(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 10/00

(45) 공고일자 2001년03월02일
(11) 등록번호 10-0283825
(24) 등록일자 2000년12월13일

(21) 출원번호 10-1993-0015663
(22) 출원일자 1993년08월13일
(65) 공개번호 특1994-0003974
(43) 공개일자 1994년03월14일
(30) 우선권주장 P42 27 049.9 1992년08월15일 독일(DE)

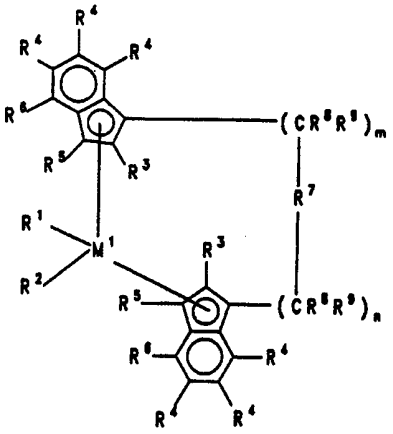
(73) 특허권자 훽스트 악티엔게젤샤프트 벡커 바인
독일연방공화국 데-65926 프랑크프루트 암 마인
(72) 발명자 안드레아스 빈터
독일연방공화국 데-6246 글라스휘텐/타우누스 타우누스블럭 10
마르틴 안트베르크
독일연방공화국 데-6238 호프하임/타우누스 니더호프하이머 슈트라쎄 43아
베른트 바흐만
독일연방공화국 데-6239 엡슈타인/타우누스 크로이쓰헥 4
폴커 돌레
독일연방공화국 데-6140 벤스하임 볼프스가르텐슈트라쎄 27
프랑크 퀴버
독일연방공화국 데-6370 오버루르젤 블라이비슈코프슈트라쎄 10
위르겐 로르만
독일연방공화국 데-6233 켈크하임/타우누스 하인파트 5
빌터 슈필렉
독일연방공화국 데-6237 리더바흐/타우누스 슐츠바허 슈트라쎄 63
(74) 대리인 이병호

심사관 : 김장강

(54) 폴리올레핀의 제조방법 및 이 방법으로 제조한 폴리올레핀

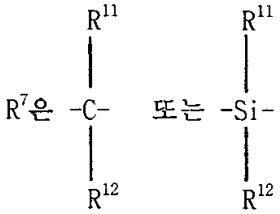
요약

본 발명은 일반식 R^a-CH=CH-R^b의 올레핀(여기서, R^a와 R^b는 동일하거나 상이하며, 수소원자 또는 탄소수 1 내지 14의 탄화수소 라디칼이거나, R^a와 R^b는 이들을 연결하는 원자와 함께 환을 형성할 수 있다)을, 온도 범위가 -60 내지 200℃이고 압력 범위가 0.5 내지 100bar인 조건하에서 전이금속 화합물인 다음 일반식(I)의 메탈로센(이는 메조 형태이거나 메조 : 라세미의 비율이 1:99를 초과하는 메조:라세미 혼합물이다) 및 공촉매로부터 형성된 촉매의 존재하에 용액, 현탁 또는 기상 중합 또는 공중합시켜 올레핀 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.



(I)

상기식에서, M^1은 Zr 또는 Hf이고, R^1 및 R^2는 동일하거나 상이하며, 메틸 또는 염소이며, R^3 및 R^6은 동일하거나 상이하고, 메틸, 이소프로필, 페닐, 에틸 또는 트리플루오로메틸이며, R^4 및 R^5는 수소이거나 R^3 및 R^6에 대해 정의한 바와 같거나, R^4는 R^6과 함께 지방족 또는 방향족 환을 형성하거나, 인접한 라디칼 R^4



는 이러한 형태의 환을 형성하고, 라디칼이며, m+n은 0 또는 1이다.

명세서

[발명의 명칭]

폴리올레핀의 제조방법 및 이 방법으로 제조한 폴리올레핀

[발명의 상세한 설명]

입체특이적 라세미 메탈로센/조촉매 시스템에 의한 고도의 아이소택틱(isotactic) 폴리올레핀의 제조시에는, 가능한한 최고의 아이소택틱성을 목적으로 한다. 이는, 구조적인 단점이 거의 없는 중합체 쇄를 형성시킬 수 있는 매우 입체 특이적인 라세미 메탈로센 형태를 사용함을 의미한다. 이러한 결과로 말미암아, 결정성이 높고 용점이 높으며 이로 인해 경도가 높고 굴곡 탄성율이 우수한 생성물이 목적하는 바대로 수득된다.

그러나, 이들 중합체는 가공하기가 어려우며 특히 압출성형, 사출성형 및 가열성형시 문제가 발생한다. 유동개선제 및 기타 개질성분을 혼합시킴으로써 이러한 문제를 다소 해결할 수는 있지만 우수한 제품 특성(예: 고경도)이 지나치게 감소되는 결과를 갖게 된다. 게다가, 점착성을 나타내거나 포깅(fogging)을 유발할 수 있다. 그러므로, 당해 목적은 이러한 형태의 고도의 아이소택틱 폴리올레핀의 가공특성을 당해 폴리올레핀으로부터 제조된 성형물의 우수한 특성을 손상시키지 않는 방식으로 개선시키는 것이다.

놀랍게도, 특정 메탈로센의 라세미/메조 혼합물을 사용하는 경우 상술한 우수한 제품 특성을 손상시키지 않으면서 가공상의 문제를 해결할 수 있다.

이외에도, 순수한 메조형의 특정 메탈로센을 사용함으로써 첨가제로서 기타의 폴리올레핀과 균일하게 혼합될 수 있는 고분자량의 어택틱 폴리올레핀을 제조할 수 있다.

폴리올레핀 매트릭스와 어택틱 성분사이에 점도차가 크므로 여기에 저분자량 폴리올레핀을 유입시킬 수는 없다.

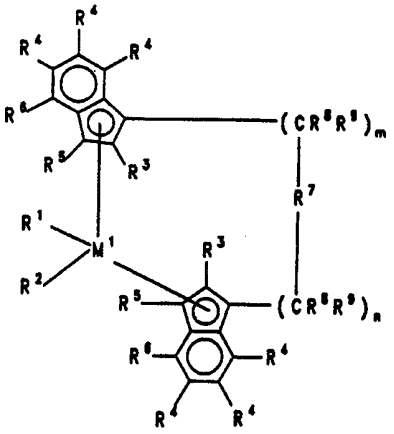
상기 혼합물은 폴리올레핀 성형품의 표면광택, 내충격 강도 및 투명도를 향상시킨다. 게다가, 당해 폴리올레핀의 가공특성 역시 고분자량의 어택틱 폴리올레핀과 혼합시킴으로써 향상된다. 또한, 점착성 및 포깅이 유발되지 않는다.

어택틱 성분의 균일 혼화성은 매우 중요한데, 이는 균일 물질을 사용해야만 표면상태가 양호하고 유효 수명이 긴 유용한 성형품을 제조할 수 있고 균일 분포를 가질 경우에만 당해 어택틱 성분의 품질이 충분히 발현되기 때문이다.

따라서, 본 발명은, 아이소택틱 지수가 60% 이하인 어택틱 물질로서, 점도지수가 80cm^3/g을 초과하고 분자량(M_w)가 100,000g/mo1을 초과하며 다분산도(M_w/M_n)가 4.0 이하인 고분자 물질인 폴리올레핀(1) 또는 전체 폴리올레핀의 중합체 쇄의 최대 99중량%, 바람직하게는 최대 98중량%가, 아이소택틱 지수가 90%를 초과하고 다분산도가 4.0 이하이며 고도의 아이소택틱 방식으로 결합된 α-올레핀 단위를 포함하는 폴리올레핀 쇄(a)와 전체 폴리올레핀의 중합체 쇄의 1% 이상, 바람직하게는 2% 이상이, 상기 (1)에서 기술한 형태의 어택틱 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 쇄(b)중의 2종 이상의 폴리올레핀 쇄(2)로 이루어진 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

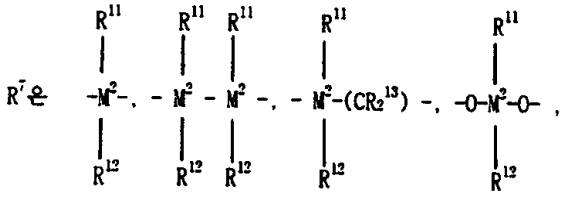
(2)의 기술에 적합한 폴리올레핀은 중합에 의해 직접 제조할 수도 있고 압출기 또는 혼합기에서 용융 혼합법에 의해 제조할 수도 있다.

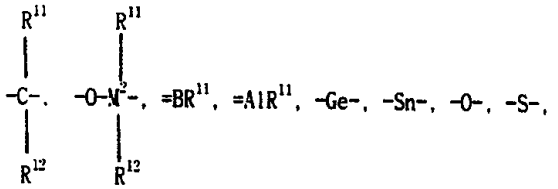
그러므로, 본 발명은 일반식 R^a-CH=CH-R^b의 올레핀(여기서, R^a 및 R^b는 동일하거나 상이하며 수소원자, 또는 탄소수 1 내지 14의 탄화수소 라디칼이거나, R^a 및 R^b는 이들과 결합되는 원자와 함께 환을 형성할 수 있다)을 0.5 내지 100bar의 압력 하에 -60 내지 200℃의 온도 범위에서, 전이금속 화합물로서, 메탈로센으로부터 형성된 촉매, 및 조촉매(oocatalyst)의 존재하에 용액, 현탁액 또는 기체 상태에서 중합 또는 공중합시켜 올레핀 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이며, 여기서 메탈로센은 형태 1의 폴리올레핀을 제조하는 경우 순수한 메조 형태로서 사용되고 형태 2의 폴리올레핀을 제조하는 경우 메조 형태:라세미 형태의 비율이 1:99 이상, 바람직하게는 2:98 이상으로 사용되는 하기 일반식(I)의 화합물이다.



(I)

상기식에서, M^1은 주기율표의 IVb족, Vb족 및 VIb족 금속으로부터 선택된 금속이고, R^1 및 R^2는 동일하거나 상이하며, 수소원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹, C_1-C_{10}-알콕시 그룹, C_6-C_{10}-아릴 그룹, C_6-C_{10}-아릴옥시 그룹, C_2-C_{10}-알케닐 그룹, C_7-C_{40}-아릴알킬 그룹, C_7-C_{40}-아릴알킬 그룹, C_8-C_{40}-아릴알케닐 그룹 또는 할로겐 원자이고, R^4 및 R^5는 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로겐 원자, 할로겐화될 수 있는 C_1-C_{10}-알킬 그룹, 할로겐화될 수 있는 C_6-C_{10}-아릴 그룹, 및 $-NR^{10}_2$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ 또는 $-PR^{10}_2$ 라디칼(여기서, R^{10}은 할로겐 원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹 또는 C_6-C_{10}-아릴 그룹이다)이고, R^3 및 R^6은 동일하거나 상이하며, 수소를 제외하고는 R^4에 대해 정의한 바와 같거나, 라디칼 R^3 내지 R^6 중의 둘 이상은 이들과 결합되는 원자와 함께 환 시스템을 형성하고,





=SO, $=SO_2$, $=NR^{11}$, =CO, $=PR^{11}$ 또는 $=P(O)R^{11}$[여기서, R^{11}, R^{12} 및 R^{13}은 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로겐 원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹, C_1-C_{10}-플루오로알킬 그룹, C_6-C_{10}-아릴그룹, C_6-C_{10}-플루오로아릴 그룹, C_1-C_{10}-알콕시 그룹, C_2-C_{10}-알케닐 그룹, C_7-C_{40}-아릴알킬 그룹, C_8-C_{40}-아릴알케닐 그룹 또는 C_7-C_{40}-알킬아릴 그룹이거나, R^{11}과 R^{12} 또는 R^{11}과 R^{13}은 각각의 경우 이들과 결합되는 원자와 함께 환을 형성하고, M^2는 규소, 게르마늄 또는 주석이다]이며, R^8 및 R^9는 동일하거나 상이하고, R^{11}에 대해 정의한 바와 같으며, m 및 n은 동일하거나 상이하고, 0, 1 또는 2이고, m+n은 0, 1 또는 2이다.

알킬은 직쇄 또는 측쇄 알킬이다. 할로겐(할로겐화된)은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 바람직하게는 불소 또는 염소를 의미한다.

치환체 R^3, R^4, R^5 및 R^6은 동일하게 표지될지라도 상이할 수 있다.

본 발명에 따른 공정에서 사용되는 촉매는 조촉매 및 일반식(I)의 메탈로센을 포함한다.

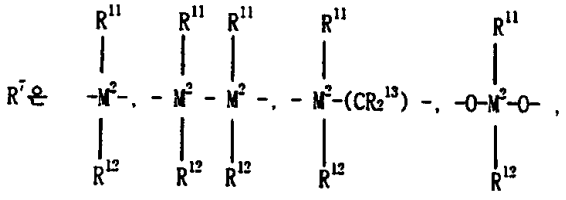
일반식(I)에서, M^1은 주기율표에서 IVb족, Vb족 및 VIb족 금속으로부터 선택된 금속이며, 예를 들면, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브덴 또는 텅스텐, 바람직하게는 지르코늄, 하프늄 또는 티탄이다.

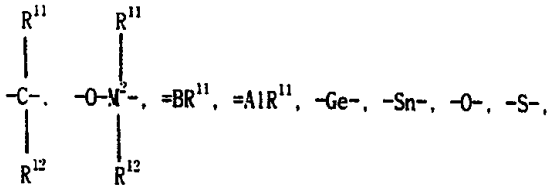
R^1 및 R^2는 동일하거나 상이하며, 수소원자, C_1-C_{10}-, 바람직하게는 C_1-C_3-알킬 그룹, C_1-C_{10}-, 바람직하게는 C_1-C_3-알콕시 그룹, C_6-C_{10}-, 바람직하게는 C_6-C_8-아릴 그룹, C_6-C_{10}-, 바람직하게는 C_6-C_8-아릴옥시 그룹, C_2-C_{10}-, 바람직하게는 C_2-C_4-알케닐 그룹, C_7-C_{40}-, 바람직하게는 C_7-C_{10}-아릴알킬 그룹, C_7-C_{40}-, 바람직하게는 C_7-C_{12}-알킬아릴 그룹, C_8-C_{40}-, 바람직하게는 C_8-C_{12}-아릴알케닐 그룹 또는 할로겐 원자, 바람직하게는 염소이다.

라디칼 R^4 및 R^5는 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로겐 원자, 바람직하게는 불소, 염소 또는 브롬원자, C_1-C_{10}-, 바람직하게는 C_1-C_4-알킬 그룹(이는 할로겐화될 수 있다), C_6-C_{10}-, 바람직하게는 C_6-C_9-아릴 그룹(이는 할로겐화될 수 있다), $-NR^{10}_2$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ 또는 $-PR^{10}_2$ 라디칼(여기서, R^{10}은 할로겐 원자, 바람직하게는 염소원자, 또는 C_1-C_{10}-, 바람직하게는 C_1-C_3-알킬 그룹, 또는 C_6-C_{10}-, 바람직하게는 C_6-C_8-아릴 그룹이다. R^4 및 R^5는 수소, C_1-C_4-알킬 또는 C_6-C_9-아릴이 특히 바람직하다.

R^3 및 R^6은 동일하거나 상이하며, 수소를 제외하고는 R^4에 대해 정의한 바와 같다. R^3 및 R^6은 (C_1-C_4)-알킬 또는 C_6-C_9-아릴(둘 다 할로겐화될 수 있다)이 바람직하며, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 트리플루오로메틸, 페닐, 톨릴 또는 메시틸, 특히 메틸, 이소프로필 또는 페닐이다.

라디칼 R^3 내지 R^6중의 둘 이상은 또한 이들이 결합되는 원자와 함께 방향족 또는 지방족 환 시스템을 형성한다. 인접한 라디칼, 특히 R^4 및 R^6은 함께 환을 형성하는 것이 바람직하다.





=SO, $=SO_2$, $=NR^{11}$, =CO, $=PR^{11}$ 또는 $=P(O)R^{11}$[여기서, R^{11}, R^{12} 및 R^{13}은 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로겐 원자, C_1-C_{10}-, 바람직하게는 C_1-C_4-알킬 그룹, 특히 메틸 그룹, C_1-C_{10}-플루오로알킬 그룹, 바람직하게는 CF_3 그룹, C_6-C_{10}-, 바람직하게는 C_6-C_8-아릴 그룹, C_6-C_{10}-플루오로아릴 그룹, 바람직하게는 펜타플루오로페닐 그룹, C_1-C_{10}-, 바람직하게는 C_1-C_4-알콕시 그룹, 특히 메톡시 그룹, C_2-C_{10}-, 바람직하게는 C_2-C_4-알케닐 그룹, C_7-C_{40}-, 바람직하게는 C_7-C_{10}-아릴알킬 그룹, C_8-C_{40}-, 바람직하게는 C_8-C_{12}-아릴알케닐 그룹 또는 C_7-C_{40}-, 바람직하게는 C_7-C_{12}-알킬아릴 그룹이거나, R^{11}과 R^{12} 또는 R^{11}과 R^{13}은 각각의 경우 이들이 결합되는 원자와 함께 환을 형성한다]이다.

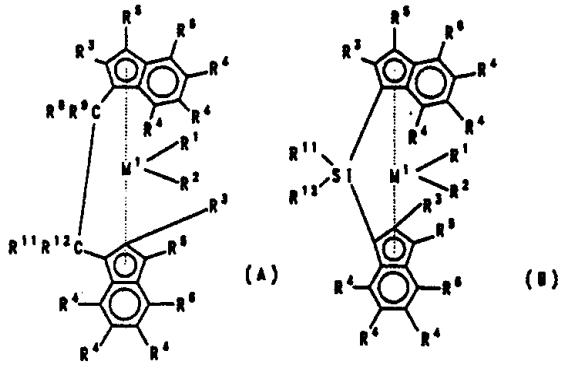
M^2는 규소, 게르마늄 또는 주석, 바람직하게는 규소 또는 게르마늄이다.

R^7은 $=CR^{11}R^{12}$, $=SiR^{11}R^{12}$, $=GeR^{11}R^{12}$, -O-, -S-, =SO, $=PR^{11}$ 또는 $=P(O)R^{11}$이 바람직하다.

R^8 및 R^9는 동일하거나 상이하며, R^{11}에 대해 정의한 바와 같다.

m 및 n은 동일하거나 상이하며, 0, 1 또는 2, 바람직하게는 0 또는 1이고 m+n은 0, 1 또는 2, 바람직하게는 0 또는 1이다.

그러므로, 특히 바람직한 메탈로센은 다음 일반식(A) 및 (B)의 화합물이다.

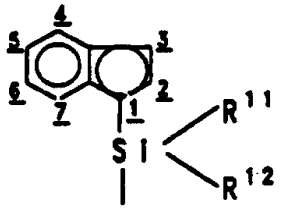


상기식에서, M^1은 Zr 또는 Hf이고, R^1 및 R^2는 메틸 또는 염소이며, R^3 및 R^6은 메틸, 이소프로필, 페닐, 에틸 또는 트리플루오로메틸이고, R^4 및 R^5는 수소이거나 R^3 및 R^6에 대해 정의된 바와 같거나, R^4는 R^6과 함께 지방족 또는 방향족 환을 형성할 수 있으며, 같은 경우가 인접한 R^4 라디칼들에도 또한 적용되고,

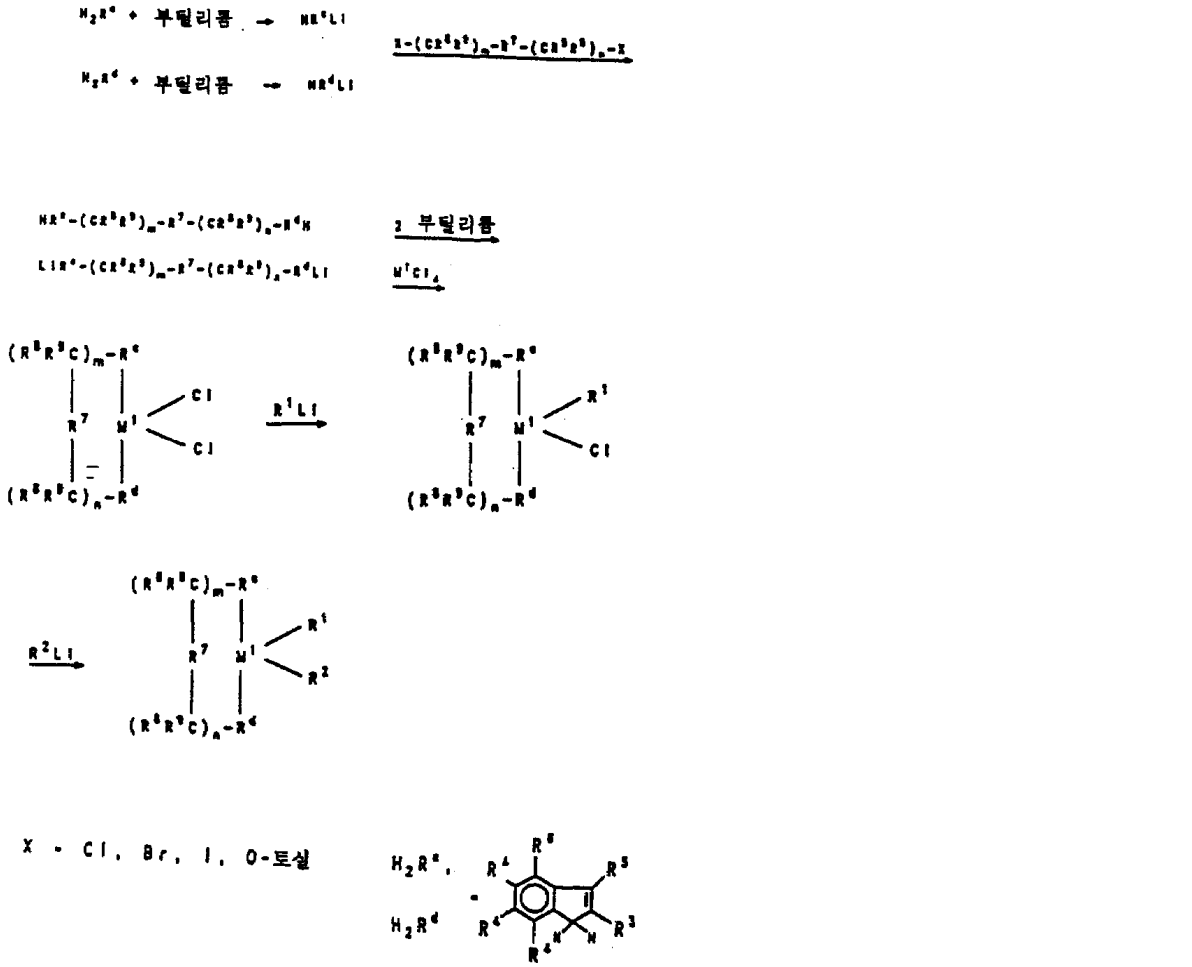
R^8, R^9, R^{11} 및 R^{12}는 위에서 정의한 바와 같고, 특히 실시예에 기재한 화합물(I)에서 정의한 바와 같다.

이는, 화합물(I)의 인데닐 라디칼이 특히 2,4-위치, 2,4,6-위치, 2,4,5-위치 또는 2,4,5,6-위치에서 치환되고 3- 및 7-위치의 라디칼이 바람직하게는 수소임을 의미한다.

[명명법]

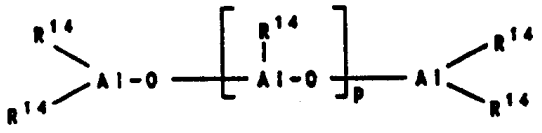


위에서 기술한 메탈로센은 문헌에 의해 공지된 다음의 반응도식에 의해 제조할 수 있다:

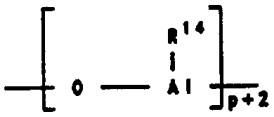


당해 화합물은 라세미/메조 혼합물로서 합성에 의해 형성된다. 메조 또는 라세미 형태는 분별결정법에 의해, 예를 들면 탄화수소중에서 농도를 증가시킬 수 있다. 이 공정은 공지되어 있으며 선행 기술의 일부이다.

본 발명에 따라 사용되는 조촉매는 일반식(II)의 선형 알루미녹산 및/또는 일반식(III)의 환형 알루미녹산이 바람직하다.



(Ⅱ)



(Ⅲ)

상기식에서, 라디칼 R^{14}는 동일하거나 상이할 수 있으며, C_1-C_6-알킬 그룹, C_6-C_{18}-아릴 그룹, 벤질 또는 수소이고, p는2 내지 50, 바람직하게는 10 내지 35의 정수이다.

라디칼 R^{14}는 서로 동일한 것이 바람직하며, 메틸, 이소부틸, 페닐 또는 벤질이 바람직하고 특히 메틸이 바람직하다.

라디칼 R^{14}가 상이한 경우, 이들은 메틸과 수소 또는 메틸과 이소부틸인 것이 바람직하며, 이때 수소와 이소부틸은 0.01 내지 40%(라디칼 R^{14}의 수)의 함량으로 존재하는 것이 바람직하다.

알루미녹산은 공지된 공정에 의해 각종 방법으로 제조할 수 있다. 이들 방법 중의 하나는, 예를 들면, 알루미늄 탄화수소 화합물 및/또는 하이드리도알루미늄 탄화수소 화합물을 불활성 용매(예: 톨루엔) 중에서 물(기체상, 고체상, 액체상 또는 결합수(예: 결정수))과 반응시키는 방법이다. 상이한 알킬 그룹 R^{14}를 함유하는 알루미녹산을 제조하기 위해, 목적하는 조성물에 상응하는 2개의 상이한 트리알킬알루미늄 화합물(AlR_3+AlR'_3)을 물과 반응시킨다[참조: S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 및 EP-A 제302 424호].

알루미녹산(II) 및 (III)의 정확한 구조는 공지되어 있지 않다.

제조방법과 관계없이, 모든 알루미녹산 용액은 유리 형태 또는 부가물로서 미반응 알루미늄 출발 화합물을 다양한 함량으로 포함하는 것이 일반적이다.

중합 반응에 사용하기 전에 일반식(II) 및/또는 일반식(III)의 알루미녹산을 사용하여 메탈로센을 예비활성화시킬 수 있다. 이는 중합 활성을 상당히 증진시키고 입자 형태를 개선시킨다.

전이금속 화합물의 예비활성화 공정은 용액 속에서 수행한다. 당해 메탈로센은 불활성 탄화수소 중의 알루미녹산의 용액에 용해시키는 것이 바람직하다. 적합한 불활성 탄화수소는 지방족 탄화수소 및 방향족 탄화수소이다. 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다.

용액 속의 알루미녹산의 농도는 각 경우에 있어서 용액 전체를 기준으로 하여 약 1중량% 내지 포화 한계치, 바람직하게는 5 내지 30중량%의 범위내이다. 당해 메탈로센은 이와 동일한 농도로 사용될 수 있지만, 알루미녹산 1몰당 10^{-4} 내지 1몰의 양으로 사용하는 것이 바람직하다. 예비활성화 시간은 5분 내지 60시간, 바람직하게는 5분 내지 60분이다. 당해 반응은 -78℃ 내지 100℃, 바람직하게는 0 내지 70℃에서 수행한다.

또한, 당해 메탈로센은 예비중합시키거나 지지체에 적용시킬 수도 있다. 예비중합반응은 중합반응에서 사용된 올레핀(들)(또는 이들 중 하나)을 사용하여 수행하는 것이 바람직하다.

적합한 지지체의 예는 실리카 겔, 산화알루미늄, 고체 알루미녹산 또는 기타 무기 지지체 재료이다. 또 다른 적합한 지지체 재료는 미분된 형태의 폴리올레핀 분말이다.

본 발명에 따라서, 일반식 $R_xNH_{4-x}BR'_4$, $R_xPH_{4-x}BR'_4$, $R_3CBR'_4$, 또는 BR'_3의 화합물을 알루미녹산 대신 또는 알루미녹산 이외의 적합한 조촉매로서 사용할 수 있다. 이들 일반식에서, x는 1 내지 4, 바람직하게는 3의 수이며, 라디칼 R은 동일하거나 상이하며, 바람직하게는 동일하고, C_1-C_{10} 알킬 또는 C_6-C_{18} 아릴이거나 2개의 라디칼 R은 이들이 결합되는 원자와 함께 환을 형성하며, 라디칼 R′ 는 동일하거나 상이하고, 바람직하게는 동일하며, 알킬, 할로알킬 또는 불소에 의해 치환될 수 있는 C_6-C_{18} 아릴이다.

특히, R은 에틸, 프로필, 부틸 또는 페닐이고, R′ 는 페닐, 펜타플루오로페닐, 3,5-비스트리플루오로메틸페닐, 메시틸, 크실릴 또는 톨릴이다[참조: EP-A 제 277-003호, EP-A 제277 004호 및 EP-A 제426 638호].

위에서 언급된 조촉매를 사용하는 경우, 실제의 활성 중합 촉매는 메탈로센과 상기 화합물들 중의 하나와의 반응 생성물이다. 이러한 이유로 인해, 상기 반응 생성물은 먼저, 적합한 용매를 사용하여 별도의 단계로 중합 반응기 외부에서 제조하는 것이 바람직하다.

원칙적으로, 본 발명에 따르는 적합한 조촉매는 루이스 산도로 인하여 중성 메탈로센을 양이온으로 전환시키고 이러한 양이온(“불안정한 배위”)을 안정화시킬 수 있는 화합물이다. 또한, 이로부터 형성된 조촉매 또는 음이온은 형성된 메탈로센 양이온과 어떠한 추가의 반응도 일으켜서는 안된다[참조: EP-A 제 427 697호].

올레핀에 존재하는 촉매 독성을 제거하기 위해서는, 알킬알루미늄 화합물(예 $AlMe_3$ 또는 $AlEt_3$)을 사용하여 정제하는 것이 유리하다. 이러한 정제공정은 중합 시스템 자체내에서 수행하거나 올레핀을 중합 시스템에 첨가하기 전에 Al 화합물과 접촉시킨 다음, 다시 분리시킴으로써 수행할 수 있다.

중합반응 또는 공중합반응은 -60 내지 200℃, 바람직하게는 30 내지 80℃, 특히 바람직하게는 50 내지 80℃에서 하나 이상의 단계로, 연속적으로 또는 뱃취식으로, 용액, 현탁액 또는 기체 상태로 공지된 방법으로 수행한다. 당해 중합 또는 공중합 반응은 일반식 R^a-CH=CH-R^b의 올레핀[여기에서, R^a 및 R^b는 동일하거나 상이하고 수소원자 또는 탄소수 1 내지 14의 알킬 라디칼이다]을 사용하여 수행한다. 그러나, R^a와 R^b는 이들이 결합되는 탄소원자와 함께 환을 형성할 수 있다. 이러한 올레핀의 예는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 노르보넨 및 노르보나디엔이다. 특히, 프로필렌과 에틸렌을 중합시킨다.

필요한 경우, 수소를 분자량 조절제로서 첨가하고/첨가하거나 활성을 증진시키기 위하여 첨가한다. 중합 시스템의 전체 압력은 0.5 내지 100bar이다. 당해 중합반응은 산업적으로 특히 관련이 있는 5 내지 64bar의 압력 범위에서 수행하는 것이 바람직하다.

메탈로센은 용매 1dm^3당 또는 반응기 용적 1dm^3당 전이금속을 기준으로 하여 10^{-3} 내지 10^{-8}몰, 바람직하게는 10^{-4} 내지 10^{-7}몰의 농도로 사용한다. 알루미녹산은 용매 1dm^3당 또는 반응기 용적 1dm^3당 10^{-5} 내지 10^{-1}몰, 바람직하게는 10^{-4} 내지 10^{-2} 몰의 농도로 사용한다. 언급된 기타 조촉매는 메탈로센과 대략 등몰량으로 사용한다. 그러나, 원칙적으로 이보다 고농도를 사용할 수도 있다.

중합반응을 현탁중합 또는 용액중합반응으로서 수행하는 경우, 지글러(Ziegler) 저압공정에서 통상적으로 사용되는 불활성 용매가 사용된다. 예를 들면, 이러한 공정은 지방족 탄화수소 또는 지환족 탄화수소 중에서 수행하며, 언급될 수 있는 상기 탄화수소의 예는 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄, 사이클로헥산 및 메틸사이클로헥산이다.

벤진 또는 수소화 디젤 오일 분획을 사용할 수도 있다. 또한, 톨루엔을 사용할 수도 있다. 중합반응은 액체 단량체에서 수행하는 것이 바람직하다.

불활성 용매를 사용하는 경우, 단량체는 기체 또는 액체로서 계량부가한다.

본 발명에 따라서 사용되는 촉매 시스템은 시간이 지남에 따라 중합 활성이 그다지 저하되지 않기 때문에, 중합반응을 목적하는 기간 동안 진행시킬 수 있다.

본 발명에 따르는 방법은 언급된 메조-메탈로센이 산업적으로 특히 적절한 온도범위인 50 내지 80℃에서 고분자량의 어택틱(atactic) 중합체를 제공한다는 점이 특징이다. 본 발명에 따르는 메탈로센의 라세미/메조 혼합물은 가공성이 특히 우수한 균질한 중합체를 제공한다. 이로부터 생성된 성형물은 표면특성이 우수하고 투명도가 높다. 또한, 이들 성형물은 표면경도가 높고 굴곡 탄성율이 우수하다는 특징을 지닌다.

당해 고분자량 어택틱 성분은 점착성이 없으며 당해 성형물은 포깅 성능이 상당히 우수하다는 점이 또한 특징이다.

다음의 실시예는 본 발명을 보다 상세히 설명하기 위하여 제공된다.

다음의 약어가 사용된다:

VI = 점도 지수, cm^3/g

M_w = 중량 평균 분자량, g/mol

M_w/M_n = 다분산도

(VI, M_w, M_w/M_n: 겔 투과 크로마토그래피로 측정함)

m.p. = DSC로 측정한 융점(20℃/min 가열/냉각율)

II = ^{13}C-NMR 분광광도계로 측정한 아이소택틱 지수(II = mm+1/2mr)

η_{iso} = 아이소택틱 블럭 길이(η_{iso} = 1+2mm/mr)

η_{syn} = 신디오택틱 블럭 길이(η_{syn} = 1+2rr/mr)

MFI/(230/5) = DIN 53735에 따라서 측정한 용융 유동 지수, dg/min

[실시예 1 내지 6]

무수 24dm^3 반응기를 프로필렌으로 정화한 다음, 이에 액체 프로필렌 12dm^3을 충전시킨다. 이어서, 메틸알

루미녹산의 톨루엔 용액 35cm^3(Al 52mmol에 상응함, 평균 올리고머화도 p = 18)을 가하고 뱃치를 30℃에서 15분 동안 교반시킨다. 이와 병행해서, 표 1에 제시된 메조-메탈로센 7.5mg을 메틸알루미녹산의 톨루엔 용액 13.5cm^3(Al 30mmol)에 용해시키고, 15분 동안 정치시킴으로써 예비활성화시킨다. 이어서, 이 용액을 반응기내로 도입하고 70℃ 또는 50℃로 가열한다.(표 1, 10℃/min). 중합시간은 1시간이다. CO_2 기체 20dm^3(s.t.p.)을 첨가함으로써 중합반응을 종결짓는다. 메탈로센 활성과 수득된 어택틱 중합체의 점도지수는 표 1에 나타내었다. ^{13}C-NMR 분석은 모든 경우에 있어서 아이소택틱 블럭 길이 η_{iso}가 4 미만, 전형적으로 2이고, 신디오택틱 블럭 길이가 전형적으로 2임을 지시해준다. mm:mr:rr의 3원(triad) 분포는 전형적으로 약 25:50:25이고, 아이소택틱 지수(mm+1/2mr)는 60% 미만이다. 따라서, 생성물은 의심할 여지없이 전형적인 어택틱 폴리프로필렌이다. 이는 비등 헵탄 또는 디에틸 에테르 중에서의 용해도에 의해서도 또한 입증된다.

DSC 스펙트럼은 한정된 융점이 없음을 나타낸다. T_g전이는 0℃ 내지 -20℃의 범위내에서 관찰된다.

[표 1]

실시예	메조-메탈로센	중합온도 [℃]	활성[PP kg/메탈로센 g×h]	VI [㎤/g]
1	Me_2Si(2,4-디메틸-1-인데닐)$_2ZrCl_2$	50	35.7	125
2	Me_2Si(2-메틸-4-이소프로필-1-인데닐)$_2ZrCl_2$	70	60.4	93
3	Me_2Si(2-에틸-4-메틸-1-인데닐)$_2ZrCl_2$	70	70.3	101
4	Ph(Me)Si(2-메틸-4-이소프로필-1-인데닐)$_2ZrCl_2$	50	20.6	120
5	Me_2Si(2-메틸-4,5-벤조인데닐)$_2ZrCl_2$	70	200.0	120
6	Me_2Si(2-메틸-4,5-벤조인데닐)$_2ZrCl_2$	50	60.4	150
7	Me_2Si(2,4,6-트리메틸-1-인데닐)$_2ZrCl_2$	50	30.1	163
8	Me_2Si(2-메틸-4,6-디이소프로필-1-인데닐)$_2ZrCl_2$	50	24.5	89
9	Me_2Si(2-메틸-α-아세나프트인데닐)$_2ZrCl_2$	50	49.3	224
10	Me_2Si(2-메틸-α-아세나프트인데닐)$_2ZrCl_2$	70	189.4	140
11	Me_2Si(2-메틸-4-페닐인데닐)$_2ZrCl_2$	70	64.5	131
12	Me_2Si(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)$_2ZrCl_2$	50	32.5	169
13	에틸렌(2,4,6-트리메틸-1-인데닐)$_2ZrCl_2$	70	145.5	124
14	에틸렌(2-메틸-4,5-벤조인데닐)$_2ZrCl_2$	50	94.9	109
15	메틸에틸렌(2-메틸-α-아세나프트인데닐)$_2ZrCl_2$	50	64.3	204
16	Ph(Me)Si(2-메틸-α-아세나프트인데닐)$_2ZrCl_2$	50	69.8	198

[실시예 17 내지 23]

순수한 메조-메탈로센을 라세미:메조(1:1) 혼합물로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 1, 4, 7, 9, 12, 15 및 16을 반복수행한다.

수득한 중합체를 비등 에테르로 추출하거나 비점이 140 내지 170℃ 범위인 탄화수소에 용해시키고 분별결정화하면, 고분자량 어택틱 성분이 분리되므로 이를 아이소택틱 잔사와 별도로 분석할 수 있다. 그 결과가 표 2에 제시되어 있다. 생성물은 점착성이 없으며, 이로부터 생성된 성형물은 포깅을 형성하지 않으며 표면 특성과 투명도가 우수하다.

[표 2]

실시예	라세미 형태:메조 형태=1:1 메탈로센 혼합물	활성 [PP kg/메탈로센 g×h]	에테르 가용성 어택틱 성분		에테르 불용성 아이소택틱 성분	
			중량%	VI[㎤/g]	중량%	VI[㎤/g]
17	Me_2Si(2,4-디메틸-1-인데닐)$_2ZrCl_2$	69.5	25.4	117	74.6	216
18	Ph(Me)Si(2-메틸-4-이소프로필-1-인데닐)$_2ZrCl_2$	102.3	12.0	124	88.0	280
19	Me_2Si(2,4,6-트리메틸-1-인데닐)$_2ZrCl_2$	114.0	18.5	152	71.5	245
20	Me_2Si(2-메틸-α-아세나프트인데닐)$_2ZrCl_2$	61.4	44.9	209	53.1	438
21	Me_2Si(Si(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)$_2ZrCl_2$(5mg)	334.5	5.5	177	94.5	887
22	메틸에틸렌(2-메틸-α-아세나프트인데닐)$_2ZrCl_2$	85.2	36.9	199	63.1	365
23	Ph(Me)Si(2-메틸-α-아세나프트인데닐)$_2ZrCl_2$	79.1	31.2	205	68.8	465

[실시예 24 내지 28]

메탈로센의 순수한 메조 형태를 98:2, 95:5, 90:10, 85:15 및 75:25 비율의 라세미:메조 혼합물로 대체하

는 것을 제외하고는 실시예 5를 반복수행한다. 그 결과가 표 3에 제시되어 있다. 비점착성 분말이 수득되며, 이로부터 생성된 성형물은 표면 특성이 우수하고, 비점착성이며 포깅을 형성하지 않는다. 성형물 경도 뿐만 아니라 투명도도 우수하다.

[표 3]

실시예	라세미 형태: 메조 형태	활성 [PP kg/메탈로센 gxh]	에테르 가용성 어택틱 성분		에테르 불용성 아이소택틱 성분	
			중량%	VI[cm^3/g]	중량%	VI[cm^3/g]
24	98:2	436	0.95	134	99.05	285
25	95:5	410	2.7	119	97.3	276
26	90:10	415	4.3	122	95.7	296
27	85:15	370	7.3	125	92.7	300
28	75:25	347	15.2	130	84.8	280

[실시예 29]

중합 시스템 중의 수소 12dm^3(s.t.p.)을 사용하여 실시예 24를 반복수행한다. 중합시간은 30분이다. 메탈로센 활성은 PP 586kg/메탈로센 gxh이다. 에테르 가용성 비율은 1.1중량%이며, VI는 107cm^3/g이고, 에테르 불용성 비율은 98.9중량%이며 VI는 151cm^3/g이다.

[실시예 30]

에틸렌 70g을 중합반응 동안 연속적으로 계량부가하는 것을 제외하고는 실시예 25를 반복수행한다. 중합시간은 45분이다. 메탈로센 활성은 PP 468kg/메탈로센 gxh이며, 공중합체의 에틸렌 함량은 3.3중량%이며, ^{13}C-NMR 분광광도계에 따르면, 에틸렌은 실질적으로 별도의 방법으로 혼입된다(랜덤 공중합체).

[실시예 31]

건조된 150dm^3 용량의 반응기를 질소로 정화한 다음, 이에 방향족 성분을 제거시킨 비점이 100 내지 120℃ 범위인 벤진 절단물 80dm^3을 20℃하에 충전시킨다.이어서, 기체 공간을 질소가 제거될 때까지 프로필렌으로 정화한 다음, 액체 프로필렌 50ℓ와 메틸알루미녹산의 톨루엔 용액 64cm^3(Al 100mmol, p=18)을 가한다. 반응기 내용물을 60℃로 가열하고, 반응기 기체 공간속의 수소 함량을 수소로 계량하여 0.1%로 조절한 다음, 추가로 계량부가(기체 크로마토그래피하여 온라인으로 체크함)하여 전체 중합시간 동안 일정하게 유지시킨다. 메탈로센 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드 라세미:메조 혼합물(95:5) 10.7mg을 메틸알루미녹산의 톨루엔 용액 32cm^3(50mmol)에 용해시킨 다음, 반응기내로 도입한다. 중합반응은 제1단계에서는 60℃하에 8시간 동안 수행한다. 제2단계에서는, 에틸렌 2.8kg을 47℃에서 신속하게 가하고, 이 온도에서 5시간 더 중합시킨 후, 반응기 내용물을 아세톤 100ℓ를 함유하는 280ℓ 용량의 반응기 내로 방출시킴으로써 중합반응을 완료시킨다. 중합체 분말을 분리하고 80℃/200mbar에서 48시간 동안 건조시킨다. 블럭 공중합체 분말 21.4kg을 수득한다. VI = 359cm^3/g; Mw = 402,000g/mol, M_w/M_n = 4.0; MFI(230/5) = 9.3dg/min. 당해 블럭 공중합체는 에틸렌을 12.2중량% 함유한다. 분별화하여 중합체 전체 중에서의 VI가 117cm^3/g이고, 에틸렌/프로필렌 고무 함량이 31.5중량%이고 어택틱 폴리프로필렌 함량이 3.7중량%인 성분을 수득한다.

[실시예 32]

메탈로센이 화합물 메조-ME_2Si(2-메틸-4-(1-나프틸)-1-인데닐)$_2ZrCl_2$인 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 16에서와 같이 반응 공정을 수행한다. 그 결과는 표 4에 제시되어 있다.

[표 4]

중합온도 [℃]	활성 [PP kg/메탈로센 gxh]	VI [cm^3/g]	M_w/M_n	M_w [g/mol]
70	58.3	205	2.0	249,500
50	31.7	335	2.1	425,500

[실시예 33]

메탈로센이 Ph(Me)Si(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)$_2ZrCl_2$로서 1:1 메조:라세미 혼합 상태로 사용되는 것을 제외하고는, 실시예 32에서와 같이 반응공정을 수행한다. 그 결과는 표 5에 제시되어 있다.

[표 5]

중합온도 [℃]	활성 [PP kg/메탈로센 gxh]	VI [cm^3/g]	M_w/M_n	M_w [g/mol]
70	112.5	559	3.5	738,000
50	51.0	1084	3.6	1.35×10^6

에테르 추출시킴으로써 중합체 샘플을 분별화하여 어택틱 폴리프로펠렌을 3.6중량%(중합온도 50℃) 및 7.0중량%(중합온도 70℃)를 수득한다. 각각의 VI 값은 158 및 106cm^3/g이다.

분리된 어택틱 성분은 탄성중합체성 조도를 지니며 완전히 투명하다.

중합반응으로부터 수득한 중합체 분말은 비점착성이며, 이로부터 생성된 성형물은 표면특성이 우수하고 매우 투명하며 포깅을 형성하지 않는다.

[실시예 34]

사용된 메탈로센이 지지된 형태의 라세미/메조-Me_2Si(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)$_2ZrCl_2$(라세미 형태:메조 형태 비 = 1:1)인 것을 제외하고는, 실시예 32에서와 같이 반응공정을 수행한다. 지지된 메탈로센은 다음의 방법으로 제조한다:

a) 지지된 조촉매의 제조

지지된 조촉매는 60bar 펌프 시스템, 불활성 기체 공급기, 재킷 냉각에 의한 온도 조절기 및 펌프 시스템 속의 열 교환기를 통한 제2의 냉각 회로가 장착된 방폭(explosion-proofed) 스텐레스 스틸 반응기 속에서 문헌에 기재된 바와 같이 다음의 방법으로 제조한다[참조: 유럽 특허 제92 107 331.8호]. 펌프 시스템은 반응기 기재속의 연결기를 통하여 반응기로부터 내용물을 유출하여 혼합기로 보내며 열 교환기를 통하여 상승관을 경유하여 반응기내로 다시 보내준다. 혼합기는, 유속이 증가하는 경우, 단면적이 협소한 튜브가 공급 라인과, 각 주기마다 아르곤 40bar하에서 소정량의 물이 유량 방향에 대해 축방향으로 그리고 반대 방향으로 난류 영역에 유동 공급될 수 있는 얇은 공급 라인에 형성되는 방식으로 설치한다. 반응은 펌프 회로속의 샘플러를 통하여 기록한다.

데칸 5dm^3을 불활성 조건하에 용량이 16dm^3인 위에서 언급된 반응기내로 도입한다. 트리메틸알루미늄 0.3dm^3(=3.1mol)을 25℃에서 가한다. 앞서 아르곤 유동상 중에서 120℃하에 건조시킨 실리카 겔 SD 3216-30(Grace AG) 250g을 고체 깔대기를 통하여 반응기내로 계량부가하고 교반기와 펌프 시스템의 보조하에 균질하게 분포시킨다. 총 45.9g의 물을 2시간에 걸쳐 매 15초마다 0.1cm^3의 분획으로 반응기에 가한다. 아르곤과 방출된 기체에 의해 유발되는 압력을 압력 조절 밸브를 이용하여 10bar로 일정하게 유지시킨다. 물이 모두 도입되면, 펌프 시스템의 작동을 중지시키고, 25℃에서 5시간 더 교반을 지속시킨다. 압력 여과기를 통하여 용매를 제거하고 조촉매 고체를 데칸으로 세척한 다음, 진공하에 건조시킨다. 분리된 고체는 알루미늄을 19.5중량% 함유한다. 이러한 고체 15g(Al 108mmol)을 교반가능한 용기속의 톨루엔 100cm^3에 현탁시킨 다음, -30℃로 냉각시킨다. 이와 동시에, 라세미/메조 1:1 혼합 형태의 Me_2Si(2-메틸-4-페닐-인데닐)$_2ZrCl_2$ 200mg(0.317mmol)을 톨루엔 75cm^3에 용해시키고 30분간에 걸쳐 현탁액에 적가한다. 혼합물을 교반시키면서 실온으로 서서히 가온시키는데, 이 기간 동안 현탁액은 적색을 띤다. 혼합물을 연속적으로 70℃에서 1시간 동안 교반시키고, 실온으로 냉각시키며, 여과하고, 고체를 각 경우에 톨루엔 100cm^3으로 3회 세척하고 헥산 100cm^3으로 1회 세척한다. 나머지 헥산 습윤성 여과기 잔사를 진공하에 건조시켜 자유 유동성의 핑크색 지지된 촉매를 14.1g 수득한다. 분석 결과는 촉매 1g당 지르코노센 함량이 11.9cm임을 지시해준다.

b) 중합반응

a)하에서 제조된 촉매 0.7g을 방향족 성분을 제거시킨 비점이 100 내지 120℃ 범위인 벤진 분획 50cm^3에 현탁시킨다.

이와 병행해서, 건조된 24dm^3 용량의 반응기를 먼저 질소로 정화시킨 다음 프로필렌으로 정화시키고, 이에 액체 프로필렌 12dm^3 및 수소 1.5dm^3을 충전시킨다. 이어서, 트리이소부틸알루미늄 3cm^3(12mmol)를 헥산 30ml로 희석시키고 반응기내로 도입하며, 배치를 30℃에서 15분동안 교반시킨다. 촉매 현탁액을 연속적으로 반응기내로 도입하고, 중합 시스템을 70℃의 중합온도로 가열한 다음(10℃/min), 냉각에 의해 70℃에서 1시간 동안 유지시킨다. 이소프로판올 20mol을 첨가함으로써 중합반응을 종결짓는다. 과량의 단량체를 기체로서 제거하고, 중합체를 진공하에 건조시켜, 폴리프로필렌 분말을 1.57kg 수득한다.

중합체를 에테르 추출에 의해 분별하여 에테르 가용성 어택틱 함량 8.9중량%(VI = 149cm^3/g)와 불용성 아이소택틱 함량 91.1중량%(VI = 489cm^3/g)을 수득한다. 이러한 방법으로 제조한 분말은 비점착성이고, 이로부터 생성된 성형물은 열경화(heat-aging) 시험에서 포깅을 형성하지 않으며, 성형물의 경도와 투명도는 매우 우수하다.

[비교실시예 1 내지 10]

70℃ 및 30℃의 중합온도에서 본 발명에 따르지 않는 메탈로센의 라세미:메 조(1:1) 혼합물을 사용하여 상기 실시예에 필적할만한 방법으로 중합반응을 수행한다. 생성된 중합체를 상기 실시예와 마찬가지로 에

테르 분리시켜 중합체 성분들의 특징을 확인한다. 그 결과는 표 6에 제시되어 있는데, 어떠한 경우에도 고분자량 어택틱 중합체 성분(에테르 가용성 성분)을 갖는 본 발명에 따르는 중합체가 제조될 수 없음을 나타낸다. 생성물은 일반적으로 점착성이 있으며, 이로부터 생성된 성형물은 유연하고, 표면에 얼룩이 있으며 상당한 포깅을 형성시킨다.

[표 6]

메탈로센	중합체 데이타			
라세미 형태: 메조 형태=1:1 혼합물	중합온도 70℃		중합온도 30℃	
	VI 에테르 가용성 [㎤/g]	VI 에테르 불용성 [㎤/g]	VI 에테르 가용성 [㎤/g]	VI 에테르 불용성 [㎤/g]
Me_2Si(인데닐)$_2ZrCl_2$	45	42	46	75
Me_2Si(2-메틸-1-인데닐)$_2ZrCl_2$	50	180	56	340
메틸에틸렌(2-메틸-1-인데닐)$_2ZrCl_2$	56	127	59	409
Ph(Me)Si(2-메틸-1-인데닐)$_2ZrCl_2$	50	202	57	501
Me_2Si(2-에틸-1-인데닐)$_2ZrCl_2$	59	187	61	443
Me_2Si(2,4,5-트리메틸-1-사이클로펜타디에닐)$_2ZrCl_2$	45	50	47	236
Me_2Si(2,4,5-트리메틸-1-사이클로펜타디에닐)$_2HfCl_2$	59	175	69	356
Me_2Si(인데닐)$_2HfCl_2$	61	237	63	398
에틸렌(2-메틸-1-인데닐)$_2ZrCl_2$	47	85	50	135
Me_2Si(2-메틸-4-t-부틸-1-사이클로펜타디에닐)$_2ZrCl_2$	28	31	35	105

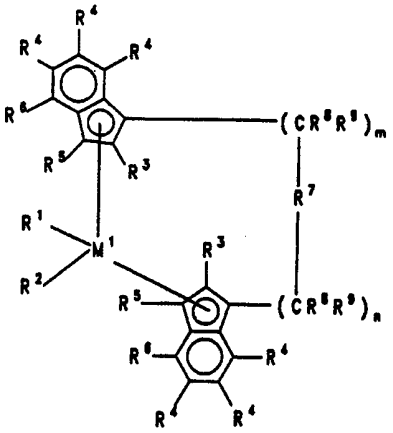
[비교실시예 11 내지 21]

본 발명에서 사용된 순수한 메조 형태의 메탈로센을 사용하여 비교실시예 1 내지 10을 반복수행한다. 어택틱 폴리프로필렌이 수득되나, 어떠한 경우에도 70cm^3/g을 초과하는 점도 지수(VI)가 수득되지는 않았다. 따라서, 본 발명에 따르지 않는 이들 메탈로센은 고분자량 어택틱 폴리프로필렌을 제조하는데 사용될 수 없다. 본 생성물은 액상이거나 적어도 유연하며 고도로 점착성이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

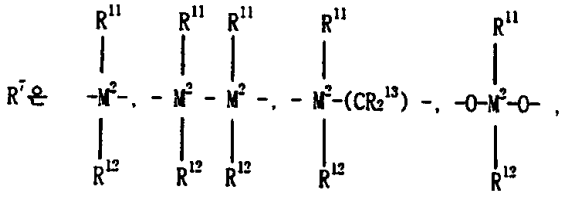
일반식 R^a-CH=CH-R^b의 올레핀(여기서, R^a와 R^b는 동일하거나 상이하며, 수소원자, 또는 탄소수 1 내지 14의 탄화수소 라디칼이거나, R^a와 R^b는 이들과 결합되는 원자와 함께 환을 형성할 수 있다)을 0.5 내지 100bar의 압력하에 -60 내지 200℃의 온도 범위에서, 전이금속 화합물로서, 메조 형태, 또는 메조:라세미 형태의 비율이 1:99를 초과하는 메조:라세미 혼합 형태의 일반식(I)의 메탈로센으로부터 형성된 촉매, 및 조촉매(cocatalyst)의 존재하에 용액, 현탁액 또는 기체 상태에서 중합 또는 공중합시켜 올레핀 중합체를 제조하는 방법.

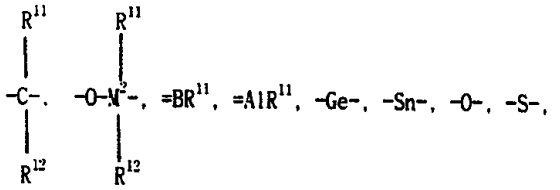


(I)

상기식에서, M^1은 주기율표의 IVb족, Vb족 및 VIb족 금속으로부터 선택된 금속이고, R^1 및 R^2는 동일하거나 상이하며, 수소원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹, C_1-C_{10}-알콕시 그룹, C_6-C_{10}-아릴 그룹, C_6-C_{10}-아릴옥시 그룹, C_2-C_{10}-알케닐 그룹, C_7-C_{40}-아릴알킬 그룹, C_7-C_{40}-아릴알킬 그룹, C_8-C_{40}-아릴알케닐 그룹 또는 할로겐 원자이고, 라디칼 R^4 및 R^5는 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로겐 원자, 할로겐화될 수 있는 C_1-C_{10}-알킬 그룹, 할로겐화될 수 있는 C_6-C_{10}-아릴 그룹, 및 $-NR^{10}_2$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ 또는 $-PR^{10}_2$ 라디칼(여기서, R^{10}은 할로겐 원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹 또는 C_6-C_{10}-아릴 그룹이다)이고, R^3 및 R^6은 동일하거나 상이하며, 수소를 제외하고는 R^4에 대해 정의한 바와 같거나, 라디칼 R^3 내지 R^6 중의 둘 이상은 이들

과 결합되는 원자와 함께 환 시스템을 형성하고,

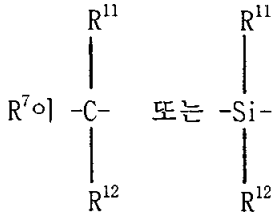




=SO, $=SO_2$, $=NR^{11}$, =CO, $=PR^{11}$ 또는 $=P(O)R^{11}$[여기서, R^{11}, R^{12} 및 R^{13}은 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로겐 원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹, C_1-C_{10}-플루오로알킬 그룹, C_6-C_{10}-아릴그룹, C_6-C_{10}-플루오로아릴 그룹, C_1-C_{10}-알콕시 그룹, C_2-C_{10}-알케닐 그룹, C_7-C_{40}-아릴알킬 그룹, C_8-C_{40}-아릴알케닐 그룹 또는 C_7-C_{40}-알킬아릴 그룹이거나, R^{11}과 R^{12} 또는 R^{11}과 R^{13}은 각각의 경우, 이들과 결합되는 원자와 함께 환을 형성하고, M^2는 규소, 게르마늄 또는 주석이다]이고, R^8 및 R^9는 동일하거나 상이하고, R^{11}에 대해 정의한 바와 같으며, m 및 n은 동일하거나 상이하고, 0, 1 또는 2이고, m+n은 0, 1 또는 2이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 일반식(I)에서, M^1이 Zr 또는 Hf이고, R^1 및 R^2가 동일하거나 상이하며, 메틸 또는 염소이고, R^3 및 R^6이 동일하거나 상이하며, 메틸, 이소프로필, 페닐, 에틸 또는 트리플루오로메틸이고, R^4 및 R^5가 수소이거나 R^3 및 R^6에 대해 정의된 바와 같거나, R^4와 R^6이 함께 지방족 환 또는 방향족 환을 형성하



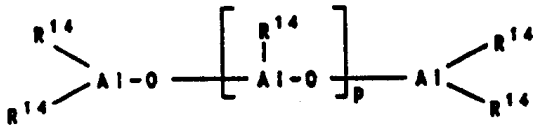
거나, 인접한 R^4 라디칼들이 함께 지방족 환 또는 방향족 환을 형성하고, 라디칼이며, m+n이 0 또는 1인 방법.

청구항 3

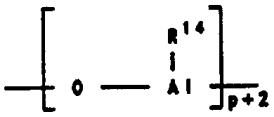
제1항 또는 제2항에 있어서, 일반식(I)의 메탈로센이, 라세미 형태:메조 형태의 비율이 1:99를 초과하는 혼합 형태, 또는 순수한 메조 형태의 화합물인, Me_2Si(2,4-디메틸-1-인데닐)$_2ZrCl_2$, Me_2Si(2-메틸-4-이소프로필-1-인데닐)$_2ZrCl_2$, Me_2Si(2-에틸-4-메틸-1-인데닐)$_2ZrCl_2$, Ph(Me)Si(2-메틸-4-이소프로필-1-인데닐)$_2ZrCl_2$, Me_2Si(2-메틸-4,5-벤조인데닐)$_2ZrCl_2$, Me_2Si(2,4,6-트리메틸-1-인데닐)$_2ZrCl_2$, Me_2Si(2-메틸-4,6-디이소프로필-1-인데닐)$_2ZrCl_2$, Me_2Si(2-메틸-α-아세나프트인데닐)$_2ZrCl_2$, Me_2Si(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)$_2ZrCl_2$, 에틸렌(2,4,6-트리메틸-1-인데닐)$_2ZrCl_2$, 에틸렌(2-메틸-4,5-벤조인데닐)$_2ZrCl_2$, 메틸에틸렌(2-메틸-α-아세나프트인데닐)$_2ZrCl_2$ 또는 Ph(Me)Si(2-메틸-α-아세나프트인데닐)$_2ZrCl_2$인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용되는 조촉매가 일반식(II)의 선형 알루미녹산 또는 일반식(III)의 환형 알루미녹산인 방법.



(Ⅱ)



(Ⅲ)

상기식에서, 라디칼 R^{14}는 각각 동일하거나 상이하며, C_1-C_6-알킬 그룹, C_6-C_{18}-아릴 그룹, 벤질 또는 수소이고, p는 2 내지 50의 정수이다.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용되는 조촉매가 메틸알루미녹산인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 일반식(I)의 메탈로센이, 중합반응에서 사용되기 전에, 일반식(II) 및/또는 일반식(III)의 알루미녹산에 의해 예비활성화되는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 메조 형태의 일반식(I)의 메탈로센이, 점도 지수(VI)가 80cm^3/g을 초과하고 분자량(M_w)이 100.000g/mol을 초과하며 다분산도(M_w/M_n)가 4.0 이하이고 아이소택틱 지수가 60% 이하인 폴리올레핀을 제조하는 데 사용되는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 메조 형태:라세미 형태의 비율이 1:99를 초과하는 메조:라세미 혼합 형태의 일반식(I)의 메탈로센이, 중합체 쇄의 최대 99중량%가, 아이소택틱 지수가 90%를 초과하고 다분산도가 4.0 이하인 아이소택틱 방식으로 결합된 α-올레핀 단위를 포함하는 폴리올레핀 쇄(A)와 중합체 쇄의 1중량% 이상이, 아이소택틱 지수가 60% 이하이고 점도 지수(VI)가 80cm^3/g을 초과하며 분자량(M_w)가 100,000g/mol을 초과하고 다분산도(Mw/Mn)가 4.0이하인 어택틱 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 쇄(b) 중의 2종 이상의 폴리올레핀 쇄를 포함하는 폴리올레핀을 제조하는데 사용되는 방법.

청구항 9

제1항에 따르는 일반식(I)의 메탈로센을 올레핀 중합시 촉매로서 사용하는 방법.

청구항 10

제1항에 따르는 방법으로 제조한 올레핀 중합체.

청구항 11

제10항에 있어서, 점도 지수(VI)가 80cm^3/g을 초과하고 분자량(M_w)이 100,000g/mol을 초과하며 다분산도(M_w/M_n)가 4.0 이하이고 아이소택틱 지수가 60% 이하인 올레핀 중합체.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 중합체 쇄의 최대 99중량%가, 아이소택틱 지수가 90%를 초과하고 다분산도가 4.0 이하인 아이소택틱 방식으로 결합된 α-올레핀 단위를 포함하는 폴리올레핀 쇄(a)와 중합체 쇄의 1중량% 이상이, 아이소택틱 지수가 60% 이하이고 점도 지수(VI)가 80cm^3/g을 초과하며 분자량(M_w)이 100,000g/mol을 초과하고 다분산도(M_w/M_n)가 4.0 이하인 어택틱 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 쇄(b) 중의 2종 이상의 폴리올레핀 쇄를 포함하는 올레핀 중합체.