 100%로 조절할 수 있다. 촉매를 적당히 선택함으로써, 실질적으로 긴 사슬 분지 수준을 증가시킬 수도 있다. 또한, 콤(comb)형 긴 사슬 분지 구조가 얻어진다.
- <412> 본 발명의 태양에 따라 제조된 중합체는 하나 이상의 하기 잇점을 제공할 수 있다. 첫째, 일부 인터폴리머의 가공성 및 광학 성질은 LDPE와 유사하나, 일부 인터폴리머의 기계적 성질은 LDPE보다 더 우수하다. 또한, 분자량 분포를 과도하게 넓히지 않고도 가공성이 개선된다. 인터폴리머는 또한 메탈로센 촉매된 중합체의 목적하는 특성 및 성질 중 다수를 보유한다. 본질적으로, 본 발명의 태양에 따라 제조된 일부 인터폴리머는 LDPE 및 메탈로센 촉매된 중합체의 목적하는 특성을 조합한다. 부가의 잇점이 당업자에게 명백하다.
- <413> 본 발명을 제한된 수의 태양으로 기술하였으나, 이들 특정 태양은 본 발명의 범위를 본원에 기술되고 청구된 바와 같이 제한하고자 하는 것이 아니다. 기술된 태양으로부터의 변형 및 변화가 존재한다. 예를 들면, 고 분자량 촉매 및 저 분자량 촉매가 단일 부위 또는 메탈로센 촉매와 관련하여 기술되었으나, 적당한 촉매가 이에 제한되는 것은 아니다. 목적하는 중합체를 제조하기 위한 선택 기준을 만족시키기만 한다면, 지글러-나타

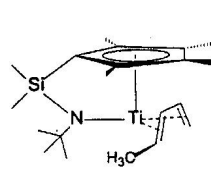
촉매를 단일 부위 또는 메탈로센 촉매와 혼합할 수 있다. 당업자는 온도, 압력, 단량체 농도, 중합체 농도, 수소 부분압 등에 따라 촉매 활성이 변할 수 있다는 것을 인식한다. 또한, 공-촉매가 촉매의 인터폴리머 제조 능력 및 공단량체의 혼입 역량에 영향을 미칠 수 있다는 것을 인식해야 한다. 따라서, 한 세트의 반응 조건 하에서 선택 기준을 충족하지 못하는 한 쌍의 촉매가 다른 세트의 반응 조건 하에서는 본 발명의 태양에 사용될 수 있다. 모든 태양이 한 쌍의 촉매와 관련하여 기술되었으나, 이것은 분자량 및(또는) 공단량체 혼입에 대하여 유사하거나 상이한 역량을 갖는 단일 반응기에서 3개, 4개, 5개 또는 그 이상의 촉매가 사용되는 것을 방해하지 않는다. 본 방법이 인터폴리머의 제조와 관련하여 기술되었으나, 호모폴리머, 예를 들면 호모폴리에틸렌, 호모폴리프로필렌, 호모폴리부틸렌 등도 본원에 기술된 방법에 의해 제조될 수 있다. 이들 호모폴리머는 높은 수준의 긴 사슬 분지를 가질 것이며, 따라서, 하나의 메탈로센 촉매에 의해 제조된 호모폴리머가 갖는 목적하는 특성을 유지하면서 개선된 가공성을 나타낼 것으로 예상된다. 본원에 기술된 방법이 터폴리머, 테트라폴리머 또는 5개 이상의 공단량체를 갖는 중합체를 제조하는데 사용될 수 있다는 것을 인식해야 한다. 부가의 공단량체의 혼입은 코폴리머로는 달성될 수 없는 유익한 성질을 가져올 수 있다. 본 방법이 하나 이상의 단계를 포함하는 것으로 기술되었으나, 이들 단계는 달리 지적되지 않는 한, 임의의 순서 또는 서열로 실시될 수 있다는 것을 이해해야 한다. 상기 단계는 조합되거나 분리될 수 있다. 마지막으로, 본원에 표시한 임의의 수는 상기 수를 기술하는데 "약" 또는 "대략"이 사용되었는지 여부에 상관없이, 근사치를 의미하는 것으로 해석되어야 한다. 첨부된 청구범위는 본 발명의 범위 내에 포함되는 상기 모든 변화 및 변형을 포함하는 것이다.

도면의 간단한 설명

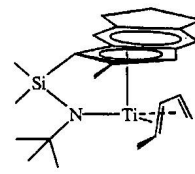
- <414> 도 1은 본 발명의 실시태양에 적합한 다양한 촉매의 화학 구조를 나타낸다.
- <415> 도 2는 본 발명의 실시태양에 따른 인터폴리머와 LDPE의 유동학을 비교한 것으로, 도 2A는 0.1 내지 100 l/초 범위에서 전단 점도를 전단속도의 함수로 도시한 것이고; 도 2B는 10 내지 100 l/초 범위에서 전단 점도를 전단속도의 함수로 도시한 것이다.
- <416> 도 3은 도 2의 중합체에 대한 용융강도 데이터의 그래프이다.
- <417> 도 4는 도 2의 중합체에 대한 열밀봉강도 데이터의 그래프이다.
- <418> 도 5는 도 2의 중합체에 대한 고온 점착 데이터의 그래프이다.
- <419> 도 6은 본 발명의 실시태양에 따라 제조된 에틸렌/1-옥텐 인터폴리머에 대한 GPC 스펙트럼 및 그의 디콘볼루션된(deconvoluted) 피크를 나타낸다.

도면

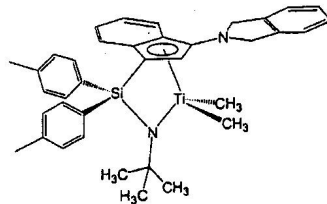
도면1



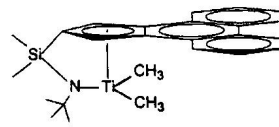
축매 A



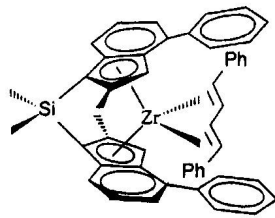
축매 B



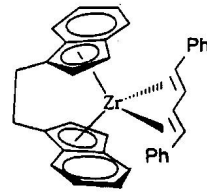
축매 C



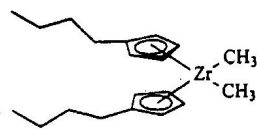
축매 D



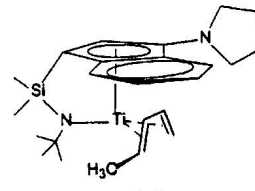
축매 E



축매 F

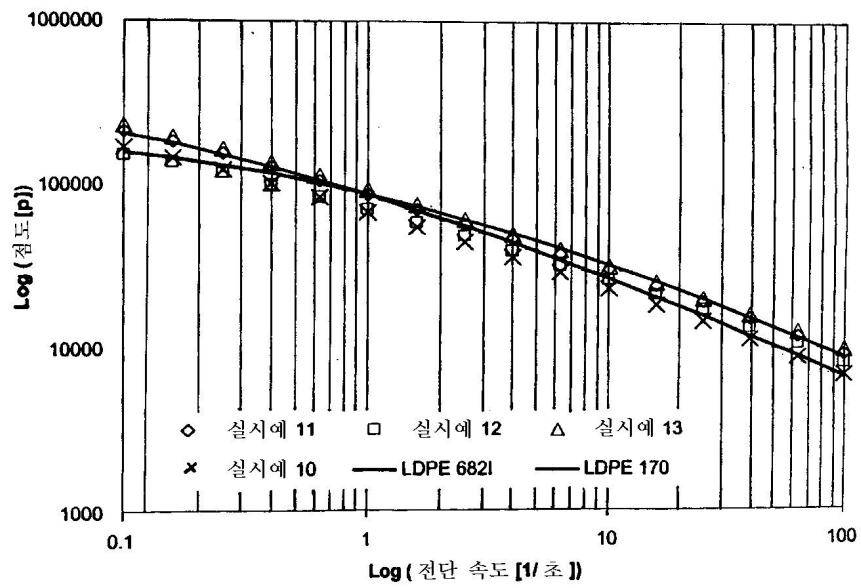


비스(n-부틸시클로펜타디엔)지르코늄 디메틸

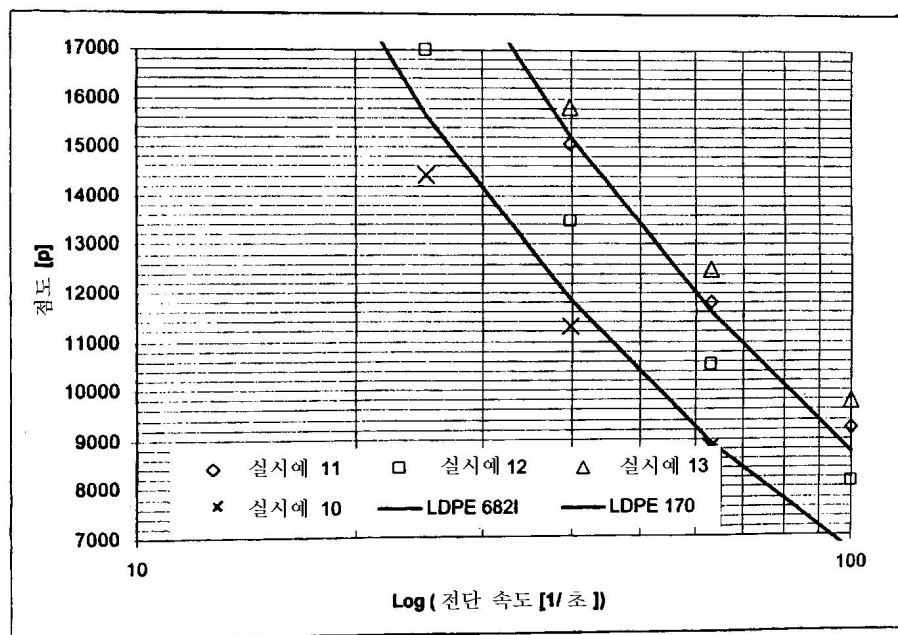


축매 G

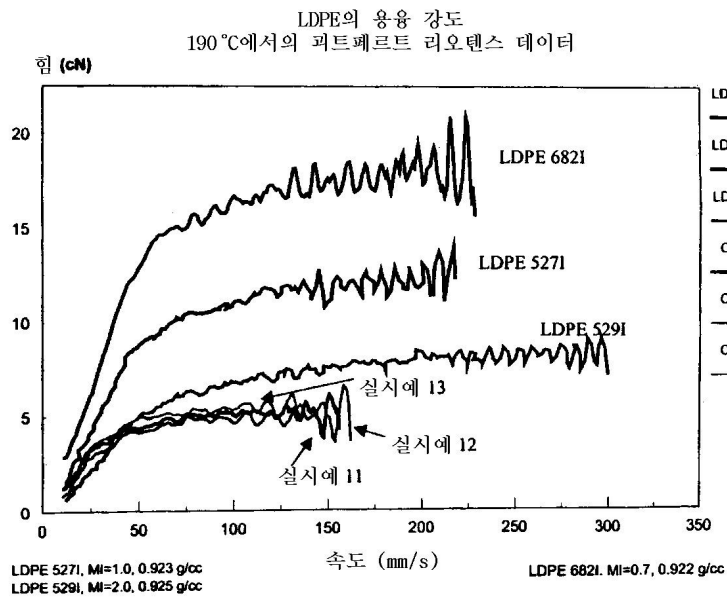
도면2a



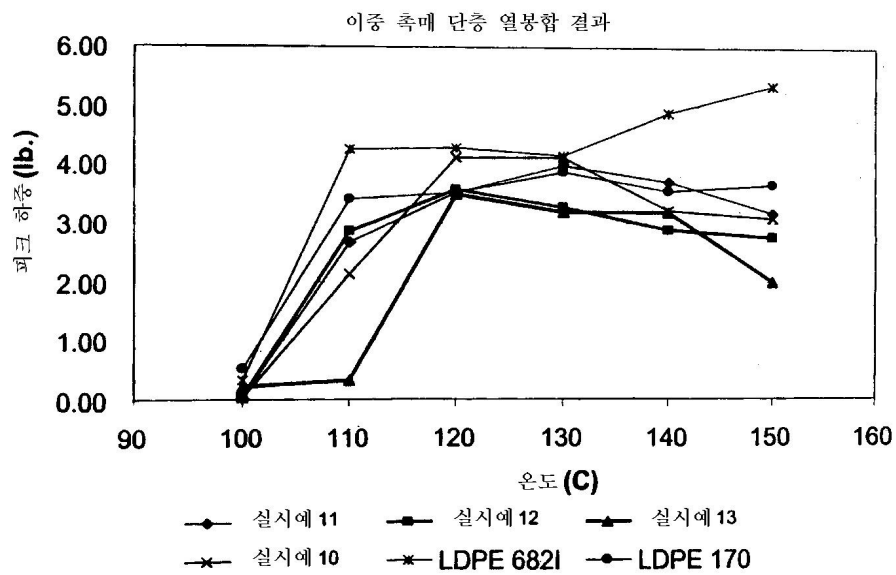
도면2b



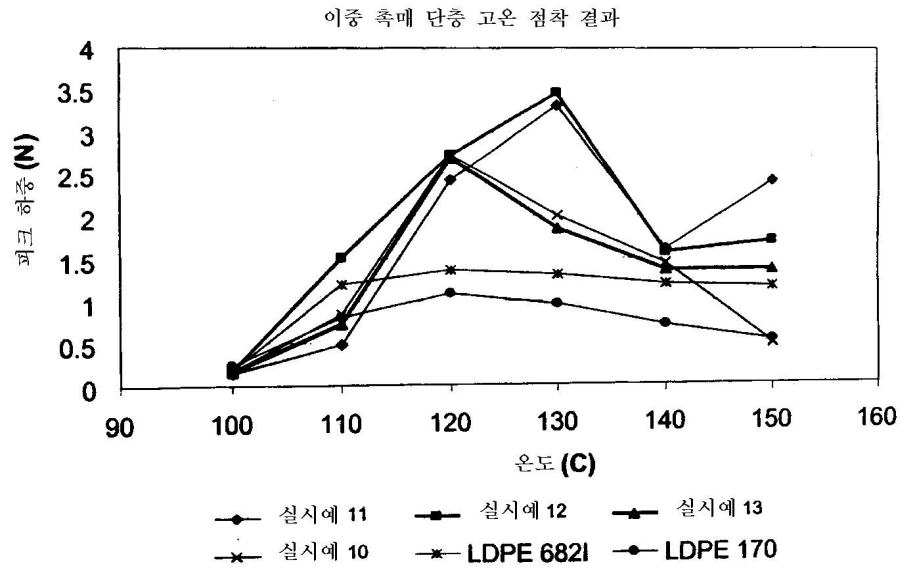
도면3



도면4



도면5



도면6

