



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년09월27일
(11) 등록번호 10-1113341
(24) 등록일자 2012년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/06 (2006.01) C08F 4/642 (2006.01)
C08F 210/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7006479
(22) 출원일자(국제) 2003년10월15일
심사청구일자 2008년09월30일
(85) 번역문제출일자 2005년04월14일
(65) 공개번호 10-2005-0062617
(43) 공개일자 2005년06월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/032910
(87) 국제공개번호 WO 2004/046214
국제공개일자 2004년06월03일
(30) 우선권주장
60/418,482 2002년10월15일 미국(US)
60/460,714 2003년04월04일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
WO1999029749 A1
WO2000037514 A1

(73) 특허권자
엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드
미국 텍사스주 77520-2101 베이타운 베이웨이
드라이브 5200
(72) 발명자
장 페이준
미국 텍사스주 77573 리그 시티 마리너 코스트
119
테크메지엔 아르메낭
미국 텍사스주 77345 킹우드 에버그린 클리프 트
레일 2806
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인, 장성구

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 주영식

(54) 발명의 명칭 올레핀 중합용 다중 촉매 시스템 및 이로부터 제조된중합체

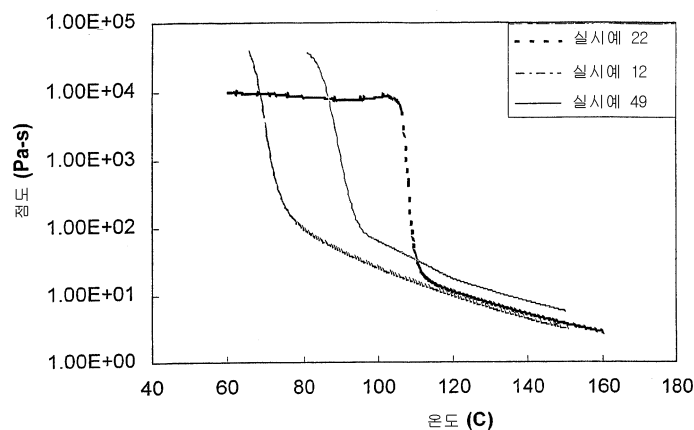
(57) 요약

본 발명은

(a) 1 뉴톤 이상의 Dot T-Peel; (b) 중합체의 Mz에서 측정했을 때 0.95 이하의 분지지수(g'); (c) 100,000 이하의 Mw를 갖는, 하나 이상의 C3 내지 C40 올레핀, 선택적으로 하나 이상의 다이올레핀, 및 15몰% 미만의 에틸렌을 포함하는 중합체, 및

(1) 선택된 중합반응 조건하에 100,000 이하의 Mw 및 5% 이하의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 1 촉매 성분을 선택하는 단계; (2) 선택된 중합반응 조건에서 100,000 이하의 Mw 및 20% 이상의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 2 촉매 성분을 선택하는 단계; (3) 하나 이상의 활성화제의 존재하에 상기 촉매 성분들을 하나 이상의 C3 내지 C40 올레핀 및 선택적으로 하나 이상의 다이올레핀과 접촉시키는 단계를 포함하되, (4) 100℃ 초과와 온도에서, (5) 120분 이하의 체류 시간으로 수행되고, (6) 상기 제 1 촉매 대 제 2 촉매의 비가 1:1 내지 50:1이고, (7) 촉매 성분의 활성이 촉매 성분의 g당 중합체 100kg 이상이고, 올레핀의 20% 이상이 중합체로 전환되는, 분지형 올레핀 중합체의 연속적인 제조방법에 관한 것이다.

대표도



(72) 발명자

카니크 요 앤 엠

미국 텍사스주 77059 휴스턴 메사 베르데 드라이브 15710

심스 찰스 엘

미국 텍사스주 77096 휴스턴 노쓰 브라에스우드 블라버드 5238

압하리 라민

미국 텍사스주 77546 프렌즈우드 세다 리지 코트 3202

가르시아-프랑코 시저 에이

미국 텍사스주 77062 휴스턴 오차드 피크 코드 830

존스러드 데이비드 알

미국 텍사스주 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200

특허청구의 범위

청구항 1

(i) 하나 이상의 C3 내지 C40 올레핀을 50 몰% 이상 포함하는 하나 이상의 중합체, 및

(ii) 하나 이상의 점착부여제를 포함하는 폴리올레핀계 점착제로서,

상기 중합체가,

(a) 중합체의 z-평균 분자량(M_z)에서 측정했을 때 0.95 이하의 분지지수(g');

(b) 100,000 이하의 중량평균 분자량(M_w); 및

(c) 중합체 조성물의 중량을 기준으로 70중량% 이하의 헵테인 불용성 분획을 갖고,

상기 점착제가 크라프트(Kraft) 페이퍼상에서 ASTM D 1876에 따라 측정된 1 뉴톤 이상의 도트 T-필(Dot T-Peel)을 갖는,

폴리올레핀계 점착제.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

(i) 단독폴리프로필렌, 또는 프로필렌과 5몰% 이하의 에틸렌의 공중합체를 포함하는 하나 이상의 중합체, 및

(ii) 하나 이상의 점착부여제를 포함하는 폴리올레핀계 점착제로서,

상기 중합체가,

(a) 1 내지 30의 이소택틱 진행 길이(isotactic run length);

(b) 20% 초과와 r 다이아드(dyad) 백분율(%);

(c) 70J/g 이하의 용해열; 및

(d) 중합체 조성물의 중량을 기준으로 70중량% 이하의 헵테인 불용성 분획을 갖는,

폴리올레핀계 점착제.

청구항 5

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 중합체가 10,000 내지 100,000의 중량평균 분자량(M_w) 및 1 내지 70J/g의 용해열을 갖는 폴리올레핀계 점착제.

청구항 6

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 중합체가 15몰% 미만의 에틸렌을 포함하는 폴리올레핀계 점착제.

청구항 7

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 중합체가 190℃에서 7000 mPa · sec 이하의 용융점도를 갖는 폴리올레핀계 점착제.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 중합체가 0℃ 이하의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 폴리올레핀계 접착제.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 중합체가 50% 이상의 비결정성 함량을 갖는 폴리올레핀계 접착제.

청구항 17

삭제

청구항 18

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 중합체가 5 이상의 분자량 분포(Mw/Mn)를 갖는 폴리올레핀계 접착제.

청구항 19

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 중합체가 30% 이상의 결정도를 갖는 폴리올레핀계 접착제.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 중합체가 프로필렌을 포함하는 폴리올레핀계 접착제.

청구항 85

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 하나 이상의 점착부여제가 지방족 탄화수소 수지, 방향족 개질된 지방족 탄화수소 수지, 수소화 폴리사이클로펜타다이엔 수지, 폴리사이클로펜타다이엔 수지, 검 로진, 검 로진 에스터, 우드 로진, 우드 로진 에스터, 톨유 로진, 톨유 로진 에스터, 폴리터펜, 방향족 개질된 폴리터펜, 터펜 페놀, 방향족 개질된 수소화 폴리사이클로펜타다이엔 수지, 수소화 지방족 수지, 수소화 지방족 방향족 수지, 수소화 터펜 및 개질된 터펜, 및 수소화 로진 에스터로부터 선택되는 폴리올레핀계 접착제.

청구항 86

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,
하나 이상의 왁스를 추가로 포함하는 폴리올레핀계 접착제.

청구항 87

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,
하나 이상의 산화방지제를 추가로 포함하는 폴리올레핀계 접착제.

청구항 88

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,
하나 이상의 가소제를 추가로 포함하는 폴리올레핀계 접착제.

청구항 89

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,
하나 이상의 결정화 보조제를 추가로 포함하는 폴리올레핀계 접착제.

청구항 90

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,
하나 이상의 작용화된 왁스를 추가로 포함하는 폴리올레핀계 접착제.

명세서

[0001] 관련 정보

[0002] 본 출원은 "올레핀 중합용 다중 촉매 시스템 및 이로부터 제조된 중합체"란 명칭으로 2002년 10월 15일자로 출원된 미국 특허 가출원 제 60/418,482 호의 우선권을 주장하고 있다. 또한, 본 출원은 "폴리올레핀 접착제 조성물 및 이로부터 제조된 제품"이란 명칭으로 2003년 4월 4일자로 출원된 미국 특허출원 제 60/460,714 호의 우선권을 주장하고 있다.

[0003] 본 출원은 미국 특허출원 제 60/199,093 호의 우선권을 주장하는 2001년 4월 20일자로 출원된 US 2000000199093P 및 2000년 4월 21일자로 출원된 미국 특허출원 제 60/199,093 호와 관련된다. 또한, 본 출원은 1999년 12월 21일자로 출원된 미국 특허출원 제 60/171,715 호, 2000년 12월 21일자로 출원된 미국 특허출원 제 09/745,394 호 및 2000년 12월 21일자로 출원된 미국 특허출원 제 09/746,332 호와 관련된다. 본 출원은 또한 국제 특허공개공보 제 WO 01/81493 호와 관련된다.

기술 분야

[0004] 본 발명은 다중 촉매를 이용한 올레핀의 중합 방법 및 이로부터 제조된 중합체에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 폴리올레핀 접착제의 제조방법 및 이렇게 제조된 접착체에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 접착제와 같은 일부 응용에 있어서, 개별적인 중합체는 필수적인 특성들의 조합을 보유하지 않는다. 특정 특성을 갖는 개별적인 폴리올레핀이 개별 성분의 긍정적인 특성의 결합을 희망하면서 함께 블렌딩되기도 한다. 일반적으로, 그 결과 개별 수지의 개별 특성들의 평균적인 특성을 보여주는 블렌드가 된다. 예컨대, 제 EP 0 527 589 호는 기계적 강도와 가요성이 균형을 이루는 조성물을 수득하기 위해 가요성 저분자량 비결정성 폴리프로필렌과 이보다 고분자량인 이소택틱 폴리프로필렌의 블렌드를 개시하고 있다. 이들 조성물은 이소택틱

폴리프로필렌 단독의 것과 비교하여 볼 때 더욱 우수한 가요성을 나타내지만, 여전히 다른 물리적 특성은 부족하다. 물리적 블렌드는 또한 불충분한 혼화성의 문제점을 가진다. 성분이 그의 혼화성 면에서 선택되지 않는다면, 이들은 상 분리할 수 있거나 더욱 작은 성분들은 표면으로 이동할 수 있다. 긴밀한 블렌드(동일 반응기 또는 일련의 반응기에서 제조된 2종 이상의 중합체를 포함하는 조성물)로도 알려진 반응기 블렌드가 이러한 문제를 다루는데 사용되고 있지만, 동일 환경하에서 작업하여 상이한 중합체들을 제조할 수 있는 촉매 시스템을 발견하는 것이 요구되고 있다.

[0006] 과거에 다중 촉매 시스템은 각종 중합체 및 다른 중합체 조성물의 반응기 블렌드(긴밀한 블렌드라고도 칭함)를 제조하기 위해 사용되었다. 반응기 블렌드 및 다른 단일 포트(one-pot) 중합체 조성물은 종종 유사 중합체의 물리적 블렌드보다 우수한 것으로 간주된다. 예컨대, 미국 특허 제 6,248,832 호는 하나 이상의 입체특이적 메탈로센 촉매 시스템 및 하나 이상의 비-입체특이적 메탈로센 촉매 시스템의 존재하에 제조된 중합체 조성물을 개시하고 있다. 생성된 중합체는 제 EP 0 527 589 호 및 미국 특허 제 5,539,056 호에 개시된 물리적 블렌드보다 유리한 특성을 가진다.

[0007] 따라서, 신규 중합체 조성물을 제조하기 위한 다중 촉매 시스템을 개발하는 것이 당 분야의 관심사였다. 예컨대, 미국 특허 제 5,516,848 호는 알루미늄 산 또는 비-배위 음이온으로 활성화된 2종의 상이한 사이클로펜타다이엔일계 전이금속 화합물의 용도를 개시하고 있다. 특히, 실시예에서는, 무엇보다도 조합된 촉매 화합물, 예컨대 $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N}-\text{c}-\text{C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiCl}_2$ 과 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ 또는 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N}-\text{c}-\text{C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiCl}_2$ 과 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind}_2)\text{HfMe}_2$ (Ind=인덴일)을 메틸알루미늄 산 또는 N,N-다이메틸 알루미늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 활성화제로 활성화하여, 두가지 양식의 분자량 분포도(Mw/Mn), 다양한 이소택틱 정도(실시예 2, 3 및 4의 생성물에서 12 내지 52중량% 이소택틱 PP), 100,000 초과, 때로는 1,200,000로 높은 중량 평균 분자량을 갖는, 열가소성 물질로서 사용하기 위한 폴리프로필렌을 제조한 것이 개시되었다. 마찬가지로, 미국 특허 제 6,184,327 호는, a) 약 90℃ 내지 약 120℃의 온도에서 용액 중에서 프로필렌 단량체를 이소택틱 또는 신디오택틱 폴리프로필렌을 제조할 수 있는 키랄성 스테레오리지드(stereorigid) 전이금속 촉매 화합물을 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키고, b) 어택틱 폴리프로필렌을 제조할 수 있는 비키랄성 전이금속 촉매를 이용하여 중합 반응기에서 상기 a)의 생성물을 프로필렌, 및 선택적으로 하나 이상의 공중합가능한 단량체와 공중합시키고, c) 분지형 올레핀 중합체를 회수하는 것을 포함하는 방법에 의해 제조된, 결정성 촉매 및 비결정성 주쇄를 갖는 분지형 올레핀 중합체(촉매의 90몰% 이상이 이소택틱 또는 신디오택틱 폴리프로필렌이고 주쇄의 80몰% 이상이 어택틱 폴리프로필렌이다)를 포함하는 열가소성 탄성중합체를 개시하고 있다. 유사하게, 미국 특허 제 6,147,180 호는 열가소성 중합체 조성물의 합성을 개시하고 있으며, 이는 우선 단량체들을 중합시켜 40% 이상의 바이닐-말단 매크로단량체(macromonomer)를 제조한 후, 상기 매크로단량체를 에틸렌과 공중합시킴으로써 제조하였다. 또한, 미국 특허 제 6,323,284 호는, 알파-올레핀 및 알파, 오메가 다이엔을 2개의 개별 촉매 시스템을 이용하여 공중합시킴으로써 열가소성 조성물(결정성 및 비결정성 폴리올레핀 공중합체의 혼합물)을 제조하는 방법을 개시하고 있다.

[0008] 또한, 그 외 신규 중합체 조성물을 제조하기 위한 단계적 방법이 연구되어 왔다. 예컨대, 제 EP 0 366 411 호는, 각 단계에서 상이한 지글러-나타 촉매 시스템을 이용하는 두 단계 방법을 사용함으로써, EPDM 주쇄 및 하나 이상의 다이엔 단량체 부위에서 폴리프로필렌이 그래프트되어 있는 그래프트 중합체를 개시하고 있다. 이 그래프트 중합체는 블렌딩된 폴리프로필렌 조성물에서 충격 특성을 개선시키는데 유용한 것으로 알려져 있다.

[0009] 상기 참고문헌에 기재된 각 중합체가 흥미로운 특성의 조합을 갖고 있지만, 여전히 여러 최종 용도에 맞는 다른 새롭고 상이한 특성 균형을 제공하는 그 밖의 신규 조성물이 필요하다. 특히, 견고하면서도 접착제 특성 및 접착제 기술 및 장치를 이용하여 도포되는 능력을 갖춘 조성물을 개발하는 것이 요망된다.

[0010] 이 분야의 일반적인 정보에 대해, 다음을 참조할 수 있다.

[0011] 1. 데소우자(DeSouza) 및 카사그란테(Casagrande)가 2001년도에 두자리 촉매 시스템에 대해 제기한 문헌["Recent Advances in Olefin Polymerization Using Binary Catalyst Systems", Macromol. Rapid Commun. 2001, 22, No. 16, pp. 1293-1301]. 1299페이지에서 "끈적끈적한(goopy)" 생성물을 제조하는 프로필렌 시스템을 보고하였다.

[0012] 2. 상이한 입체선택성을 갖는 메탈로센 촉매의 동일 반응계 혼합물을 이용함으로써 입체블록 폴리프로필렌을 제조하는 것에 관한 연구가 문헌["Propene Polymerization with Catalyst Mixtures Containing Different Ansa-Zirconocenes: Chain Transfer to Alkylaluminum Cocatalyst and Formation of Stereoblock Polymers",

Macromolecules 2000, 33, No.25(pp. 9192-9199)]에서 리버(Lieber) 및 브린징거(Brintzinger)에 의해 최근 수행되었다. 프로필렌 중합 반응은 조촉매로서 MAO(메틸알루미늄옥산) 또는 트라이아이소부틸알루미늄(Al iBu_3)/트라이페닐카베늄 테트라키스(퍼플루오로페닐보레이트)(트리틸 보레이트)의 존재하에 메탈로센 촉매 $\text{H}_4\text{C}_2(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{Me-4-tBu-C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ 를 이용하여 수행되었다. MAO나 Al iBu_3 /트리틸 보레이트의 존재하에 혼합 촉매, $\text{H}_4\text{C}_2(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ 를 이용한 프로필렌 중합으로 왁스 고품질을 제조하였으며, 이는 어택틱(다이에틸 에테르-가용성) 및 이소택틱(불용성) 분획으로 완전히 분리가능하다. 어떠한 분획도 이소택틱과 어택틱 펜타드 패턴의 임의의 조합을 함유하지 않았으며 이는 이들 촉매 혼합물이 입체블록 중합체를 형성하지 않았음을 시사한다.

[0013] 3. 아가월(Aggarwal)은 문헌["Structures and Properties of Block Polymers and Multiphase Polymer Systems: An Overview of Present Status and Future Potential", S. L. Aggarwal, Sixth Biennial Manchester Polymer Symposium (UMIST Manchester, March 1976)]에서 제조된 각종 중합체를 제안하였다.

[0014] 4. 문헌["Selectivity in Propene Polymerization with Metallocene Catalysts" Resconi, 등 Chem Rev. 2000, 100, 1253-1345].

[0015] 어떠한 문헌에서도 비결정성 및 결정성 성분 모두를 함유하는 폴리올레핀계 접착제에 대한 필요성을 직접적으로 제안하지 않았다. 이러한 접착제는 상당량의 탄화수소 수지 점착부여제를 요하는 블렌드에 대한 대안으로서 산업계에서 요구된다.

[0016] 또 다른 관련 문헌들은 다음과 같다:

[0017] 1) EP 특허: EP 0 619 325 B1, EP 719 802 B1

[0018] 2) US 특허/공개공보: 6,207,606, 6,258,903, 6,271,323, 6,340,703, 6,297,301, US 2001/0007896 A1, 6,184,327, 6,225,432, 6,342,574, 6,147,180, 6,114,457, 6,143,846, 5,998,547, 5,696,045, 5,350,817, US 6,569,965 호

[0019] 3) PCT 공개공보: WO 00/37514, WO 01/81493, WO 98/49229, WO 98/32784 및 WO 01/09200

[0020] 4) 문헌["Metallocene-Based Branch-Block thermoplastic Elastomers", Markel 등, Macromolecules 2000, Vol.33, No.23, pgs.8541-8548].

[0021] 발명의 요약

[0022] 본 발명은 하나 이상의 C3 내지 C40 올레핀, 선택적으로 하나 이상의 다이올레핀, 및 15몰% 미만의 에틸렌을 포함하는 중합체로서,

[0023] a) 1 뉴톤 이상의 도트 T-필(Dot T-Peel);

[0024] b) 중합체의 z-평균 분자량(M_z)에서 측정했을 때 0.95 이하의 분지지수(g');

[0025] c) 100,000 이하의 중량평균 분자량(M_w)을 갖는 중합체에 관한 것이다.

[0026] 또한, 본 발명은 하나 이상의 C3 내지 C40 올레핀을 포함하는 중합체로서,

[0027] a) 크라프트(Kraft) 페이퍼상에서 1 뉴톤 이상의 Dot T-Peel;

[0028] b) 중합체의 M_z 에서 측정했을 때 0.95 이하의 분지지수(g');

[0029] c) 10,000 내지 100,000의 M_w ; 및

[0030] d) 1 내지 70J/g의 용해열을 갖는 중합체에 관한 것이다.

[0031] 또한, 본 발명은 하나 이상의 C3 내지 C40 올레핀을 포함하는 중합체로서,

[0032] a) 크라프트 페이퍼상에서 1 뉴톤 이상의 Dot T-Peel;

[0033] b) 중합체의 M_z 에서 측정했을 때 0.98 이하의 분지지수(g');

[0034] c) 10,000 내지 60,000의 M_w 및

- [0035] d) 1 내지 50J/g의 용해열을 갖는 중합체에 관한 것이다.
- [0036] 또한, 본 발명은
- [0037] a) C^{13} NMR로 측정했을 때 1 내지 30, 바람직하게는 3 내지 25, 더욱 바람직하게는 4 내지 20의 이소택틱 진행 길이(이소택틱 진행 길이(isotactic run length, "IRL")란 mmmm 펜타드의 백분율을 $0.5 \times mmmr$ 펜타드의 백분율로 나눈 것으로 정의된다),
- [0038] b) C^{13} NMR로 측정했을 때 20% 이상, 바람직하게는 20 내지 70%의 r 다이아드(dyad) 백분율(%) 및
- [0039] c) 70J/g 이하, 바람직하게는 60J/g 이하, 더욱 바람직하게는 1 내지 55J/g, 더욱 바람직하게는 4 내지 50J/g의 용해열을 갖는,
- [0040] 단독폴리프로필렌 또는 프로필렌과 5몰% 이하의 에틸렌의 공중합체에 관한 것이다.
- [0041] 또한, 본 발명은
- [0042] 1) 선택된 중합반응 조건에서 100,000 이하의 M_w 및 5% 이하의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 1 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [0043] 2) 선택된 중합반응 조건에서 100,000 이하의 M_w 및 20% 이상의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 2 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [0044] 3) 반응 영역에서 선택된 중합반응 조건에서, 하나 이상의 활성화제의 존재하에 상기 촉매 성분들을 하나 이상의 C3 내지 C40 올레핀과 접촉시키는 단계;
- [0045] 4) 중합체를 수득하는 단계를 포함하는,
- [0046] 올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0047] 또한, 본 발명은
- [0048] 1) 선택된 중합반응 조건에서 100,000 이하의 M_w 및 5% 이하의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 1 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [0049] 2) 선택된 중합반응 조건에서 100,000 이하의 M_w 및 20% 이상의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 2 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [0050] 3) 하나 이상의 활성화제의 존재하에 상기 촉매 성분들을 하나 이상의 C3 내지 C40 올레핀, 및 선택적으로 하나 이상의 다이올레핀과 접촉시키는 단계를 포함하되,
- [0051] 4) 100℃ 초과 온도에서,
- [0052] 5) 120분 이하의 체류 시간에서 수행되고,
- [0053] 6) 상기 제 1 촉매 대 제 2 촉매의 비율이 1:1 내지 50:1이고,
- [0054] 7) 상기 촉매 성분의 활성이 촉매 성분의 g당 중합체 100kg 이상이고, 올레핀의 20% 이상이 중합체로 전환되는,
- [0055] 분지형 올레핀 중합체의 연속적인 제조방법에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

- [0062] 본 발명 및 그에 대한 청구의 범위의 목적을 위해서와 참고의 편의상, 중합체가 올레핀을 포함하는 것으로 언급될 때, 상기 중합체중 존재하는 올레핀은 올레핀의 중합된 형태이다.
- [0063] 또 다른 실시태양에서, 본 발명은 하나 이상의 C3 내지 C40 올레핀, 바람직하게는 프로필렌 및 50몰% 미만의 에틸렌을 포함하는 중합체로서,
- [0064] a) 1 내지 10,000 뉴톤의 Dot T-Peel;
- [0065] b) 2 내지 200의 M_z/M_n ; 및/또는

[0066] c) 하기 표 C에 따른 X의 Mw 및 Y의 g'(중합체의 Mz에서 측정됨)를 갖는 중합체에 관한 것이다.

표 C

X(Mw)	Y(g')
100,000 이하, 바람직하게는 80,000 이하, 바람직하게는 70,000 이하, 더욱 바람직하게는 60,000 이하, 더욱 바람직하게는 50,000 이하, 더욱 바람직하게는 40,000 이하, 더욱 바람직하게는 30,000 이하, 더욱 바람직하게는 20,000 이하, 더욱 바람직하게는 10,000 이하. 몇가지 실시태양에서, X는 또한 7000 이상, 더욱 바람직하게는 10,000 이상, 더욱 바람직하게는 15,000 이상이다.	0.9 이하, 바람직하게는 0.7 이하, 바람직하게는 0.5 내지 0.9
75,000 이하, 바람직하게는 70,000 이하, 더욱 바람직하게는 60,000 이하, 더욱 바람직하게는 50,000 이하, 더욱 바람직하게는 40,000 이하, 더욱 바람직하게는 30,000 이하, 더욱 바람직하게는 20,000 이하, 더욱 바람직하게는 10,000 이하. 몇가지 실시태양에서, A는 또한 1000 이상, 바람직하게는 2000 이상, 더욱 바람직하게는 3000 이상, 더욱 바람직하게는 4000 이상, 더욱 바람직하게는 5000 이상, 더욱 바람직하게는 7000 이상, 더욱 바람직하게는 10,000 이상, 더욱 바람직하게는 15,000 이상이다.	0.92 이하, 바람직하게는 0.6 이하, 바람직하게는 0.4 내지 0.6
50,000 이하, 더욱 바람직하게는 40,000 이하, 더욱 바람직하게는 30,000 이하, 더욱 바람직하게는 20,000 이하, 더욱 바람직하게는 10,000 이하. 몇가지 실시태양에서, A는 또한 1000 이상, 바람직하게는 2000 이상, 더욱 바람직하게는 3000 이상, 더욱 바람직하게는 4000 이상, 더욱 바람직하게는 5000 이상, 더욱 바람직하게는 7000 이상, 더욱 바람직하게는 10,000 이상, 더욱 바람직하게는 15,000 이상이다.	0.95 이하, 바람직하게는 0.7 이하, 바람직하게는 0.5 내지 0.7
30,000 이하, 더욱 바람직하게는 25,000 이하, 더욱 바람직하게는 20,000 이하, 더욱 바람직하게는 15,000 이하, 더욱 바람직하게는 10,000 이하. 몇가지 실시태양에서, A는 또한 1000 이상, 바람직하게는 2000 이상, 더욱 바람직하게는 3000 이상, 더욱 바람직하게는 4000 이상, 더욱 바람직하게는 5000 이상, 더욱 바람직하게는 7000 이상, 더욱 바람직하게는 10,000 이상, 더욱 바람직하게는 15,000 이상이다.	0.98 이하, 바람직하게는 0.7 내지 0.98

[0067]

[0068] 또 다른 실시태양에서, Mw는 15,000 내지 100,000이고, $g' < (10^{-12} M_w^2 - 10^{-6} M_w + 1.0178)$ 이다.

[0069] 몇가지 실시태양에서, g'는 중합체의 Mz에서 측정했을 때, 0.9 이하, 0.8 이하, 0.7 이하, 0.6 이하, 0.5 이하이다.

[0070] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술된 중합체는 또한 40 내지 250℃, 60 내지 190℃, 약 60 내지 150℃ 또는 80 내지 130℃의 피크 용점(Tm)을 갖는다. 몇가지 실시태양에서, 피크 용점은 60 내지 160℃이다. 다른 실시태양에서, 피크 용점은 124 내지 140℃이다. 다른 실시태양에서, 피크 용점은 40 내지 130℃이다.

[0071] 다른 실시태양에서, 상기 기술한 중합체는 또한 (190℃에서 ASTM D 3236에 의해 측정했을 때) 190℃에서 90,000 mPa·sec 이하, 또는 80,000 이하, 70,000 이하, 60,000 이하, 50,000 이하, 40,000 이하, 30,000 이하, 20,000 이하, 10,000 이하, 8,000 이하, 5,000 이하, 4000 이하, 3000 이하, 1500 이하, 또는 250 내지 6000 mPa·sec, 또는 500 내지 5500 mPa·sec, 또는 500 내지 3000 mPa·sec, 또는 500 내지 1500 mPa·sec의 점도[브룩필드 점도(Brookfield Viscosity) 또는 용융점도로도 칭함] 및/또는 (160℃에서 ASTM D 3236에 의해 측정했을 때) 160℃에서 8000 mPa·sec 이하, 7000 이하, 6000 이하, 5000 이하, 4000 이하, 3000 이하, 1500 이하, 250 내지 6000 mPa·sec, 또는 500 내지 5500 mPa·sec, 또는 500 내지 3000mPa·sec, 또는 500 내지 1500mPa·sec의 점도를 갖는다. 또 다른 실시태양에서, 점도는 응용분야에 따라서 190℃에서 200,000 mPa·sec 이하이다. 다른 실시태양에서, 점도는 응용분야에 따라서 50,000 mPa·sec 이하이다.

[0072] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술한 중합체는 70J/g 이하, 60J/g 이하, 50J/g 이하, 40J/g 이하, 30J/g 이하, 20J/g 이하 및 0 이상, 또는 1J/g 이상, 10J/g 이상, 또는 20 내지 50J/g의 용해열을 갖는다.

[0073] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술한 중합체는 또한 95 이하, 70 이하, 60 이하, 50 이하, 40 이하, 30 이하,

20 이하의 쇼어 A 경도(ASTM 2240에 의해 측정시)를 갖는다. 다른 실시태양에서, 쇼어 A 경도는 5 이상, 10 이상, 15 이상이다. 팩키징과 같은 특정 응용분야에서, 경도는 바람직하게는 60 내지 70이다.

[0074] 또 다른 실시태양에서, 본 발명의 중합체는 2 내지 200, 바람직하게는 2 내지 150, 바람직하게는 10 내지 100의 M_z/M_n 을 갖는다.

[0075] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술한 중합체는 또한 200 °C 이하, 또는 40 내지 150 °C, 또는 60 내지 130 °C, 또는 65 내지 110 °C, 또는 70 내지 80°C의 전단 점착 실패 온도(Shear Adhesion Fail Temperature, SAFT-ASTM 4498에 의해 측정됨)를 갖는다. 특정 실시태양에서, 130 내지 140°C의 SAFT가 바람직하다.

[0076] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술한 중합체는 1 내지 10,000 뉴턴, 3 내지 4000 뉴턴 또는 5 내지 3000 뉴턴, 또는 10 내지 2000 뉴턴, 또는 15 내지 1000 뉴턴의 Dot T-Peel을 갖는다. Dot T-Peel은 ASTM D 1876에 따라 측정하되, 시험편은 2개의 1 인치×3 인치(2.54 cm × 7.62 cm) 크라프트 페이퍼 기재 절단편을, 500 g 중량 하에 압출되었을 때 약 1 인치²(1 인치 = 2.54 cm)의 면적을 점유하는 체적의 점착제 점으로 결합하여 제조한다. 일단 만들어지면, 모든 시험편을 나란히 펼쳐놓고 인가된 인설트(insult)의 파괴력을 기록하는 기계에 의해 시험한다(2 인치/분의 속도로). 시험된 각 샘플에 대해 수행된 최대 힘을 기록하고 평균을 내어 Dot T-Peel로서 기록되는 평균 최대 힘(Average Maximum Force)을 얻는다.

[0077] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술된 중합체는 또한 수일 내지 1 초, 또는 60 초 이하, 30 초 이하, 20 초 이하, 15 초 이하, 10 초 이하, 5 초 이하, 4 초 이하, 3 초 이하, 2 초 이하, 1 초 이하의 경화 시간을 갖는다.

[0078] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술된 중합체는 또한 2 내지 75, 4 내지 60, 5 내지 50 또는 6 내지 20의 M_w/M_n 을 갖는다.

[0079] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술된 중합체는 또한 1,000,000 이하, 바람직하게는 15,000 내지 1,000,000, 20,000 내지 800,000, 또는 25,000 내지 350,000의 M_z 을 갖는다.

[0080] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술된 중합체는 또한 50 내지 1000%, 바람직하게는 80 내지 200%의 파단시 변형률(25°C에서 ASTM D-1708에 의해 측정됨)을 갖는다. 몇가지 다른 실시태양에서, 파단시 변형률은 100 내지 500%이다.

[0081] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술된 중합체는 또한 0.5 MPa 이상, 다르게는 0.75 MPa 이상, 다르게는 1.0 MPa 이상, 다르게는 1.5 MPa 이상, 다르게는 2.0 MPa 이상, 다르게는 2.5 MPa 이상, 다르게는 3.0 MPa 이상, 다르게는 3.5 MPa 이상의 파단시 인장강도(25°C에서 ASTM D-1708에 의해 측정시)를 갖는다.

[0082] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술된 중합체는 또한 20 내지 110°C의 결정화 온도(T_c)를 갖는다. 몇가지 실시태양에서, T_c 는 70 내지 100°C이다. 또 다른 실시태양에서, T_c 는 30 내지 80°C이다. 또 다른 실시태양에서, T_c 는 20 내지 50°C이다.

[0083] 몇가지 실시태양에서, 상기 기술된 중합체는 또한 도 1에 나타낸 바와 같이 (질소 대기하에 20%의 변형률로 10 rad/s의 주파수 및 10°C/분의 냉각속도에서 작동하는 ARES 동기계적 분광계에 의해 측정했을 때) 복소 점도 대 온도의 자취에서 $T_c + 10^\circ\text{C}$ 내지 $T_c + 40^\circ\text{C}$ 의 온도에 걸쳐 -0.1 이하, 바람직하게는 -0.15 이하, 더욱 바람직하게는 -0.25 이하의 기울기를 갖는다. 이 기울기는 온도에 대해 $\log(\text{복소 점도})$ 의 유도값으로서 정의된다.

[0084] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술된 중합체는 10°C 이상 T_m 미만, 바람직하게는 20°C 이상 T_m 미만, 바람직하게는 30°C 이상 T_m 미만, 더욱 바람직하게는 35°C 이상 T_m 미만의 T_c 를 갖는다.

[0085] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술된 중합체는 6.5 이하, 바람직하게는 6.0 이하, 바람직하게는 5.5 이하, 바람직하게는 5.0 이하, 바람직하게는 4.5 이하, 바람직하게는 1 내지 6.0의 용융지수비(I_{10}/I_2)를 갖는다(I_{10} 및 I_2 는 ASTM 1238 D, 2.16kg, 190°C에 따라 측정된다).

[0086] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술된 몇가지 중합체는 25 dg/min 이상, 바람직하게는 50 dg/min 이상, 바람직하게는 100 dg/min 이상, 더욱 바람직하게는 200 dg/min 이상, 더욱 바람직하게는 500 dg/min 이상, 더욱 바람직하게는 2000 dg/min 이상의 용융지수(ASTM 1238 D, 2.16 kg, 190 °C)를 갖는다.

[0087] 또 다른 실시태양에서, 상기 중합체는 900 dg/min 이상의 용융지수를 갖는다.

- [0088] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술된 중합체는 DSC 흔적에서 10 내지 60℃, 바람직하게는 20 내지 50℃, 바람직하게는 30 내지 45℃의 결정화 범위를 갖는다. 2개 이상의 비-중첩된 피크가 존재하는 DSC 흔적량에서, 각각의 피크는 DSC 흔적량에서 10 내지 60℃, 바람직하게는 20 내지 50℃, 바람직하게는 30 내지 45℃의 결정화 범위를 갖는다.
- [0089] 또 다른 실시태양에서, 본 발명에 의해 제조된 중합체는 2 이상, 바람직하게는 5 이상, 바람직하게는 10 이상, 더욱 바람직하게는 20 이상의 분자량 분포도(Mw/Mn)를 갖는다.
- [0090] 또 다른 실시태양에서, 제조된 중합체는 크기 배제 크로마토그래피(SEC)에 의해 측정했을 때, 중합체 종의 단봉, 이봉 또는 다봉 분자량 분포도(Mw/Mn)를 갖는다. 이봉 또는 다봉이란 SEC 흔적량이 하나 이상의 피크 또는 변곡점을 갖는 것을 의미한다. 변곡점이란 커브의 제 2 도함수의 신호가 변화하는 포인트이다(예를 들면 네가티브에서 포지티브로, 또는 그 역으로).
- [0091] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술된 중합체는 8 내지 15cal/mol의 활성화 에너지를 갖는다. 활성화 에너지는 열 효과 때문에 점도가 증가하는 영역에 걸쳐 복소 점도 및 온도의 관계를 사용하여 계산되었다[아레니우스형(Arrhenius-like) 관계를 가정함].
- [0092] 또 다른 실시태양에서, 본 발명의 중합체는 5% 이상의 결정도를 갖는다.
- [0093] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술한 중합체는 또한 다음중 하나 이상을 갖는다:
- [0094] a) 60 내지 190℃, 또는 약 60 내지 150℃, 80 내지 130℃의 피크 용점; 및/또는
- [0095] b) 190℃에서 8000 mPa·sec 이하(190℃에서 ASTM D 3236에 의해 측정됨), 또는 5000 이하, 4000 이하, 3000 이하, 1500 이하, 250 내지 6000, 500 내지 5500, 500 내지 3000, 500 내지 1500 mPa·sec의 점도, 또는 (160℃에서 ASTM D 3236에 의해 측정했을 때) 160℃에서 8000 mPa·sec 이하, 7000 이하, 6000 이하, 5000 이하, 4000 이하, 3000 이하, 1500 이하, 250 내지 6000 mPa·sec, 또는 500 내지 5500 mPa·sec, 또는 500 내지 3000mPa·sec, 또는 500 내지 1500mPa·sec의 점도; 및/또는
- [0096] c) 70J/g 이하, 60J/g 이하, 50J/g 이하, 40J/g 이하, 30J/g 이하, 20J/g 이하 및 0 이상, 1J/g 이상, 10J/g 이상, 20 내지 50J/g의 H_f(융해열); 및/또는
- [0097] d) 90 이하, 80 이하, 70 이하, 60 이하, 50 이하, 40 이하의 쇼어 A 경도(ASTM 2240에 의해 측정됨); 및/또는
- [0098] e) 40 내지 150℃, 60 내지 130℃, 65 내지 110℃ 또는 70 내지 80℃의 전단 점착 실패 온도(SAFT-ASTM 4498에 의해 측정됨); 및/또는
- [0099] f) 1 내지 10,000 뉴턴, 3 내지 4000 뉴턴, 5 내지 3000 뉴턴, 10 내지 2000 뉴턴, 15 내지 1000 뉴턴의 Dot T-Peel; 및/또는
- [0100] g) 수일 내지 0.1 초, 60 초 이하, 30 초 이하, 20 초 이하, 15 초 이하, 10 초 이하, 5 초 이하, 4 초 이하, 3 초 이하, 2 초 이하, 1 초 이하의 경화 시간; 및/또는
- [0101] h) 1 내지 75, 2 내지 60, 2 내지 50, 3 내지 20의 Mw/Mn; 및/또는
- [0102] i) 1,000,000 이하, 바람직하게는 15,000 내지 500,000, 20,000 내지 400,000 또는 25,000 내지 350,000의 Mz.
- [0103] 유용한 특징들의 결합은 1 내지 10,000 뉴턴, 3 내지 4000 뉴턴, 5 내지 3000 뉴턴 또는 10 내지 2000 뉴턴 또는 15 내지 1000 뉴턴의 Dot T-Peel과 하기 성질들을 갖는 것으로 기술된 중합체를 포함한다.
- [0104] 1. 중합체의 Mz에서 측정했을 때, 30,000 이하의 Mw, 60 내지 190℃의 피크 용점, 1 내지 70J/g 융해열, 0.90 이하의 분지지수(g'), 및 190℃에서 8000 mPa·sec 이하의 용융점도; 또는
- [0105] 2. 20,000 내지 500,000의 Mz 및 60 내지 150℃의 SAFT; 또는
- [0106] 3. 2 내지 200의 Mz/Mn 및 2초 이하의 경화 시간; 또는
- [0107] 4. 20 내지 50J/g의 H_f(융해열), 20,000 내지 500,000의 Mz 및 50 이하의 쇼어 경도; 또는
- [0108] 5. 1 내지 50보다 큰 Mw/Mn, 190℃에서 5000 mPa·sec 이하의 점도; 또는

- [0109] 6. 50,000 이하의 Mw, 60 내지 190℃의 피크 용점, 2 내지 70J/g의 용해열, 중합체의 Mz에서 측정시 0.70 이하의 분지지수(g') 및 190℃에서 8000 mPa·sec 이하의 용융점도.
- [0110] 바람직한 실시태양에서, 본 발명의 중합체는 비결정성, 결정성 및 분지-블록 분자 구조를 포함한다.
- [0111] 바람직한 실시태양에서, 중합체는 50중량% 이상의 프로필렌, 바람직하게는 60% 이상의 프로필렌, 다르게는 70% 이상의 프로필렌, 다르게는 80% 이상의 프로필렌을 포함한다. 또 다른 실시태양에서, 중합체는 프로필렌 및 15몰% 이하의 에틸렌, 바람직하게는 10몰% 이하의 에틸렌, 더욱 바람직하게는 9몰% 이하의 에틸렌, 더욱 바람직하게는 8몰% 이하의 에틸렌, 더욱 바람직하게는 7몰% 이하의 에틸렌, 더욱 바람직하게는 6몰% 이하의 에틸렌, 더욱 바람직하게는 5몰% 이하의 에틸렌, 더욱 바람직하게는 4몰% 이하의 에틸렌, 더욱 바람직하게는 3몰% 이하의 에틸렌, 더욱 바람직하게는 2몰% 이하의 에틸렌, 더욱 바람직하게는 1몰% 이하의 에틸렌을 포함한다.
- [0112] 또 다른 실시태양에서, 본 발명의 중합체는 5몰% 미만의 에틸렌, 바람직하게는 4.5몰% 미만의 에틸렌, 4.0몰% 미만의 에틸렌, 다르게는 3.5몰% 미만의 에틸렌, 다르게는 3.0몰% 미만의 에틸렌, 다르게는 2.5몰% 미만의 에틸렌, 다르게는 2.0몰% 미만의 에틸렌, 다르게는 1.5몰% 미만의 에틸렌, 다르게는 1.0몰% 미만의 에틸렌, 다르게는 0.5몰% 미만의 에틸렌, 다르게는 0.25몰% 미만의 에틸렌, 다르게는 0몰%의 에틸렌을 포함한다.
- [0113] 또 다른 실시태양에서, 생성된 중합체는 5℃ 이하, 바람직하게는 0℃ 이하, 바람직하게는 -5℃ 이하, 다르게는 -5 내지 -40℃, 다르게는 -5 내지 -15℃의 ASTM E 1356에 의해 측정된 유리 전이 온도(Tg)를 갖는다.
- [0114] 또 다른 실시태양에서, 본 발명의 중합체는 50% 이상, 다르게는 60% 이상, 다르게는 70% 이상, 다르게는 50 내지 99%의 비결정성 함량을 갖는다. 비결정성 함량의 백분율은 ASTM E 794-85에 따른 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry) 측정치를 사용하여 측정된다.
- [0115] 또 다른 실시태양에서, 본 발명의 중합체는 40% 이하, 다르게는 30% 이하, 다르게는 20% 이하, 다르게는 10 내지 30%의 결정도를 갖는다. 결정성 함유율은 ASTM E 794-85에 따라 시차주사열량계 측정치를 사용하여 측정된다. 또 다른 실시태양에서, 본원에 기술된 중합체는 5 내지 40%, 다르게는 10 내지 30%의 % 결정도를 갖는다.
- [0116] 또 다른 실시태양에서, 본 발명에 의해 생성된 중합체는 1.5 이상, 바람직하게는 2 이상, 바람직하게는 5 이상, 바람직하게는 10 이상, 다르게는 20 이상의 분자량 분포도(Mw/Mn)를 갖는다. 또 다른 실시태양에서, Mw/Mn은 20 이하, 10 이하, 5 이하이다. 분자량 분포는 일반적으로 사용된 촉매, 및 온도, 단량체 농도, 촉매 비(여러개의 촉매가 사용된다면), 및 수소의 존재 여부와 같은 공정 조건에 달려 있다. 수소는 2중량% 이하의 양으로 사용되지만, 바람직하게는 50 내지 500ppm의 양으로 사용된다.
- [0117] 또 다른 실시태양에서, 생성된 중합체는 각각 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 바와 같은 중합체의 중량을 기준으로, 2중량% 이상, 바람직하게는 20중량% 이상으로 존재하는 2개 이상의 분자량 분획을 갖는 것으로 발견된다. 이러한 분획은 GPC 흔적상에서 2개의 구별된 분자량 개체수를 관찰함으로써 확인될 수 있다. 예를 들면, GPC 흔적이 20,000Mw에서 하나의 피크를 나타내고 50,000Mw에서 다른 피크를 나타내되, 첫번째 피크 아래의 면적은 중합체의 2중량% 이상이고 두번째 피크의 아래의 면적은 중합체의 2중량% 이상을 나타낸다.
- [0118] 또 다른 실시태양에서, 본 발명의 중합체는 중합체의 중량을 기준으로, 헥세인 실온 가용성 분획 20중량% 이상(출발 중합체의 중량을 기준으로 함), 및 속실렛 비등 헵테인 불용성 물질 70중량% 이하, 바람직하게는 50중량% 이하를 갖는다. 속실렛 헵테인 불용성 물질은 샘플을 후속적인 용매 추출 기술을 사용하여 분획화할 때 수득되는 분획중 하나를 말한다. 분획화는 2가지 단계로 수행된다: 하나는 실온 용매 추출법이고 다른 하나는 속실렛 추출법이다. 실온 용매 추출법에서, 약 1g의 중합체를 용매 50ml(예: 헥세인)중 용해하여 비결정성 또는 매우 낮은 분자량 중을 분리한다. 혼합물을 약 12시간 동안 실온에서 교반한다. 가용성 분획을 진공하에 여과법을 사용하여 불용성 물질로부터 분리한다. 이어서 불용성 물질을 속실렛 추출 절차에 도입한다. 이는 실온 바로 위로부터 110℃까지 비등점을 갖는 다양한 용매중 그들의 가용성을 기준으로 한 중합체 분획의 분리를 포함한다. 실온 용매 추출로부터 불용성 물질을 우선 헥세인 및 헵테인과 같은 용매를 사용하여 밤새 추출하고(속실렛), 추출된 물질을 용매를 증발시키고 잔사를 칭량하여 회수한다. 이어서 불용성 샘플을 헵테인과 같은 더 높은 비등점을 갖는 용매를 사용하여 추출하고, 용매 증발 후 이를 칭량한다. 최종 단계로부터 불용성 물질 및 골무를 후드 안에서 공기건조하여 용매의 대부분을 증발시키고 질소-퍼징된 진공 오븐 안에서 건조시킨다. 골무 안에 남겨진 불용성 물질의 양을 계산하되, 골무의 빈 중량은 알고 있는 것이다.

- [0119] 또 다른 실시태양에서, 본 발명에 사용된 중합체는 출발 중합체의 중량을 기준으로, 헵테인 불용성 분획 70중량% 이하를 갖고, 헵테인 불용성 분획은 중합체의 Mz에서 측정할 때 0.9(바람직하게는 0.7) 이하의 분지지수(g')를 갖는다. 바람직한 실시태양에서, 조성물은 또한 출발 중합체의 중량을 기준으로 헵테인 가용성 분획 20중량% 이상을 갖는다. 또 다른 실시태양에서, 본 발명에 사용된 중합체는 출발 중합체의 중량을 기준으로, 헵테인 불용성 분획 70중량% 이하 및 헵테인 불용성 부분의 20,000 내지 5000,000 Mz를 갖는다. 바람직한 실시태양에서, 상기 조성물은 출발 중합체의 중량을 기준으로 20중량% 이상의 헵테인 가용성 분획을 갖는다. 또 다른 실시태양에서, 생성된 중합체는 출발 중합체의 중량을 기준으로 20중량% 이상의 헵테인 가용성 부분을 갖는다.
- [0120] 또 다른 실시태양에서, 중합체는 프로필렌 및 15몰% 이하, 바람직하게는 10몰% 이하, 더욱 바람직하게는 9몰% 이하, 더욱 바람직하게는 8몰% 이하, 더욱 바람직하게는 7몰% 이하, 더욱 바람직하게는 6몰% 이하, 더욱 바람직하게는 5몰% 이하, 더욱 바람직하게는 4몰% 이하, 더욱 바람직하게는 3몰% 이하, 더욱 바람직하게는 2몰% 이하, 더욱 바람직하게는 1몰% 이하의 에틸렌을 포함한다.
- [0121] 또 다른 실시태양에서, 본 발명의 중합체는 5몰% 미만, 바람직하게는 4.5몰% 미만, 바람직하게는 4.0몰% 미만, 다르게는 3.5몰% 미만, 다르게는 3.0몰% 미만, 다르게는 2.5몰% 미만, 다르게는 2.0몰% 미만, 다르게는 1.5몰% 미만, 다르게는 1.0몰% 미만, 다르게는 0.5몰% 미만, 다르게는 0.25몰% 미만, 다르게는 0몰%의 에틸렌을 포함한다.
- [0122] 참고의 편의를 위해, 20% 이상의 결정도를 갖는 제 2 촉매에 의해 생성된 중합체는 또한 "반결정성 중합체"로 칭하며, 5% 미만의 결정도를 갖는 제 1 촉매에 의해 생성된 중합체는 "비결정성 중합체"로 칭한다.
- [0123] 본 발명의 또 다른 실시태양에서, 생성된 중합체는 도 1에 나타난 바와 같이, 특징적인 3-영역 복소 점도-온도 패턴을 갖는다. 복소 점도의 온도 의존성은 10rad/s의 주파수, 질소 대기하에 20%의 변형률 및 10℃/분의 냉각속도로 작용하는 ARES 동기계적 분광계를 사용하여 측정하였다. 먼저 샘플을 용융시키고 복소 점도에서 빌드-업을 모니터링하면서 실온까지 점진적으로 냉각시킨다. 전형적인 중합체 가공 온도인 용점 이상에서, 복소 점도는 비교적 낮고(영역 I) 온도가 감소함에 따라 점진적으로 증가한다. 영역 II에서, 복소 점도에서의 첨예한 증가가 온도가 강하함에 따라 나타난다. 제 3 영역(영역 III)은 높은 복소 점도 영역이고, 이는 응용(최종 사용) 온도에 상응하는 낮은 온도에서 나타난다. 영역 III에서, 복소 점도는 높고 온도에서 증가의 감소에 따라 약간 변화한다. 이러한 복소 점도 프로파일은 고온용 접착제 용도에서, 가공 온도에서 긴 오프닝 시간 및 저온에서 신속한 경화 시간의 바람직한 조합을 제공한다.
- [0124] 바람직한 실시태양에서, 본원에서 생성된 1몰% 미만의 에틸렌을 갖는 중합체는 아래 설명하는 바와 같이 C^{13} NMR에 의해 측정되었을 때 2몰% 이상, 바람직하게는 4몰%, 바람직하게는 6몰%, 더욱 바람직하게는 8몰%, 더욱 바람직하게는 10몰%, 더욱 바람직하게는 12몰%, 더욱 바람직하게는 15몰%, 더욱 바람직하게는 18몰%, 더욱 바람직하게는 5몰%의 $(CH_2)_2$ 단위를 갖는다.
- [0125] 또 다른 실시태양에서, 1 내지 10몰% 에틸렌을 갖는 본원에 생성된 중합체는 2+X 몰% 이상, 바람직하게는 4+X 몰%, 바람직하게는 6+X 몰%, 더욱 바람직하게는 8+X 몰%, 더욱 바람직하게는 10+X 몰%, 더욱 바람직하게는 12+X 몰%, 더욱 바람직하게는 15+X 몰%, 더욱 바람직하게는 18+X 몰%, 더욱 바람직하게는 20+X 몰%의 $(CH_2)_2$ 단위를 갖고, 이때 X는 에틸렌의 몰%이고, $(CH_2)_2$ 단위는 아래 설명하는 바와 같이 C^{13} NMR에 의해 측정된다.
- [0126] 바람직한 실시태양에서, 본원에 생성된 1몰% 미만의 에틸렌을 갖는 중합체는 아래 설명하는 바와 같이 C^{13} NMR에 의해 측정되었을 때, 3몰% 이상, 바람직하게는 4몰%, 바람직하게는 6몰%, 더욱 바람직하게는 8몰%, 더욱 바람직하게는 10몰%, 더욱 바람직하게는 12몰%, 더욱 바람직하게는 15몰%, 더욱 바람직하게는 18몰%, 더욱 바람직하게는 20몰%의 $(CH_2)_2$ 단위를 갖는 비결정성 성분(5% 미만의 결정도를 갖는 중합체 조성물의 부분인 것으로 정의된다)을 갖는다.
- [0127] 또 다른 실시태양에서, 1 내지 10몰%의 에틸렌을 갖는 본원에 생성된 중합체는 3+X 몰% 이상, 바람직하게는 4+X 몰%, 바람직하게는 6+X 몰%, 더욱 바람직하게는 8+X 몰%, 더욱 바람직하게는 10+X 몰%, 더욱 바람직하게는 12+X 몰%, 더욱 바람직하게는 15+X 몰%, 더욱 바람직하게는 18+X 몰%, 더욱 바람직하게는 20+X 몰%의 $(CH_2)_2$ 단위를 함유하는 비결정성 성분(20% 미만의 결정도를 갖는 중합체 조성물의 부분인 것으로 정의된다)을

갖고, 이때 X는 에틸렌의 몰%이고, $(CH_2)_2$ 단위는 아래 설명하는 바와 같이 C^{13} NMR에 의해 측정된다.

[0128] 단량체

[0129] 바람직한 실시태양에서, 중합체는 하나 이상의 C3 내지 C40 알파 올레핀을 포함하는, 올레핀 단독중합체 또는 공중합체를 포함한다. 또 다른 바람직한 실시태양에서, 올레핀 중합체는 또한 하나 이상의 다이올레핀 공단량체, 바람직하게는 하나 이상의 C4 내지 C40 다이올레핀을 포함한다.

[0130] 바람직한 실시태양에서, 중합체는 5몰% 미만의 에틸렌을 갖고, 하나 이상의 C3 내지 C40 알파 올레핀을 포함하는, 올레핀 단독중합체 또는 공중합체를 포함한다. 또 다른 바람직한 실시태양에서, 5몰% 미만의 에틸렌을 갖는 올레핀 중합체는 또한 하나 이상의 다이올레핀 공단량체, 바람직하게는 하나 이상의 C4 내지 C40 다이올레핀을 포함한다.

[0131] 바람직한 실시태양에서, 본원에 생성된 중합체는 프로필렌 단독중합체 또는 공중합체를 포함한다. 공단량체는 바람직하게는 C4 내지 C20 선형, 분지형 또는 환형 공단량체이고, 한 실시태양에서 C4 내지 C12 선형 또는 분지형 알파-올레핀, 바람직하게는 뷰텐, 펜텐, 헥센, 헵텐, 옥텐, 노넨, 데센, 도데센, 4-메틸-펜텐-1,3-메틸 펜텐-1,3,5,5-트라이메틸-헥센-1 등이다. 에틸렌은 5몰% 이하로 존재할 수 있다.

[0132] 또 다른 실시태양에서, 본원에 생성된 중합체는 하나 이상의 선형 또는 분지형 C3 내지 C30 프로키랄 알파-올레핀 또는 C5 내지 C30 고리 함유 올레핀 또는 이들의 조합의 공중합체로서, 입체특이적 또는 비-입체특이적 촉매에 의해 중합될 수 있다. 본원에 사용된 프로키랄이란 입체특이적 촉매를 사용하여 중합될 때, 이소택틱 또는 신디오택틱 중합체의 형성을 선호하는 단량체를 말한다.

[0133] 중합가능한 올레핀성 잔기는 선형, 분지형, 환형-함유 또는 이들 구조의 혼합일 수 있다. 바람직한 선형 알파-올레핀은 C3 내지 C8 알파-올레핀, 더욱 바람직하게는 프로필렌, 1-뷰텐, 1-헥센, 및 1-옥텐, 더욱 바람직하게는 프로필렌 또는 1-뷰텐을 포함한다. 바람직한 분지형 알파-올레핀은 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 및 3,5,5-트라이메틸-1-헥센, 5-에틸-1-노넨을 포함한다. 바람직한 방향족기-함유 단량체는 30개 이하의 탄소 원자를 함유한다. 적절한 방향족기-함유 단량체는 하나 이상, 바람직하게는 1 내지 3개의 방향족 구조, 더욱 바람직하게는 페닐, 인덴일, 플루오렌일, 또는 나프틸 잔기를 포함한다. 방향족기-함유 단량체는 또한 하나 이상의 중합가능한 이중결합을 포함하여, 중합 후, 방향족 구조가 중합체 주쇄로부터 매달리게 한다. 방향족기-함유 단량체는 또한 비제한적으로 C1 내지 C10 알킬기를 포함하는 하나 이상의 하이드로카빌 기로 치환될 수 있다. 부가적으로 2개의 인접한 치환체는 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있다. 바람직한 방향족기-함유 단량체는 중합가능한 올레핀성 잔기에 첨부된 하나 이상의 방향족 구조를 함유한다. 특히 바람직한 방향족 단량체는 스타이렌, 알파-메틸스타이렌, 파라-알킬스타이렌, 바이닐톨루엔, 바이닐나프탈렌, 알릴 벤젠, 및 인덴, 특히 스타이렌, 파라메틸 스타이렌, 4-페닐-1-뷰텐 및 알릴 벤젠을 포함한다.

[0134] 비방향족 사이클릭 기 함유 단량체가 또한 바람직하다. 이들 단량체는 30개 이하의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 적절한 비방향족 사이클릭 기 함유 단량체는 바람직하게는 사이클릭 구조에 매달리거나 사이클릭 구조의 일부인 하나 이상의 중합가능한 올레핀 기를 갖는다. 사이클릭 구조는 또한 비제한적으로 C1 내지 C10 알킬기와 같은 하나 이상의 하이드로카빌 기에 의해 추가로 치환될 수 있다. 바람직한 비방향족 사이클릭기-함유 단량체는 바이닐사이클로헥세인, 바이닐사이클로헥센, 바이닐노보넨, 에틸리넨 노보넨, 사이클로펜타다이엔, 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 사이클로뷰텐, 바이닐아다만테인 등을 포함한다.

[0135] 본 발명에 유용한 바람직한 다이올레핀 단량체는 2개 이상의 불포화 결합을 갖는, 임의의 탄화수소 구조, 바람직하게는 C4 내지 C30을 포함하고, 이때 불포화 결합의 2개 이상은 입체특이적 또는 비-입체특이적 촉매에 의해 중합체에 용이하게 도입된다. 다이올레핀 단량체는 알파, 오메가-다이엔 단량체(즉, 다이-바이닐 단량체)로부터 선택되는 것이 또한 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 다이올레핀 단량체는 선형 다이-바이닐 단량체, 가장 바람직하게는 탄소수 4 내지 30의 단량체이다. 바람직한 다이엔의 예는 뷰타다이엔, 펜타다이엔, 헥사다이엔, 헵타다이엔, 옥타다이엔, 노나다이엔, 데카다이엔, 운데카다이엔, 도데카다이엔, 트라이데카다이엔, 테트라데카다이엔, 펜타데카다이엔, 헥사데카다이엔, 헵타데카다이엔, 옥타데카다이엔, 노나데카다이엔, 아이코사다이엔, 헥사이코사다이엔, 도코사다이엔, 트라이코사다이엔, 테트라코사다이엔, 펜타코사다이엔, 헥사코사다이엔, 헵타코사다이엔, 옥타코사다이엔, 노나코사다이엔, 트라이아콘타다이엔을 포함하고, 특히 바람직한 다이엔은 1,6-헵타다이엔, 1,7-옥타다이엔, 1,8-노나다이엔, 1,9-데카다이엔, 1,10-운데카다이엔, 1,11-도데카다이엔, 1,12-트라이데카다이엔, 1,13-테트라데카다이엔, 및 저분자량 폴리뷰타다이엔(1000 g/mol 미만의 Mw)을 포함한다. 바람직한 사이클릭 다이엔은 다양한 고리 위치에서 치환체를 갖거나 갖지 않는 사이클로

펜타다이엔, 바이닐노보넨, 노보나다이엔, 에틸리덴 노보넨, 다이바이닐벤젠, 다이사이클로펜타다이엔 또는 고급 고리 함유 다이올레핀을 포함한다.

[0136] 바람직한 실시태양에서, 하나 이상의 다이엔은 조성물의 총중량을 기준으로, 본원에 생성된 중합체중에 10중량% 이하, 바람직하게는 0.00001 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.002 내지 0.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.003 내지 0.2 중량%의 양으로 존재한다. 몇가지 실시태양에서, 500 ppm 이하, 바람직하게는 400 ppm 이하, 바람직하게는 300 ppm 이하의 다이엔이 중합에 첨가된다. 다른 실시태양에서, 50 ppm 이상, 또는 100 ppm 이상, 또는 150 ppm 이상의 다이엔이 중합에 첨가된다.

[0137] 바람직한 실시태양에서, 올레핀 중합체는 단독폴리프로필렌이다. 또 다른 바람직한 실시태양에서, 올레핀 중합체는 프로필렌, 에틸렌, 바람직하게는 5몰% 미만의 에틸렌, 및 하나 이상의 다이바이닐 공단량체를 포함한다. 또 다른 바람직한 실시태양에서, 올레핀 중합체는 프로필렌 및 하나 이상의 다이바이닐 공단량체를 포함한다.

[0138] 또 다른 실시태양에서, 올레핀 중합체는 40 내지 95몰%, 바람직하게는 50 내지 90몰%, 바람직하게는 60 내지 80몰%로 존재하는 제 1 단량체; 5 내지 40몰%, 바람직하게는 10 내지 60몰%, 더욱 바람직하게는 20 내지 40몰%로 존재하는 공단량체; 및 0 내지 10몰%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5몰%, 더욱 바람직하게는 1 내지 3몰%로 존재하는 삼원공단량체를 포함한다.

[0139] 바람직한 실시태양에서, 제 1 단량체는 프로필렌, 뷰텐 (및 그의 모든 이성질체), 펜텐 (및 그의 모든 이성질체), 헥센 (및 그의 모든 이성질체), 헵텐 (및 그의 모든 이성질체), 및 옥텐 (및 그의 모든 이성질체)을 포함하는, 임의의 C3 내지 C8 선형, 분지형, 환형 알파-올레핀중 하나 이상을 포함한다. 바람직한 단량체는 프로필렌, 1-뷰텐, 1-헥센, 1-옥텐 등을 포함한다.

[0140] 바람직한 실시태양에서, 공단량체는 에틸렌, 프로필렌, 뷰텐, 펜텐, 헥센, 헵텐, 및 옥텐, 노넨, 데센, 운테센, 도데센, 헥사데센, 스타이렌, 3,5,5-트라이메틸헥센-1,3-메틸펜텐-1,4-메틸펜텐-1, 노보넨 및 사이클로펜텐을 포함하는, 임의의 C2 내지 C40 선형, 분지형 또는 환형 알파-올레핀(단 에틸렌은 존재한다면 5몰% 이하로 존재한다)중 하나 이상을 포함한다.

[0141] 바람직한 실시태양에서, 삼원공단량체는 비제한적으로 에틸렌, 프로필렌, 뷰텐, 펜텐, 헥센, 헵텐, 및 옥텐, 노넨, 데센, 운테센, 도데센, 헥사데센, 뷰타다이엔, 1,5-헥사다이엔, 1,6-헵타다이엔, 1,4-펜타다이엔, 1,7-옥타다이엔, 1,8-노나다이엔, 1,9-데카다이엔, 1,11-도데카다이엔, 스타이렌, 3,5,5-트라이메틸헥센-1,3-메틸펜텐-1,4-메틸펜텐-1, 및 사이클로펜타다이엔을 포함하는, 임의의 C2 내지 C40 선형, 분지형 또는 환형 알파-올레핀(바람직하게는 에틸렌은 존재한다면 5몰% 이하로 존재한다)중 하나 이상을 포함한다.

[0142] 바람직한 실시태양에서, 중합체는 프로필렌 및 0 내지 50몰%, 바람직하게는 0 내지 30몰%, 더욱 바람직하게는 0 내지 15몰%, 더욱 바람직하게는 0 내지 10몰%, 더욱 바람직하게는 0 내지 5몰%의 에틸렌을 포함한다.

[0143] 바람직한 실시태양에서, 중합체는 프로필렌 및 0 내지 50몰%, 바람직하게는 0 내지 30몰%, 더욱 바람직하게는 0 내지 15몰%, 더욱 바람직하게는 0 내지 10몰%, 더욱 바람직하게는 0 내지 5몰%의 뷰텐을 포함한다.

[0144] 바람직한 실시태양에서, 중합체는 프로필렌 및 0 내지 50 몰%, 바람직하게는 0 내지 30몰%, 더욱 바람직하게는 0 내지 15몰%, 더욱 바람직하게는 0 내지 10몰%, 더욱 바람직하게는 0 내지 5몰%의 헥센을 포함한다.

[0145] 방법

[0146] 또한, 본 발명은

[0147] 1) 100,000 이하의 Mw 및 10J/g 이하의 용해열을 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 1 촉매 성분을 선택하는 단계;

[0148] 2) 100,000 이하의 Mw 및 20% 이상의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 2 촉매 성분을 선택하는 단계;

[0149] 3) 반응 영역에서 하나 이상의 활성화제의 존재하에 상기 촉매 성분들을 하나 이상의 올레핀과 접촉시키는 단계를 포함하는,

[0150] 상기 올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

[0151] 또한, 본 발명은

- [0152] 1) 100,000 이하의 Mw 및 10J/g 이하의 용해열을 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 1 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [0153] 2) 100,000 이하의 Mw 및 20% 이상의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 2 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [0154] 3) 반응 영역에서, 하나 이상의 활성화제의 존재하에 상기 촉매 성분들을 하나 이상의 올레핀 및 하나 이상의 다이엔과 접촉하는 단계를 포함하는,
- [0155] 상기 올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0156] 또한, 본 발명은
- [0157] 1) 반응성 말단을 갖는 매크로단량체를 중합할 수 있고, 100,000 이하의 Mw 및 70J/g 이하의 용해열을 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 1 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [0158] 2) 100,000 이하의 Mw 또는 30% 이상의 결정도를 갖고, 반응성 말단을 갖는 매크로단량체를 제조할 수 있는 제 2 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [0159] 3) 반응 영역에서, 하나 이상의 활성화제의 존재하에 상기 촉매 성분들을 하나 이상의 올레핀과 접촉하는 단계를 포함하는,
- [0160] 상기 올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0161] 또한, 본 발명은
- [0162] 1) 반응성 말단을 갖는 매크로단량체를 중합할 수 있고, 30,000 이하의 Mw 및 10J/g 이하의 용해열을 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 1 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [0163] 2) 30,000 이하의 Mw 및 20% 이상의 결정도를 갖고, 반응성 말단을 갖는 매크로단량체를 제조할 수 있는 제 2 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [0164] 3) 반응 영역에서, 하나 이상의 활성화제의 존재하에 촉매 성분을 프로필렌, 및 선택적으로 다른 올레핀과 접촉하는 단계를 포함하는,
- [0165] 상기 올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0166] 또 다른 바람직한 실시태양에서, 본 발명은
- [0167] 1) 선택된 중합조건하에, 100,000 이하, 바람직하게는 80,000 이하, 바람직하게는 60,000 이하의 Mw 및 5% 이하, 바람직하게는 3% 이하, 더욱 바람직하게는 2% 이하의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 1 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [0168] 2) 선택된 중합조건하에, 100,000 이하, 바람직하게는 80,000 이하, 바람직하게는 60,000 이하의 Mw 및 20% 이상, 바람직하게는 30% 이상, 더욱 바람직하게는 40% 이상의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 2 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [0169] 3) 선택된 중합조건하에, 하나 이상의 활성화제의 존재하에 상기 촉매 성분들을 하나 이상의 C3 내지 C40 올레핀, 바람직하게는 하나 이상의 C3 내지 C12 올레핀, 바람직하게는 C3 및 하나 이상의 에틸렌 및/또는 C4 내지 C20 공단량체, 및 선택적으로 하나 이상의 다이올레핀, 바람직하게는 C4 내지 C20 다이엔과 접촉시키는 단계를 포함하되;
- [0170] 4) 70℃ 초과, 바람직하게는 100℃ 초과, 바람직하게는 105℃ 초과, 더욱 바람직하게는 110℃ 초과, 더욱 바람직하게는 115℃ 초과 온도에서;
- [0171] 5) 120분 이하, 바람직하게는 60분 이하, 바람직하게는 50분 이하, 바람직하게는 40분 이하, 바람직하게는 30분 이하, 바람직하게는 25분 이하, 더욱 바람직하게는 20분 이하, 더욱 바람직하게는 15분 이하, 더욱 바람직하게는 10분 이하, 더욱 바람직하게는 5분 이하, 더욱 바람직하게는 3분 이하의 체류 시간(다르게는 상기 체류 시간은 60 내지 120분일 수 있다)으로 수행되고;
- [0172] 6) 상기 제 1 촉매 대 제 2 촉매의 비가 1:1 내지 50:1, 바람직하게는 1:1 내지 20:1, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 1:10이고;

- [0173] 7) 촉매 성분의 활성이 촉매 혼합물의 g 당 3 kg 이상, 바람직하게는 50 kg 이상, 더욱 바람직하게는 100 kg 이상, 더욱 바람직하게는 200 kg 이상, 더욱 바람직하게는 300 kg 이상, 더욱 바람직하게는 400 kg 이상, 더욱 바람직하게는 500 kg 이상; 올레핀의 80% 이상, 바람직하게는 85% 이상, 더욱 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상이 중합체로 전환되는, 분지형 올레핀 중합체의 연속식 제조방법에 관한 것이다.
- [0174] 또 다른 실시태양에서, 제 1 촉매 성분은 선택된 중합조건에서, 100,000 이하의 M_w 및 5% 이하의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 것이고, 제 2 촉매 성분은 선택된 중합조건에서, 100,000 이하의 M_w 및 20% 이상의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 것이다.
- [0175] 또 다른 실시태양에서, 올레핀의 20% 이상, 더욱 바람직하게는 60% 이상, 더욱 바람직하게는 75% 이상, 더욱 바람직하게는 85% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상이 중합체로 전환된다.
- [0176] 바람직한 실시태양에서, 상기 설명한 방법은 용액상, 슬러리상, 또는 벌크상 중합 방법에서 일어난다.
- [0177] 연속적이란 끊임이나 중지없이 작동하는(또는 작동하도록 의도된) 시스템을 의미한다. 예를 들면, 중합체를 제조하는 연속적 방법은 반응물질을 하나 이상의 반응기로 연속적으로 도입하고 중합체 생성물을 연속적으로 추출하는 것이다.
- [0178] 또 다른 실시태양에서, 상기 기술한 방법에서, 반응물질의 농도는 체류 시간중 반응 영역에서 20% 이하, 바람직하게는 15% 이하, 더욱 바람직하게는 10% 이하로 다양하다. 바람직한 실시태양에서 단량체의 농도는 체류 시간동안 반응 영역에서 일정하게 유지된다. 바람직하게는, 단량체의 농도는 20% 이하, 바람직하게는 15% 이하, 더욱 바람직하게는 10% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하로 다양하다.
- [0179] 바람직한 실시태양에서, 촉매 성분의 농도는 체류 시간동안 반응 영역에서 일정하게 유지된다. 바람직하게는, 단량체의 농도는 20% 이하, 바람직하게는 15% 이하, 더욱 바람직하게는 10% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하로 다양하다.
- [0180] 바람직한 실시태양에서, 활성화제의 농도는 체류 시간동안 반응 영역에서 일정하게 유지된다. 바람직하게는, 단량체의 농도는 20% 이하, 바람직하게는 15% 이하, 더욱 바람직하게는 10% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하로 다양하다.
- [0181] 또 다른 바람직한 실시태양에서, 제 3 촉매(또는 그 이상)가 상기 기술한 방법에 존재할 수 있다. 상기 제 3 촉매는 본원에 열거한 임의의 촉매 성분일 수 있다. 바람직한 제 3 촉매는 왁스를 생성할 수 있는 촉매를 포함한다. 다른 바람직한 제 3 촉매는 본원에 기술한 임의의 촉매를 포함할 수 있다. 예를 들면 매크로단량체를 중합할 수 있는 촉매와 함께 사용된 반응성 말단을 갖는 다양한 매크로단량체를 생성하기 위해 2개 이상의 촉매를 선택할 수 있다. 매크로단량체를 중합할 수 있는 2개 이상의 촉매 및 반응성 말단을 갖는 매크로단량체를 생성할 수 있는 하나의 촉매를 선택할 수 있다. 마찬가지로, 동일한 반응 조건하에 상이한 중합체를 제조하는 3개의 촉매를 선택할 수도 있다. 예를 들면, 다소 결정성인 중합체를 생성하는 촉매, 매우 결정성인 중합체를 생성하는 촉매 및 비결정성 중합체를 생성하는 촉매를 선택할 수 있고, 이들 모두는 반응성 말단을 갖는 매크로단량체를 생성하거나 반응성 말단을 갖는 중합체를 중합할 수 있다. 유사하게, 2개의 촉매, 즉 결정성 중합체를 생성하는 하나와 비결정성 중합체를 생성하는 하나(두 촉매 모두 반응성 말단을 갖는 매크로단량체를 생성하거나 반응성 말단을 갖는 중합체를 중합할 수 있다)를 선택할 수 있다. 마찬가지로, 다소 결정성인 중합체를 생성하는 촉매, 왁스를 생성하는 촉매 및 비결정성 중합체를 생성하는 촉매를 선택할 수 있고, 이들 모두는 반응성 말단을 갖는 매크로단량체를 생성하거나 반응성 말단을 갖는 중합체를 중합할 수 있다.
- [0182] 반응 영역은 활성화 촉매 및 단량체가 반응할 수 있는 영역을 의미한다.
- [0183] 반응성 말단을 갖는 매크로단량체는 12개 이상의 탄소 원자(바람직하게는 20개 이상, 더욱 바람직하게는 30개 이상, 더욱 바람직하게는 12 내지 8000개의 탄소 원자)를 갖고 바이닐, 바이닐리텐, 바이닐렌 또는 성장하는 중합체 쇄로 중합될 수 있는 기타 말단 기를 갖는 중합체를 의미한다. 반응성 말단을 갖는 매크로단량체를 중합할 수 있다는 것은 반응성 말단을 갖는 매크로단량체(에틸렌 또는 프로필렌과 같은 전형적인 단일 단량체보다 큰 분자가 되는 경향이 있다)를 성장하는 중합체 쇄에 도입할 수 있는 촉매 성분을 의미한다. 바이닐 종결된 쇄는 일반적으로 바이닐렌 또는 바이닐리텐 종결된 쇄보다 더욱 반응성이다.
- [0184] 특정 실시태양에서, 본 발명은 하나 이상의 C3 이상의 알파-올레핀 및/또는 하나 이상의 다이-바이닐 단량체, 다르게는 5몰% 이하의 에틸렌을 하나 이상의 입체특이적 촉매 시스템 및 하나 이상의 기타 촉매 시스템의 존

재하에 동일한 중합매질중에서 공중합하여 제조된 폴리올레핀 중합체에 관한 것이다. 바람직하게는, 중합반응은 양 촉매의 존재하에 동시에 수행된다. 이렇게 생성된 중합체는 비결정성 중합체 분질 및 결정성 중합체 분질을 함유하되, 이때 적어도 일부의 분질들은 연결된다. 일반적으로 비결정성 및 결정성 중합체 분질은 하나 이상의 알파-올레핀(다르게는 5몰% 이하의 에틸렌을 포함함) 및/또는 2개 이상의 올레핀성으로 불포화된 결합을 갖는 하나 이상의 단량체의 공중합체이다. 이들 불포화 결합 모두는 제 1 또는 제 2 촉매 시스템을 사용하여 배위 중합에 의해 성장하는 중합체 쇠에 적절하고 그 안으로 용이하게 독립적으로 도입되어 다이-올레핀이 본 발명에 따른 혼합 촉매 시스템중에서 모든 촉매에 의해 생성된 중합체 분질로 도입되도록 한다. 바람직한 실시태양에서, 2개 이상의 올레핀성 불포화 결합을 갖는 단량체는 다이-올레핀, 바람직하게는 다이-바이닐 단량체이다. 중합체 분질의 혼합물의 적어도 일부의 가교결합은, 다이-바이닐 공단량체의 일부를 2개의 중합체 분질로 도입하고, 분질 사이에 가교결합을 생성하여 조성물의 중합중에 달성되는 것으로 생각된다.

[0185] 또 다른 실시태양에서, 비결정성 및 반결정성 성분을 함유하는 폴리올레핀 분지-블록 조성물은 단일 반응기중에 제조되어 목적하는 특성 균형을 이룰 수 있다. 특히, aPP-g-scPP 분지 구조물은 바람직한 공급물로서 혼합된 촉매 및 프로필렌을 사용하여 연속 용액중 동일반응계에서 생성될 수 있다. 한 실시태양에서, 입체특이적 가교결합된 비스-인텐일 4족 촉매가 반결정성 PP 매크로단량체를 생성하기 위해 선택될 수 있다(원소 주기율표에 대한 언급은 모두 문헌[Chemical and Engineering News, 63 (5), 27,1985.]에 공지된 표를 참조한다). 가교된 모노-사이클로펜타다이엔일 헤테로원자 4족 촉매를 사용하여 비결정성 PP(aPP) 주쇄를 만드는 동시에 반결정성 매크로단량체(scPP)의 일부를 도입한다. 이는 aPP-g-scPP 구조를 생성하기 위한 것으로 생각되며, 이때 "-g-"는 중합체 형식이 적어도 부분적으로 그래프트된 것을 지시한다. 촉매, 중합반응 조건을 선택함으로써, 및/또는 다이엔 개질제를 도입함으로써, 비결정성 및 결정성 성분을 함께 연결하여 다양한 분지-블록 구조를 만들 수 있다. 성장하는 쇠 안으로 효과적으로 도입하기 위해서는, 바이닐 말단기를 갖는 매크로단량체가 바람직하다. 쇠 및 불포화물의 다른 유형(바이닐렌 및 바이닐리텐)이 또한 사용될 수 있다. 이론에 구속하고자 하는 것은 아니지만, 분지-블록 공중합체는 scPP 매크로단량체로부터 유래한 결정성 측쇄를 갖는 비결정성 주쇄를 포함하는 것으로 생각되고, 측쇄는 폴리프로필렌 매크로단량체인 것으로 생각되며, 이는 이소택틱 또는 신디오택틱 폴리프로필렌을 제조하기에 적절한 촉매를 사용하여 용액중합 조건하에 제조될 수 있다.

[0186] 말단 바이닐 불포화를 높은 수준으로 갖는 폴리프로필렌 매크로단량체를 제조하기 위한 바람직한 반응방법이 미국 특허 제 6,117,962 호에 개시되어 있다. 일반적으로 사용된 촉매는 스테레오리지드, 키랄 또는 비대칭, 가교결합된 메탈로센이다. 예를 들면, 미국 특허 제 4,892,851 호, 제 5,017,714 호, 제 5,132,281 호, 제 5,296,434 호, 제 5,278,264 호, 제 5,304,614 호, 제 5,510,502 호, 국제 특허 공개공보(PCT/US92/10066) 제 WO-A-93/19103 호, 유럽 특허 공개공보 제 EP-A2-0 577 581 호, 제 EP-A1-0 578 838 호, 및 학술 문헌["The Influence of Aromatic Substituents on the Polymerization Behavior of Bridged Zirconocene Catalysts", Spaleck, W. 등, Organometallics 1994,13, 954-963, 및 "ansa-Zirconocene Polymerization Catalysts with Annelated Ring Ligands-Effects on Catalytic Activity and Polymer Chain Lengths", Brinzinger, H. 등, Organometallics 1994,13, 964-970](본원에서 모두 참조로서 인용함)을 참조한다.

[0187] 몇가지 실시태양에서, 본 발명의 반결정성 폴리프로필렌 매크로단량체를 제조하기 위해 사용된 스테레오리지드 전이금속 예비-촉매 화합물을 포함하는 제 1 촉매는 라세믹 가교된 비스(인텐일)지르코노센 또는 하프노센이다. 또 다른 실시태양에서, 전이금속 예비-촉매 화합물은 rac-다이메틸실릴-가교된 비스(인텐일) 지르코노센 또는 하프노센으로부터 선택된다. 또 다른 실시태양에서, 전이금속 예비-촉매 화합물은 rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 또는 하프늄 다이클로라이드 또는 다이메틸이다. 또 다른 바람직한 실시태양에서, 전이금속 촉매는 rac-다이메틸실릴-가교된 비스(인텐일)하프노센, 예를 들면 rac-다이메틸실릴 비스(인텐일) 하프늄 다이메틸 또는 다이클로라이드이다.

[0188] 분지-블록 분율과 분지의 양은 불포화 쇠 말단을 갖는 매크로단량체의 이용가능성 및 특정 촉매의 매크로단량체 도입 성능에 달려 있을 것으로 생각된다. aPP-g-scPP 분지-블록 조성물의 개체수를 증가시키기 위해, 일반적으로 매크로단량체 생성 및 삽입을 선호하는 공정 윈도우 안에서 작업한다. 이러한 조건은 미국 특허 제 6,117,962 호 및 저널 논문[W. Weng 등, Macromol. Rapid Commun., 2000,21, 1103-1107]에 개시되어 있고 본원에서 실시예에서 추가로 설명한다.

[0189] 바이닐 종결된 scPP 매크로단량체의 개체수가 많을수록, 이들이 aPP 주쇄에 도입될 가능성이 커지고 따라서 분지-블록 개체수가 높아진다.

[0190] 바이닐 쇠 말단을 갖는 매크로단량체의 개체수를 추가로 증가시키기 위해, 다이올레핀 단량체를 반응 매질 안

으로 도입할 수 있다. 생성된 생성물은 일반적으로 이소택틱 폴리프로필렌 분질, 어택틱 폴리프로필렌 분질 및 다이올레핀 가교결합체에 의해 야기된 부가적 커플링으로부터 생성된 분지-블록 종의 증가된 개체수로 이루어진 블렌드이다.

[0191] 가교결합은 일반적으로 다이올레핀 단량체의 각각의 이중결합을 2개의 상이한 중합체 분질에 도입함에 의한 2개의 중합체 분질의 연결을 말한다. 이렇게 연결된 중합체 분질은 그들의 결정도에 대해 동일하거나 상이할 수 있다. 3개 이상의 중합체 분질이 또한 중합체 분질에서 2개 이상의 다이올레핀을 2개의 다른 중합체 분질에 도입함으로써 연결될 수 있다.

[0192] 단량체, 또는 이들의 결합에 대해 고려해보면, 결정성 및 비결정성 중합체 분질 모두 2개 이상의 상이한 촉매 시스템을 선택하여 형성될 수 있다. 몇가지 실시태양에서, 다이올레핀 단량체(존재한다면)의 결정성 분질로의 도입량은 후속적으로 그의 결정도를 변화시키지 않는 양으로 제한되어야 한다. 다이올레핀 커플링제는 일반적으로 최소로 유지되어 총 조성물이 몇가지 접착제 용도에 대해 8000 mPa.s 이하의 점도를 확실히 갖게 한다.

[0193] 상기 언급한 바와 같이, aPP-g-scPP 분지-블록 조성물의 개체수를 증가시키기 위해, 매크로단량체 생성 및 삽입을 선호하는 공정 윈도우 안에서 작업한다. 바람직한 조건은 다음을 포함한다:

[0194] 1) 반결정성 바이닐 종결된 매크로단량체를 생성하는 촉매의 높은 농도, 및/또는

[0195] 2) Al/금속비의 조절; 및/또는

[0196] 3) 높은 작업 온도; 및/또는

[0197] 4) 매크로단량체 도입에 대해 높은 친화력을 갖는 결정 구조; 및/또는

[0198] 5) 비교적 긴 체류 시간; 및/또는

[0199] 6) 높은 단량체 전환율(단량체 공핍 상태는 매크로단량체의 삽입을 증가시킨다); 및/또는

[0200] 7) 바이닐 종결된 매크로단량체의 개체수를 증가시키기 위한 개질제(다이엔)의 부가.

[0201] aPP-g-scPP 분지 블록 조성물을 높이는 또 다른 방법은 촉매를 비활성화시키면서 바이닐기를 중합체 쇄의 말단으로 이동시키는 쇄 이동제를 첨가하는 것이다. 이러한 쇄 이동제는 비제한적으로 바이닐 클로라이드, 바이닐 플루오라이드, 바이닐 브로마이드를 포함한다. 이러한 방법에서, 촉매는 알루미늄(일반적으로 메틸알루미늄)과 같은 알루미늄 알킬 활성화제의 존재에 의해 다시 활성화된다.

[0202] 유사하게, 용융 및 결정화 특성은 촉매 선택, 공단량체 부가, 및 온도 및 촉매 비(하나 이상의 촉매가 사용된다면)와 같은 공정조건에서의 변화를 통해 조절될 수 있다.

[0203] 촉매 화합물

[0204] 의도하는 중합체 종을 제조할 수 있는 임의의 촉매 화합물이 본 발명의 실행에 사용될 수 있다. 본원에서, 전이금속 화합물은 촉매 전구체, 예비-촉매 화합물 또는 촉매 화합물로서 개시되고, 이들 용어는 혼용될 수 있다. 촉매 시스템은 촉매 전구체 및 활성화제의 조합이다.

[0205] 촉매 화합물 및 선택

[0206] 의도하는 중합체 종을 제조할 수 있는 임의의 예비-촉매 화합물(촉매 전구체 화합물)이 본 발명의 실행에 사용될 수 있다. 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 예비-촉매 화합물은 메탈로센 전이금속 화합물(금속 원자당 1, 2 또는 3개의 사이클로펜타다이엔일 리간드를 함유함), 비-메탈로센 초기 전이금속 화합물(아마이드 및/또는 펜옥시 유형 리간드를 갖는 것을 포함함), 비-메탈로센 후기 전이금속 화합물(다이아민 또는 다이아민피리딘 리간드를 갖는 것을 포함함), 및 기타 전이금속 화합물을 포함한다.

[0207] 일반적으로, 본 발명에 유용한 벌키 리간드 메탈로센 화합물(예비-촉매)는 하나 이상의 금속 원자에 결합된 하나 이상의 벌키 리간드를 갖는 반 및 완전 샌드위치 화합물을 포함한다. 일반적인 벌키 리간드 메탈로센 화합물은 일반적으로 하나 이상의 금속 원자에 결합된 하나 이상의 벌키 리간드 및 하나 이상의 이탈기를 함유하는 것으로 기술된다. 벌키 리간드는 일반적으로 하나 이상의 개방, 비고리, 또는 접합 고리 또는 고리 시스템 또는 이들의 조합에 의해 표현된다. 이들 벌키 리간드, 바람직하게는 고리 또는 고리 시스템은 일반적으로 원소 주기율표의 13 내지 16족 원자로부터 선택된 원자로 이루어지고, 바람직하게는 원자들은 탄소, 질소, 산소, 규소, 황, 인, 게르마늄, 붕소 및 알루미늄 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터

선택된다. 가장 바람직하게는, 고리 또는 고리 시스템은 비제한적으로 사이클로펜타다이엔일 리간드 또는 사이클로펜타다이엔일-유형 리간드 구조 또는 다른 유사한 작용성 리간드 구조(예: 펜타다이엔일, 사이클로옥타테트라엔다이일, 사이클로뷰타다이엔일, 또는 치환된 알릴 리간드)와 같은 탄소 원자로 구성된다. 사이클로펜타다이엔일-유형 리간드와 유사하게 작용할 수 있는 다른 리간드는 아마이드, 포스파이드, 이민, 포스핀이민, 아미디네이트, 및 오르토-치환된 펜옥사이드를 포함한다. 금속 원자는 바람직하게는 원소 주기율표의 3 내지 15족 및/또는 란타네 또는 악티늄계로부터 선택된다. 바람직하게는 금속은 3 내지 12족, 더욱 바람직하게는 4, 5, 6족으로부터 유도된 전이금속이고, 가장 바람직하게는 전이금속은 4족이다.

[0208] 한 실시태양에서, 본 발명에 유용한 촉매 조성물은 하기 화학식 1의 하나 이상의 별키 리간드 메탈로센 촉매 화합물을 포함한다:

화학식 1



[0209]

상기 식에서,

[0210]

[0211]

M은 원소 주기율표로부터의 금속 원자이고 3 내지 12족 금속이거나 원소 주기율표의 란타네 또는 악티늄계로부터의 금속 원자이고, 바람직하게는 M은 4, 5 또는 6 족 전이금속이고, 더욱 바람직하게는 M은 4족 전이금속이고, 더욱 바람직하게는 M은 지르코늄, 하프늄 또는 타이타늄이다. 별키 리간드, L^A 및 L^B 는 개방, 비고리 또는 집합 고리 또는 고리 시스템일 수 있고, 비치환된 또는 치환된, 사이클로펜타다이엔일 리간드 또는 사이클로펜타다이엔일-유형 리간드, 헤테로원자 치환된 및/또는 헤테로원자 함유 사이클로펜타다이엔일-유형 리간드를 포함하는 임의의 보조 리간드 시스템이다. 별키 리간드의 비제한적인 예는 사이클로펜타다이엔일 리간드, 사이클로펜타펜안트레닐 리간드, 인텐일 리간드, 벤즈인텐일 리간드, 플루오렌일 리간드, 다이벤조[b,h]플루오렌일 리간드, 벤조[b]플루오렌일 리간드, 사이클로옥타테트라엔다이일 리간드, 사이클로펜타사이클로도데센 리간드, 아제닐 리간드, 아줄렌 리간드, 펜탈렌 리간드, 포스포일 리간드, 포스핀이민(WO 99/40125), 피롤릴 리간드, 피로졸릴 리간드, 카바졸릴 리간드, 보레이토벤젠 리간드 등, 이들의 수소화 버전, 예를 들면 테트라하이드로인텐일 리간드를 포함한다. 한 실시태양에서, L^A 및 L^B 는 M에 π -결합할 수 있는 임의의 다른 리간드 구조물일 수 있다. 또 다른 실시태양에서, L^A 또는 L^B 의 원자 분자량(Mw)은 60 a.m.u., 바람직하게는 65 a.m.u.를 초과한다. 또 다른 실시태양에서, L^A 및 L^B 는 하나 이상의 헤테로원자, 예를 들면 질소, 규소, 붕소, 게르마늄, 황 및 인을 탄소 원자와 조합하여 포함하여 개방, 비고리, 또는 바람직하게는 집합 고리 또는 고리 시스템, 예를 들면 헤테로-사이클로펜타다이엔일 보조 리간드를 형성한다. 다른 L^A 및 L^B 별키 리간드는 비제한적으로 별키 아마이드, 포스파이드, 알콕사이드, 아릴옥사이드, 이미드, 카보라이드, 보롤라이드, 포피린, 프탈로시아나인, 코린 및 기타 폴리아조마크로사이클을 포함한다. 독립적으로, 각각의 L^A 및 L^B 는 M에 결합된 동일하거나 상이한 유형의 별키 리간드일 수 있다. 화학식 1의 한 실시태양에서, L^A 및 L^B 중 하나만 존재한다.

[0212]

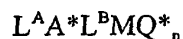
독립적으로, 각각의 L^A 및 L^B 는 비치환되거나 치환기 R^* 의 조합으로 치환된다. 치환기 R^* 의 비제한적인 예는 수소, 또는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 알켄일 라디칼, 알킨일 라디칼, 사이클로알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 아실 라디칼, 아로일 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 알킬싸이오 라디칼, 다이알킬아미노 라디칼, 알콕시카보닐 라디칼, 아릴옥시카보닐 라디칼, 카바모일 라디칼, 알킬- 또는 다이알킬-카바모일 라디칼, 아실옥시 라디칼, 아실아미노 라디칼, 아로일아미노 라디칼 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함한다. 바람직한 실시태양에서, 치환기 R^* 는 할로젠 또는 헤테로원자 등으로 치환될 수도 있는 50개 이하의 비-수소 원자, 바람직하게는 1 내지 30개의 탄소를 갖는다. 알킬 치환체 R^* 의 비제한적인 예는 메틸, 에틸, 프로필, 뷰틸, 펜틸, 헥실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 벤질 또는 페닐 기 등, 이들의 모든 이성질체, 예를 들면 3급 뷰틸, 아이소프로필 등을 포함한다. 다른 하이드로카빌 라디칼은 플루오로메틸, 플루오로에틸, 다이플루오로에틸, 요오도프로필, 브로모헥실, 클로로벤질 및 트라이메틸실릴, 트라이메틸제르밀, 메틸다이메틸실릴 등을 포함하는 하이드로카빌 치환된 유기메탈로이드 라디칼; 및 트리스(트라이플루오로메틸) 실릴, 메틸-비스(다이플루오로메틸) 실릴, 브로모메틸다이메틸제르밀 등을 포함하는 할로카빌-치환된 유기메탈로이드 라디칼; 및 다이메틸붕소를 포함하는 이치환된 붕소 라디칼; 및 다이메틸아민, 다이메틸포스

핀, 다이페닐아민, 메틸페닐포스핀을 포함하는 이치환된 닥토젠 라디칼, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 펜옥시, 메틸설파이드 및 에틸설파이드를 포함하는 칼코겐 라디칼을 포함한다. 비-수소 치환체 R^* 는 원자 탄소, 규소, 붕소, 알루미늄, 질소, 인, 산소, 주석, 황, 게르마늄 등을 포함하고, 비제한적으로 바이닐-종결된 리간드를 포함하는 올레핀성으로 불포화된 치환체와 같은 올레핀, 예를 들면 부트-3-엔일, 프로프-2-엔일, 헥스-5-엔일 등을 포함한다.

[0213] 또한, 2개 이상의 R^* 기, 바람직하게는 2개의 인접한 R 기는 결합되어 탄소, 질소, 산소, 인, 규소, 게르마늄, 알루미늄, 붕소 또는 이들의 조합으로부터 선택된 원자수 3 내지 30의 고리 구조를 형성한다. 또한, 치환기 R^* 는 또한 한쪽 말단에서 L 에 결합되어 금속 M 에 탄소 시그마 결합을 형성하는 다이라디칼일 수 있다. 하나 이상의 이탈기 Q^* 와 같은 기타 리간드가 금속 M 에 결합될 수 있다. 한 실시태양에서, Q^* 는 M 에 시그마-결합을 갖는 단일음이온성 불안정성 리간드이다. 금속의 산화 상태에 따라, 상기 화학식 1이 중성 별키 리간드 메탈로센 촉매 화합물을 나타내도록 n 값은 0, 1 또는 2이다. Q^* 리간드의 비제한적인 예는 아민, 포스핀, 에테르, 카복실레이트, 다이엔, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼, 하이드라이드 또는 할로젠 등 또는 이들의 조합과 같은 약염기를 포함한다. 또 다른 실시태양에서, 2개 이상의 Q^* 는 접합 고리 또는 고리 시스템의 일부를 형성한다. Q^* 리간드의 또 다른 예는 상기 설명한 바와 같은 R^* 에 대한 치환체를 포함하고 사이클로뷰틸, 사이클로헥실, 헵틸, 톨릴, 트라이플루오로메틸, 테트라메틸렌(모든 Q^*), 펜타메틸렌(모든 Q^*), 메틸리렌(모든 Q^*), 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 펜옥시, 비스(N -메틸아닐라이드), 다이메틸아마이드, 다이메틸포스파이드 라디칼 등을 포함한다.

[0214] 또 다른 실시태양에서, 본 발명에 유용한 촉매 조성물은 하기 화학식 2의 하나 이상의 별키 리간드 메탈로센 촉매 화합물(이때, 화학식 1의 L^A 및 L^B 는 서로 하나 이상의 가교기, 즉 A^* 에 의해 가교된다)을 포함한다:

화학식 2



[0215]

[0216] 화학식 2의 화합물은 가교된 별키 리간드 메탈로센 촉매 화합물로서 공지된다. L^A , L^B , M , Q^* 및 n 은 상기 정의된 바와 같다. 가교기 A^* 의 비제한적인 예는, 비제한적으로 탄소, 산소, 질소, 규소, 알루미늄, 붕소, 게르마늄 및 주석 원자 또는 이들의 조합중 하나 이상과 같은 2가 잔기로서 언급되는, 13 내지 16족 원자 하나 이상을 함유하는 가교기를 포함한다. 바람직하게는 가교기 A^* 는 탄소, 규소 또는 게르마늄 원자를 함유하고, 가장 바람직하게는 A^* 는 하나 이상의 규소 원자 또는 하나 이상의 탄소 원자를 함유한다. 가교기 A^* 는 할로젠 및 철을 포함하는 상기 정의된 치환기 R^* 을 함유할 수 있다. 가교기 A^* 의 비제한적인 예는 R'_2C , $R'_2CCR'_2$, R'_2Si , $R'_2SiCR'_2$, $R'_2SiSiR'_2R'_2Ge$, $R'P$, $R'N$, $R'B$ 로 나타낼 수 있으며, R' 은 독립적으로 하이드라이드, 하이드로카빌, 치환된 하이드로카빌, 할로카빌, 치환된 할로카빌, 하이드로카빌-치환된 유기메탈로이드, 할로카빌-치환된 유기메탈로이드, 이치환된 붕소, 이치환된 닥토젠, 치환된 칼코겐, 또는 할로젠인 라디칼 기이거나 2개 이상의 R' 은 결합되어 고리 또는 고리 시스템을 형성한다. 한 실시태양에서, 화학식 2의 가교된 별키 리간드 메탈로센 촉매 화합물은 2개 이상의 가교기 A^* 를 갖는다(EP 664 301B1). 또 다른 실시태양에서, 별키 리간드 메탈로센 촉매 화합물은, 화학식 1 및 2의 별키 리간드 L^A 및 L^B 상의 R^* 치환체가 별키 리간드의 각각 상에 동일하거나 상이한 치환체로 치환된 것이다. 또 다른 실시태양에서, 화학식 1 및 2의 별키 리간드 L^A 및 L^B 는 서로 상이하다.

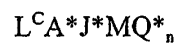
[0217] 본 발명에 유용한 다른 별키 리간드 메탈로센 촉매 화합물 및 촉매 시스템은 미국 특허 제 5,064,802 호, 제 5,145,819 호, 제 5,149,819 호, 제 5,243,001 호, 제 5,239,022 호, 제 5,276,208 호, 제 5,296,434 호, 제 5,321,106 호, 제 5,329,031 호, 제 5,304,614 호, 제 5,677,401 호, 제 5,723,398 호, 제 5,753,578 호, 제 5,854,363 호, 제 5,856,547 호, 제 5,858,903 호, 제 5,859,158 호, 제 5,900,517 호 및 제 5,939,503 호 및 PCT 공개공보 제 WO 93/08221 호, 제 WO 93/08199 호, 제 WO 95/07140 호, 제 WO 98/11144 호, 제 WO

98/41530 호, 제 WO 98/41529 호, 제 WO 98/46650 호, 제 WO 99/02540 호 및 제 WO 99/14221 호 및 유럽 특허 공개공보 제 EP-A-0 578 838 호, 제 EP-A-0 638 595 호, 제 EP-B-0 513 380 호, 제 EP-A1-0 816 372 호, 제 EP-A2-0 839 834 호, 제 EP-B1-0 632 819 호, 제 EP-B1-0 748 821 호 및 제 EP-B1-0 757 996 호(본원에서 모두 그 전문을 참조로서 인용함)에 개시된 것을 포함한다.

[0218] 또 다른 실시태양에서, 본 발명에 유용한 촉매 조성물은 가교된 헤테로원자, 모노-벌키 리간드 메탈로센 화합물을 포함한다. 이러한 유형의 촉매 및 촉매 시스템은 예를 들면 PCT 특허공개번호 제 WO 92/00333 호, 제 WO 94/07928 호, 제 WO 91/04257 호, 제 WO 94/03506 호, 제 W096/00244 호, 제 WO 97/15602 호 및 제 WO 99/20637 호 및 미국 특허 제 5,057,475 호, 제 5,096,867 호, 제 5,055,438 호, 제 5,198,401 호, 제 5,227,440 호 및 제 5,264,405 호 및 유럽 특허 공개번호 제 EP-A-0 420 436 호(모두 본원에서 그 전문을 참조로서 인용함)에 개시되어 있다.

[0219] 또 다른 실시태양에서, 본 발명에 유용한 촉매 조성물은 하기 화학식 3의 하나 이상의 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물을 포함한다:

화학식 3



[0220]

상기 식에서,

[0221]

[0222] M은 원소 주기율표의 3 내지 16족 금속 원자 또는 란탄계 또는 악티늄계로부터 선택된 금속이고, 바람직하게는 M은 3 내지 12족 전이금속이고, 더욱 바람직하게는 M은 4, 5 또는 6족 전이금속이고, 가장 바람직하게는 M은 임의의 산화상태의 4족 전이금속이고, 특히 타이타늄이고;

[0223]

L^C 는 M에 결합된 치환되거나 비치환된 벌키 리간드이고;

[0224]

J^* 는 M에 결합되고;

[0225]

A^* 는 J^* 및 L^C 에 결합되고;

[0226]

J^* 는 헤테로원자 보조 리간드이고;

[0227]

A^* 는 가교기이고;

[0228]

Q^* 는 1가 음이온성 리간드이고;

[0229]

n은 0, 1 또는 2이다.

[0230]

상기 화학식 3에서, L^C , A^* 및 J^* 는 접합 고리 시스템을 형성한다. 한 실시태양에서, 화학식 3의 L^C 는 상기 L^A 에 대해 정의한 바와 같다. 화학식 3의 A^* , M 및 Q^* 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다. 화학식 3에서, J^* 는 헤테로원자를 함유하는 리간드이되, 이때 J^* 는 원소 주기율표의 15족으로부터 3의 배위수를 갖는 원소 또는 주기율표의 16족으로부터 2개의 배위수를 갖는 원소이다. 바람직하게는 J^* 는 질소, 인, 산소 또는 황 원자를 함유하되, 질소가 가장 바람직하다. 본 발명의 한 실시태양에서, 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물은 헤테로사이클릭 리간드 착화합물이되, 이때 벌키 리간드, 고리 또는 고리 시스템은 하나 이상의 헤테로원자 또는 그들의 조합을 포함한다. 헤테로원자의 비제한적인 예는 13족 내지 16족 원소, 바람직하게는 질소, 붕소, 황, 산소, 알루미늄, 규소, 인 및 주석을 포함한다. 이들 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물의 예는 제 WO 96/33202 호, 제 WO 96/34021 호, 제 WO 97/17379 호 및 제 WO 98/22486 호 및 제 EP-A1-0 874 005 호 및 미국 특허 제 5,637,660 호, 제 5,539,124 호, 제 5,554,775 호, 제 5,756,611 호, 제 5,233,049 호, 제 5,744,417 호, 및 제 5,856,258 호(모두 그 전문을 본원에서 참조로서 인용함)에 개시되어 있다.

[0231]

한 실시태양에서, 벌키 리간드 메탈로센 화합물(예비-촉매)은 본원에서 참조로서 인용하는 1998년 6월 23일자로 출원된 미국 특허출원 제 09/103,620 호에 개시된 바와 같이, 피리딘 또는 퀴놀린 잔기를 함유하는 두자리 리간드를 기준으로 한 착화합물이다. 또 다른 실시태양에서, 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물은 PCT 공개 공보 제 WO 99/01481 호 및 제 WO 98/42664 호(본원에서 그 전문을 참조로서 인용함)에 개시된 것이다.

- [0232] 또 다른 실시태양에서, 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물은 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제 5,527,752 호 및 제 5,747,406 호 및 제 EP-B1-0 735 057 호에 개시된 바와 같이, 금속, 바람직하게는 전이금속, 벌키 리간드, 바람직하게는 치환된 또는 비치환된 Π -결합된 리간드, 및 하나 이상의 헤테로알릴 잔기의 착화합물이다.
- [0233] 또 다른 실시태양에서, 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물은 본원에서 참조로서 인용하는 PCT 공개공보 제 WO 99/01481 호 및 제 WO 98/42664 호에 개시된 것이다.
- [0234] 유용한 6족 벌키 리간드 메탈로센 촉매 시스템은 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제 5,942,462 호에 개시되어 있다.
- [0235] 또 다른 유용한 촉매는 제 WO 99/20665 호 및 미국 특허 제 6,010,794 호에 개시된 바와 같은 다핵 메탈로센 촉매 및 제 EP 0 969 101 A2 호에 개시된 전이금속 메타아라실 구조이다(상기 문헌은 모두 본원에서 참조로서 인용함). 다른 메탈로센 촉매는 제 EP 0 950 667 A1 호에 개시된 것, 이중 가교결합된 메탈로센 촉매(EP 0 970 074 A1), 속박된 메탈로센(EP 970 963 A2) 및 미국 특허 제 6,008,394 호에 개시된 바와 같은 설폰일 촉매를 포함한다(상기 문헌들은 모두 본원에서 참조로서 인용함).
- [0236] 한 실시태양에서, 상기 기술한 벌키 리간드 메탈로센 촉매는 구조적 또는 광학 또는 거울상 이성질체(메소 및 라세믹 이성질체, 예를 들면 본원에서 참조로서 인용된 미국 특허 제 5,852,143 호를 참조한다) 및 이들의 혼합물을 포함하는 것이 예상된다.
- [0237] 또한 상기 기술한 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물중 하나가 1998년 11월 13일에 출원된 미국 특허출원 제 09/191,916 호에 개시된 하나 이상의 플루오라이드 또는 플루오린 함유 이탈기를 갖는 것이 예상된다.
- [0238] 본 발명의 촉매 조성물에 사용된 15족 함유 금속 화합물은 당해 기술분야에 공지된 방법, 예를 들면 본원에서 참조로서 인용하는 제 EP 0 893 454 A1 호, 미국 특허 제 5,889,128 호, 및 미국 특허 제 5,889,128 호에 인용된 참고문헌에 기술된 것에 의해 제조된다. 본원에서 참조로서 인용하는 1999년 5월 17일자로 출원된 미국 특허 출원번호 제 09/312,878 호에는, 지지된 비스아마이드 촉매를 사용하는 기체상 또는 슬러리상 중합 방법이 개시되어 있다.
- [0239] 15족 함유 금속 화합물에 대한 부가적인 정보를 위해서는 문헌[Mitsui Chemicals, Inc., EP 0 893 454 A1]을 참조하며, 여기에는 올레핀을 중합시키기 위해 활성화제와 결합된 전이금속 아마이드가 개시되어 있다.
- [0240] 한 실시태양에서, 15족 함유 금속 화합물을 중합반응에 사용하기 전에 시효경화시킬 수 있다. 적어도 하나의 경우에, 이러한 촉매 화합물(48시간 이상 시효경화됨)이 새로 제조된 촉매 화합물보다 더 잘 수행된다는 것에 주목한다.
- [0241] 비스-아마이드계 예비-촉매가 사용될 수 있다는 것도 예상된다. 예시적인 화합물은 하기 특허 문헌에 개시된 것을 포함한다. 국제 특허 공개공보 제 WO 96/23010 호, 제 WO 97/48735 호 및 문헌[Gibson 등, Chem. Comm., pp. 849-850 (1998)](상기 문헌들에는 이온성 활성화를 경험하고 올레핀을 중합하는 8 내지 10족 화합물을 위한 다이이미네 리간드가 개시되어 있다). 5 내지 10족 금속으로부터의 중합 촉매 시스템(여기서 활성 중심은 고도로 산화되고 낮은 배위수 다가음이온성 리간드 시스템에 의해 안정화된)이 미국 특허 제 5,502,124 호 및 그의 분할 특허 제 5,504,049 호에 개시되어 있다. 또한 미국 특허 제 5,851,945 호의 5족 유기금속 촉매 화합물 및 미국 특허 제 6,294,495 호의 세자리 리간드-함유 5 내지 10족 유기금속 촉매를 참조한다. 이온화 조촉매로 활성화가능한 11족 촉매 전구체 화합물은 올레핀 및 바이닐 극성 분자에 유용하며 제 WO 99/30822 호에 개시되어 있다.
- [0242] 기타 유용한 촉매 화합물은 제 EP-A2-0 816 384 호 및 미국 특허 제 5,851,945 호(본원에서 참조로서 인용함)에 개시된 5 및 6족 금속 이미도 착화합물이다. 또한, 메탈로센 촉매는 본원에서 참조로서 인용하는 문헌[D. H. McConville 등, Organometallics 1995,14, 5478-5480]에 개시된 바와 같은 가교된 비스(아릴아마이드) 4족 화합물을 포함한다. 또한, 가교된 비스(아마이드) 촉매 화합물이 본원에서 참조로서 인용하는 제 WO 96/27439 호에 개시되어 있다. 기타 유용한 촉매가 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제 5,852,146 호에 비스(하이드록시 방향족 질소 리간드)로서 개시되어 있다. 하나 이상의 15족 원자를 함유하는 기타 유용한 촉매는 본원에서 참조로서 인용하는 제 WO 98/46651 호에 개시된 것을 포함한다.
- [0243] 미국 특허 제 5,318,935 호에는 알파-올레핀 중합반응할 수 있는 4족 금속의 가교 및 비가교, 비스아마이드 촉매 화합물이 개시되어 있다. 올레핀 중합반응을 위한 가교된 바이(아릴아마이드)-4족 화합물이 문헌

[D.H.McConville 등, Organometallics 1995,14, 5478-5480]에 개시되어 있다. 상기 문헌에서는 합성 방법 및 화합물 특성이 개시되어 있다. 문헌[D.H. McConville 등, Macromolecules 1996,29, 5241-5243]에서 또한 1-헥센을 위한 중합 촉매인 가교된 비스(아릴아마이드)-4족 화합물에 대한 연구가 개시되어 있다. 부가적인 본 발명에 적절한 전이금속 화합물은 제 WO 96/40805 호에 개시된 것을 포함한다. 양이온성 3족 또는 란탄족-금속 올레핀 중합반응 착화합물이 공개류종인 1999년 9월 29일자로 출원된 미국 특허출원 제 09/408,050 호에 개시되어 있다. 1가 음이온성 두자리 리간드 및 2개의 1가 음이온성 리간드는 이러한 촉매 전구체들을 안정화하고 이는 본 발명의 이온성 조촉매로 활성화될 수 있다.

[0244] 상기 문헌에는 많은 부가적인 적절한 촉매-전구체 화합물이 개시되어 있다. 추출가능한 리간드를 함유하거나 추출가능한 리간드를 함유하기 위해 알킬화될 수 있는 화합물이 본 발명에 적절하다. 예를 들면 문헌[V.C. Gibson 등; "The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life Beyond Metallocenes", Angew. Chem. Int. Ed., 38, 428-447 (1999)]을 참조한다.

[0245] 또한, 본 발명은 본원에서 참조로서 인용하는 제 EP 0 874 005 A1 호에 개시된 것과 같은 펜옥사이드 리간드를 함유하는 촉매로 실행될 수 있다.

[0246] 또 다른 실시태양에서, 통상적인 유형의 전이금속 촉매가 본 발명의 실행에 사용될 수 있다. 통상적인 유형의 전이금속 촉매는 당해 기술분야에 잘 공지된 전통적인 지글러-나타(Ziegler-Natta), 바나듐 및 필립스-형(Phillips-type) 촉매이다. 예를 들면 문헌[Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations, John Boor, Academic Press, New York, 1979]에 개시된 지글러-나타 촉매가 있다. 통상적인 유형의 전이금속 촉매의 예는 또한 미국 특허 제 4,115,639 호, 제 4,077,904 호, 제 4,482,687 호, 제 4,564,605 호, 제 4,721,763 호, 제 4,879,359 호 및 제 4,960,741 호에 개시되어 있고, 모두 본원에서 그 전문을 참조로서 인용한다. 본 발명에 사용될 수 있는 통상적인 유형의 전이금속 촉매 화합물은 원소 주기율표 3 내지 17족, 바람직하게는 4 내지 12족, 더욱 바람직하게는 4 내지 6족의 전이금속 화합물을 포함한다.

[0247] 바람직한 통상적인 유형의 전이금속 촉매는 일반식 MR_x (여기서, M은 3 내지 17족 금속, 바람직하게는 4 내지 6족 금속, 더욱 바람직하게는 4족 금속, 가장 바람직하게는 타이타늄이고; R은 할로젠 또는 하이드로카빌옥시기이고; x는 금속 M의 산화상태이다)으로 나타낼 수 있다. R의 비제한적인 예는 알콕시, 펜옥시, 브로마이드, 클로라이드 및 플루오라이드를 포함한다. M이 타이타늄인 통상적인 유형의 전이금속 촉매의 비제한적인 예는 $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ 및 $Ti(OC_2H_5)_3Cl_3$ 를 포함한다.

[0248] 본 발명에 유용한 마그네슘/타이타늄 전자-공여 착화합물을 기본으로 한 통상적인 유형의 전이금속 촉매 화합물이 본원에서 그 전문을 참조로서 인용하는 미국 특허 제 4,302,565 호 및 제 4,302,566 호에 개시되어 있다. $MgTiCl_6$ (에틸 아세테이트)₄ 유도체가 특히 바람직하다.

[0249] 본원에서 참조로서 인용하는 영국 특허출원 제 2,105,355 호 및 미국 특허 제 5,317,036 호에는 다양한 통상적인 유형의 바나듐 촉매 화합물이 개시되어 있다. 통상적인 유형의 바나듐 촉매 화합물의 비제한적인 예는 바나듐 트라이할라이드, 알콕시 할라이드 및 알콕사이드(예를 들면, VOC_1_3 , $VOC_1_2(OBu)$ (이때, Bu는 뷰틸이다) 및 $VO(OC_2H_5)_3$); 바나듐 테트라-할라이드 및 바나듐 알콕시 할라이드, 예를 들면 VC_1_4 및 $VC_1_3(OBu)$; 바나듐 및 바나듐 아세틸 아세토네이트 및 클로로아세틸 아세토네이트, 예를 들면 $V(AcAc)_3$ 및 $VOC_1_2(AcAc)$ (이때, (AcAc)는 아세틸 아세토네이트이다)를 포함한다. 바람직한 통상적인 유형의 바나듐 촉매 화합물은 VOC_1_3 , VC_1_4 및 VOC_1_2-OR (이때, R은 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 C_1 내지 C_{10} 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼(예: 에틸, 페닐, 아이소프로필, 뷰틸, 프로필, n-뷰틸, 아이소-뷰틸, 3급-뷰틸, 헥실, 사이클로헥실, 나프틸 등)이다) 및 바나듐 아세틸 아세토네이트를 포함한다.

[0250] 본 발명에 사용하기에 적절한 종종 필립스형 촉매로 언급되는 통상적인 유형의 크롬 촉매 화합물은 CrO_3 , 크로모센, 실릴 크로메이트, 크로밀 클로라이드(CrO_2Cl_2), 크롬-2-에틸-헥사노에이트, 크롬 아세틸아세토네이트($Cr(AcAc)_3$) 등을 포함한다. 비제한적인 예는 본원에서 그 전문을 참조로서 인용하는 미국 특허 제 3,709,853 호, 제 3,709,954 호, 제 3,231,550 호, 제 3,242,099 호 및 제 4,077,904 호에 개시되어 있다.

[0251] 본 발명에 사용하기에 적절한 또다른 통상적인 유형의 전이금속 촉매 화합물 및 촉매 시스템이 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제 4,124,532 호, 제 4,302,565 호, 제 4,302,566 호, 제 4,376,062 호, 제

4,379,758 호, 제 5,066,737 호, 제 5,763,723 호, 제 5,849,655 호, 제 5,852,144 호, 제 5,854,164 호 및 제 5,869,585 호 및 제 EP-A2 0 416 815 A2 및 제 EP-A1 0 420 436 호에 개시되어 있다.

[0252] 다른 촉매는 AlCl_3 과 같은 양이온 촉매, 및 당해 기술분야에 잘 공지된 다른 코발트, 철, 니켈 및 팔라듐 촉매를 포함한다. 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제 3,487,112 호, 제 4,472,559 호, 제 4,182,814 호 및 제 4,689,437 호를 참조한다.

[0253] 다른 촉매가 본 발명에 유용한 촉매 조성물중 촉매 화합물과 결합될 수 있다는 것을 예상할 수 있다. 예를 들면, 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제 4,937,299 호, 제 4,935,474 호, 제 5,281,679 호, 제 5,359,015 호, 제 5,470,811 호 및 제 5,719,241 호를 참조한다.

[0254] 상기 설명한 촉매 화합물 또는 촉매 시스템중 하나 이상이 하나 이상의 통상적인 촉매 화합물 또는 촉매 시스템과 함께 사용될 수 있다는 것을 예상할 수 있다. 혼합된 촉매 및 촉매 시스템의 비제한적인 예는 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제 4,159,965 호, 제 4,325,837 호, 제 4,701,432 호, 제 5,124,418 호, 제 5,077,255 호, 제 5,183,867 호, 제 5,391,660 호, 제 5,395,810 호, 제 5,691,264 호, 제 5,723,399 호 및 제 5,767,031 호 및 1996년 8월 1일자로 공개된 PCT 공개공보 제 WO 96/23010 호에 개시되어 있다.

[0255] 본 발명에 사용된 바람직한 메탈로센 촉매는 하기 화학식 4, 5 및 6중 하나에 의해 구체적으로 표현될 수 있다(촉매에 대한 모든 언급은 문헌[Chemical and Engineering News, 63 (5), 27,1985]에 개시된 바와 같은 원소 주기율표의 신규 족 표시법을 참조한다):

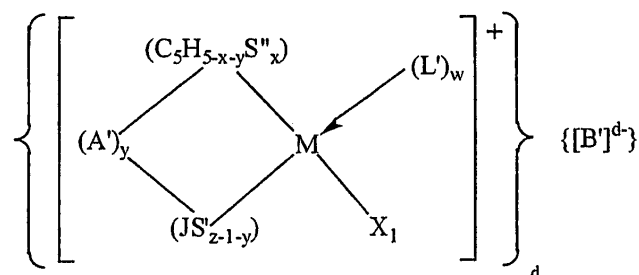
화학식 4

[0256] $\{[(\text{A-Cp})\text{MX}_1]^+\}_d\{[\text{B}']^{d-}\}$

화학식 5

[0257] $\{[(\text{A-Cp})\text{MX}_1\text{L}]^+\}_d\{[\text{B}']^{d-}\}$

화학식 6



[0258]

[0259] 상기 식들에서,

[0260] (A-Cp)는 (Cp), (Cp^*) 또는 $\text{Cp-A}'\text{-Cp}^*$ 이고;

[0261] Cp 및 Cp^* 는 0 내지 5개의 치환기 S''로 치환된 동일하거나 상이한 사이클로펜타다이엔일 고리이고, 각각의 치환기 S''는 독립적으로 하이드로카빌, 치환된-하이드로카빌, 할로카빌, 치환된-할로카빌, 하이드로카빌-치환된 유기메탈로이드, 할로카빌-치환된 유기메탈로이드, 이치환된 붕소, 이치환된 니트로젠, 치환된 칼코젠 또는 할로젠 라디칼인 라디칼 기이거나, Cp 및 Cp^* 는 임의의 2개의 인접한 S''기가 연결되어 C4 내지 C20 고리를 형성하여 포화 또는 불포화 폴리사이클릭 사이클로펜타다이엔일 리간드를 생성하는 사이클로펜타다이엔일이고;

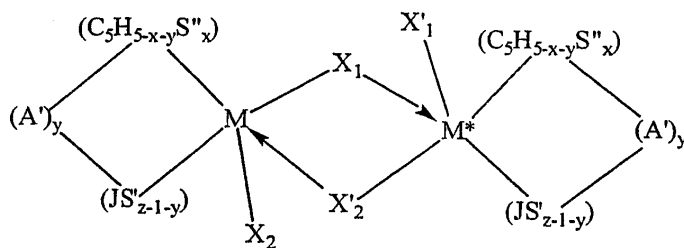
[0262] Cp 및 Cp^* 는 또한 15 또는 16족 원소, 특히 S, O, N 또는 P에 의해 치환된 고리 안의 1 또는 2개의 탄소 원자를 가질 수 있고;

[0263] A'는 가교기이고;

[0264] $(\text{C}_5\text{H}_{5-y-x}\text{S}''_x)$ 는 상기 정의된 바와 같이 0 내지 5개의 S'' 라디칼로 치환된 사이클로펜타다이엔일 고리이고;

- [0265] x 는 치환 정도를 나타내는 0 내지 5이고;
- [0266] M 은 타이타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고;
- [0267] X_1 는 하이드라이드 라디칼, 하이드로카빌 라디칼, 치환된-하이드로카빌 라디칼, 하이드로카빌-치환된 유기메탈로이드 라디칼 또는 할로카빌-치환된 유기메탈로이드 라디칼이되, 라디칼은 M 및 L 또는 L' 중 하나 또는 모두에 또는 M , S'' 또는 S' 모두, 또는 그중 임의의 것에 선택적으로 공유결합될 수 있고, 단 X_1 은 치환되거나 비치환된 사이클로펜타다이엔일 고리는 아니고;
- [0268] (JS'_{z-1-y}) 는 헤테로원자 리간드이고, 이때 J 는 3의 배위수를 갖는 원소 주기율표의 15족 원소 또는 2의 배위수를 갖는 16족 원소이고;
- [0269] S' 는 하이드로카빌, 치환된 하이드로카빌, 할로카빌, 치환된 할로카빌, 하이드로카빌-치환된 유기메탈로이드, 또는 할로카빌-치환된 유기메탈로이드인 라디칼 기이고;
- [0270] z 는 원소 J 의 배위수이고;
- [0271] y 는 0 또는 1이고;
- [0272] L 은 올레핀, 다이올레핀 또는 아라인 리간드이다.
- [0273] L' 은 L 과 동일하고, 부가적으로 아민, 포스핀, 에테르, 또는 실파이드 리간드이거나 임의의 다른 중성 루이스 염기일 수 있고;
- [0274] L' 은 또한 2개의 금속 중심 M 및 M^* 가 X_1 및 X'_1 에 의해 가교되도록 한 동일한 유형의 제 2 전이금속 화합물일 수 있고, 이때 M^* 는 M 과 동일한 의미를 갖고, X'_1 , X_2 및 X'_2 는 X_1 과 동일한 의미를 갖고, 여기서 촉매의 양이온성 부분의 전구체인 이러한 이합체 화합물은 하기 화학식 7로 나타낼 수 있다:

화학식 7



- [0275]
- [0276] [상기 식에서,
- [0277] w 는 0 내지 3의 정수이고;
- [0278] B' 는 약 4Å 이상의 분자 직경을 갖는 화학적으로 안정한 비친핵성 음이온 착화합물 또는 화학식 1 내지 4의 촉매 시스템의 양이온 부분의 전구체와의 루이스-산 활성화제의 반응으로부터 생성된 음이온성 루이스-산 활성화제이다. B' 가 루이스-산 활성화제이면, X_1 는 또한 루이스-산 활성화에 의해 공여된 알킬기일 수 있고;
- [0279] d 는 B' 의 전하를 나타내는 정수이다].
- [0280] 촉매는 바람직하게는 2개 이상의 성분을 결합함으로써 제조된다. 한가지 바람직한 방법에서, 제 1 성분은 제 2 성분 또는 그의 적어도 일부, 예를 들면 양이온 부분과 결합하게 될 하나 이상의 리간드를 함유하는 4족 금속 화합물의 사이클로펜타다이엔일 유도체이다. 제 2 성분은, 상기 4족 금속 화합물(제 1 성분) 안에 함유된 하나 이상의 리간드와 비가역적으로 반응하게 될 양이온, 및 형식적으로 전하를 갖는 중심 금속 또는 메탈로이드 원자에 공유적으로 배위되고 이를 차폐하는 다수의 친지질성 라디칼을 포함하는 단일 배위 착화합물이거나 다면체 보레인, 카보레인 및 메탈라카보레인과 같은 다수의 붕소 원자를 포함하는 음이온인 비-배위 음이온을 포함하는 이온-교환 화합물이다.
- [0281] 일반적으로, 제 2 성분을 위한 적절한 음이온은 다음 분자 특성을 갖는 임의의 안정하고 별키한 음이온성 착화합물일 수 있다: 1) 상기 음이온은 4Å보다 큰 분자 직경을 가져야 한다; 2) 상기 음이온은 안정한 암모늄

염을 형성해야 한다; 3) 상기 음이온상의 음전하는 음이온의 골격상에 비편재되거나 음이온의 코어 안에 편재되어야 한다; 4) 상기 음이온은 비교적 빈약한 친핵체이어야 한다; 5) 상기 음이온은 강력한 환원제 또는 산화제가 아니어야 한다. 이들 기준을 만족시키는 음이온, 예를 들면 다핵 보레인, 카보레인, 메탈라카보레인, 폴리옥소음이온 및 음이온 배위 착화합물이 화학 문헌에 개시되어 있다.

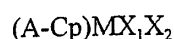
[0282] 제 2 성분의 양이온 부분은 양성자와 같은 브뢴스테드 산 또는 양성자화 루이스 염기를 포함하거나 페리시늄, 트로필륨, 트라이페닐카베늄 또는 은 양이온과 같은 루이스 산을 포함할 수 있다.

[0283] 또 다른 바람직한 방법에서, 제 2 성분은 제 1 성분의 하나 이상의 리간드와 반응하여 이제 제 2 성분에 결합된 제 1 성분으로부터 추출된 리간드를 갖는 화학식 4 내지 6의 이온 종을 형성하는 루이스 산 착화합물이다. 알루미늄 산 및 특히 메틸알루미늄 산, 화학량론적 양의 물과 지방족 또는 방향족 탄화수소중 트라이메틸알루미늄과 의 반응으로부터 형성된 생성물은 특히 바람직한 루이스 산 제 2 성분이다. 개질된 알루미늄 산이 또한 바람직하다. 당해 기술분야에 잘 공지된 알루미늄 산 및 그 제조방법은 미국 특허 제 4,542,199 호, 제 4,544,762 호, 제 5,015,749 호 및 제 5,041,585 호에 잘 설명되어 있다. 개질된 알루미늄 산의 제조기술이 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제 5,041,584 호, 제 EP A0 516 476 호 및 EP A 0561 476 호에 잘 기술되어 있다.

[0284] 제 1 및 제 2 성분의 결합시, 제 2 성분은 제 1 성분의 리간드중 하나와 반응하여, 4족 금속 양이온 및 상기한 음이온으로 구성된 음이온 쌍을 생성하고, 이 음이온은 제 1 성분으로부터 형성된 4족 금속 양이온과 양립 가능하며 그 양이온에 대해 비배위성이다. 제 2 성분의 음이온은 촉매로서 작용하기 위한 4족 금속 양이온의 능력을 안정화할 수 있어야 하고, 충분히 불안정하여 올레핀, 다이올레핀 또는 아세틸렌성 불포화 단량체에 의해 중합반응중에 치환될 수 있어야 한다. 본 발명의 촉매는 지지될 수 있다. 1989년 2월 28일자로 허여된 미국 특허 제 4,808,561 호, 1990년 1월 3일자로 허여된 미국 특허 제 4,897,455 호, 1991년 10월 15일자로 허여된 미국 특허 제 5,057,475 호, 미국 특허 출원번호 제 459,921 호(PCT 국제특허공보 제 WO 91/09882 호로 공개됨), 캐나다 특허 제 1,268,753 호, 미국 특허 제 5,240,894 호 및 제 WO 94 03506 호에는 이러한 지지된 촉매 및 그 제조방법이 개시되어 있고 본원에서 참조로서 도입한다.

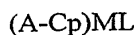
[0285] 본 발명의 바람직한 메탈로센 촉매의 제조에 제 1 화합물(예비-촉매)로서 유용한 4족 금속 화합물, 즉 타이타늄, 지르코늄 및 하프늄 메탈로센 화합물은 타이타늄, 지르코늄 및 하프늄의 사이클로펜타다이엔일 유도체이다. 일반적으로 유용한 티타노센, 지르코노센 및 하프노센은 하기 화학식 8, 9, 10으로 나타낼 수 있다:

화학식 8



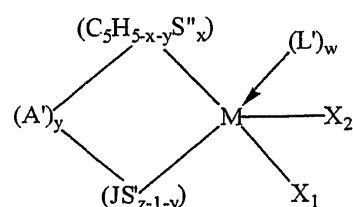
[0286]

화학식 9



[0287]

화학식 10



[0288]

[0289] 상기 식들에서,

[0290] (A-Cp)는 (Cp)(Cp^{*}) 또는 Cp-A'-Cp^{*}이고;

[0291] Cp 및 Cp^{*}는 0 내지 5개의 치환기 S''로 치환된 동일하거나 상이한 사이클로펜타다이엔일 고리이고, 각각의 치환기 S''는 독립적으로 하이드로카빌, 치환된-하이드로카빌, 할로카빌, 치환된-할로카빌, 하이드로카빌-치환된 유기메탈로이드, 할로카빌-치환된 유기메탈로이드, 이치환된 붕소, 이치환된 니트젠, 치환된 칼코젠 또는 할로젠 라디칼인 라디칼 기이거나, Cp 및 Cp^{*}는 임의의 2개의 인접한 S''기가 연결되어 C₄ 내지 C₂₀ 고리를 형성

하여 포화 또는 불포화 폴리사이클릭 사이클로펜타다이엔일 리간드를 생성하는 사이클로펜타다이엔일 고리이고;

[0292] A'는 가교기이고;

[0293] y는 0 또는 1이고;

[0294] ($C_5H_{5-y-x}S''_x$)는 상기 정의된 바와 같이 0 내지 5의 S" 라디칼로 치환된 사이클로펜타다이엔일 고리이고;

[0295] X는 0 내지 5의 치환도를 나타내고;

[0296] (JS'_{z-1-y})는 헤테로원자 리간드이고, 이때 J는 3의 배위수를 갖는 원소 주기율표의 15족 원소 또는 2의 배위수를 갖는 16족 원소이고;

[0297] S'는 하이드로카빌, 치환된 하이드로카빌, 할로카빌, 치환된 할로카빌, 하이드로카빌-치환된 유기메탈로이드, 또는 할로카빌-치환된 유기메탈로이드인 라디칼 기이고;

[0298] z는 원소 J의 배위수이고;

[0299] L은 올레핀, 다이올레핀 또는 아라인 리간드이고, L'은 L과 동일하고, 부가적으로 아민, 포스핀, 에테르, 또는 설파이드 리간드이거나 임의의 다른 중성 루이스 염기일 수 있고;

[0300] L'은 또한 2개의 금속 중심 M 및 $\overset{*}{M}$ 가 X_1 및 X'_1 에 의해 가교되도록 한 동일한 유형의 제 2 전이금속 화합물일 수 있고, 이때 $\overset{*}{M}$ 는 M과 동일한 의미를 갖고, X'_1 은 X_1 과 동일한 의미를 갖고, X'_2 는 X_2 와 동일한 의미를 가지며, 여기서 촉매의 양이온성 부분의 전구체인 이러한 이합체 화합물은 상기 화학식 7로 나타낼 수 있고;

[0301] w는 0 내지 3의 정수이고;

[0302] X_1 및 X_2 는 독립적으로 하이드라이드 라디칼, 하이드로카빌 라디칼, 치환된-하이드로카빌 라디칼, 할로카빌 라디칼, 치환된 할로카빌 라디칼, 하이드로카빌- 및 할로카빌-치환된 유기메탈로이드 라디칼, 치환된 니토젠 라디칼, 또는 치환된 칼코젠 라디칼이거나; 또는

[0303] X_1 및 X_2 는 연결되고 금속 원자에 결합되어 탄소수 약 3 내지 20의 메탈라사이클 고리를 형성하거나;

[0304] X_1 및 X_2 는 함께 올레핀, 다이올레핀 또는 아라인 리간드이거나;

[0305] 상기 설명한 X_1 리간드를 전이금속 성분에 공여할 수 있는 메틸알루미늄산과 같은 루이스 산 활성화제가 사용되면, X_1 및 X_2 는 독립적으로, 할로젠, 알콕사이드, 아릴옥사이드, 아마이드, 포스파이드 또는 기타 1가 음이온 리간드이거나 또는 X_1 및 X_2 는 모두 연결되어 음이온성 킬레이팅 리간드를 형성하고 단, X_1 및 X_2 는 치환되거나 비치환된 사이클로펜타다이엔일 고리는 아니다.

[0306] 표 A는 화학식 7 내지 10의 메탈로센 성분에 대한 구성 잔기를 나타낸다. 그 목록은 단지 설명을 위한 것이지 어떠한 방식으로든 구속하고자 하는 것은 아니다. 많은 최종 성분이 구성 잔기를 서로의 모든 가능한 조합을 순차교환함으로써 형성될 수 있다. 알킬, 알켄일, 알카인일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일, 사이클로알카인일 및 방향족 라디칼을 포함하는 하이드로카빌 라디칼이 본원에 개시되면, 모든 이성질체를 포함한다. 예를 들면, 뷰틸은 n-뷰틸, 2-메틸프로필, 1-메틸프로필, t-뷰틸, 및 사이클로뷰틸을 포함하고; 펜틸은 n-펜틸, 1-메틸뷰틸, 2-메틸뷰틸, 3-메틸뷰틸, 1-에틸프로필, 네오펜틸, 사이클로펜틸 및 메틸사이클로뷰틸을 포함하고; 뷰텐일은 1-뷰텐일, 2-뷰텐일, 3-뷰텐일, 1-메틸-1-프로펜일, 1-메틸-2-프로펜일, 2-메틸-1-프로펜일 및 2-메틸-2-프로펜일의 E 및 Z 형태를 포함한다. 이는 라디칼이 다른 기에 결합될 때를 포함하며, 예를 들면 프로필사이클로펜타다이엔일은, n-프로필사이클로펜타다이엔일, 아이소프로필사이클로펜타다이엔일 및 사이클로프로필사이클로펜타다이엔일을 포함한다. 일반적으로, 표 A에 설명된 리간드 또는 기는 모든 이성질체 형태를 포함한다. 예를 들면, 다이메틸사이클로펜타다이엔일은 1,2-다이메틸사이클로펜타다이엔일 및 1,3-다이메틸사이클로펜타다이엔일을 포함하고; 메틸인덴일은 1-메틸인덴일, 2-메틸인덴일, 3-메틸인덴일, 4-메틸인덴일, 5-메틸인덴일, 6-메틸인덴일 및 7-메틸인덴일을 포함하고; 메틸에틸페닐은 오르토-메틸에틸페닐, 메타-메틸에틸페닐 및 파라-메틸에틸페닐을 포함한다. 본 발명의 특정 촉매 전구체의 예는 몇몇 성분들이 표 A에 열거되어 있는 하기 화학식을 취한다. 전이금속 성분의 구성원을 설명하기 위해, 표 A에 열거된 종들의 임의

의 조합을 선택한다. 명명을 위해, 가교기, A'에 대해 "실릴" 및 "실릴렌"이 혼용되고, 2 라디칼 종을 나타낸다. 가교기, A'에 대해, "에틸렌"이란 1,2-에틸렌 결합을 말하고 에텐-1,1-다이일과 구별한다. 따라서, 가교기, A'에 대해, "에틸렌" 및 "1,2-에틸렌"은 혼용될 수 있다. 가교기, A'를 갖는 화합물에 대해, 사이클로펜타다이엔일-유형 고리상의 가교 위치는 항상 1-위치인 것으로 간주된다. 따라서, 예를 들면 "1-플루오렌일"이란 용어는 "플루오렌일"이란 용어와 혼용될 수 있다.

[0307]

화학식 8의 예시적인 화합물은 다음과 같다: 비스(사이클로펜타다이엔일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(테트라하이드로인덴일) 지르코늄 이수화물, 비스(펜타메틸) 지르코늄 다이에틸, 다이메틸실릴(1-플루오렌일)(사이클로펜타다이엔일) 타이타늄 다이클로라이드 등. 화학식 9의 예시적인 화합물은 다음과 같다: 비스(사이클로펜타다이엔일)(1,3-뷰타다이엔) 지르코늄, 비스(사이클로펜타다이엔일)(2,3-다이메틸-1,3-뷰타다이엔) 지르코늄, 비스(펜타메틸사이클로펜타다이엔일)(벤젠)지르코늄, 비스(펜타메틸사이클로펜타다이엔일) 타이타늄 에틸렌 등. 화학식 10의 예시적인 화합물은 다음과 같다: 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(t-뷰틸아마이드) 지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌(메틸사이클로펜타다이엔일)(페닐아마이드) 타이타늄 다이메틸, 메틸페닐실릴(인덴일)(페닐포스포도) 하프늄 다이하이드라이드 및 (펜타메틸사이클로펜타다이엔일)(다이-t-뷰틸아마이드) 하프늄 다이메톡사이드.

[0308]

에테르와 같은 중성 루이스 염기 리간드를 함유하는 착화합물 또는 이합체 화합물을 형성하는 착화합물이 형성되는 조건은 금속 중심 주위로 리간드의 입체 벌크에 의해 결정된다. 예를 들면, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-t-Bu})\text{ZrCl}_2$ 에서 t-뷰틸기는 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{NPh})\text{ZrCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 에서의 페닐보다 더 큰 입체 요건을 가져서 전자 화합물에서 고형 상태로 에테르 배위를 허용하지 않는다. 유사하게, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_3)(\text{N-t-Bu})\text{ZrCl}_2]_2$ 에서 트라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일기가 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-t-Bu})\text{ZrCl}_2$ 에서 테트라메틸사이클로펜타다이엔일기에 비해 감소된 입체 벌크를 갖기 때문에, 전자의 화합물은 이합체이고 후자는 아니다.

표 A1

A'	Cp, Cp*, CpR 또는 (C ₅ H _{5-y-x} S'' _x)
다이메틸실릴렌	사이클로펜타다이엔일
다이에틸실릴렌	메틸사이클로펜타다이엔일
다이프로필실릴렌	다이메틸사이클로펜타다이엔일
다이뷰틸실릴렌	트라이메틸사이클로펜타다이엔일
다이펜틸실릴렌	테트라메틸사이클로펜타다이엔일
다이헥실실릴렌	펜타메틸사이클로펜타다이엔일 (no A')
다이헵틸실릴렌	에틸사이클로펜타다이엔일
다이옥틸실릴렌	다이에틸사이클로펜타다이엔일
다이노닐실릴렌	프로필사이클로펜타다이엔일
다이데실실릴렌	다이프로필사이클로펜타다이엔일
다이운데실실릴렌	뷰틸사이클로펜타다이엔일
다이드데실실릴렌	다이뷰틸사이클로펜타다이엔일
다이트라이데실실릴렌	펜틸사이클로펜타다이엔일
다이트트라데실실릴렌	다이펜틸사이클로펜타다이엔일
다이펜타데실실릴렌	헥실사이클로펜타다이엔일
다이헥사데실실릴렌	다이헥실사이클로펜타다이엔일
다이헵타데실실릴렌	헵틸사이클로펜타다이엔일
다이옥타데실실릴렌	다이헵틸사이클로펜타다이엔일
다이노나데실실릴렌	옥틸사이클로펜타다이엔일
다이에이코실실릴렌	다이옥틸사이클로펜타다이엔일
다이헨에이코실실릴렌	노닐사이클로펜타다이엔일
다이드코실실릴렌	다이노닐사이클로펜타다이엔일
다이트라이코실실릴렌	데실사이클로펜타다이엔일
다이트트라코실실릴렌	다이드실사이클로펜타다이엔일
다이펜타코실실릴렌	운데실사이클로펜타다이엔일
다이헥사코실실릴렌	도데실사이클로펜타다이엔일
다이헵타코실실릴렌	트라이데실사이클로펜타다이엔일
다이옥타코실실릴렌	테트라데실사이클로펜타다이엔일
다이노나코실실릴렌	펜타데실사이클로펜타다이엔일 (no A')
다이트라이아콘틸실릴렌	헥사데실사이클로펜타다이엔일
다이사이클로헥실실릴렌	헵타데실사이클로펜타다이엔일
다이사이클로헵틸실릴렌	옥타데실사이클로펜타다이엔일
다이사이클로헵틸실릴렌	노나데실사이클로펜타다이엔일
다이사이클로옥틸실릴렌	에이코실사이클로펜타다이엔일
다이사이클로데실실릴렌	헨에이코실사이클로펜타다이엔일
다이사이클로도데실실릴렌	도코실사이클로펜타다이엔일
다이나프틸실릴렌	트라이코실사이클로펜타다이엔일
다이페닐실릴렌	테트라코실사이클로펜타다이엔일

[0309]

표 A2

다이톨릴실릴렌	펜타코실사이클로펜타다이엔일
다이벤질실릴렌	헥사코실사이클로펜타다이엔일
다이페네틸실릴렌	헥타코실사이클로펜타다이엔일
다이(뷰틸페네틸)실릴렌	옥타코실사이클로펜타다이엔일
메틸에틸실릴렌	노나코실사이클로펜타다이엔일
메틸프로필실릴렌	트라이아콘틸사이클로펜타다이엔일
메틸뷰틸실릴렌	사이클로헥실사이클로펜타다이엔일
메틸헥실실릴렌	페닐사이클로펜타다이엔일
메틸페닐실릴렌	다이페닐사이클로펜타다이엔일
에틸페닐실릴렌	트라이페닐사이클로펜타다이엔일
에틸프로필실릴렌	테트라페닐사이클로펜타다이엔일
에틸뷰틸실릴렌	펜타페닐사이클로펜타다이엔일
프로필페닐실릴렌	톨릴사이클로펜타다이엔일
다이메틸저밀렌	벤질사이클로펜타다이엔일
다이에틸저밀렌	페네틸사이클로펜타다이엔일
다이페닐저밀렌	사이클로헥실메틸사이클로펜타다이엔일
메틸페닐저밀렌	나프틸사이클로펜타다이엔일
사이클로데트라메틸렌실릴렌	메틸페닐사이클로펜타다이엔일
사이클로펜타메틸렌실릴	메틸톨릴사이클로펜타다이엔일
사이클로트라이메틸렌실릴렌	메틸에틸사이클로펜타다이엔일
사이클로헥실라제인다이일	메틸프로필사이클로펜타다이엔일
뷰틸라제인다이일	메틸뷰틸사이클로펜타다이엔일
메틸라제인다이일	메틸펜틸사이클로펜타다이엔일
페닐라제인다이일	메틸헥실사이클로펜타다이엔일
퍼플루오로페닐라젠다이일	메틸헵틸사이클로펜타다이엔일
메틸포스페인다이일	메틸옥틸사이클로펜타다이엔일
에틸포스페인다이일	메틸노닐사이클로펜타다이엔일
프로필포스페인다이일	메틸데실사이클로펜타다이엔일
뷰틸포스페인다이일	바이닐사이클로펜타다이엔일
사이클로헥실포스페인다이일	프로펜일사이클로펜타다이엔일
페닐포스페인다이일	뷰텐일사이클로펜타다이엔일
메틸보레인다이일	인텐일
페닐보레인다이일	메틸인텐일
메틸렌	다이메틸인텐일
다이메틸메틸렌	트라이메틸인텐일
다이에틸메틸렌	메틸프로필인텐일
다이뷰틸메틸렌	다이메틸프로필인텐일
다이프로필메틸렌	메틸다이프로필인텐일

[0310]

표 A3

다이페닐메틸렌	메틸에틸인덴일
다이톨릴메틸렌	메틸부틸인덴일
다이(부틸페닐)메틸렌	에틸인덴일
다이(트라이메틸실릴페닐)메틸렌	프로필인덴일
다이(트라이에틸실릴페닐)메틸렌	부틸인덴일
다이벤질메틸렌	펜틸인덴일
사이클로테트라메틸렌메틸	헥실인덴일
사이클로펜타메틸렌메틸	헵틸인덴일
에틸렌	옥틸인덴일
메틸에틸렌	노닐인덴일
다이메틸에틸렌	데실인덴일
트라이메틸에틸렌	페닐인덴일
테트라메틸에틸렌	(플루오로페닐)인덴일
사이클로펜틸렌	(메틸페닐)인덴일
사이클로헥실렌	바이페닐인덴일
사이클로헵틸렌	(비스(트라이플루오로메틸)페닐)인덴일
사이클로옥틸렌	나프틸인덴일
프로페인다이일	페난트릴인덴일
메틸프로페인다이일	벤질인덴일
다이메틸프로페인다이일	벤즈인덴일
트라이메틸프로페인다이일	사이클로헥실인덴일
테트라메틸프로페인다이일	메틸페닐인덴일
펜타메틸프로페인다이일	에틸페닐인덴일
헥사메틸프로페인다이일	프로필페닐인덴일
테트라메틸다이실록실렌	메틸나프틸인덴일
바이닐렌	에틸나프틸인덴일
에텐-1,1-다이일	프로필나프틸인덴일
다이바이닐실릴렌	(메틸페닐)인덴일
다이프로펜일실릴렌	(다이메틸페닐)인덴일
다이부텐일실릴렌	(에틸페닐)인덴일
메틸바이닐실릴렌	(다이에틸페닐)인덴일
메틸프로펜일실릴렌	(프로필페닐)인덴일
메틸부텐일실릴렌	(다이프로필페닐)인덴일
다이메틸실릴메틸렌	메틸테트라하이드로인덴일
다이페닐실릴메틸렌	다이메틸테트라하이드로인덴일
다이메틸실릴에틸렌	다이메틸다이하이드로인덴일
다이페닐실릴에틸렌	다이메틸트라이하이드로인덴일
다이메틸실릴프로필렌	메틸페닐테트라하이드로인덴일
다이페닐실릴프로필렌	메틸페닐다이하이드로인덴일

[0311]

표 A4

다이메틸스타닐렌	메틸페닐트라이하이드로인덴일
다이페닐스타닐렌	에틸테트라하이드로인덴일
	프로필테트라하이드로인덴일
	뷰틸테트라하이드로인덴일
	페닐테트라하이드로인덴일
	플루오렌일
	메틸플루오렌일
	다이메틸플루오렌일
	트라이메틸플루오렌일
	에틸플루오렌일
	프로필플루오렌일
	뷰틸플루오렌일
	다이뷰틸플루오렌일
	펜틸플루오렌일
	헥실플루오렌일
	헵틸플루오렌일
	옥틸플루오렌일
	노닐플루오렌일
	데실플루오렌일
	페닐플루오렌일
	나프틸플루오렌일
	벤질플루오렌일
	메틸페닐플루오렌일
	에틸페닐플루오렌일
	프로필페닐플루오렌일
	메틸나프틸플루오렌일
	에틸나프틸플루오렌일
	프로필나프틸플루오렌일
	옥타하이드로플루오렌일
	테트라하이드로플루오렌일
	옥타메틸옥타하이드로다이벤조[b,h]플루오렌일
	테트라메틸테트라하이드로벤조[b]플루오렌일
	다이페닐메틸사이클로펜타다이엔일
	트라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일
	트라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일
	트라이메틸지릴사이클로펜타다이엔일
	트라이메틸스타닐사이클로펜타다이엔일
	트라이메틸플릴사이클로펜타다이엔일
	트라이플루오로메틸사이클로펜타다이엔일

[0312]

표 A5

	N,N-다이메틸아미도사이클로펜타다이엔일
	P,P-다이메틸포스포도사이클로펜타다이엔일
	N,N-다이에틸아미도사이클로펜타다이엔일
	메톡시사이클로펜타다이엔일
	에톡시사이클로펜타다이엔일
	트라이메틸실록시사이클로펜타다이엔일
	(N,N-다이메틸아미도메틸)사이클로펜타다이엔일
	메티옥시인텐일
	다이메티옥시인텐일
	N,N-다이메틸아미노인텐일
	트라이메틸실록시인텐일
	뷰틸다이메틸실록시인텐일
	비스(N,N-다이메틸아미노)인텐일
	다이(트라이메틸실록시)인텐일
	다이(뷰틸다이메틸실록시)인텐일
	메톡시플루오렌일
	다이메톡시플루오렌일
	N,N-다이메틸아미노플루오렌일
	트라이메틸실록시플루오렌일
	뷰틸다이메틸실록시플루오렌일
	다이메톡시플루오렌일
	비스(N,N-다이메틸아미노)플루오렌일
	다이(트라이메틸실록시)플루오렌일
	다이(뷰틸다이메틸실록시)플루오렌일

[0313]

표 Ab1

(JS' _{Z-1-y}) (Y =1)	X ₁ 또는 X ₂	M
메틸아미도	클로라이드	타이타늄
에틸아미도	브로마이드	지르코늄
프로필아미도	요오다이드	하프늄
뷰틸아미도	플루오라이드	
펜틸아미도	하이드라이드	L 또는 L' (선택적)
헥실아미도	메틸	에틸렌
헵틸아미도	에틸	프로필렌
옥틸아미도	프로필	뷰텐
노닐아미도	뷰틸	헥센
데실아미도	펜틸	스타이렌
에이코실아미도	헥실	헥사다이엔
헨에이코실아미도	헵틸	뷰타다이엔
도코실아미도	옥틸	다이메틸뷰타다이엔
트라이코실아미도	노닐	펜타다이엔
테트라코실아미도	데실	메틸헥사다이엔
펜타코실아미도	운데실	다이메틸헥사다이엔
헥사코실아미도	도데실	아세틸렌
헵타코실아미도	트라이데실	메틸아세틸렌
옥타코실아미도	테트라데실	에틸아세틸렌
노나코실아미도	펜타데실	벤진
트라이아콘틸아미도	헥사데실	사이클로펜텐
페닐아미도	헵타데실	사이클로헥센
톨릴아미도	옥타데실	
페네틸아미도	노나데실	L' (선택적)
벤질아미도	에이코실	다이에틸에터
사이클로뷰틸아미도	헨에이코실	다이메틸에터
사이클로펜틸아미도	도코실	트라이메틸아민
사이클로헥실아미도	트라이코실	트라이페닐아민
사이클로헵틸아미도	테트라코실	트라이에틸아민
사이클로옥틸아미도	펜타코실	트라이사이클로헥실포스핀
사이클로노닐아미도	헥사코실	트라이페닐포스핀
사이클로데실아미도	헵타코실	트라이메틸포스핀
사이클로도데실아미도	옥타코실	테트라하이드로퓨란
아다만틸아미도	노나코실	퓨란

[0314]

표 Ab2

노보닐아미도	트라이아콘틸	싸이오펜
퍼플루오로페닐아미도	페닐	다이메틸설파이드
플루오로페닐아미도	벤질	다이페닐설파이드
다이플루오로페닐아미도	페네틸	
옥소	톨릴	
설파이드	메톡시	
	에톡시	
(JS' $_{z-1-y}$) (y=0)	프로폭시	
메톡사이드	뷰톡시	
에톡사이드	다이메틸아미도	
페녹사이드	다이에틸아미도	
다이메틸페녹사이드	메틸에틸아미도	
다이프로필페녹사이드	페녹시	
메틸싸이오	벤족시	
에틸싸이오	알릴	
페닐싸이오		
다이메틸페닐싸이오		
다이프로필페닐싸이오		
	X ₁ 및 X ₂ 함께	
	메틸리렌	
	에틸리렌	
	프로필리렌	
	테트라메틸렌	
	펜타메틸렌	
	헥사메틸렌	
	에틸렌다이하이드록시	
	뷰타다이엔	
	메틸뷰타다이엔	
	다이메틸뷰타다이엔	
	펜타다이엔	
	메틸펜타다이엔	
	다이메틸펜타다이엔	
	헥사다이엔	
	메틸헥사다이엔	
	다이메틸헥사다이엔	

[0315]

[0316]

추가적인 바람직한 촉매는 본원에 참고로 인용된 WO 01/48034호에 기술된 것을 포함한다. 특히 바람직한 촉매 화합물은 9면 38행 내지 25면 42행, 28면 5행 내지 17행, 및 30면 37행 내지 35면 28행에 개시된 것을 포함한다.

[0317]

촉매 화합물의 활성화제 및 활성화 방법

[0318]

전술된 중합 예비-촉매 화합물은 전형적으로 다양한 방식으로 활성화되어 올레핀을 배위, 삽입 및 중합시키는 빈 배위 부위를 갖는 화합물을 수득한다. 본 특허 명세서 및 청구의 범위의 목적을 위해, 본원에서 "조촉매" 및 "활성화제"란 용어는 상호교환가능하게 사용되며 중성 촉매 화합물을 촉매 활성 촉매 화합물 양이온으로 전환시킴으로써 전술된 임의의 촉매 화합물을 활성화시킬 수 있는 임의의 화합물인 것으로 정의된다. 비제한적 활성화제는 예를 들어 알루미늄세인, 알루미늄 알킬, 이온화 활성화제(중성이거나 이온성일 수 있음), 및 통상적인 유형의 조촉매를 포함한다. 바람직한 활성화제는 전형적으로 알루미늄세인 화합물, 개질된 알루미늄세인 화합물, 및 금속 착물을 양이온성으로 만들고 전하-균형 비배위 또는 약배위 음이온을 제공하는 하나의 반응성 σ -결합된 금속 리간드를 추출하는 이온화 음이온 전구체 화합물을 포함한다.

[0319]

알루미늄세인 및 알루미늄 알킬 활성화제

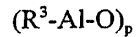
[0320]

한 실시태양에서, 알루미늄세인 활성화제는 본 발명에 유용한 촉매 조성물에서 활성화제로서 사용된다. 알루미늄세인은 일반적으로 $-Al(R^1)_2-O-$ 하위-단위(여기서, R¹은 알킬 기임)를 함유하는 올리고머 화합물이다. 알루미늄세인의 예는 메틸알루미늄세인(MAO), 개질된 메틸알루미늄세인(MMAO), 에틸알루미늄세인 및 아이소뷰틸알루미늄세인을 포함한다. 알킬알루미늄세인 및 개질된 알킬알루미늄세인은 촉매 활성화제로서, 특히 추출가능한 리간드가 할라이드, 알콕사이드 또는 아마이드인 경우에 적합하다. 상이한 알루미늄세인 및 개질된 알루미늄세인의 혼합물이

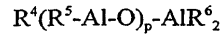
또한 사용될 수 있다.

[0321] 루이스 산 활성화제, 특히 알루미늄세인을 포함하는 활성화제 화합물은 하기 화학식으로 표시된다:

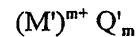
화학식 11



화학식 12



화학식 13



[0325] 알루미늄세인은 일반적으로 선형 및 환형 화합물 둘 모두의 혼합물이다. 일반적인 알루미늄세인 식에서, R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 독립적으로 C_1 - C_{30} 알킬 라디칼, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 뷰틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실이고, "p"는 1 내지 약 50의 정수이다. 가장 바람직하게는, R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 메틸이고 "p"는 4 이상이다. 알킬 알루미늄 할라이드 또는 알콕사이드가 알루미늄세인의 제조에 사용되는 경우, 하나 이상의 R^{3-6} 기는 할라이드 또는 알콕사이드일 수 있다. M'은 금속 또는 메탈로이드이고, Q'은 부분 또는 전체 불소화된 하이드로카빌이다.

[0326] 알루미늄세인은 불연속적인 물질이 아니라고 인지된다. 전형적인 알루미늄세인은 유리된 3치환 또는 트라이알킬알루미늄, 결합된 3치환 또는 트라이알킬알루미늄, 및 올리고머화 정도가 변화하는 알루미늄세인 분자를 함유한다. 가장 바람직한 메틸알루미늄세인은 더 낮은 수준의 트라이메틸알루미늄을 함유한다. 낮은 수준의 트라이메틸알루미늄은 트라이메틸알루미늄을 루이스 염기와 반응시키거나 트라이메틸알루미늄을 진공 증류시키거나 당해 분야에 공지된 다른 방법에 의해 달성될 수 있다. 또한, 전이금속 화합물과 반응시킨 후에, 일부 알루미늄세인 분자가 화학식 4 내지 6의 음이온으로 표시되는 음이온 형태이고, 따라서 우리의 목적을 위한 "비배위" 음이온으로 생각된다는 것이 인지된다.

[0327] 추가의 설명을 위해, 미국 특허 제4,665,208호, 제4,952,540호, 제5,041,584호, 제5,091,352호, 제5,206,199호, 제5,204,419호, 제4,874,734호, 제4,924,018호, 제4,908,463호, 제4,968,827호, 제5,329,032호, 제5,248,801호, 제5,235,081호, 제5,157,137호, 제5,103,031호 및 EP 0 561 476 A1호, EP 0 279 586 B1호, EP 0 516 476 A호, EP 0 594 218 A1호 및 WO 94/10180호를 참조한다.

[0328] 활성화제가 알루미늄세인(개질 또는 미개질)인 경우, 몇몇 실시태양은 촉매 전구체에 대한 5000배 몰 과량(금속 촉매 부위당)의 활성화제의 최대량을 선택한다. 최소 활성화제-대-촉매-전구체는 1:1 몰비이다.

[0329] 알루미늄세인은 각각의 트라이알킬알루미늄 화합물의 가수분해에 의해 제조될 수 있다. MMAO는 트라이메틸알루미늄 및 고급 트라이알킬알루미늄, 예컨대 트라이아이소부틸알루미늄의 가수분해에 의해 제조될 수 있다. MMAO는 일반적으로 지방족 용매에 더욱 가용성이며 저장 동안 더욱 안정하다. 알루미늄세인 및 개질된 알루미늄세인을 제조하는 다양한 방법이 있으며, 그의 비제한적 예는 미국 특허 제4,665,208호, 제4,952,540호, 제5,091,352호, 제5,206,199호, 제5,204,419호, 제4,874,734호, 제4,924,018호, 제4,908,463호, 제4,968,827호, 제5,308,815호, 제5,329,032호, 제5,248,801호, 제5,235,081호, 제5,157,137호, 제5,103,031호, 제5,391,793호, 제5,391,529호, 제5,693,838호, 제5,731,253호, 제5,731,451호, 제5,744,656호, 제5,847,177호, 제5,854,166호, 제5,856,256호 및 제5,939,346호 및 유럽 특허공개 EP-A-0 561 476호, EP-B1-0 279 586호, EP-A-0 594-218호 및 EP-B1-0 586 665호, 및 PCT 공개공보 WO 94/10180호 및 WO 99/15534호(모두 본원에 참고로 전체가 인용됨)에 기술되어 있다. 시각적으로 투명한 메틸알루미늄세인을 사용하는게 바람직할 것이다. 흐리거나 겔화된 알루미늄세인을 여과하여 투명한 용액을 제조할 수 있거나 투명한 알루미늄세인을 흐린 용액으로부터 경사분리할 수 있다. 다른 알루미늄세인은 개질된 메틸 알루미늄세인(MMAO) 조촉매 3A형(미국 특허 5,041,584호에 의해 보호되는 상표명 모디파이드 메틸알루미늄세인 타입 3A(Modified Methylaluminoxane type 3A)로 약조 케미칼즈 인코포레이티드(Akzo Chemicals, Inc.)에서 구입가능함)이다.

[0330] 활성화제(또는 스캐빈저)로서 사용될 수 있는 알루미늄 알킬 또는 유기알루미늄 화합물은

트라이메틸알루미늄, 트라이에틸알루미늄, 트라이아이소뷰틸알루미늄, 트라이-n-헥실알루미늄, 트라이-n-옥틸알루미늄 등을 포함한다.

[0331] 이온화 활성화제

[0332] 중성이거나 이온성인 이온화 또는 화학량론적 활성화제, 예컨대 트라이(n-뷰틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)붕소, 트리스페플루오로페닐 붕소 메탈로이드 전구체 또는 트리스페플루오로나프틸 붕소 메탈로이드 전구체, 폴리할로젠화 헤테로보레인 음이온(WO 98/43983), 붕산(미국 특허 제 5,942,459호) 또는 이들의 조합을 사용하는 것이 본 발명의 범위 내에 있다. 또한, 중성 또는 이온성 활성화제를 단독으로, 또는 알루미늄세인 또는 개질된 알루미늄세인 활성화제와 함께 사용하는 것도 본 발명의 범위 내에 있다.

[0333] 중성 화학량론적 활성화제의 예는 3치환된 붕소, 텔루륨, 알루미늄, 갈륨 및 인듐 또는 그의 혼합물을 포함한다. 3개의 치환기는 각각 알킬, 알켄일, 할로젠, 치환된 알킬, 아릴, 아릴할라이드, 알콕시 및 할라이드로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, 3개의 기는 할로젠, 단환 또는 다환(할로치환 포함) 아릴, 알킬, 및 알켄일 화합물 및 그의 혼합물로부터 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 20의 알켄일 기, 탄소수 1 내지 20의 알킬 기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 및 탄소수 3 내지 20의 아릴기(치환된 아릴 포함)이다. 더욱 바람직하게는, 3개의 기는 탄소수 1 내지 4의 알킬, 페닐, 나프틸 또는 그의 혼합물이다. 더욱 더 바람직하게는, 3개의 기는 할로젠화, 바람직하게는 불소화된 아릴 기이다. 가장 바람직하게는, 중성 화학량론적 활성화제는 트리스페플루오로페닐 붕소 또는 트리스페플루오로나프틸 붕소이다.

[0334] 이온성 화학량론적 활성화제는 활성 양성자, 또는 이온화 화합물의 나머지 이온과 결합되지만 배위되지는 않거나 단지 느슨하게 배위된 다른 일부 양이온을 함유할 수 있다. 이러한 화합물 등은 유럽 특허공개 EP-A-0 570 982호, EP-A-0 520 732호, EP-A-0 495 375호, EP-B1-0 500 944호, EP-A-0 277 003호 및 EP-A-0 277 004호, 및 미국 특허 제5,153,157호, 제5,198,401호, 제5,066,741호, 제5,206,197호, 제5,241,025호, 제5,384,299호 및 제5,502,124호 및 미국 특허출원 제08/285,380호(1994년 8월 3일 출원)에 기술되어 있고, 이들 모두는 본원에 참고로 전체가 인용된다.

[0335] 이온성 촉매는 전이금속 화합물을 준비적으로 중성 루이스 산, 예컨대 $B(C_6F_5)_3$ 과 반응시킬 수 있고, 이는 전이금속 화합물의 가수분해가능한 리간드(X)와 반응시에 음이온, 예컨대 $[B(C_6F_5)_3(X)]^-$ 을 형성하며, 이는 반응에 의해 생성되는 양이온성 전이금속 종을 안정화시킨다. 촉매는 이온성 화합물 또는 조성물인 활성화제 성분과 함께 제조될 수 있고, 바람직하게는 제조된다. 그러나, 중성 화합물을 사용한 활성화제의 제조가 또한 본 발명에서 고려된다.

[0336] 본 발명의 방법에 사용되는 이온성 촉매 시스템의 제조에 활성화제 성분으로서 유용한 화합물은 바람직하게는 양성자를 공여할 수 있는 브뢴스테드 산인 양이온, 및 비교적 커서(벌키(bulky)) 두 화합물이 조합될 때 형성되는 활성 촉매 종(4족 양이온)을 안정화시킬 수 있는 상용성 비배위 음이온을 포함하고, 상기 음이온은 올레핀성, 다이올레핀성 및 아세틸렌성 불포화 기재 또는 에터, 나이트릴 등과 같은 다른 중성 루이스 염기에 의해 치환되기에 충분히 불안정하다. 두 부류의 상용성 비배위 음이온이 1988년에 공개된 EPA 277,003호 및 EPA 277,004호에 개시되었다: 1) 중심의 전하-보유 금속 또는 메탈로이드 핵에 공유적으로 배위되고 그를 차폐하는 다수의 친지질성 라디칼을 포함하는 음이온성 배위 착물, 및 2) 다수의 붕소 원자를 포함하는 음이온, 예컨대 카보레인, 메탈라카보레인 및 보레인.

[0337] 바람직한 실시태양에서, 화학량론적 활성화제는 양이온 및 음이온 성분을 포함하고, 하기 화학식으로 표시될 수 있다:

화학식 14

[0338] $(L-H)_d^+ (A^d)^-$

[0339] 상기 식에서,

[0340] L은 중성 루이스 염기이고;

[0341] H는 수소이고;

[0342] $(L-H)^+$ 는 브뢴스테드 산이고,

- [0343] A^{d-} 는 d- 전하를 갖는 비배위 음이온이고,
- [0344] d는 1 내지 3의 정수이다.
- [0345] 양이온 성분, $(L-H)_d^+$ 는 양성자 또는 양성자화 루이스 염기와 같은 브뢴스테드 산 또는 알킬 또는 아릴을 양성자화하거나 전이금속 촉매 전구체를 함유하는 벌키 리간드 메탈로센으로부터 추출함으로써 양이온성 전이금속 종을 생성하는 환원성 루이스 산을 포함할 수 있다.
- [0346] 활성화 양이온 $(L-H)_d^+$ 은 전이금속 촉매성 전구체에 양이온을 공여하여 전이금속 양이온을 형성시킬 수 있는 브뢴스테드 산일 수 있고, 암모늄, 옥소늄, 포스포늄, 실릴륨, 및 그의 혼합물, 바람직하게는 메틸아민, 아닐린, 다이메틸아민, 다이에틸아민, N-메틸아닐린, 다이페닐아민, 트라이메틸아민, 트라이에틸아민, N,N-다이메틸아닐린, 메틸다이페닐아민, 피리딘, p-브로모 N,N-다이메틸아닐린, p-나이트로-N,N-다이메틸아닐린의 암모늄, 트라이에틸포스핀, 트라이페닐포스핀 및 다이페닐포스핀으로부터의 포스포늄, 다이메틸 에터, 다이에틸 에터, 테트라하이드로퓨란 및 다이옥세인과 같은 에터로부터의 옥소늄, 싸이오에터, 예컨대 다이에틸 싸이오에터 및 테트라하이드로싸이오펜으로부터의 설포늄, 및 그의 혼합물을 포함한다. 활성화 양이온 $(L-H)_d^+$ 은 또한 은, 트로필륨, 카베늄, 페로세늄 및 혼합물, 바람직하게는 카보늄 및 페로세늄과 같은 잔기일 수 있다. 가장 바람직하게는 $(L-H)_d^+$ 은 트라이페닐 카보늄이다.
- [0347] 음이온 성분 A^{d-} 는 화학식 $[M^{k+}Q_n]^{d-}$ (여기서, k는 1 내지 3의 정수이고; n은 2 내지 6의 정수이고; n-k=d이고; M은 원소 주기율표의 13족으로부터 선택된 원소, 바람직하게는 붕소 또는 알루미늄이고, Q는 독립적으로 하이드라이드, 가교 또는 미가교 다이알킬아미도, 할라이드, 알콕사이드, 아릴옥사이드, 하이드로카빌, 치환된 하이드로카빌, 할로카빌, 치환된 할로카빌, 및 할로치환된-하이드로카빌 라디칼이고, 상기 Q는 20 이하의 탄소수를 갖되, Q중 하나 이하는 할라이드이다)를 갖는 것을 포함한다. 바람직하게는, 각각의 Q는 탄소수 1 내지 20의 불소화 하이드로카빌 기이고, 더욱 바람직하게는 각각의 Q는 불소화된 아릴 기이고, 가장 바람직하게는 각각의 Q는 펜타플루오릴 아릴 기이다. 적합한 A^{d-} 의 예는 본원에 참고로 전체가 인용된 미국 특허 제 5,447,895호에 개시된 바와 같은 이붕소 화합물이다.
- [0348] 본 발명의 개선된 촉매의 제조에 활성화 조촉매로서 사용될 수 있는 붕소 화합물의 예시적이지만 비제한적인 예는 3치환된 암모늄염, 예컨대: 트라이메틸암모늄 테트라페닐보레이트, 트라이에틸암모늄 테트라페닐보레이트, 트라이프로필암모늄 테트라페닐보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄 테트라페닐보레이트, 트라이(t-뷰틸)암모늄 테트라페닐보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라페닐보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄 테트라페닐보레이트, N,N-다이메틸-(2,4,6-트라이메틸아닐리늄) 테트라페닐보레이트, 트로필륨 테트라페닐보레이트, 트라이페닐카베늄 테트라페닐보레이트, 트라이페닐포스포늄 테트라페닐보레이트, 트라이에틸실릴륨 테트라페닐보레이트, 벤젠(다이아조늄)테트라페닐보레이트, 트라이메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이(sec-뷰틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸-(2,4,6-트라이메틸아닐리늄)테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트로필륨 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이페닐카베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이에틸실릴륨 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 벤젠(다이아조늄)테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이메틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트라이에틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트라이프로필암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 다이메틸(t-뷰틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸-(2,4,6-트라이메틸아닐리늄) 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트로필륨 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트라이페닐카베늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트라이페닐포스포늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트라이에틸실릴륨 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 벤젠(다이아조늄) 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트라이메틸암모늄 테트라키스(페플루오로나프틸)보

레이트, 트라이에틸암모늄 테트라키스(퍼플루오로나프틸)보레이트, 트라이프로필암모늄 테트라키스(퍼플루오로나프틸)보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄 테트라키스(퍼플루오로나프틸)보레이트, 트라이(t-뷰틸)암모늄 테트라키스(퍼플루오로나프틸)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(퍼플루오로나프틸)보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄 테트라키스(퍼플루오로나프틸)보레이트, N,N-다이메틸-(2,4,6-트라이메틸아닐리늄) 테트라키스(퍼플루오로나프틸)보레이트, 트로필륨 테트라키스(퍼플루오로나프틸)보레이트, 트라이페닐카베늄 테트라키스(퍼플루오로나프틸)보레이트, 트라이페닐포스포늄 테트라키스(퍼플루오로나프틸)보레이트, 트라이에틸실릴륨 테트라키스(퍼플루오로나프틸)보레이트, 벤젠(다이아조늄) 테트라키스(퍼플루오로나프틸)보레이트, 트라이메틸암모늄 테트라키스(퍼플루오로바이페닐)보레이트, 트라이에틸암모늄 테트라키스(퍼플루오로바이페닐)보레이트, 트라이프로필암모늄 테트라키스(퍼플루오로바이페닐)보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄 테트라키스(퍼플루오로바이페닐)보레이트, 트라이(t-뷰틸)암모늄 테트라키스(퍼플루오로바이페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(퍼플루오로바이페닐)보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄 테트라키스(퍼플루오로바이페닐)보레이트, N,N-다이메틸-(2,4,6-트라이메틸아닐리늄) 테트라키스(퍼플루오로바이페닐)보레이트, 트로필륨 테트라키스(퍼플루오로바이페닐)보레이트, 트라이페닐카베늄 테트라키스(퍼플루오로바이페닐)보레이트, 트라이페닐포스포늄 테트라키스(퍼플루오로바이페닐)보레이트, 벤젠(다이아조늄) 테트라키스(퍼플루오로바이페닐)보레이트, 트라이메틸암모늄 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, 트라이에틸암모늄 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, 트라이프로필암모늄 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, 트라이(t-뷰틸)암모늄 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, N,N-다이메틸-(2,4,6-트라이메틸아닐리늄) 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, 트로필륨 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, 트라이페닐카베늄 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, 트라이페닐포스포늄 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, 벤젠(다이아조늄)테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, 및 다이알킬 암모늄염, 예컨대 다이-(i-프로필)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 다이사이클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 및 추가적인 3치환된 포스포늄염, 예컨대 트라이(o-톨릴)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 및 트라이(2,6-다이메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이다.

[0349] 가장 바람직하게는, 이온성 화학량론적 활성화제 $(L-H)_d^+(A^-)_d$ 는 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라(퍼플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(퍼플루오로나프틸)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(퍼플루오로바이페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, 트라이페닐카베늄 테트라키스(퍼플루오로나프틸)보레이트, 트라이페닐카베늄 테트라키스(퍼플루오로바이페닐)보레이트, 트라이페닐카베늄 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, 또는 트라이페닐카베늄 테트라(퍼플루오로페닐)보레이트이다.

[0350] 한 실시태양에서, 활성 양성자를 함유하지 않으나 벌키 리간드 메탈로센 촉매 양이온 및 그의 비배위 음이온을 생성할 수 있는 이온성 화합물을 이온화시킴을 이용하는 활성화 방법이 또한 고려되며, 본원에 참고로 인용된 EP-A-0 426 637호, EP-A-0 573 403호 및 미국 특허 제 5,387,568호에 기술되어 있다.

[0351] "비배위 음이온"(NCA)이란 용어는 상기 양이온에 배위하지 않거나 단지 약하게 배위됨으로써 중성 루이스 염기에 의해 치환되기에 충분히 불안정하게 유지되는 음이온을 의미한다. "상용성" 비배위 음이온은 초기에 형성된 착물이 분해될 때 중성으로 분해되지 않는 것이다. 또한, 상기 음이온은 양이온으로 음이온성 치환체 또는 단편을 전달하지 않음으로써 상기 양이온이 중성 4배위 메탈로센 화합물 및 중성 부산물을 음이온으로부터 형성하도록 한다. 본 발명에 따른 유용한 비배위 음이온은 상용성이고, +1에서 그의 이온 전하의 균형을 맞춘다는 점에서 메탈로센 양이온을 안정화시키고, 또한 중합 동안 에틸렌성 또는 아세틸렌성-불포화 단량체에 의한 치환을 허용할 만큼 충분한 불안정성을 유지하는 것이다. 상기 유형의 조촉매는 종종 트라이-아이스뷰틸 알루미늄 또는 트라이-옥틸 알루미늄을 스캐빈저로서 사용한다.

[0352] 본 발명의 방법은 또한 초기에 중성 루이스 산이지만 본 발명의 화합물과 반응시에 양이온성 금속 착물 및 비배위 음이온을 형성하거나, 양쪽성 착물을 형성하는 조촉매 화합물 또는 활성화제 화합물을 채용할 수 있다. 예를 들어, 트리스(펜타플루오로페닐)붕소 또는 알루미늄은 하이드로카빌 또는 하이드라이드 리간드를 추출하는 작용을 하여 본 발명의 양이온성 금속 착물을 수득하고 비배위 음이온을 안정화시키며, 유사한 4족 메탈로

센 화합물의 예로서는 EP-A-0 427 697호 및 EP-A-0 520 732호를 참조한다. 또한, EP-A-0 495 375호의 방법 및 화합물을 참조한다. 유사한 4족 화합물을 사용한 양쪽성 이온 착물의 형성에 대해서는, 미국 특허 제 5,624,878호, 제 5,486,632호 및 제5,527,929호를 참조한다.

[0353]

비배위 음이온 전구체의 양이온이 양성자 또는 양성자화 루이스 염기(물 제외)와 같은 브뢴스테드 산, 또는 페로세늄 또는 은 양이온과 같은 환원성 루이스 산, 또는 알칼리 또는 알칼리 토금속 양이온, 예컨대 나트륨, 마그네슘 또는 리튬의 양이온일 경우, 촉매-전구체-대-활성화제 몰비는 임의의 비율일 수 있다. 기술된 활성화제 화합물의 조합물이 또한 활성화를 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 트리스(페플루오로페닐)붕소가 메틸알루미늄세인과 함께 사용될 수 있다.

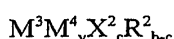
[0354]

통상적-유형 조촉매(활성화제)

[0355]

전형적으로, 일부 통상적-유형 크롬 촉매 화합물을 제외한 통상적인 전이금속 촉매 화합물이 하기 화학식으로 표시될 수 있는 하나 이상의 통상적인 조촉매를 사용하여 활성화된다:

화학식 15



[0356]

상기 식에서,

[0357]

M^3 은 원소 주기율표 1족 내지 3족 및 12족 내지 13족으로부터의 금속이고;

M^4 는 원소 주기율표 1족의 금속이고;

v는 0 내지 1의 수이고;

각각의 X^2 는 임의의 할로젠이고;

c는 0 내지 3의 수이고;

각각의 R^2 는 1가 탄화수소 라이칼 또는 수소이고;

b는 1 내지 4의 수이고;

b-c는 1 이상이다.

상기 통상적-유형 전이금속 촉매에 대한 다른 통상적-유형 유기금속 조촉매 화합물은 화학식 $M^3R^2_k$ 를 가지고, 여기서 M^3 은 IA, IIA, IIB 또는 IIIA족 금속, 예컨대 리튬, 나트륨, 베릴륨, 바륨, 붕소, 알루미늄, 아연, 카드뮴 및 갈륨이고; k는 M^3 의 가수에 따라 1, 2 또는 3과 같고 상기 가수는 차례로 M^3 이 속하는 특정 족에 정규적으로 좌우되며; 각각의 R^2 는 임의의 1가 탄화수소 라디칼일 수 있다.

[0358]

전술된 통상적-유형 촉매 화합물과 함께 유용한 통상적-유형 유기금속 조촉매 화합물의 비제한적 예는 메틸리튬, 뷰틸리튬, 다이헥실수은, 뷰틸마그네슘, 다이에틸카드뮴, 벤질칼륨, 다이에틸아연, 트라이-n-뷰틸알루미늄, 다이아이소뷰틸 에틸붕소, 다이에틸카드뮴, 다이-n-뷰틸아연 및 트라이-n-아밀붕소, 및, 특히, 알루미늄 알킬, 예컨대 트라이-헥실-알루미늄, 트라이에틸알루미늄, 트라이메틸알루미늄, 및 트라이-아이소뷰틸알루미늄을 포함한다. 다른 통상적-유형 조촉매 화합물은 2족 금속의 모노-유기할라이드 및 하이드라이드, 및 3족 및 13족 금속의 모노- 또는 다이-유기할라이드 및 하이드라이드를 포함한다. 이러한 통상적-유형 조촉매 화합물의 비제한적 예는 다이-아이소뷰틸알루미늄 브로마이드, 아이소뷰틸붕소 다이클로라이드, 메틸 마그네슘 클로라이드, 에틸베릴륨 클로라이드, 에틸칼슘 브로마이드, 다이-아이소뷰틸알루미늄 하이드라이드, 메틸카드뮴 하이드라이드, 다이에틸붕소 하이드라이드, 헥실베릴륨 하이드라이드, 다이프로필붕소 하이드라이드, 옥틸 마그네슘 하이드라이드, 뷰틸아연 하이드라이드, 다이클로로붕소 하이드라이드, 다이-브로모-알루미늄 하이드라이드 및 브로모카드뮴 하이드라이드를 포함한다. 통상적-유형 유기금속 조촉매 화합물은 당해 분야에 공지되어 있으며 이들 화합물에 대한 더욱 완전한 논의는 본원에 참고로 전체가 인용된 미국 특허 제3,221,002호 및 제5,093,415호에서 찾을 수 있다.

[0359]

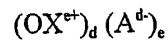
추가적 활성화제

[0360] 다른 활성화제는 본원에 참고로 충분히 인용된 PCT 공개공보 WO 98/07515호에 개시된 것, 예컨대 트리스(2,2',2"-노나플루오로바이페닐)플루오로알루미늄에이트를 포함한다. 본 발명에서는 활성화제의 조합물이 또한 고려되며, 예를 들어, 알루미늄세인 및 이온화 활성화제를 조합시킬 수 있고, 예를 들어 본원에 참고로 충분히 인용된 EP-B1 0 573 120호, PCT 공개공보 WO 94/07928호 및 WO 95/14044호 및 미국 특허 제5,153,157호 및 제 5,453,410호를 참조한다.

[0361] 다른 적합한 활성화제는 본원에 참고로 인용된 WO 98/09996호에 개시되어 있으며, 여기에는 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물을 그의 수화물을 포함하는 퍼클로레이트, 퍼요오데이트 및 요오데이트로 활성화시키는 것을 포함한다. 본원에 참고로 인용된 WO 98/30602호 및 WO 98/30603호는 리튬(2,2'-비스페닐-다이트라이메틸실리케이트)·4THF를 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물을 위한 활성화제로서 사용하는 것을 기술한다. 본원에 참고로 인용된 WO 99/18135호는 유기-붕소-알루미늄 활성화제의 사용을 기술한다. EP-B1-0 781 299호는 실릴륨 염을 비배위 상용성 음이온과 함께 사용하는 것을 기술한다. 또한, 복사(본원에 참고로 인용된 EP-B1-0 615 981호 참조), 전자-화학적 산화 등을 사용함에 의한 활성화 방법이 또한 중성 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물 또는 전구체가 올레핀을 중합할 수 있는 벌키 리간드 메탈로센 양이온이 되도록 할 목적의 활성화 방법으로서 고려된다. 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물을 활성화하는 다른 활성화제 또는 방법은 예를 들어 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제5,849,852호, 제5,859,653호 및 제5,869,723호 및 WO 98/32775호, WO 99/42467호(다이옥타데실메틸암모늄-비스(트리스(펜타플루오로페닐)보레이트)벤즈이미다졸라이드)에 기술되어 있다.

[0362] 다른 적합한 이온 형성, 활성화 조촉매는 하기 화학식으로 표시되는 양이온성 산화제와 비배위 상용성 음이온의 염을 포함한다:

화학식 16



[0363]

[0364]

상기 식에서,

OX^{e+} 는 $e+$ 의 전하를 갖는 양이온성 산화제이고;

e 는 1 내지 3의 정수이고;

A^{-} 및 d 는 상기 정의한 바와 같다.

양이온성 산화제의 예는 페로세늄, 하이드로카빌-치환된 페로세늄, Ag^{+} , 또는 Pb^{+2} 를 포함한다. Ad^{-} 의 바람직한 실시태양은 활성화제를 함유하는 브뢴스테드 산에 대해 상기 정의된 음이온, 특히 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이다.

[0365] 촉매 화합물이 전술된 하나 이상의 활성화제 또는 활성화 방법과 조합될 수 있다는 것이 본 발명의 범위 내에 있다. 예를 들어, 활성화제의 조합물이 미국 특허 제5,153,157호 및 제5,453,410호, 유럽 특허공개 EP-B1 0 573 120호, 및 PCT 공개공보 WO 94/07928호 및 WO 95/14044호에 기술되었다. 상기 문헌은 모두 알루미늄세인 및 이온화 활성화제를 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물과 함께 사용하는 것을 논의한다.

[0366]

전이금속 촉매 성분의 선택

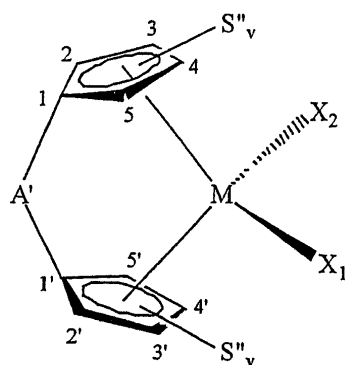
[0367]

본 발명의 촉매 시스템은 전술된 바와 같은 둘 이상의 전이금속 화합물을 포함한다. 그 화합물중 하나 이상은 40% 이상의 결정도를 갖는 결정성 폴리- α -올레핀, 바람직하게는 이소택틱 폴리프로필렌 또는 신디오택틱 폴리프로필렌을 제조할 수 있어야 한다. 다른 화합물은 20% 이하의 결정도를 갖는 비결정성 폴리- α -올레핀, 바람직하게는 어택틱 폴리프로필렌을 제조할 수 있어야 한다.

[0368]

결정성 중합체 단편을 위한 전이금속 성분의 선택은 화학식 8-9의 전이금속 성분의 하위집합이다. 이 바람직한 성분은 화학식 17로 예시된다:

화학식 17



상기 식에서,

A' , M , X_1 및 X_2 는 상기 정의된 바와 같다.

치환체 S''_v 는 화학식 8-9에서의 S'' 와 동일하게 독립적으로 정의되며 여기서 아래첨자 "v"는 치환체가 결합되는 Cp-고리상의 탄소 원자를 나타낸다.

개선된 이소택틱 특성을 갖는 폴리- α -올레핀을 제조하기 위해 바람직한 메탈로센 전구체는 화학식 17에서 메탈로센 골격이 1) 금속 중심을 함유하는 대칭 평면을 갖지 않고, 2) 금속 중심을 통한 C_2 대칭축을 갖도록 S''_v 가 독립적으로 선택되는 것이다. 이러한 착물, 예컨대 $rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{인텐일})_2\text{ZrMe}_2$ 및 $rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{인텐일})_2\text{HfMe}_2$ 은 당해 분야에 널리 공지되어 있으며 일반적으로 덜 대칭인 키랄 시스템보다 높은 정도의 입체규칙성을 갖는 이소택틱 중합체를 제조한다. 마찬가지로 본 발명에 유용한 이소택틱 중합체를 제조할 수 있는 전이금속 화합물의 다른 바람직한 부류는 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제5,026,798호에 개시된 모노사이클로펜타다이엔일 촉매이다.

본 발명에 따라 이소택틱 폴리- α -올레핀의 제조에 특정한 촉매 시스템을 제공하는 바람직한 키랄 라세미 메탈로센 화합물은 하기 화합물의 라세미 형태를 포함한다: 다이메틸실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, 에틸렌비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, 메틸렌비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, 메틸렌비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, 에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, 메틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, 메틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(2-메틸인텐일) 지르코늄

[illegible]

클로펜타다이엔일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(2,3-다이에틸사이클로펜타다이엔일) 하프늄
이메틸, 에틸렌비스(2,3-다이에틸사이클로펜타다이엔일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(2,3-다이에틸사
이클로펜타다이엔일) 하프늄 다이메틸, 메틸렌비스(2,3-다이에틸사이클로펜타다이엔일) 하프늄 다이클로라이
드, 메틸렌비스(2,3-다이에틸사이클로펜타다이엔일) 하프늄 다이메틸, 다이에틸실릴비스(3-트라이메틸실릴사
이클로펜타다이엔일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이에틸실릴비스(3-트라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일) 지
르코늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(3-트라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이
페닐실릴비스(3-트라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일) 지르코늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(3-트라이메틸실
릴사이클로펜타다이엔일) 지르코늄 다이클로라이드,
메틸페닐실릴비스(3-트라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일) 지르코늄 다이메틸, 에틸렌비스(3-트라이메틸실릴
사이클로펜타다이엔일) 지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(3-트라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일) 지르코
늄 다이메틸, 메틸렌비스(3-트라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일) 지르코늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(3-트
라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일) 지르코늄 다이메틸, 다이에틸실릴비스(3-트라이메틸실릴사이클로펜타다이
엔일) 하프늄 다이클로라이드, 다이에틸실릴비스(3-트라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일) 하프늄 다이메틸,
다이페닐실릴비스(3-트라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일) 하프늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(3-트라
이메틸실릴사이클로펜타다이엔일) 하프늄 다이메틸,
메틸페닐실릴비스(3-트라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(3-트라
이메틸실릴사이클로펜타다이엔일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(3-트라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일) 하프
늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(3-트라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일) 하프늄 다이메틸, 메틸렌비스(3-트라
이메틸실릴사이클로펜타다이엔일) 하프늄 다이메틸,
메틸렌비스(3-트라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일) 하프늄 다이메틸,

[0373] 다이메틸실라다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;

[0374] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;

[0375] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;

[0376] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;

[0377] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인덴일)₂지르코늄 다이클로라이드;

[0378] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인덴일),지르코늄 다이클로라이드;

[0379] 다이메틸실라다이일(2-sec-부틸, 4-[3',5'-다이-t부틸페닐]인덴일),지르코늄 다이클로라이드;

[0380] 다이메틸실라다이일(2-tert-부틸, 4-[3',5'-다이-t부틸페닐]인텐일)₂지르코늄 디클로라이드;

[0381] 다이메틸실라다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인덴일)₂하프늄 다이클로라이드;

[0382] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인덴일)₂하프늄 다이클로라이드;

[0383] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인덴일)₂하프늄 다이클로라이드;

[0384] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-*t*뷰틸페닐]인덴일)₂하프늄 다이클로라이드;

[0385] 다이메틸실라다이일(2-부틸, 4-[3',5'-다이-t부틸페닐]인덴일)₂하프늄 다이클로라이드;

[0386] 9-실라플루오렌다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t부틸페닐]인덴일),지르코늄 다이클로라이드;

[0387] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5-다이-t뷰틸페닐]인덴일),지르코늄 디클로라이드;

[0388] 9-실라플루오렌다이일 (2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t부틸페닐]인텐일), 지르코늄 다이클로라이드;

[0389] 9-실라플루오렌다이일 (2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-*t*뷰틸페닐]인텐일), 지르코늄 다이클로라이드;

[0390] 9-실라플루오렌다이일(2-n-부틸, 4-[3',5'-다이-t부틸페닐]인덴일),지르코늄 다이클로라이드;

- [0391] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0392] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0393] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0394] 9-실라플루오렌다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0395] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0396] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0397] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0398] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0399] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0400] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0401] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0402] 다이메틸실라다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0403] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0404] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0405] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0406] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0407] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0408] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0409] 다이메틸실라다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0410] 다이메틸실라다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0411] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0412] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0413] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0414] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0415] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0416] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0417] 다이메틸실라다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0418] 9-실라플루오렌다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0419] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0420] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;

- [0421] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0422] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0423] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0424] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0425] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0426] 9-실라플루오렌다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0427] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0428] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0429] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0430] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0431] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0432] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0433] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0434] 다이메틸실라다이일(2-메틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0435] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0436] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0437] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0438] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0439] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0440] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0441] 다이메틸실라다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0442] 다이메틸실라다이일(2-메틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0443] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0444] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0445] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0446] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0447] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0448] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;

- [0449] 다이메틸실라다이일(2-tert-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0450] 9-실라플루오렌다이일(2-메틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0451] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0452] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0453] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0454] 9-실라플루오렌다이일(2-n-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0455] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0456] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0457] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0458] 9-실라플루오렌다이일(2-메틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0459] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0460] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ 하프늄 다이클로라이드;
- [0461] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ 하프늄 다이클로라이드;
- [0462] 9-실라플루오렌다이일(2-n-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0463] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0464] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0465] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0466] 다이메틸실라다이일(2-메틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0467] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0468] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0469] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0470] 다이메틸실라다이일(2-n-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0471] 다이메틸실라다이일(2-아이소-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0472] 다이메틸실라다이일(2-sec-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0473] 다이메틸실라다이일(2-tert-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0474] 다이메틸실라다이일(2-메틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0475] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;

- [0476] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0477] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0478] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0479] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0480] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0481] 다이메틸실라다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0482] 9-실라플루오렌다이일(2-메틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0483] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0484] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0485] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0486] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0487] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0488] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0489] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0490] 9-실라플루오렌다이일(2-메틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0491] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0492] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0493] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0494] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0495] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0496] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0497] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0498] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0499] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0500] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0501] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0502] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0503] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0504] 다이메틸실라다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0505] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;

- [0506] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0507] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0508] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0509] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0510] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0511] 다이메틸실라다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0512] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0513] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0514] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0515] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0516] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0517] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0518] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0519] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0520] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0521] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0522] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0523] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0524] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0525] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0526] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0527] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0528] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0529] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0530] 다이메틸실라다이일(2-아이소뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0531] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0532] 다이메틸실라다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0533] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0534] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0535] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;

- [0536] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0537] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0538] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0539] 다이메틸실라다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0540] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0541] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0542] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0543] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0544] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0545] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0546] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0547] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0548] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0549] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0550] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0551] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0552] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0553] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0554] 다이메틸실라다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0555] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0556] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0557] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0558] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0559] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0560] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0561] 다이메틸실라다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0562] 다이메틸실라다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0563] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0564] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0565] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;

- [0566] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0567] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0568] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0569] 다이메틸실라다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0570] 9-실라플루오렌다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0571] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0572] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0573] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0574] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0575] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0576] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0577] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0578] 9-실라플루오렌다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0579] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0580] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0581] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0582] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0583] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0584] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0585] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0586] 다이메틸실라다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0587] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0588] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0589] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0590] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0591] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0592] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0593] 다이메틸실라다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0594] 다이메틸실라다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0595] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;

- [0596] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0597] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0598] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0599] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0600] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0601] 다이메틸실라다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0602] 9-실라플루오렌다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0603] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0604] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0605] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0606] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0607] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0608] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0609] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0610] 9-실라플루오렌다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0611] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이클로라이드;
- [0612] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0613] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0614] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0615] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0616] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0617] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂하프늄 다이메틸;
- [0618] 다이메틸실라다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t-뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0619] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t-뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0620] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t-뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0621] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t-뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0622] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t-뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0623] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t-뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0624] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t-뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;

- [0625] 다이메틸실라다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0626] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0627] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0628] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0629] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0630] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0631] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0632] 다이메틸실라다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0633] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0634] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0635] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0636] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0637] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0638] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0639] 다이메틸실라다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0640] 다이메틸실라다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0641] 다이메틸실라다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0642] 다이메틸실라다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0643] 다이메틸실라다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0644] 다이메틸실라다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;

- [0645] 다이메틸실라다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0646] 다이메틸실라다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0647] 다이메틸실라다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0648] 9-실라플루오렌다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0649] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0650] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0651] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0652] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0653] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0654] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0655] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0656] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0657] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0658] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0659] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0660] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0661] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0662] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0663] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0664] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0665] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;

타다이엔;

- [0666] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0667] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0668] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0669] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0670] 9-실라플루오렌다이일(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0671] 9-실라플루오렌다이일(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0672] 9-실라플루오렌다이일(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0673] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0674] 9-실라플루오렌다이일(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0675] 9-실라플루오렌다이일(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0676] 9-실라플루오렌다이일(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0677] 9-실라플루오렌다이일(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0678] 다이메틸아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0679] 다이메틸아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0680] 다이메틸아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0681] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0682] 다이메틸아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0683] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0684] 다이메틸아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0685] 다이메틸아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0686] 다이메틸아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0687] 다이메틸아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0688] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0689] 다이메틸아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;

- [0690] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0691] 다이메틸아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0692] 다이메틸아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0693] 다이메틸아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0694] 다이메틸아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0695] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0696] 다이메틸아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0697] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0698] 다이메틸아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0699] 다이메틸아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0700] 다이메틸아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0701] 다이메틸아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0702] 다이메틸아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0703] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0704] 다이메틸아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0705] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0706] 다이메틸아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0707] 다이메틸아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0708] 다이메틸아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0709] 다이메틸아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0710] 다이메틸아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0711] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0712] 다이메틸아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0713] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0714] 다이메틸아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0715] 다이메틸아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0716] 다이메틸아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다

이엔;

- [0717] 다이메틸아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0718] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0719] 다이메틸아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0720] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0721] 다이메틸아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0722] 다이메틸아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0723] 다이메틸아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0724] 다이메틸아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0725] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0726] 다이메틸아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0727] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0728] 다이메틸아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0729] 다이메틸아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0730] 다이메틸아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0731] 다이메틸아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0732] 다이메틸아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- 다이메틸아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0733] 다이메틸아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;

- [0734] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0735] 다이메틸아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0736] 다이메틸아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0737] 다이메틸아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0738] 다이메틸아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0739] 다이메틸아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0740] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0741] 다이메틸아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0742] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0743] 다이메틸아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0744] 다이메틸아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0745] 다이메틸아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0746] 다이메틸아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0747] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0748] 다이메틸아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0749] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0750] 다이메틸아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0751] 다이메틸아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0752] 다이메틸아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0753] 다이메틸아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0754] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0755] 다이메틸아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0756] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0757] 다이메틸아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0758] 다이메틸아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0759] 다이메틸아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0760] 다이메틸아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0761] 다이메틸아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0762] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;

- [0763] 다이메틸아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0764] 다이메틸아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0765] 다이메틸아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0766] 다이메틸아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0767] 다이아이소프로필아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0768] 다이아이소프로필아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0769] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0770] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0771] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0772] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0773] 다이아이소프로필아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0774] 다이아이소프로필아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0775] 다이아이소프로필아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0776] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0777] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0778] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0779] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0780] 다이아이소프로필아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0781] 다이아이소프로필아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0782] 다이아이소프로필아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0783] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0784] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0785] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0786] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;

- [0787] 다이아이소프로필아미도보레인(2-sec-부틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0788] 다이아이소프로필아미도보레인(2-tert-부틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0789] 다이아이소프로필아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0790] 다이아이소프로필아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0791] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0792] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0793] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-부틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0794] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-부틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0795] 다이아이소프로필아미도보레인(2-sec-부틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0796] 다이아이소프로필아미도보레인(2-tert-부틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0797] 다이아이소프로필아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t 부틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0798] 다이아이소프로필아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t 부틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0799] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t 부틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0800] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t 부틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0801] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-부틸, 4-[3',5'-다이-t 부틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0802] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-부틸, 4-[3',5'-다이-t 부틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0803] 다이아이소프로필아미도보레인(2-sec-부틸, 4-[3',5'-다이-t 부틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0804] 다이아이소프로필아미도보레인(2-tert-부틸, 4-[3',5'-다이-t 부틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0805] 다이아이소프로필아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0806] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0807] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;

- [0808] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0809] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0810] 다이아이소프로필아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0811] 다이아이소프로필아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0812] 다이아이소프로필아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0813] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0814] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0815] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0816] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0817] 다이아이소프로필아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0818] 다이아이소프로필아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0819] 다이아이소프로필아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0820] 다이아이소프로필아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0821] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0822] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0823] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0824] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0825] 다이아이소프로필아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;

엔;

- [0826] 다이아이소프로필아미도보레인(2-tert-부틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0827] 다이아이소프로필아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0828] 다이아이소프로필아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0829] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0830] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0831] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-부틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0832] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-부틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0833] 다이아이소프로필아미도보레인(2-sec-부틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0834] 다이아이소프로필아미도보레인(2-tert-부틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0835] 다이아이소프로필아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0836] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0837] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0838] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0839] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0840] 다이아이소프로필아미도보레인(2-sec-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0841] 다이아이소프로필아미도보레인(2-tert-부틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0842] 다이아이소프로필아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0843] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0844] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0845] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-부틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0846] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-부틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0847] 다이아이소프로필아미도보레인(2-sec-부틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0848] 다이아이소프로필아미도보레인(2-tert-부틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0849] 다이아이소프로필아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0850] 다이아이소프로필아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;

- [0851] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0852] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0853] 다이아이소프로필아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0854] 다이아이소프로필아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0855] 다이아이소프로필아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0856] 다이아이소프로필아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0857] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0858] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0859] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0860] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0861] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0862] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0863] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0864] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0865] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0866] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0867] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0868] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0869] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0870] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0871] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0872] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0873] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0874] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다

이클로라이드;

- [0875] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0876] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0877] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0878] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0879] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0880] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0881] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0882] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0883] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0884] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0885] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0886] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이클로라이드;
- [0887] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t 뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0888] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t 뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0889] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t 뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0890] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t 뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0891] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t 뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0892] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t 뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0893] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t 뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0894] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t 뷰틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;

타다이엔;

- [0895] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0896] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0897] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0898] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0899] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0900] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0901] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0902] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0903] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0904] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0905] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0906] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0907] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0908] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0909] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0910] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;

- [0911] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0912] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0913] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0914] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0915] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0916] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂ n⁴-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔;
- [0917] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0918] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0919] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0920] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0921] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0922] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0923] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0924] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-다이-t뷰틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0925] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0926] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0927] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0928] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0929] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0930] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-sec-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0931] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-tert-뷰틸, 4-[3',5'-비스-트라이플루오로메틸페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;

- [0932] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0933] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0934] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0935] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-부틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0936] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-부틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0937] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-sec-부틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0938] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-tert-부틸, 4-[3',5'-다이-아이소-프로필페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0939] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-메틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0940] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-에틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0941] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0942] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-프로필, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0943] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-n-부틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0944] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-아이소-부틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸;
- [0945] 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-sec-부틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸; 및 비스(트라이메틸실릴)아미도보레인(2-tert-부틸, 4-[3',5'-다이-페닐페닐]인텐일)₂지르코늄 다이메틸 등.
- [0946] 가장 바람직한 종은 하기의 라세미 형태이다: 다이메틸실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, 에틸렌비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, 에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 에틸렌비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 다이메틸, 에틸렌비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 에틸렌비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드,

이드, 및 에틸렌비스(4,7-다이메틸인덴일) 하프늄 다이메틸.

[0947] 유사하게, (A-Cp)가 (Cp)(Cp^{*})이고, Cp 및 Cp^{*} 모두 사이클로펜타다이엔일 리간드의 회전을 제한하여 전술된 대칭 조건이 만족되도록 충분한 입체적 부피의 사이클로펜타다이엔일 고리상의 치환체를 갖는, 입체규칙성 제어를 제공하는 메탈로센 전구체가 존재한다. 이러한 유형의 바람직한 키랄 라세미 메탈로센은 비스(트라이사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-2,5-다이엔일)지르코늄 및 -하프늄 다이메틸, 비스((1R)-9,9-다이메틸트라이사이클로[6.1.1.0^{2,6}]데카-2,5-다이엔일)지르코늄 다이메틸, 비스(트라이사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-2,5,8-트라이엔일)지르코늄 다이메틸, 비스(트라이사이클로[5.2.2.0^{2,6}]운데카-2,5,8-트라이엔일)지르코늄 및 -하프늄 다이메틸 및 비스((1R,8R)-7,7,9,9-테트라메틸[6.1.1.0^{2,6}]데카-2,5-다이엔일)지르코늄 및 -하프늄 다이메틸을 포함한다.

[0948] 바람직하게는 개선된 신디오택틱 특성을 갖는 폴리-α-올레핀의 제조용 메탈로센 전구체는 또한 화학식 17에서 2개의 Cp-리간드가 실질적으로 상이한 입체적 부피를 갖도록 S"가 독립적으로 선택되는 것이다. 신디오택틱 중합체를 제조하기 위해서는 Cp-고리 상에 치환되는 거의 패턴이 중요하다. 따라서, 본원에서 "입체적 차이" 또는 "입체적으로 상이한"이란 용어는 Cp 및 Cp^{*} 고리가 각각 A 가교기에 대해 대칭적이지만 서로에 대해서는 상이하게 하여 중합체 쇠에 첨가되는 각각의 연속적 단량체의 접근을 조절하는 Cp 및 Cp^{*} 고리의 입체적 특성 사이의 차이를 내포하도록 의도된다. Cp 및 Cp^{*} 고리 사이의 입체적 차이는 접근하는 단량체가 랜덤하게 접근하지 못하게 차단하여 단량체가 중합체 쇠에 신디오택틱 배열로 첨가되도록 하는 작용을 한다.

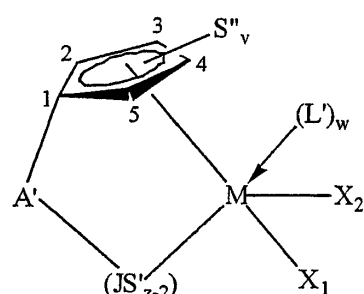
[0949] 바람직한 신디오택틱 중합체의 제조용 메탈로센 전구체는 화학식 17에서 S"이 1) 2개의 Cp-리간드 사이의 입체적 차이가 최대화되고 2) 화학식 17에서 금속 중심 및 Cp-고리의 C₁ 및 C_{1'} 탄소 원자를 통과하는 대칭 평면이 유지되도록 독립적으로 선택된 것이다. 따라서, 상기 대칭을 소유하는 Me₂C(□⁵-C₅H₄)(1-플루오렌일)MMe₂ (여기서, M=Ti, Zr 또는 Hf)와 같은 착물이 바람직하고, 일반적으로 상기 착물은 유사하나 덜 대칭적인 시스템보다 높은 정도의 입체규칙성을 갖는 신디오택틱 중합체를 제조한다. 또한, 상기 식에서, 1-플루오렌일은 3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일, 옥타하이드로플루오렌일 또는 3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,10,10,11,11-옥타하이드로다이벤조[b,h]플루오렌으로 치환될 수 있다. 이러한 유형의 예비-촉매는 종종 고온 반응 조건하에서 중합체의 입체규칙성을 제어하는 능력을 잃으므로, 물질중의 더 높은 결정성을 보증하기 위해서는 상기 촉매를 더 낮은 반응기 온도, 바람직하게는 80℃ 미만의 온도에서 사용하는 것이 필요하다.

[0950] 저분자량 이소택틱 폴리프로필렌을 제조할 수 있는 바람직한 촉매는 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 5,120,867호에 기술된 것이다. 단일 반응기 또는 일련의 반응기 배열로 함께 사용될 수 있고 또한 목적하는 폴리프로필렌을 제조할 수 있는 지지 촉매를 포함하는 임의의 촉매 혼합물을 본 발명에서 동일반응계 블렌드를 제조하는데 사용할 수 있다. 바람직한 촉매는 알루미늄세인 및/또는 상용성 비배위 음이온과 함께 사용되는 사이클로펜타다이엔일 전이금속 화합물 및 그의 유도체를 포함한다.

[0951] 결정성 폴리프로필렌을 제조하는 추가적인 바람직한 촉매는 본원에 참고로 인용된 문헌[Chem. rev. 2000, 100, 1253-1345]에 논의되어 있다.

[0952] 비결정성 중합체 단편을 위한 전이금속 성분의 바람직한 선택은 화학식 10에서 y가 1과 같은 모노-사이클로펜타다이엔일 전이금속 성분이다. 이 바람직한 성분은 화학식 18로 예시된다:

화학식 18



[0953]

[0954] 상기 식에서,

A', J, S', X₁, X₂, L', z 및 w는 상기 정의된 바와 같고 M은 타이타늄이다.

치환체 S_v'는 화학식 10의 S"와 동일하게 정의되고 아래첨자 "v"는 상기 치환체가 결합되는 사이클로펜타다이엔일 고리상의 탄소 원자를 나타내며, 사이클로펜타다이엔일 고리가 대칭적으로 치환되는 한 사이클로펜타다이엔일 고리상에는 0, 2 또는 4개의 치환체 S"이 있을 수 있다. 대칭적으로 치환된다는 것은 사이클로펜타다이엔일 고리가 2 및 5위치 및/또는 3 및 4위치에서 대략 동일한 입체적 부피의 S" 기로 치환됨을 의미하는 것으로 정의된다. 전형적으로 상기 S" 기의 크기는 서로 2탄소 이내이다. 따라서 2 및 5위치가 각각 메틸 및 에틸로 치환되었거나, 또는 3 및 4위치가 헥실 및 옥틸로 치환된 사이클로펜타다이엔일은 대칭이라고 생각된다. 마찬가지로, 사이클로펜타다이엔일 고리는 모든 4개의 위치에서 S" 기로 치환될 수 있고 각각의 대칭적 쌍들이 유사한 입체적 부피를 갖는 한 대칭으로 생각된다. 추가적으로, 3 및 4위치에서의 2개의 인접한 S"-기는 연결되어 고리를 형성할 수 있으나 새로운 고리가 또한 대칭적으로 치환된다는 조건 하에서다.

[0955]

이러한 유형의 촉매 시스템은 C3 및 더 고급 α-올레핀을 혼입시킬 때 2,1-착오(mistake)를 부여하는 것으로 공지되어 있다. S'이 3° 탄소(예를 들어 S'이 tert-뷰틸 또는 1-아다만틸인 경우)를 통해 질소 리간드(J)에 결합되는 예비-촉매는 S'이 1° 탄소(예를 들어 S'이 n-뷰틸, 메틸 또는 벤질인 경우) 또는 2° 탄소(예를 들어 S'이 사이클로도데실, 사이클로헥실 또는 sec-뷰틸인 경우)를 통해 질소 리간드(J)에 결합되는 경우보다 더 적은 2,1-착오를 갖는다. 중합체 주쇄중의 2,1-착오는 중합체 특성에 이로울 수 있는 (CH₂)₂ 단위를 부여한다. 이러한 유형의 중합체, 상기 중합체의 특성분석 및 상기 중합체를 제조하는데 사용되는 촉매 시스템은 US5,723,560호에 기술되어 있으며 본원에 참고로 인용된다. 상기 중합체의 더 낮은 Mw 체는 공정 조건을 변경함에 의해, 예를 들어 반응기 온도를 상승시킴에 의해 제조될 수 있다.

[0956]

본 발명에 따라 어택틱 폴리-α-올레핀의 제조에 특징적인 촉매 시스템을 제공하는 바람직한 모노-사이클로펜타다이엔일 전이금속 화합물은 하기를 포함한다: 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로헥실아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(1-아다만틸아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(t-뷰틸아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(s-뷰틸아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(n-뷰틸아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(엑소-2-노보닐아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(엑소-2-노보닐아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로헥실아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(1-아다만틸아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(t-뷰틸아미도)타이타늄 다이클로라이드, 메틸렌(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아미도)타이타늄 다이클로라이드, 메틸렌(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(엑소-2-노보닐아미도)타이타늄 다이클로라이드, 메틸렌(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로헥실아미도)타이타늄 다이클로라이드, 메틸렌(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(1-아다만틸아미도)타이타늄 다이클로라이드, 메틸렌(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(t-뷰틸아미도)타이타늄 다이클로라이드, 에틸렌(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아미도)타이타늄 다이클로라이드, 에틸렌(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(엑소-2-노보닐아미도)타이타늄 다이클로라이드, 에틸렌(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로헥실아미도)타이타늄 다이클로라이드, 에틸렌(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(1-아다만틸아미도)타이타늄 다이클로라이드, 에틸렌(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(t-뷰틸아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(1-아다만틸아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(t-뷰틸아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(s-뷰틸아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(n-뷰틸아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(엑소-2-노보닐아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(1-아다만틸아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(t-뷰틸아미도)타이타늄 다이메틸, 메틸렌(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아미도)타이타늄 다이메틸, 메틸렌(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(엑소-2-노보닐아미도)타이타늄 다이메틸,

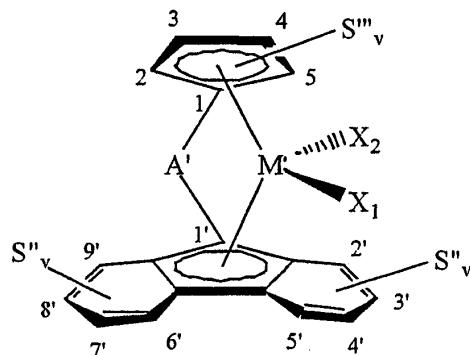
[illegible]

이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(3-에틸-4-메틸사이클로펜타다이엔일)(t-뷰틸아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(2-에틸-3-헥실-5-메틸-4-옥틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(2-에틸-3-헥실-5-메틸-4-옥틸사이클로펜타다이엔일)(엑소-2-노보닐아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(2-에틸-3-헥실-5-메틸-4-옥틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로헥실아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(2-에틸-3-헥실-5-메틸-4-옥틸사이클로펜타다이엔일)(1-아다만틸아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(2-에틸-3-헥실-5-메틸-4-옥틸사이클로펜타다이엔일)(t-뷰틸아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(2-테트라하이드로인덴일)(사이클로도데실아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(2-테트라하이드로인덴일)(엑소-2-노보닐아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(2-테트라하이드로인덴일)(사이클로헥실아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(2-테트라하이드로인덴일)(1-아다만틸아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(2-테트라하이드로인덴일)(t-뷰틸아미도)타이타늄 다이메틸 등.

[0957] 가장 바람직한 종은 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(t-뷰틸아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로헥실아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(1-아다만틸아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(엑소-2-노보닐아미도)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(t-뷰틸아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로헥실아미도)타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(1-아다만틸아미도)타이타늄 다이메틸, 및 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(엑소-2-노보닐아미도)타이타늄 다이메틸이다.

[0958] 추가적으로, 더 높은 반응 온도에서, 저온에서 신디오택틱 폴리- α -올레핀을 제조하는 일부 촉매는 고온에서 실질적으로 비결정성 폴리- α -올레핀을 제조한다. 이러한 비결정성 중합체 단편을 위한 전이금속 성분의 선택은 화학식 8-9의 전이금속 성분의 하위집합이다. 이러한 유형의 바람직한 성분은 화학식 19로 예시된다:

화학식 19



[0959]

[0960] 상기 식에서,

A' , M , X_1 및 X_2 는 상기 정의된 바와 같다.

치환체 S''_v 및 S'''_v 는 독립적으로 화학식 8-9의 S'' 와 동일하게 정의되며 아래첨자 "v"는 치환체가 결합되는 Cp-고리 또는 Flu-고리(플루오렌일-고리)상의 탄소 위치를 나타낸다.

[0961] 바람직하게는 크게 비결정성 특성(더 높은 반응기 온도 조건하에서 촉매로서 사용될 때)을 갖는 폴리- α -올레핀을 제조하기 위한 메탈로센 전구체는 화학식 19에서 메탈로센 골격이 금속 중심을 함유하고 Flu- 및 Cp-고리를 양분하는 대칭 평면을 갖도록 S''_v가 독립적으로 선택된 것이다. A' 리간드는 대칭일 필요는 없다-예를 들어 다이메틸실릴 또는 메틸페닐실릴은 제조된 중합체의 입체화학에 영향을 미치지 않는다. 치환체 S''_v는 화학식 8-9의 S''와 동일하게 정의되며 아래첨자 "v"는 치환체가 결합되는 사이클로펜타다이엔일 고리상의 탄소 원자를 나타내고, 사이클로펜타다이엔일 고리가 대칭적으로 치환되는 한 사이클로펜타다이엔일 고리상에는 0, 2 또는 4개의 치환체 S''_v가 있을 수 있다. 대칭적으로 치환된다는 것은 사이클로펜타다이엔일 고리가 2 및 5위치 및/또는 3 및 4위치에서 대략 동일한 입체적 부피의 S'' 기로 치환됨을 의미하는 것으로 정의된다. 전형적으로 상기 S'' 기의 크기는 서로 2탄소 이내이다. 따라서 2 및 5위치가 각각 메틸 및 에틸로 치환되었거나, 또는 3 및 4위치가 각각 헥실 및 옥틸로 치환된 사이클로펜타다이엔일은 대칭이라고 생각된다. 마찬가지로

지로, 사이클로펜타다이엔일 고리는 모든 4개의 위치에서 S' " 기로 치환될 수 있고 각각의 대칭적 쌍들이 유사한 입체적 부피를 갖는 한 대칭으로 생각된다. 추가적으로, 3 및 4위치에서의 2개의 인접한 S' "-기는 연결되어 고리를 형성할 수 있으나 새로운 고리가 또한 대칭적으로 치환된다는 조건 하에서다. 플루오렌 고리상의 S' v 치환체의 원격 배치로 인해, 상기 치환체는 플루오렌일 고리상에 대칭적으로 배치될 필요는 없다. 따라서, 플루오렌일 고리는 동일하거나 상이할 수 있는 0 내지 7개의 치환체로 치환될 수 있다. 2 이상의 S' "-기는 선택적으로 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

[0962]

본 발명에 따라 비결정성 또는 낮은 결정성 폴리- α -올레핀의 제조에 특징적인 촉매 시스템을 제공하는 바람직한 메탈로센 전이금속 화합물은 하기를 포함한다: 아이소프로필리텐(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 아이소프로필리텐(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄 다이메틸, 메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄 다이메틸, 다이페닐메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄 다이메틸, 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄 다이메틸, 다이(p-트라이메틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-트라이메틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄 다이메틸, 다이페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄 다이메틸, 아이소프로필리텐(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 아이소프로필리텐(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)하프늄 다이메틸, 메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)하프늄 다이메틸, 다이페닐메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 다이페닐메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)하프늄 다이메틸, 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)하프늄 다이메틸, 다이(p-트라이메틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 다이(p-트라이메틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)하프늄 다이메틸, 다이페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)하프늄 다이메틸, 다이메틸실릴(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)하프늄 다이메틸, 메틸페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)하프늄 다이메틸, 아이소프로필리텐(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 아이소프로필리텐(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이메틸, 메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이메틸, 다이페닐메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이메틸, 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-트라이메틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이메틸, 다이(p-트라이메틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-트라이메틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이메틸, 다이페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이메틸, 아이소프로필리텐(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 아이소프로필리텐(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이메틸, 메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이메틸, 다이페닐메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 다이페닐메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이메틸, 다이(p-트라이

에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이메틸, 다이(p-트라이메틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 다이(p-트라이메틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이메틸, 다이페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이메틸, 다이메틸실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이메틸, 메틸페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이메틸,

[0963] 아이소프로필리텐(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드,

[0964] 아이소프로필리텐(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이메틸,

[0965] 메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드,

[0966] 메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이메틸,

[0967] 다이페닐메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드,

[0968] 다이페닐메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이메틸,

[0969] 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드,

[0970] 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이메틸,

[0971] 다이(p-트라이메틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드,

[0972] 다이(p-트라이메틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이메틸,

[0973] 다이페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드,

[0974] 다이페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이메틸,

[0975] 다이메틸실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드,

[0976] 다이메틸실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이메틸,

[0977] 메틸페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드,

[0978] 메틸페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이메틸,

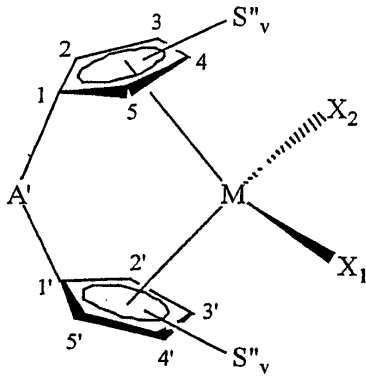
[0979] 아이소프로필리텐(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이클로라이드,

[0980] 아이소프로필리텐(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질

[b,h]플루오렌일)하프늄 다이메틸,

- [0981] 메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이클로라이드,
- [0982] 메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이메틸,
- [0983] 다이페닐메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이클로라이드,
- [0984] 다이페닐메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이메틸,
- [0985] 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이클로라이드,
- [0986] 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이메틸,
- [0987] 다이(p-트라이메틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이클로라이드,
- [0988] 다이(p-트라이메틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이메틸,
- [0989] 다이페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이클로라이드,
- [0990] 다이페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이메틸,
- [0991] 다이메틸실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이클로라이드,
- [0992] 다이메틸실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이메틸,
- [0993] 메틸페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이클로라이드,
- [0994] 메틸페닐실릴(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이메틸 등.
- [0995] 가장 바람직한 종은 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이메틸, 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-뷰틸플루오렌일)하프늄 다이메틸, 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이클로라이드, 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)지르코늄 다이메틸, 및 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,3,6,6,9,9,12,12-옥타메틸-4,4,5,5,8,8,9,9-옥타하이드로다이벤질[b,h]플루오렌일)하프늄 다이메틸이다.
- [0996] 추가적으로, 화학식 20의 화합물을 비결정성 중합체 단편을 제조하는데 사용할 수 있다:

화학식 20



이 경우, S''_v 는 메탈로센 골격이 M 및 A'을 양분하는 대칭 평면을 갖도록 독립적으로 선택된다. 치환체 S''_v 는 독립적으로 화학식 8-9의 S"와 동일하게 정의되며 여기서 아래첨자 "v"는 치환체가 결합되는 사이클로펜타다이엔일 고리상의 탄소 원자를 나타내고, 사이클로펜타다이엔일 고리가 대칭적으로 치환되는 한 사이클로펜타다이엔일 고리 상에는 0 내지 4개의 치환체 S"이 있을 수 있다. 대칭적으로 치환된다는 것은 사이클로펜타다이엔일 고리가 2 및 2'위치 및/또는 3 및 3'위치 및/또는 4 및 4' 위치 및/또는 5 및 5' 위치에서 대략 동일한 입체적 부피의 S" 기로 치환됨을 의미하는 것으로 정의된다. 전형적으로 상기 S" 기의 크기는 서로 2탄소 이내이다. 따라서 2 및 2'위치가 각각 메틸 및 에틸로 치환되었거나, 또는 3 및 3'위치가 각각 헥실 및 옥틸로 치환된 사이클로펜타다이엔일은 대칭이라고 생각된다. 마찬가지로, 사이클로펜타다이엔일 고리는 모든 4개의 위치에서 S" 기로 치환될 수 있고 각각의 대칭적 쌍들이 유사한 입체적 부피를 갖는 한 대칭으로 생각된다. 추가적으로, 2개의 인접한 S"-기는 연결되어 고리를 형성할 수 있으나 새로운 고리가 또한 대칭적으로 치환된다는 조건 하에서다. 이러한 작용, 예컨대 메소- Me_2Si (인텐일) $_2\text{ZrMe}_2$, 메소- CH_2CH_2 (인텐일) $_2\text{ZrCl}_2$ 는 당해 분야에 공지되어 있으며 본 발명에 유용한 비결정성 중합체를 일반적으로 생성한다.

본 발명에 따라 비결정성 폴리- α -올레핀의 제조에 특정한 촉매 시스템을 제공하는 바람직한 메소-메탈로센 화합물은 하기의 메소 형태를 포함한다: 다이메틸실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, 에틸렌비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, 메틸렌비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, 메틸렌비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, 에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, 메틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, 메틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 에틸렌비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 메틸렌비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 메틸렌비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이메틸.

인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 메틸렌비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 다이메틸, 에틸렌비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 다이메틸, 메틸렌비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 하프늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 하프늄 다이메틸, 메틸렌비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 에틸렌비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 메틸렌비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이페닐실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 메틸페닐실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸페닐실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 메틸렌비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 메틸렌비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이메틸 등.

[1000] 가장 바람직한 종은 하기의 라세미 형태이다: 다이메틸실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, 에틸렌비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, 에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 에틸렌비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌비스(2-메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, 다이메틸실릴비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 다이메틸실릴비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, 에틸렌비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, 및 에틸렌비스(2-메틸인텐일) 하프늄 다이메틸.

[1001] 2종의 전이금속 화합물 기체 촉매가 하나의 반응기에서 혼합된 촉매 시스템으로서 사용될 경우, 2종의 전이금속 화합물은 서로 상용성이도록 선택되어야 한다. 당업자에게 공지된 ^1H 또는 ^{13}C NMR 등에 의한 간단한 스크리닝법을 사용하여 어느 전이금속 화합물이 상용성인지를 결정할 수 있다.

[1002] 전이금속 화합물에 대해 동일한 활성화제를 사용하는 것이 바람직하지만, 2종의 상이한 활성화제, 예컨대 비배위 음이온 활성화제 및 알콕세인을 조합하여 사용할 수 있다. 하나 이상의 전이금속 화합물이 하이드라이드, 하이드로카빌 또는 치환된 하이드로카빌이 아닌 X_1 또는 X_2 리간드를 함유하는 경우, 알콕세인은 비배위 음이온 활성화제의 첨가 이전에 전이금속 화합물에 접촉되어야 한다.

[1003] 특히 바람직한 전이금속 화합물의 조합물은 하기를 포함한다:

- [1004] (1) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-c-C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiCl}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ (2-Me-4-PhInd = 2-메틸-4-페닐인덴일, c-C₁₂H₂₃ = 사이클로도데실, Me₄C₅-테트라메틸사이클로펜타다이엔일);
- [1005] (2) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-c-C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiMe}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1006] (3) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-c-C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiCl}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ (2-MeInd = 2-메틸-인덴일);
- [1007] (4) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-c-C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiMe}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1008] (5) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-1-아다만틸})\text{TiCl}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$;
- [1009] (6) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-1-아다만틸})\text{TiMe}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1010] (7) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-1-아다만틸})\text{TiCl}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$;
- [1011] (8) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-1-아다만틸})\text{TiMe}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1012] (9) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-t-뷰틸})\text{TiCl}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$;
- [1013] (10) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-t-뷰틸})\text{TiMe}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1014] (11) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-t-뷰틸})\text{TiCl}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2$;
- [1015] (12) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-t-뷰틸})\text{TiMe}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1016] (13) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-엑소-노보닐})\text{TiCl}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$;
- [1017] (14) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-엑소-노보닐})\text{TiMe}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1018] (15) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-엑소-노보}$

닐)TiCl₂ 및 rac-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrCl₂;

- [1019] (16) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 Me₂Si(Me₄C₅)(N-엑소-노보닐)TiMe₂ 및 rac-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrMe₂;
- [1020] (17) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 (p-Et₃SiPh)₂C(Cp)(3,8-다이-t-BuFlu)HfCl₂ 및 rac-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂(3,8-다이-t-BuFlu = 3,8-다이-tert-부틸플루오렌일, Cp = 사이클로펜타다이엔일);
- [1021] (18) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 (p-Et₃SiPh)₂C(Cp)(3,8-다이-t-BuFlu)HfMe₂ 및 rac-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrMe₂;
- [1022] (19) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 (p-Et₃SiPh)₂C(Cp)(3,8-다이-t-BuFlu)HfCl₂ 및 rac-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrCl₂;
- [1023] (20) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 (p-Et₃SiPh)₂C(Cp)(3,8-다이-t-BuFlu)HfMe₂ 및 rac-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrMe₂;
- [1024] (21) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소-CH₂CH₂(Ind)₂ZrCl₂ 및 rac-Me₂Si(H₄Ind)₂ZrCl₂(Ind = 인덴일, H₄Ind = 테트라하이드로인덴일);
- [1025] (22) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소-CH₂CH₂(Ind)₂ZrMe₂ 및 rac-Me₂Si(H₄Ind)₂ZrMe₂;
- [1026] (23) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소-CH₂CH₂(Ind)₂ZrCl₂ 및 rac-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrCl₂;
- [1027] (24) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소-CH₂CH₂(Ind)₂ZrMe₂ 및 rac-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrMe₂;
- [1028] (25) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ 및 rac-Me₂Si(H₄Ind)₂ZrCl₂;
- [1029] (26) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소-Me₂Si(Ind)₂ZrMe₂ 및 rac-Me₂Si(H₄Ind)₂ZrMe₂;
- [1030] (27) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ 및 rac-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrCl₂;
- [1031] (28) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소-Me₂Si(Ind)₂ZrMe₂ 및 rac-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrMe₂;
- [1032] (29) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrCl₂ 및 rac-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂;
- [1033] (30) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrMe₂ 및 rac-Me₂Si(2-Me-4-

$\text{PhInd})_2\text{ZrMe}_2$;

- [1034] (31) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$;
- [1035] (32) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1036] (33) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소- $\text{CH}_2\text{CH}_2(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$;
- [1037] (34) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소- $\text{CH}_2\text{CH}_2(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1038] (35) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소- $\text{CH}_2\text{CH}_2(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$;
- [1039] (36) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소- $\text{CH}_2\text{CH}_2(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1040] (37) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$;
- [1041] (38) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1042] (39) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소- $\text{CH}_2\text{CH}_2(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$;
- [1043] (40) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소- $\text{CH}_2\text{CH}_2(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$ 및 $\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1044] (41) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소- $\text{CH}_2\text{CH}_2(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(2\text{-MePhInd})_2\text{ZrCl}_2$;
- [1045] (42) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소- $\text{CH}_2\text{CH}_2(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$ 및 $\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1046] (43) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소- $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$;
- [1047] (44) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소- $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ 및 $\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1048] (45) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$;

- [1049] (46) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1050] (47) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소- $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (4,7- Me_2Ind = 4,7-다이메틸인덴일);
- [1051] (48) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소- $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ 및 $\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1052] (49) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$;
- [1053] (50) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ 및 $\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1054] (51) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소- $\text{CH}_2\text{CH}_2(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (4,7- Me_2Ind = 4,7-다이메틸인덴일);
- [1055] (52) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소- $\text{CH}_2\text{CH}_2(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$ 및 $\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$;
- [1056] (53) 알루미늄세인, 예컨대 메틸알루미늄세인 또는 개질된 메틸알루미늄세인으로 활성화된 메소- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$; 및
- [1057] (54) 비배위 음이온 활성화제, 예컨대 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트라이페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕소로 활성화된 메소- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$ 및 $\text{rac-CH}_2\text{CH}_2(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$.
- [1058] 2종의 전이금속 화합물(예비-촉매)는 임의의 비율로 사용될 수 있다. (A) 비결정성 중합체를 생성하는 전이금속 화합물 대 (B) 결정성 중합체를 생성하는 전이금속 화합물의 바람직한 몰비(A:B)는 1:1000 내지 1000:1, 다르게는 1:100 내지 500:1, 다르게는 1:10 내지 200:1, 다르게는 1:1 내지 100:1, 다르게는 1:1 내지 75:1, 다르게는 5:1 내지 50:1의 범위 내에 있다. 선택되는 특정한 비율은 선택된 정확한 예비-촉매, 활성화 방법, 및 목적하는 최종 생성물에 좌우될 것이다. 특정한 실시태양에서, 2종의 예비-촉매(A-"비결정성 중합체 제조 예비촉매" 및 B-"결정성 중합체 제조 촉매")를 사용하는 경우, 둘 모두는 동일한 활성화제로 활성화되고, 바람직한 몰%는 예비-촉매의 분자량을 기준으로 10 내지 99.9% A 대 0.1 내지 90% B, 다르게는 25 내지 99% A 대 0.5 내지 50% B, 다르게는 50 내지 99% A 대 1 내지 25% B, 및 다르게는 75 내지 99% A 대 1 내지 10% B이다.
- [1059] 일반적으로 조합된 예비-촉매 화합물 및 활성화제는 약 1:10,000 내지 약 10:1의 비율로 조합된다. 알루미늄세인 또는 알루미늄 알킬 활성화제가 사용될 경우, 조합된 예비-촉매-대-활성화제 몰비는 1:5000 내지 10:1, 다르게는 1:1000 내지 10:1, 다르게는 1:500 내지 2:1, 또는 1:300 내지 1:1이다. 이온화 활성화제가 사용되는 경우, 조합된 예비-촉매-대-활성화제 몰비는 10:1 내지 1:10, 5:1 내지 1:5, 2:1 내지 1:2, 또는 1.2:1 내지 1:1이다. 알루미늄세인 또는 알루미늄 알킬과 이온화 활성화제의 혼합물의 사용을 비롯하여 복수의 활성화제가 사용될 수 있다.
- [1060] 다른 바람직한 실시태양에서 제 3 촉매(예비-촉매 + 활성화제)가 전술된 공정에 존재한다. 제 3 촉매는 본원에 열거된 임의의 예비-촉매 성분일 수 있다. 바람직한 제 3 예비-촉매는 왁스를 제조할 수 있는 것을 포함한다. 바람직한 예는 다음을 포함한다: $\text{rac-다이메틸실릴비스}(4,7\text{-다이메틸인덴일})$ 하프늄 다이클로라이드, $\text{rac-다이메틸실릴비스}(4,7\text{-다이메틸인덴일})$ 하프늄 다이메틸, $\text{rac-다이메틸실릴비스}(4,7\text{-다이메틸인덴일})$ 지르코늄 다이클로라이드, $\text{rac-다이메틸실릴비스}(4,7\text{-다이메틸인덴일})$ 지르코늄 다이메틸, rac-다이메틸실릴비

스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, rac-다이메틸실릴비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, rac-다이메틸실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, rac-다이메틸실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, rac-다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, rac-다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, rac-다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, rac-다이메틸실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, rac-다이페닐실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, rac-다이페닐실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, rac-다이페닐실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, rac-다이페닐실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, rac-다이페닐실릴비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, rac-다이페닐실릴비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, rac-다이페닐실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, rac-다이페닐실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, rac-다이페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, rac-다이페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, rac-다이페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, rac-다이페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, rac-메틸페닐실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, rac-메틸페닐실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, rac-메틸페닐실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, rac-메틸페닐실릴비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, rac-메틸페닐실릴비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, rac-메틸페닐실릴비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, rac-메틸페닐실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, rac-메틸페닐실릴비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, rac-메틸페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, rac-메틸페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이메틸, rac-메틸페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, rac-메틸페닐실릴비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸, rac-에틸렌비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이클로라이드, rac-에틸렌비스(4,7-다이메틸인텐일) 하프늄 다이메틸, rac-에틸렌비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, rac-에틸렌비스(4,7-다이메틸인텐일) 지르코늄 다이메틸, rac-에틸렌비스(인텐일) 하프늄 다이클로라이드, rac-에틸렌비스(인텐일) 하프늄 다이메틸, rac-에틸렌비스(인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, rac-에틸렌비스(인텐일) 지르코늄 다이메틸, rac-에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 하프늄 다이클로라이드, rac-에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이클로라이드, 및 rac-에틸렌비스(테트라하이드로인텐일) 지르코늄 다이메틸.

[1061] 3종의 전이금속 화합물(예비-촉매)은 임의의 비율로 사용될 수 있다. (A) 비결정성 폴리프로필렌을 생성하기 위한 전이금속 화합물 대 (B) 결정성 폴리프로필렌을 생성하기 위한 전이금속 화합물 대 (C) 왁스를 생성하기 위한 전이금속 화합물의 바람직한 몰비(A:B:C)는 1:1000:500 내지 1000:1:1, 다르게는 1:100:50 내지 500:1:1, 다르게는 1:10:10 내지 200:1:1, 다르게는 1:1:1 내지 100:1:50, 다르게는 1:1:10 내지 75:1:50, 다르게는 5:1:1 내지 50:1:50이다. 선택되는 특정 비율은 정확한 선택된 예비-촉매, 활성화 방법, 및 목적하는 최종 생성물에 좌우될 것이다.

[1062] 추가적인 바람직한 촉매 및 방법은 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제6,376,410호 및 제6,380,122호에 기술되어 있다.

[1063] 다른 실시태양에서 본 발명의 촉매 조성물은 지지 물질 또는 담체를 포함한다. 예를 들어, 1종 이상의 촉매 성분 및/또는 1종 이상의 활성화제는 1종 이상의 지지체 또는 담체에 침착되거나, 접촉하거나, 그와 함께 증발되거나, 그에 결합되거나, 또는 혼합되거나, 흡착 또는 흡수될 수 있다.

[1064] 지지 물질은 임의의 통상적인 지지 물질이다. 바람직하게는 지지 물질은 다공성 지지 물질, 예를 들어 활성, 무기 산화물 및 무기 염화물이다. 다른 지지 물질은 수지상 지지 물질, 예컨대 폴리스타이렌, 작용화되거나 가교된 유기 지지체, 예컨대 폴리스타이렌 다이바이닐 벤젠 폴리올레핀 또는 중합체성 화합물, 제올라이트, 점토, 또는 임의의 다른 유기 또는 무기 지지 물질 등, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[1065] 바람직한 지지 물질은 2, 3, 4, 5, 13 또는 14족 금속 산화물을 포함하는 무기 산화물이다. 바람직한 지지체는 탈수되거나 되지 않은 실리카, 발연 실리카, 알루미늄(WO 99/60033호), 실리카-알루미늄 및 그의 혼합물을 포함한다. 다른 유용한 지지체는 마그네시아, 티타니아, 지르코니아, 염화마그네슘(미국 특허 제5,965,477호), 몬모릴로나이트(유럽 특허 EP-B1 0 511 665호), 필로실리케이트, 제올라이트, 활성, 점토(미국 특허 제6,034,187호) 등을 포함한다. 또한, 상기 지지 물질의 조합물이 사용될 수 있고, 예를 들어, 실리카-크롬, 실리카-알루미늄, 실리카-티타니아 등이 사용될 수 있다. 추가적인 지지 물질은 본원에 참고로 인용된 EP 0 767 184 B1호에 기술된 다공성 아크릴계 중합체이다. 다른 지지 물질은 PCT WO 99/47598호에 기술된 바와 같은 나노복합물, WO 99/48605호에 기술된 바와 같은 에어로겔, 미국 특허 제5,972,510호에 기술된 바와 같은 구과(球類), 및 WO 99/50311호에 기술된 바와 같은 중합체 비드를 포함하며, 상기 문헌은 모두 본

원에 참고로 인용된다.

- [1066] 지지 물질, 가장 바람직하게는 무기 산화물이 약 10 내지 약 $700\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적, 약 0.1 내지 약 4.0cc/g 의 기공 체적 및 약 5 내지 $500\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 갖는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 지지 물질의 표면적은 약 50 내지 약 $500\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 기공 체적은 약 0.5 내지 약 3.5cc/g 이고 평균 입자 크기는 약 10 내지 약 $200\mu\text{m}$ 이다. 가장 바람직하게는 지지 물질의 표면적은 약 100 내지 약 $400\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 기공 체적은 약 0.8 내지 약 3.0cc/g 이고 평균 입자 크기는 약 5 내지 약 $100\mu\text{m}$ 이다. 본 발명에 유용한 담체의 평균 기공 크기는 전형적으로 10 내지 1000\AA , 바람직하게는 50 내지 약 500\AA , 가장 바람직하게는 75 내지 약 350\AA 이다.
- [1067] 당해 분야에 공지된 바와 같이, 촉매는 또한 하나의 불활성 지지체상에 함께 지지되거나, 촉매는 2개의 불활성 지지체에 독립적으로 배치되고 이후 혼합될 수 있다. 두 방법중에서, 전자가 바람직하다.
- [1068] 다른 실시태양에서 지지체는 상이하게 처리될 수 있는 하나 이상의 유형의 지지 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어 상이한 기공 체적을 갖거나 상이한 온도에서 하소된 2종의 상이한 실리카를 사용할 수 있다. 마찬가지로 스캐빈저 또는 다른 첨가제로 처리된 실리카 및 처리되지 않은 실리카를 사용할 수 있다.
- [1069] 100,000 이하의 M_w 및 30% 이상의 결정도를 갖고 바람직하게는 바이닐 종결 기를 갖는 매크로단량체를 제조하기 위해 입체특정적 촉매를 사용할 수 있다.
- [1070] 특정한 예로서, 높은 %의 바이닐 종결 결합을 갖는 프로필렌계 매크로단량체를 제조하는 방법은
- [1071] a) 용액중에서 프로필렌, 선택적으로 소량의 공중합성 단량체를 활성화된 스테레오리지드 전이금속 촉매 화합물을 함유하는 촉매 조성물과 약 80°C 내지 약 140°C 의 온도에서 접촉시키고;
- [1072] b) 약 2,000 내지 약 30,000 달톤의 수평균 분자량을 갖는 이소택틱 또는 신디오택틱 폴리프로필렌 쇄를 회수하는 것을 포함한다.
- [1073] 바람직하게는, 용액은 탄화수소 용매를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 탄화수소 용매는 지방족 또는 방향족이다. 또한, 프로필렌 단량체는 바람직하게는 90°C 내지 120°C 의 온도에서 접촉된다. 더욱 바람직하게는, 95°C 내지 115°C 의 온도가 사용된다. 가장 바람직하게는 프로필렌 단량체는 100°C 내지 110°C 의 온도에서 접촉된다. 반응기 압력은 일반적으로 대기압 내지 345MPa , 바람직하게는 182MPa 로 가변적일 수 있다. 반응은 회분식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 슬러리형 반응에 적합한 조건이 또한 적합하며 이는 용액 조건과 유사하고, 중합은 전형적으로 그에 적합한 압력하에 액체 프로필렌중에서 수행된다.
- [1074] 촉매 쌍 선별 기준은 앞서 논의되었다. 하나의 촉매는 전형적으로 입체특정적이고 상당수의 바이닐-종결된 매크로단량체를 제조할 능력을 가지고, 다른 촉매는 전형적으로 특정적이고 반응성 매크로단량체를 혼입시킬 수 있다. 일반적으로, C2 대칭 벌키 리간드 메탈로센 촉매는 바이닐 종결된 이소택틱 폴리프로필렌 매크로단량체를 제조할 수 있다고 생각된다. 베타메틸-제거를 돕는 촉매는 또한 종종 이소택틱 폴리프로필렌 매크로단량체 형성을 돕는 것으로 보인다. rac-다이메틸실릴 비스(인텐일)하프늄 다이메틸, 다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인텐일)지르코늄 다이클로라이드, 및 rac-에틸렌 비스(4,7-다이메틸인텐일)하프늄 다이메틸은 본 발명에 사용하기 위한 높은 바이닐 쇄 종결도를 갖는 이소택틱 폴리프로필렌을 생성할 수 있는 촉매이다. 전형적으로 80°C 초과와 고온은 바이닐 종결에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 보인다. 마찬가지로, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N}-\text{c}-\text{C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiMe}_2$ 및 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N}-\text{c}-\text{C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiMe}_2$ 는 본 발명에 유용한 비결정성 폴리프로필렌을 제조하고, 바이닐 종결된 매크로단량체를 혼입시켜 또한 scPP 촉매의 그래프팅된 구조를 비결정성 주쇄 상에 생성시키는 것으로 생각된다.
- [1075] 다른 실시태양에서 다이엔, 예컨대 1,9-테카다이엔은 반응 영역에 도입되어 바이닐-종결된 aPP 및 scPP 매크로단량체의 생성을 촉진함으로써 분지-블록 중의 수의 증가를 돕는다.
- [1076] **중합 방법**
- [1077] 전술된 촉매 및 촉매 시스템은 용액, 벌크, 기체 또는 슬러리 중합 공정 또는 이들의 조합, 바람직하게는 용액상 또는 벌크상 중합 공정에서 사용하기 적합하다.
- [1078] 한 실시태양에서, 본 발명은 탄소수 3 내지 30, 바람직하게는 탄소수 3 내지 12, 더욱 바람직하게는 탄소수 3 내지 8의 1종 이상의 단량체의 중합을 포함하는 용액, 벌크, 슬러리 또는 기체상 중합에 관한 것이다. 바람직한 단량체는 프로필렌, 뷰텐-1, 펜텐-1, 4-메틸-펜텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 데센-1, 3-메틸-펜텐-1, 및 환식

올레핀 또는 이들의 조합중 하나 이상을 포함한다. 다른 단량체는 바이닐 단량체, 다이올레핀, 예컨대 다이엔, 폴리엔, 노보넨, 노보나다이엔, 바이닐 노보넨, 에틸리텐 노보넨 단량체를 포함할 수 있다. 바람직하게는 프로필렌의 단독중합체 또는 공중합체가 제조된다. 다른 실시태양에서, 프로필렌의 단독중합체 및 프로필렌과 하나 이상의 상기 열거된 단량체의 공중합체가 제조된다.

[1079] 직렬 또는 병렬의 하나 이상의 반응기를 본 발명에 사용할 수 있다. 촉매 성분 및 활성화제는 용액 또는 슬러리로서, 반응기로 개별적으로, 또는 반응기 직전에 직렬식으로 활성화되어, 또는 활성화된 용액 또는 슬러리로서 미리 활성화되고 반응기로 펌핑되어 전달될 수 있다. 바람직한 조작은 직렬로 활성화된 2종의 용액이다. 복수의 촉매를 반응기에 도입시키는 방법에 관한 추가의 정보에 대해서는, US 6,399,722호 및 W00130862A1호를 참조한다. 상기 참고문헌이 기체상 반응기를 강조할 수 있으나, 설명된 기법은 연속 교반 탱크 반응기, 슬러리 루프 반응기 등을 비롯한 다른 유형의 반응기에 적용될 수 있다. 중합은 단량체, 공단량체, 촉매/활성화제, 스캐빈저 및 선택적인 개질제가 단일 반응기에 첨가되는 단일 반응기 조작으로, 또는 상기 성분들이 직렬로 연결된 둘 이상의 반응기 각각에 첨가되는 직렬식 반응기 조작으로 수행될 수 있다. 촉매 성분은 상기 직렬 중의 제 1 반응기에 첨가될 수 있다. 촉매 성분은 또한 두 반응기 모두에 첨가될 수 있으며, 한 성분은 제 1 반응기로, 다른 성분은 다른 반응기로 첨가될 수 있다.

[1080] 한 실시태양에서, 중합에 500ppm 이하, 또는 400ppm 이하, 또는 300ppm 이하의 수소가 첨가된다. 다른 실시태양에서 중합에 50ppm 이상, 100ppm 이상, 또는 150ppm 이상의 수소가 첨가된다.

[1081] 기체상 중합반응

[1082] 일반적으로, 중합체를 제조하는데 사용된 유동 기체상 방법에서, 하나 이상의 단량체를 함유하는 기체상 스트림은 반응 조건하에 촉매의 존재하에 유동상을 통해 연속적으로 순환된다. 기체상 스트림은 유동상으로부터 빠져나와 반응기 안으로 재순환된다. 동시에, 중합체 생성물은 반응기로부터 빠져나오고 새로운 단량체가 중합된 단량체를 대체하기 위해 첨가된다(예를 들면, 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제 4,543,399 호, 제 4,588,790 호, 제 5,028,670 호, 제 5,317,036 호, 제 5,352,749 호, 제 5,405,922 호, 제 5,436,304 호, 제 5,453,471 호, 제 5,462,999 호, 제 5,616,661 호 및 제 5,668,228 호를 참조).

[1083] 슬러리상 중합반응

[1084] 슬러리 중합반응 방법은 일반적으로 1 내지 약 50 atm 압력 범위(15 psi 내지 735 psi, 103 kPa 내지 5068 kPa) 또는 그 이상 및 0 내지 약 120℃의 온도에서 수행한다. 슬러리 중합반응에서, 고형 미립자 중합체의 현탁액이 액체 중합 희석제 매질중에 형성되고, 이 매질에 단량체 및 공단량체가 촉매와 함께 첨가된다. 희석제를 포함하는 현탁액은 간헐적으로 또는 연속적으로 반응기로부터 제거되고, 상기 반응기에서는 휘발성 성분이 중합체로부터 분리되어 재생되고, 선택적으로 희석 후, 반응기로 재생된다. 중합반응 매질중에 사용된 액체 희석제는 일반적으로 탄소수 3 내지 7의 알케인, 바람직하게는 분지상 알케인이다. 사용된 매질은 중합반응의 조건하에 액체이고 비교적 불활성이어야 한다. 프로페인 매질이 사용되면, 상기 방법은 반응 희석제에 중요한 온도 및 압력 이상에서 수행되어야 한다. 바람직하게는, 헥세인 또는 아이소부테인 매질이 사용된다.

[1085] 한 실시태양에서, 본 발명에 유용한 바람직한 중합반응 기술은 입자 형태 중합반응, 또는 슬러리 방법으로 칭하며, 이때 온도는 중합체가 용액으로 가는 온도 아래에서 유지된다. 이러한 기술은 당해 기술분야에 잘 공지되어 있고, 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제 3,248,179 호에 개시되어 있다. 입자 형태 방법에서 바람직한 온도는 약 85 내지 약 110℃의 범위 안에 있다. 슬러리 방법을 위한 2개의 바람직한 중합 방법은 루프 반응기를 사용하는 것과 다수의 교반된 반응기를 일련으로, 병렬로 또는 그 조합으로 사용하는 것이다. 슬러리 방법의 비제한적인 예는 연속적인 루프 및 교반조 방법을 포함한다. 또한, 슬러리 방법의 다른 예가 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제 4,613,484 호에 개시되어 있다.

[1086] 또 다른 실시태양에서, 슬러리 방법은 루프 반응기에서 연속적으로 수행된다. 아이소부테인중 슬러리로서 또는 무수 유리 유동 분말로서 촉매는 반응기 루프(그 자체가 아이소부테인 함유 단량체 및 공단량체의 희석액 중 성장하는 중합체 입자의 순환 슬러리로 충전됨)에 규칙적으로 주입된다. 수소는 선택적으로 분자량 대조군으로서 첨가될 수 있다. (한 실시태양에서, 500 ppm 이하, 또는 400 ppm 이하 또는 300 ppm 이하의 수소가 첨가된다. 다른 실시태양에서 50 ppm 이상, 100 ppm 이상, 또는 150 ppm 이상의 수소가 첨가된다)

[1087] 반응기는 의도하는 중합체 용융 특성에 의존하면서 3620 kPa 내지 4309 kPa의 압력 및 약 60 내지 약 104℃의 온도에서 유지된다. 반응기의 상당 부분이 이중-재킷 파이프 형태이기 때문에 반응열은 루프 벽을 통해 제거

된다. 슬러리는 규칙적 간격으로 또는 연속적으로 반응기를 빠져나와, 아이소부테인 희석제 및 모든 미반응된 단량체 및 공단량체의 제거를 위해 순차적으로 가열된 저압 플래시 용기, 회전 건조기 및 질소 퍼징 칼럼으로 들어간다. 이어서 생성된 탄화수소 비함유 분말을 다양한 용도에 사용하기 위해 킵다운딩한다.

[1088] 또 다른 실시태양에서, 본 발명에 유용한 슬러리 방법에 사용된 반응기 및 본 발명에 유용한 방법은 중합체를 시간당 2000 lb(907 Kg/hr) 이상, 더욱 바람직하게는 5000 lb/hr(2268 Kg/hr), 가장 바람직하게는 10,000 lb/hr(4540 Kg/hr) 이상 생성할 수 있다. 또 다른 실시태양에서, 본 발명에 유용한 방법에 사용된 슬러리 반응기는 중합체를 시간당 15,000 lb(6804 Kg/hr) 이상, 바람직하게는 25,000 lb/hr(11,340 Kg/hr) 내지 약 100,000 lb/hr(45,500 Kg/hr) 생성한다.

[1089] 또 다른 실시태양에서, 본 발명에 유용한 슬러리 방법에서, 총 반응기 압력은 400 psig(2758 kPa) 내지 800 psig(5516 kPa), 바람직하게는 450 psig(3103 kPa) 내지 약 700 psig(4827 kPa), 더욱 바람직하게는 500 psig(3448 kPa) 내지 약 650 psig(4482 kPa), 가장 바람직하게는 약 525 psig(3620 kPa) 내지 625 psig(4309 kPa)의 범위에 있다.

[1090] 또 다른 실시태양에서, 본 발명에 유용한 슬러리 방법에서, 반응기 액체 매질중 지배적인 단량체의 농도는 약 1 내지 10중량%, 바람직하게는 약 2 내지 약 7중량%, 더욱 바람직하게는 약 2.5 내지 약 6중량%, 가장 바람직하게는 약 3 내지 약 6중량%이다.

[1091] 본 발명에 유용한 또 다른 방법은 상기 방법, 바람직하게는 슬러리 방법이 어떠한 스캐빈저(예: 트라이에틸알루미늄, 트라이메틸알루미늄, 트라이-아이소부틸알루미늄 및 트라이-n-헥실알루미늄 및 다이에틸알루미늄 클로라이드, 다이뷰틸아연 등)도 존재하지 않거나 필수적으로 비함유하는 상태에서 작업되는 방법이다. 이러한 방법은 본원에서 그 전문을 참조로서 인용하는 PCT 공보 제 WO 96/08520 호 및 미국 특허 제 5,712,352 호에 개시되어 있다.

[1092] 또 다른 실시태양에서, 상기 방법은 스캐빈저를 사용하여 수행된다. 일반적인 스캐빈저는 트라이메틸알루미늄, 트라이-아이소부틸알루미늄 및 과량의 알루미늄산화물 또는 개질된 알루미늄산화물을 포함한다.

[1093] 균질, 벌크 또는 용액상 중합반응

[1094] 본원에 개시된 촉매는 균질 용액 방법에서 유용하게 사용될 수 있다. 일반적으로, 이는 연속적 반응기(그 안에서 형성된 중합체 및 공급된 출발 단량체 및 촉매 물질을 교반하여 농도 구배를 감소시키거나 피하게 함)중에서의 중합반응을 포함한다. 적절한 방법은 1 내지 3000 bar(10 내지 30,000 MPa)의 고압에서 중합체의 응집 이상에서 수행하고, 이때 단량체는 희석제로서 작용하거나 용매를 사용하여 용액 중합으로 작용한다.

[1095] 반응기내 온도 조절은, 중합반응의 열을, 반응기의 내용물을 냉각시키기 위한 반응기 재킷 또는 냉각 코일, 자동 냉각, 미리 냉각된 공급물, 액체 매질(희석제, 단량체 또는 용매)의 증발 또는 이들 세가지의 조합에 의한 반응기 냉각과 균형을 맞춰 수행한다. 미리 냉각된 공급물을 갖는 단열 반응기가 사용될 수 있다. 반응기 온도는 사용된 촉매에 의존한다. 일반적으로, 반응기 온도는 바람직하게는 약 30 내지 약 160℃, 더욱 바람직하게는 약 90 내지 약 150℃, 가장 바람직하게는 약 100 내지 약 140℃로 다양할 수 있다. 중합반응 온도는 촉매 선택에 따라 다양하다. 예를 들면, 다이이민 Ni 촉매를 40℃에서 사용하면서, 메탈로센 Ti 촉매를 100℃ 이상에서 사용할 수 있다. 일련의 작업에서, 제 2 반응기 온도는 바람직하게는 제 1 반응기 온도보다 높다. 병렬 반응기 작업에서, 2개의 반응기 온도는 독립적이다. 압력은 약 1 mm Hg 내지 2500 bar(25,000 MPa), 바람직하게는 0.1 bar 내지 1600 bar(1 내지 16,000 MPa), 가장 바람직하게는 1.0 내지 500 bar(10 내지 5000MPa)로 다양할 수 있다.

[1096] 한 실시태양에서, 500 ppm 이하, 400 ppm 이하 또는 300 ppm 이하의 수소를 중합반응에 첨가한다. 다른 실시태양에서, 50 ppm 이상, 100 ppm 이상, 또는 150 ppm 이상의 수소를 중합반응에 첨가한다.

[1097] 이들 각각의 방법이 또한 단일 반응기, 병렬 또는 일련의 반응기 배열로 사용될 수 있다. 액체 방법은 올레핀 단량체를 상기 기술된 촉매 시스템과 적절한 희석제 또는 용매중에 접촉시키고, 상기 단량체를 충분한 시간 동안 반응시켜 의도하는 중합체를 생성하는 것을 포함한다. 탄화수소 용매는 지방족, 방향족 모두가 적절하다. 헥세인, 펜테인, 아이소펜테인 및 옥테인과 같은 알케인이 바람직하다.

[1098] 상기 방법은 연속적 교반조 반응기, 회분 반응기 또는 플러그 유동 반응기, 일련 또는 병렬로 작동되는 하나 이상의 반응기중에서 수행될 수 있다. 이들 반응기는 내부 냉각 또는 가열을 가질 수도 있고 안가질 수도 있으며 단량체 공급물은 냉각될 수도 안될 수도 있다. 일반적인 방법 조건에 대해서는 미국 특허 제 5,001,205 호를 참조한다. 또한, 국제 특허 공보 제 WO 96/33227 호 및 제 WO 97/22639 호를 참조한다. 모든 문헌은

중합반응 방법, 메탈로센 선택 및 유용한 스캐빈저 화합물에 대한 내용에 대해 US 목적을 위한 참조로서 인용한다.

- [1099] 또한, 본 발명은
- [1100] 1) 단량체, 선택적 용매, 촉매 및 활성화제를 반응기 시스템 안에서 조합하는 단계;
- [1101] 2) 상기 반응기 시스템으로부터 중합체 용액을 추출하는 단계;
- [1102] 3) 상기 중합체 용액으로부터 존재한다면 10% 이상의 용매를 제거하는 단계;
- [1103] 4) 반응을 급랭시키는 단계;
- [1104] 5) 상기 중합체 용액을 탈휘발하여 용융 중합체를 형성하는 단계;
- [1105] 6) 정적 혼합기와 같은 혼합기 안에서 상기 용융 중합체 및 하나 이상의 첨가제(아래 설명하는 바와 같은)를 조합하는 단계(바람직한 실시태양에서, 점착부여제는 첨가되지 않거나 30중량% 미만, 바람직하게는 20중량% 미만, 더욱 바람직하게는 10중량% 미만의 양으로 첨가된다);
- [1106] 7) 상기 중합체 조합물을 상기 혼합기로부터 꺼내는 단계; 및
- [1107] 8) 상기 중합체 조합물을 펠렛화하거나 드럼링(drumming)하는 단계를 포함하되, 상기 단계 1)이 상기 개시한 임의의 방법을 포함하는,
- [1108] 점착제의 연속식 제조방법에 관한 것이다.
- [1109] 또 다른 실시태양에서, 본 발명은
- [1110] 1) 단량체, 선택적 용매, 촉매 및 활성화제를 반응기 시스템 안에서 조합하는 단계;
- [1111] 2) 상기 반응기 시스템으로부터 중합체 용액을 추출하는 단계;
- [1112] 3) 상기 중합체 용액으로부터 존재한다면 10% 이상의 용매를 제거하는 단계;
- [1113] 4) 반응을 급랭시키는 단계;
- [1114] 5) 상기 중합체 용액을 탈휘발하여 용융 중합체를 형성하는 단계;
- [1115] 6) 정적 혼합기와 같은 혼합기 안에서 상기 용융 중합체 및 하나 이상의 첨가제를 조합하는 단계;
- [1116] 7) 상기 중합체 조합물을 상기 혼합기로부터 꺼내는 단계; 및
- [1117] 8) 상기 중합체 조합물을 펠렛화하거나 드럼링하는 단계를 포함하는,
- [1118] 점착제의 연속식 제조방법에 관한 것이다.
- [1119] 특히 바람직한 실시태양에서, 본 발명은
- [1120] 1) 선택된 중합반응 조건하에, 100,000 이하의 Mw 및 20% 이하의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 1 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [1121] 2) 선택된 중합반응 조건하에, 100,000 이하의 Mw 및 40% 이상의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 2 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [1122] 3) 선택된 중합반응 조건하에, 용매 및 반응 영역에서, 하나 이상의 활성화제의 존재하에 상기 촉매 성분들을 하나 이상의 C3 내지 C40 올레핀, 선택적으로 하나 이상의 다이올레핀과 접촉시키는 단계를 포함하되,
- [1123] 4) 100℃ 초과 온도에서,
- [1124] 5) 120분 이하의 체류 시간(바람직하게는 60 내지 120분)으로 수행되고,
- [1125] 6) 상기 제 1 촉매 대 제 2 촉매의 비가 1:1 내지 50:1이고,
- [1126] 7) 촉매 성분의 활성이 촉매 성분의 g당 중합체 50kg 이상이고, 올레핀의 20% 이상이 중합체로 전환되며;
- [1127] 8) 상기 반응 영역으로부터 중합체 용액을 추출하는 단계;
- [1128] 9) 상기 중합체 용액으로부터 10% 이상의 용매를 제거하는 단계;

- [1129] 10) 반응을 급랭시키는 단계;
- [1130] 11) 상기 중합체 용액을 탈휘발하여 용융 중합체를 형성하는 단계;
- [1131] 12) 정적 혼합기와 같은 혼합기 안에서 상기 용융 중합체 및 하나 이상의 첨가제를 조합하는 단계;
- [1132] 13) 상기 중합체 조합물을 상기 혼합기로부터 꺼내는 단계; 및
- [1133] 14) 상기 중합체 조합물을 펠렛화하거나 드러밍하는 단계를 포함하는,
- [1134] 접착제의 연속식 제조방법에 관한 것이다.
- [1135] 특히 바람직한 실시태양에서, 본 발명은
- [1136] 1) 선택된 중합반응 조건하에, 100,000 이하의 Mw 및 20% 이하의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 1 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [1137] 2) 선택된 중합반응 조건에서 100,000 이하의 Mw 및 40% 이상의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 2 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [1138] 3) 선택된 중합반응 조건하에 용매 및 반응 영역에서, 하나 이상의 활성화제의 존재하에 상기 촉매 성분들을 하나 이상의 C3 내지 C40 올레핀, 선택적으로 하나 이상의 다이올레핀과 접촉시키는 단계를 포함하되,
- [1139] 4) 100℃ 초과와 온도에서,
- [1140] 5) 120분 이하의 체류 시간으로 수행되고,
- [1141] 6) 상기 제 1 촉매 대 제 2 촉매의 비가 1:1 내지 50:1이고,
- [1142] 7) 촉매 성분의 활성이 촉매 성분의 g당 중합체 50kg 이상이고, 올레핀의 50% 이상이 중합체로 전환되며;
- [1143] 8) 상기 반응 영역으로부터 중합체 용액을 추출하는 단계;
- [1144] 9) 상기 중합체 용액으로부터 10% 이상의 용매를 제거하는 단계;
- [1145] 10) 반응을 급랭시키는 단계;
- [1146] 11) 하나 이상의 C3 내지 C40 올레핀, 및 에틸렌 50몰% 미만을 포함하고, a) 1 뉴턴 이상의 Dot T-Peel, b) 중합체의 Mz에서 측정했을 때 0.95 이하의 분지지수(g'), 및 c) 100,000 이하의 Mw를 갖는 용융 중합체를 형성하는 단계;
- [1147] 12) 정적 혼합기와 같은 혼합기 안에서 상기 용융 중합체 및 하나 이상의 첨가제를 조합하는 단계;
- [1148] 13) 상기 중합체 조합물을 상기 혼합기로부터 꺼내는 단계; 및
- [1149] 14) 상기 중합체 조합물을 펠렛화하거나 드러밍하는 단계를 포함하는,
- [1150] 접착제의 연속식 제조방법에 관한 것이다.
- [1151] 특히 바람직한 실시태양에서, 본 발명은
- [1152] 1) 선택된 중합반응 조건하에, 100,000 이하의 Mw 및 20% 이하의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 1 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [1153] 2) 선택된 중합반응 조건에서 100,000 이하의 Mw 및 40% 이상의 결정도를 갖는 중합체를 제조할 수 있는 제 2 촉매 성분을 선택하는 단계;
- [1154] 3) 선택된 중합반응 조건하에 용매 및 반응 영역에서, 하나 이상의 활성화제의 존재하에 상기 촉매 성분들을 하나 이상의 C3 내지 C40 올레핀, 및 선택적으로 하나 이상의 다이올레핀과 접촉시키는 단계를 포함하되,
- [1155] 4) 100℃ 초과와 온도에서,
- [1156] 5) 120분 이하의 체류 시간으로 수행되고,
- [1157] 6) 상기 제 1 촉매 대 제 2 촉매의 비가 1:1 내지 50:1이고,
- [1158] 7) 촉매 성분의 활성이 촉매 성분의 g당 중합체 50kg 이상이고, 올레핀의 50% 이상이 중합체로 전환되며;

- [1159] 8) 상기 반응 영역으로부터 중합체 용액을 추출하는 단계;
- [1160] 9) 상기 중합체 용액으로부터 10% 이상의 용매를 제거하는 단계;
- [1161] 10) 반응을 급랭시키는 단계;
- [1162] 11) 하나 이상의 C3 내지 C40 올레핀(바람직하게는 프로필렌), 및 에틸렌 50몰% 미만을 포함하고, a) 3 뉴턴 이상의 Dot T-Peel, b) 중합체의 Mz에서 측정했을 때 0.90 이하의 분지지수(g'), c) 30,000 이하의 Mw 및 d) 60 내지 190℃의 피크 용점; e) 1 내지 70J/g의 용해열; f) 190℃에서 8000 mPa·sec 이하의 용융점도를 갖는 용융 중합체를 형성하는 단계;
- [1163] 12) 정적 혼합기와 같은 혼합기 안에서 상기 용융 중합체 및 하나 이상의 첨가제를 조합하는 단계;
- [1164] 13) 상기 중합체 조합물을 상기 혼합기로부터 꺼내는 단계; 및
- [1165] 14) 상기 중합체 조합물을 펠렛화하거나 드러밍하는 단계를 포함하는,
- [1166] 접착제의 연속식 제조방법에 관한 것이다.
- [1167] 또 다른 실시태양에서, 본 발명은
- [1168] 1) 단량체, 촉매 및 활성화제를 반응기 시스템 안에서 조합하는 단계;
- [1169] 2) 상기 반응기 시스템으로부터 중합체 용액을 추출하는 단계;
- [1170] 3) 반응을 급랭시키는 단계;
- [1171] 4) 용융 중합체를 형성하는 단계;
- [1172] 5) 상기 용융 중합체 및 하나 이상의 첨가제를 조합하는 단계; 및
- [1173] 6) 상기 중합체 조합물을 펠렛화하거나 드러밍하는 단계를 포함하는,
- [1174] 접착제의 연속식 제조방법에 관한 것이다.
- [1175] **중합체의 배합**
- [1176] 본원에서 생성된 중합체는 접착제로서 직접 사용되거나 다른 성분들과 혼합되어 접착제를 형성할 수 있다.
- [1177] 점착부여제는 일반적으로 본 발명의 중합체에 필요하지 않다. 그러나 점착부여제가 요구된다면, 상기 개시된 중합체와 혼합될 수 있는 점착부여제는 당해 기술분야에 일반적으로 사용되는 것이다. 예를 들면 비제한적으로 지방족 탄화수소 수지, 방향족 개질된 지방족 탄화수소 수지, 수소화 폴리사이클로펜타다이엔 수지, 폴리사이클로펜타다이엔 수지, 검 로진, 검 로진 에스터, 우드 로진, 우드 로진 에스터, 톨유 로진, 톨유 로진 에스터, 폴리터펜, 방향족 개질된 폴리터펜, 터펜 페놀, 방향족 개질된 수소화 폴리사이클로펜타다이엔 수지, 수소화 지방족 수지, 수소화 지방족 방향족 수지, 수소화 터펜 및 개질된 터펜 및 수소화 로진 에스터를 포함한다. 몇가지 실시태양에서, 점착부여제는 수소화된다. 다른 실시태양에서 점착부여제는 비극성이다(비극성이란 점착부여제가 극성기를 갖는 단량체를 실질적으로 함유하지 않음을 의미한다. 그러나 바람직하게는 극성기는 존재하지 않고, 만약 존재한다면, 5중량% 이하, 바람직하게는 2중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5중량% 이하로 존재한다). 몇몇 실시태양에서, 점착부여제는 80 내지 150℃, 바람직하게는 100 내지 130℃의 연화점(Ring and Ball, ASTM E-28에 의해 측정됨)을 갖는다.
- [1178] 점착부여제는 존재한다면 일반적으로 블렌드의 중량을 기준으로 약 1 내지 약 80중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 40중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 30중량%로 존재한다.
- [1179] 점착제 또는 개질제로서 사용하기 위한 바람직한 탄화수소 수지는 다음을 포함한다:
- [1180] 1. 수지, 예를 들면 C5/C6 터펜 수지, 스타이렌 터펜, 알파-메틸 스타이렌 터펜 수지, C9 터펜 수지, 방향족 개질된 C5/C6, 방향족 개질된 사이클릭 수지, 방향족 개질된 다이사이클로펜타다이엔계 수지 또는 이들의 혼합물. 부가적인 바람직한 수지는 제 WO 91/07472 호, 미국 특허 제 5,571,867 호, 제 5,171,793 호 및 미국 특허 제 4,078,132 호에 개시된 것을 포함한다. 일반적으로 이들 수지는 하기 단량체중 하나 이상을 함유하는 조성물의 양이온성 중합반응으로부터 수득된다: C5 다이올레핀(예: 1-3 펜타다이엔, 아이소프렌 등); C5 올레핀(예를 들면 2-메틸뷰텐, 사이클로펜텐 등); C6 올레핀(예: 헥센), C9 바이닐방향족(예: 스타이렌, 알파 메틸 스타이렌, 바이닐톨루엔, 인텐, 메틸 인텐 등); 사이클릭(예: 다이사이클로펜타다이엔, 메틸다이사이클

로펜타다이엔 등); 및/또는 터펜(예: 리모넨, 카렌 등).

- [1181] 2. 다이사이클로펜타다이엔의 열적 중합반응에 의해 수득된 수지, 및/또는 선택적으로 바이닐방향족(예: 스타이렌, 알파-메틸 스타이렌, 바이닐 톨루엔, 인덴, 메틸 인덴)을 갖는 사이클로펜타다이엔 및/또는 메틸사이클로펜타다이엔의 이량체 또는 올리고머의 열적 중합반응에 의해 수득된 수지.
- [1182] 중합 및 미반응 물질의 분리 후 수득된 수지는 경우에 따라 수소화된다. 바람직한 수지의 예는 미국 특허 제 4,078,132 호, 제 WO 91/07472 호, 미국 특허 제 4,994,516 호, 제 EP 0 046 344 A 호, 제 EP 0 082 726 A 호, 및 미국 특허 제 5,171,793 호에 개시된 것을 포함한다.
- [1183] 또 다른 실시태양에서, 본 발명의 중합체 생성물을 포함하는 접착제 조성물은 또한 가교결합제를 포함한다. 바람직한 가교결합제는 산 또는 무수물 기와 반응할 수 있는 작용기를 갖는 것을 포함한다. 바람직한 가교결합제는 알콜, 멀티올, 아민, 다이아민 및/또는 트라이아민을 포함한다. 본 발명에 유용한 가교결합제의 예는 폴리아민, 예를 들면 에틸렌다이아민, 다이에틸렌트라이아민, 헥사메틸렌다이아민, 다이에틸아미노프로필아민, 및/또는 메탄다이아민을 포함한다.
- [1184] 또 다른 실시태양에서, 본 발명의 중합체 생성물을 포함하는 접착제 조성물은 또한 당해 기술분야에 공지된 첨가제, 예를 들면 충전제, 산화방지제, 보조제, 접착 촉진제, 오일 및/또는 가스제를 포함한다. 바람직한 충전제는 이산화타이타늄, 탄화칼슘, 황산바륨, 실리카, 이산화규소, 카본블랙, 샌드, 유리 비드, 미네랄 응집체, 활석, 점토 등을 포함한다. 바람직한 산화방지제는 페놀 산화방지제, 예를 들면 이가녹스(Irganox) 1010, 이가녹스 1076[모두 시바-가이거(Ciba-Geigy)로부터 입수가능함]을 포함한다. 바람직한 오일은 파라핀성 또는 나프텐성 오일, 예를 들면 Primol 3 52, 또는 Primol 876[프랑스 파리 소재의 엑손모빌 케미칼 프랑스, 에스아(ExxonMobil Chemical France, S. A.)로부터 입수가능함]을 포함한다. 바람직한 가스제는 폴리뷰텐, 예를 들면 Parapol 950 및 Parapol 1300(미국 텍사스 휴스턴 소재의 엑손모빌 케미칼 캄파니로부터 입수가능함)을 포함한다. 다른 바람직한 첨가제는 블록, 안티블록, 안료, 가공보조제, 자외선 안정화제, 중성화제, 윤활제, 계면활성제 및/또는 핵제를 포함하고, 필름에서 하나 이상의 층에 존재할 수 있다. 바람직한 첨가제는 이산화규소, 이산화타이타늄, 폴리다이메틸실록세인, 활석, 염료, 왁스, 칼슘 스테아레이트, 카본 블랙, 저분자량 수지 및 유리 비드를 포함한다. 바람직한 접착 촉진제는 극성 산, 폴리아미노아마이드[예: 헨켈(Henkel)로부터 입수가능한 Versamid 115, 125, 140], 우레탄[예: 아이소사이아네이트/하이드록시 종결된 폴리에스터 시스템, 예를 들면 결합제 TN/Mondur Cb-75(Miles, Inc.)], 커플링제[예: 실레인 에스터(다우 코닝(Dow Corning)으로부터 입수가능한 Z-6020)], 티타네이트 에스터[예: 켄리치(Kenrich)로부터 입수가능한 Kr-44], 반응성 아크릴레이트 단량체[예: 사토머(Sartomer)로부터 입수가능한 Sarbox SB-600], 금속 산 염(사토머로부터 입수가능한 Saret 633), 폴리페닐렌 산화물, 산화된 폴리올레핀, 산 개질된 폴리올레핀, 및 무수물 개질된 폴리올레핀을 포함한다.
- [1185] 또 다른 실시태양에서, 본 발명의 중합체는 산화방지제 3중량% 미만, 유동향상제 3중량% 미만, 왁스 10중량% 미만, 및/또는 결정화 보조제 3중량% 미만과 결합된다.
- [1186] 본 발명의 중합체 생성물과 결합될 수 있는 기타 선택적 성분은 가스화제 또는 기타 첨가제, 예를 들면 오일, 계면활성제, 충전제, 칼라 마스터배치 등이다. 바람직한 가스제는 무기 오일, 폴리뷰텐, 프탈레이트 등을 포함한다. 특히 바람직한 가스제는 프탈레이트, 예를 들면 다이아이소노데실 프탈레이트(DIUP), 다이아이소노닐프탈레이트(DINP), 다이옥틸프탈레이트(DOP) 등을 포함한다. 특히 바람직한 오일은 지방족 나프텐 오일을 포함한다.
- [1187] 본 발명의 중합체 생성물과 결합될 수 있는 기타 선택적 성분은 저분자량 생성물, 예를 들면 왁스, 오일 또는 낮은 Mn 중합체(5000 미만, 바람직하게는 4000 미만, 더욱 바람직하게는 3000 미만, 더욱 바람직하게는 2500 미만의 낮은 평균 Mn)를 포함한다. 바람직한 왁스는 극성 또는 비극성 왁스, 작용화된 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 및 왁스 개질제를 포함한다. 바람직한 왁스는 ESCOMER(상표명) 101을 포함한다. 바람직한 작용화된 왁스는 알콜, 산, 케톤, 무수물 등으로 개질된 것을 포함한다. 바람직한 예는 메틸 케톤, 말레산 무수물, 또는 말레산에 의해 개질된 왁스를 포함한다. 바람직한 오일은 지방족 나프텐 오일, 화이트 오일 등을 포함한다. 바람직한 낮은 Mn 중합체는 저급 알파 올레핀, 예를 들면 프로필렌, 뷰텐, 펜텐, 헥센 등의 중합체를 포함한다. 특히 바람직한 중합체는 1000 미만의 Mn을 갖는 폴리뷰텐을 포함한다. 이러한 중합체의 예는 엑손모빌 케미칼 캄파니로부터 상표명 PARAPOL(상표명) 950로 입수가능하다. PARAPOL(상표명) 950은 950의 Mn 및 ASTM D 445에 의해 측정했을 때 100°C에서 220 cSt의 동적 점도를 갖는 액체 폴리뷰텐 중합체이다. 몇가지 실시태양에서, 극성 및 비극성 왁스가 동일한 조성물에 함께 사용된다.

- [1188] 그러나, 몇가지 실시태양에서, 왁스는 요구되지 않거나, 조성물의 중량을 기준으로 5중량% 미만, 바람직하게는 3중량% 미만, 더욱 바람직하게는 1중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.5중량% 미만으로 존재한다.
- [1189] 또 다른 실시태양에서, 본 발명의 중합체는 중합체 및 첨가제의 중량으로 기준으로, 상기 기술된 첨가제의 임의의 조합의 30중량% 미만, 바람직하게는 25중량% 미만, 바람직하게는 20중량% 미만, 바람직하게는 15중량% 미만, 바람직하게는 10중량% 미만, 바람직하게는 5중량% 미만으로 존재한다.
- [1190] 또 다른 실시태양에서, 본 발명에 의해 생성된 중합체는 탄성중합체(바람직한 탄성중합체는 ASTM D1566에 정의된 것을 포함하는, 천연 및 합성 고무들 모두 포함한다)와 혼합될 수 있다. 바람직한 실시태양에서, 탄성중합체는 본 발명에 의해 생성된 중합체 생성물과 혼합되어 고무 인성강화된 조성물을 형성한다. 특히 바람직한 실시태양에서, 고무 인성강화된 조성물은 고무가 불연속상이고 중합체가 연속상인 2개(또는 그 이상)의 상 시스템이다. 바람직한 탄성중합체의 예는 다음중 하나 이상을 포함한다: 에틸렌 프로필렌 고무, 에틸렌 프로필렌 다이엔 단량체 고무, 네오프렌 고무, 스타이렌스 블록 공중합체 고무(SI, SIS, SB, SBS, SIBS 등을 포함함), 뷰틸 고무, 할로뷰틸 고무, 아이소뷰틸렌과 파라-알킬스타이렌의 공중합체, 아이소뷰틸렌과 파라-알킬스타이렌의 할로젠화 공중합체를 포함한다. 이들 블렌드는 상기 개시된 점착부여제 및/또는 기타 첨가제와 결합된다.
- [1191] 또 다른 실시태양에서, 본 발명에 의해 생성된 중합체는 충격 공중합체와 혼합될 수 있다. 충격 공중합체는 이소택틱 PP와 탄성중합체(예: 에틸렌-프로필렌 고무)의 혼합물로서 정의된다. 바람직한 실시태양에서, 혼합물은 충격 공중합체가 불연속상이고 중합체가 연속상인 2개 이상의 상 시스템이다.
- [1192] 또 다른 실시태양에서, 본 발명에 의해 생성된 중합체는 에스터 중합체와 혼합될 수 있다. 바람직한 실시태양에서, 블렌드는 폴리에스터가 불연속상이고 중합체가 연속상인 2개 이상의 상 시스템이다.
- [1193] 바람직한 실시태양에서, 상기 개시된 본 발명의 중합체는 메탈로센 폴리메틸렌(mPE's) 또는 메탈로센 폴리프로필렌(mPP's)과 결합된다. mPE 및 mPP 단독중합체 또는 공중합체는 일반적으로 모노- 또는 비스-사이클로펜타다이엔일 전이금속 촉매와 함께 알류옥산 및/또는 비-배위 음이온의 활성화제를 용액, 슬러리, 고압 또는 기체상으로 사용하여 생성된다. 촉매 및 활성화제는 지지되거나 비지지되고, 사이클로펜타다이엔일 고리는 치환되거나 비치환될 수 있다. 이러한 촉매/활성화제 조합으로 생성된 몇가지 상업적 생성물이 미국 텍사스주 베이타운 소재의 엑손모빌 케미칼 캄파니로부터 상표명 EXCEED(상표명), ACHIEVE(상표명) 및 EXACT(상표명)로 시판된다. 이러한 mPE 단독중합체 및 공중합체를 제조하기 위한 방법 및 촉매/활성화제에 대한 더 많은 정보를 위해서는 제 WO 94/26816 호, 제 WO 94/03506 호, 제 EP A 277,003 호, 제 EP A 277,004 호, 미국 특허 제 5,153,157 호, 제 5,198,401호, 제 5,240,894호, 제 5,017,714 호, 캐나다 특허 제 CA 1,268,753호, 미국 특허 제 5,324,800 호, 제 EP A 129,368 호, 미국 특허 제 5,264,405 호, 제 EP A 520,732 호, 제 WO 92 00333 호, 미국 특허 제 5,096,867 호, 제 5,507,475 호, 제 EP A 426 637 호, 제 EP A 573 403 호, 제 EP A 520 732 호, 제 EP A 495 375 호, 제 EP A 500 944 호, 제 EP A 570 982 호, 제 W091/09882 호, 제 W094/03506 호 및 미국 특허 제 5,055,438 호를 참조한다.
- [1194] 또 다른 실시태양에서, 본 발명의 올레핀 중합체, 바람직하게는 본 발명의 폴리프로필렌 단독중합체 또는 공중합체는 다른 단독중합체 및/또는 공중합체[비제한적으로 단독폴리프로필렌, 50중량% 이하의 에틸렌 또는 C4 내지 C20 알파-올레핀과 공중합된 프로필렌, 이소택틱 폴리프로필렌, 고도의 이소택틱 폴리프로필렌, 신디오택틱 폴리프로필렌, 프로필렌과 에틸렌 및/또는 뷰텐 및/또는 헥센의 랜덤 공중합체, 폴리뷰텐, 에틸렌 바이닐 아세테이트, 저밀도 폴리에틸렌(밀도 0.915 내지 0.935 g/cm³ 미만) 선형 저밀도 폴리에틸렌, 초저밀도 폴리에틸렌(밀도 0.86 내지 0.90 g/cm³ 미만), 심저밀도 폴리에틸렌(밀도 0.90 내지 0.915 g/cm³ 미만), 중밀도 폴리에틸렌(밀도 0.935 내지 0.945 g/cm³ 미만), 고밀도 폴리에틸렌(밀도 0.945 내지 0.98 g/cm³), 에틸렌 바이닐 아세테이트, 에틸렌 메틸 아크릴레이트, 아크릴산의 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 고압 자유 라디칼 방법에 의해 중합가능한 임의의 다른 중합체, 폴리바이닐클로라이드, 폴리뷰텐-1, 이소택틱 폴리뷰텐, ABS 수지, 탄성중합체(예: 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)), 가황 EPR, EPDM, SBS와 같은 블록 공중합체 탄성중합체, 나일론(폴리아마이드), 폴리카보네이트, PET 수지, 가교결합된 폴리에틸렌, 에틸렌과 바이닐알코올의 공중합체(EVOH), 방향족 단량체의 중합체, 예를 들면 폴리스타이렌, 폴리-1 에스터, 밀도 0.94 내지 0.98 g/cm³의 고분자량 폴리에틸렌, 밀도 0.94 내지 0.98 g/cm³의 저분자량 폴리에틸렌, 그래프트 공중합체, 일반적으로 폴리알킬로나이트라이드 단독중합체 또는 공중합체, 열가소성 폴리아마이드, 폴리아세탈, 폴리바이닐리덴 플루오라이드 및 기타 불소화 탄성중합체, 폴리에틸렌 글라이콜 및 폴리아이소뷰틸렌을 포함함]와 혼합될 수 있다.

- [1195] 바람직한 실시태양에서, 본 발명의 올레핀 중합체, 바람직하게는 본 발명의 폴리프로필렌 중합체는 블렌드 중합체의 중량으로 기준으로 10 내지 99중량%, 바람직하게는 20 내지 95중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 90중량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 90중량%, 더욱 바람직하게는 60 내지 90중량%, 더욱 바람직하게는 70 내지 90중량%으로 블렌드중에 존재한다.
- [1196] 상기 개시된 블렌드는 일련의 반응기를 함께 연결하여 반응기 블렌드를 만들거나 동일한 반응기 안에서 하나 이상의 촉매를 사용하여 중합체의 다수 종을 생산함으로써, 2개 이상의 중합체를 함께 혼합하여 생성될 수 있다. 중합체는 압출기 안에 도입되기 전에 함께 혼합되거나 압출기 안에서 혼합될 수 있다.
- [1197] 본 발명에 의해 생성된 중합체를 포함하는 상기 중합체중 임의의 것이 작용화될 수 있다. 바람직한 작용기는 말레산 및 말레산 무수물을 포함한다. 작용화란 중합체가 불포화산 또는 무수물과 접촉됨을 의미한다. 바람직한 불포화산 또는 무수물은 하나 이상의 이중결합 및 하나 이상의 카보닐기를 함유하는 임의의 불포화 유기 화합물을 포함한다. 대표적인 산은 카복실산, 무수물, 에스터 및 그들의 염, 금속성 및 비금속성 물질을 포함한다. 바람직하게는 유기 화합물은 카보닐기($-C=O$)와 공액된 에틸렌성 불포화를 함유한다. 예는 말레산, 푸마르산, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 알파.메틸 크로톤산, 및 신남산 뿐만 아니라 그들의 무수물, 에스터 및 염 유도체를 포함한다. 말레산 무수물이 특히 바람직하다. 불포화산 또는 무수물은 바람직하게는 탄화수소 수지 및 불포화산 또는 무수물의 중량을 기준으로, 약 0.1 내지 약 10중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 7중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 4중량%로 존재한다.
- [1198] 바람직한 실시태양에서, 불포화산 또는 무수물은 불포화 카복실산, 에스터, 이미드, 아마이드, 무수물 및 사이클릭산 무수물 또는 그들의 혼합물로부터 선택된 불포화 카복실산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 카복실산 또는 그의 유도체를 포함한다.
- [1199] **응용**
- [1200] 본 발명 및 여기에 첨부된 청구의 범위의 목적을 위해, 달리 지시되지 않는 한 하기 시험이 사용된다.
- [1201] 인장 강도, 파단시 인장 강도 및 파단시 신장률은 ASTM D 1708에 의해 측정된다. 파단시 신장률은 또한 파단시 변형률 또는 신장률로 칭한다.
- [1202] 박리 강도 - ASTM D-1876(180° 박리각에서의 박리 접착력, 180° 박리 강도, 180° 박리 접착력, T-박리 강도, T-Peel로도 칭함).
- [1203] 저장률로도 칭하는 동적 저장률은 G' 이다.
- [1204] 내크리프성 ASTM D-2293
- [1205] 롤링 볼 택 PSTC 6(Rolling Ball Tack PSTC 6)
- [1206] 고온 전단 강도는, 1000 g 분동을 중합체 또는 접착제 배합물(12.5mm x 25mm의 접착 면적으로 스테인레스 강 플레이트에 접착됨)로 코팅된 MYLAR 폴리에스터 필름의 25 mm 나비 스트립으로부터 매달리게 하여 측정된다. 샘플을 40℃에서 통기 오븐에 둔다. 시간은 응력 실패가 발생할 때까지 기록한다.
- [1207] 프로브 택(Probe tack)[폴리켄 프로브 택(Polyken probe tack)으로도 칭함] ASTM D 2979
- [1208] 유지력(Holding Power) - PSTC 7, 전단 접착력 또는 전단 강도로도 칭함
- [1209] 밀도 - 25℃에서 ASTM D792.
- [1210] 가드너 칼라(Gardner color) ASTM D 1544-68.
- [1211] SAFT는 내열성으로 칭함.
- [1212] 100℃ 신장률에서의 인장강도 모듈러스 및 영 모듈러스(Young's Modulus)는 ASTM E-1876에 따라 측정한다.
- [1213] 루미넌스(Luminence)는 ASTM D 1925에 의해 측정된 CIE 칼라 코디네이트에서의 반사율 "Y"를 100으로 나눈 값이다.
- [1214] 본 발명의 중합체 생성물 또는 배합물을 기재에 바로 적용하거나 그 위에 분사하고, 일반적으로 중합체는 용융된 상태다. 분사는 균일한 점 패턴을 생성하는 분무, 노드슨 컨트롤드 파이버라이제이션(Nordson Controlled Fiberization)과 같은 나선형 분사 또는 노드슨으로부터의 기술(ITW Dynafiber/Omega heads or Summit technology) 또는 용융 취입 기술에 의해 수행된 연신된 필라멘트의 진동을 포함하는 것으로

정의된다. 용융 취입 기술은 미국 특허 제 5,145,689 호에 개시된 방법 또는 공기 스트림이 압출물의 필라멘트를 파괴하기 위해 사용된 후 파괴된 필라멘트를 기재상에 침전시키기 위해 사용되는 임의의 방법을 포함하도록 정의된다. 일반적으로 용융 취입 기술은 공기를 고온 용융 접착제 섬유를 방적하기 위해 사용하여 이들 섬유를 결합을 위해 기재상에 전달하는 방법이다. 섬유 치수는 용융물대 공기 비를 변화시켜 20 내지 200 마이크로미터로 용이하게 조절될 수 있다. 접착제 용융 취입 적용기의 고유한 안정성에 기인하여 떠돌이 섬유는 거의, 바람직하게는 전혀 발생하지 않는다. 자외선 광하에 결합은 규칙적이고, 부드럽고 연신된 점 패턴으로 나타난다. 분무는, 공기를 사용하여 고온 용융 접착제를 매우 작은 점으로 분무하고 이들을 결합을 위해 기재상에 전달하는 방법이다.

[1215] **적층 용융 코팅**

[1216] 본 발명의 접착제는 비제한적으로 일회용 제품, 패키징, 적층물, 감압성 접착제, 테이프 라벨, 우드 결합, 페이퍼 결합, 부직물, 로드마킹, 반사코팅 등을 포함하는 임의의 접착제 용도에 사용될 수 있다.

[1217] 바람직한 실시태양에서, 본 발명의 접착제는 일회용 기저귀 및 생리대 몸체 구조물, 일회용 제품 컨버팅에서 탄성 부착부, 패키징, 라벨링, 제본, 목공, 및 기타 어셈블리 용도에 사용될 수 있다. 특히 바람직한 용도는 유아 기저귀 다리 탄성부, 기저귀 전방 테이프, 기저귀 직립 다리 커프스, 기저귀 몸체 구조물, 기저귀 코어 안정화부, 기저귀 액체 수송층, 기저귀 외부 커버 적층부, 기저귀 탄성 커프스 적층부, 생리대 코어 안정화부, 생리대 접착제 스트립, 공업용 여과 결합, 공업용 필터 소재 적층, 필터 마스크 적층, 수술용 가운 적층물, 수술용 드레이프 적층 및 썩기 쉬운 제품 패키징을 포함한다.

[1218] 상기 기술한 접착제는 임의의 기재에 적용될 수 있다. 바람직한 기재는 목재, 페이퍼, 카드보드, 플라스틱, 열가소성 물질, 고무, 금속, 금속 호일(알루미늄 호일 및 주석 호일과 같은), 금속화 표면, 천, 부직물(특히 폴리프로필렌 스펀결합된 섬유 또는 부직물), 스펀결합된 섬유, 카드보드, 돌, 석고, 유리(산화규소를 필름 표면상에 증발시켜 적용된 산화규소(SiO_x) 코팅), 발포체, 바위, 도자기, 필름, 중합체 발포체(폴리우레탄 발포체와 같은), 잉크, 염료, 안료로 코팅된 기재, PVDC 등 또는 이들의 조합을 포함한다.

[1219] 추가로 바람직한 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴레이트, 아크릴릭, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 또는 블렌드에 적절한 상기 열거한 임의의 중합체를 포함한다.

[1220] 상기 임의의 기재, 및/또는 본 발명의 중합체는 코로나 방전 처리, 화염 처리, 전자빔 조사, 감마선 조사, 마이크로웨이브 처리 또는 실란화될 수 있다.

[1221] 본원에서 생성된 접착제는 두개의 접착면 사이에 일정한 방식으로 코팅될 때, 바람직하게는 동일하게 구성된 표준 사양 또는 표준 접착제에 비해 소재들이 충분한 방식으로 함께 유지되도록 기능한다.

[1222] 본 발명의 중합체 생성물은 본원에 개시된 중합체와 함께 또는 본원에 개시된 중합체 대신 제 WO 97/33921 호에 개시된 임의의 접착제 용도로 사용될 수 있다.

[1223] 본 발명의 중합체 생성물은 다른 중합체 및/또는 접착제와 함께 또는 단독으로 사용되어 제 WO 02/35956 호에 개시된 바와 같이 후크 및 루프 패스너를 형성할 수 있다.

[1224] **특성화 및 시험**

[1225] 분자량(수평균 분자량(M_n), 중량평균 분자량(M_w), 및 z-평균 분자량(M_z))은 차등 굴절률 검출기(DRI), 온라인 낮은 각도 광 분산(LALLS) 검출기 및 점도계(VIS)가 장착된 워터스 150 크기 배제 크로마토그래프(Waters 150 Size Exclusion Chromatograph, SEC)를 사용하여 측정한다. 검출기 검정에 대한 상세한 내용이 문헌[참고: T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, 및 W. W. Graessley, *Macromolecules*, Volume 34, Number 19, 6812-6820, (2001)]에 개시되어 있으며, 성분들의 간략한 기술이 이하 첨부된다.

[1226] 3개의 폴리머 라보라토리즈(Polymer Laboratories) PLgel 10mm 혼합-B 칼럼, 0.5 cm^3/min 의 공칭 유속 및 300 μl 의 공칭 주입 체적을 갖는 SEC는 검출기 구성 모두에 통상적이다. 다양한 수송 라인, 칼럼 및 차등 굴절계(주로 용리 용액 농도를 측정하기 위해 사용되는 DRI 검출기)가 135°C에서 유지되는 오븐 안에 함유된다.

[1227] LALLS 검출기는 모델 2040 이중-각도 광 산란 광도계(Precision Detector Inc.)이다. SEC 오븐 안에 위치하는 그의 유동 셀은 690 nm 다이오드 레이저 광원을 사용하고 2개의 각도, 즉 15° 및 90°에서 산란광을 수집한다. 15° 결과만 이번 실험에서 사용하였다. 그 시그널을 데이터 포집 보드(National Instruments)로 보내고 이는 16/초의 속도로 판독치를 축적한다. 가장 낮은 4개의 판독치를 평균을 내고 비례적 시그널을 SEC-

LALLS-VIS 컴퓨터로 보낸다. LALLS 검출기를 SEC 뒤에, 점도계 앞에 둔다.

- [1228] 점도계는 고온 모델 150R(Viscotek Corporation)이다. 이는 4개의 모세관이 Wheatstone bridge configuration)으로 2개의 압력 변환기와 함께 배열되어 있다. 하나의 변환기는 검출기를 가로질러 총 압력 강하를 측정하고, 브릿지의 두 측에 위치한 다른 하나는 차등 압력을 측정한다. 점도계를 통해 유동하는 용액에 대한 비점도를 그 결과치로부터 계산한다. 점도계는 SEC 오븐 안에 LALLS 검출기 뒤에 DRI 검출기 앞에 위치한다.
- [1229] SEC 실험을 위한 용매는, 산화방지제로서 뷰틸화된 하이드록시 톨루엔(BHT) 6g을 1,2,4 트라이클로로벤젠(TCB)(Aldrich 시약등급)의 4ℓ 병에 첨가하고 BHT가 용해하기를 기다려서 제조하였다. 이어서 TCB 혼합물을 0.7 마이크로미터 유리 예비-필터를 통해 여과하고 후속적으로 0.1 마이크로미터 테플론 필터를 통해 여과하였다. 고압 펌프와 SEC 칼럼 사이에 추가의 온라인 0.7 마이크로미터 유리 예비-필터/0.22 마이크로미터 테플론 필터 어셈블리가 있었다. 이어서 TCB를 SEC로 들어가기 전 온라인 탈기장치(Phenomenex, Model DG-4000)를 사용하여 탈기하였다.
- [1230] 중합체 용액은 무수 중합체를 유리 용기 중에 넣고, 의도하는 양의 TCB를 첨가하고 혼합물을 160℃에서 약 2 시간 동안 연속적으로 교반하면서 가열하여 제조하였다. 모든 양은 비중계로 측정하였다. 중합체 농도를 질량/체적 단위로 나타내기 위해 사용된 TCB 밀도는 실온에서 1.463 g/ml이고 135℃에서 1.324 g/ml이다. 주입 농도는 1.0 내지 2.0 mg/ml이고, 낮은 농도가 높은 분자량 샘플을 위해 사용된다.
- [1231] 각각의 샘플을 실험하기 전, DRI 검출기 및 주입기를 퍼징하였다. 장치 안에서의 유속은 이제 0.5 ml/min로 증가하고, DRI는 제 1 샘플을 주입하기 전 8 내지 9시간 동안 안정화하였다. 아르곤 이온 레이저를, 레이저를 아이들 모드로 20 내지 30분 동안 수행함으로써 샘플을 수행하기 1 내지 1.5 시간 전에 켜고 광 조절 모드로 전체 출력으로 스위칭하였다.
- [1232] 분지지수는 온라인 점도계를 갖는 SEC(SEC-VIS)를 사용하여 측정하고 SEC 흔적에서 각 분자량에서 g' 로서 기록하였다. 분지지수 g' 는 하기 수학적 식 1로서 정의된다:

수학적 식 1

$$g' = \frac{\eta_b}{\eta_l}$$

- [1233] 상기 식에서,
- [1234] η_b 는 분지형 중합체의 고유점도이고, η_l 는 상기 분지형 중합체와 동일한 점도-평균 분자량(M_v)의 선형 중합체의 고유 점도이다.
- [1235] $\eta_l = KM_v^\alpha$ 로서, K 및 α 는 선형 중합체에 대해 측정된 값이고 분지지수 측정을 위해 사용된 것과 동일한 SEC-DRI-LS-VIS 기기상에서 취득되어야 한다. 본 발명에 나타난 폴리프로필렌 샘플에 대해, $K = 0.0002288$ 및 $\alpha = 0.705$ 가 사용되었다. SEC-DRI-LS-VIS 방법은, 고유 점도 및 분자량이 개별적인 용리 체적에서 측정되기 때문에, 다분산성에 대해 보정할 필요가 없다(거의 확실히 좁게 분산된 중합체를 함유함). 비교를 위한 표준으로서 선택된 선형 중합체는 동일한 점도 평균 분자량 및 공단량체 함량을 가져야 한다. C2 내지 C10 단량체를 함유하는 중합체의 선형 특성은 C^{13} NMR, 랜달(Randall)의 방법(문헌[Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 & 3), p. 285-297])에 의해 확인된다.
- [1237] C11 및 그 이상의 단량체를 위한 선형 특성이 MALLS 검출기를 사용하는 GPC 분석에 의해 확인된다. 예를 들면, 프로필렌의 공중합체에 대해, NMR은 공단량체보다 큰 분지를 나타내지 않아야 한다(즉, 공단량체가 뷰텐이면, 2개의 탄소보다 큰 분지가 나타나지 않아야 한다). 프로필렌의 단독중합체의 경우, GPC는 1개의 탄소 원자보다 많은 분지를 나타내지 않아야 한다. 선형 표준물질이 공단량체가 C9 이상인 중합체에 요구되면, 이들 중합체에 대한 표준물질을 측정할 때 프로토콜에 대해 문헌[T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, 및 W. W. Graessley, Macromolecules, Volume 34, Number 19, 6812-6820, (2001)]을 참조할 수 있다. 신디오택틱 중합체의 경우, 표준물질은 C^{13} NMR에 의해 측정했을 때 신디오택틱에 필적할만한 양을 가져야 한다.
- [1238] 또 다른 실시태양에서, 본 발명에 의해 생성된 중합체는 2 이상, 바람직하게는 5 이상, 바람직하게는 10

이상, 더욱 바람직하게는 20 이상의 분자량 분포도(Mw/Mn)를 갖는다.

[1239] 또 다른 실시태양에서, 생성된 중합체는 크기배제 크로마토그래피(SEC)에 의해 측정할 때 중합체 종의 단봉, 이봉 또는 다봉 분자량 분포도(Mw/Mn)를 가질 수 있다. 이봉 또는 다봉이란 SEC 흔적이 1개 이상의 피크 또는 변곡점을 갖는 것을 의미한다. 변곡점은 커브의 2차 도함수가 부호 변화를 일으키는 지점이다(예를 들면, 네가티브에서 포지티브로 또는 그 반대로).

[1240] 피크 용점(Tm), 피크 결정화 온도(Tc), 용해열 및 결정도는 ASTM E 794-85에 따라 다음과 같이 측정하였다. 차등 주사 열량계(DSC) 데이터는 TA 기기 모델 2920 기계(TA Instruments model 2920 machine)를 사용하여 취득하였다. 약 7 내지 10 mg이 나가는 샘플을 알루미늄 샘플 팬 안에 밀봉하였다. DSC 데이터를 샘플을 -50 °C까지 우선 냉각시키고 이를 10°C/min의 속도로 200°C까지 점진적으로 가열하여 기록하였다. 샘플을 2차 냉각-가열 사이클에 적용하기 전 200°C에서 5분 동안 유지하였다. 제 1 및 제 2 사이클 열적 수행 모두를 기록한다. 커브 아래의 면적을 측정하고 용해열 및 결정도를 측정하였다. 결정물은 하기 수학적 식 2를 사용하여 계산한다:

수학적 식 2

$$[\text{커브 아래의 면적(J/g)/B(J/g)}] * 100$$

[1241]

상기 식에서,

[1242]

B는 주요 단량체 성분의 단독중합체의 용해열이다.

[1243]

[1244] 이러한 B에 대한 값은 문헌[Polymer Handbook, Fourth Edition, published by John Wiley and Sons, New York 1999]으로부터 입수한다. 189J/g (B)값을 100% 결정성 폴리프로필렌에 대한 용해열로서 사용하였다. 다수의 용융 또는 결정화 피크를 나타내는 중합체의 경우, 가장 높은 용융 피크를 피크 용점으로 취하고, 가장 높은 결정화 피크를 피크 결정화 온도로서 취하였다.

[1245]

유리 전이 온도(Tg)는 TA 기기 모델 2920 기계를 사용하여 ASTM E 1356에 의해 측정하였다.

[1246]

¹³C NMR 분광계를 위한 중합체 샘플을 d₂-1,1,2,2-테트라클로로에탄중에 용해하고 샘플을 75 또는 100 MHz의 NMR 분광계를 사용하여 125°C에서 기록하였다. 중합체 공명 피크는 mmmm=21.8 ppm이다. NMR에 의한 중합체의 특성과 관련된 계산은 문헌[F.A. Bovey, "Polymer Conformation and Configuration" Academic Press, New York 1969 및 J. Randall, "Polymer Sequence Determination, Carbon-13 NMR Method", Academic Press, New York, 1977]을 따른다. 길이로 2개의 메틸렌 서열의 %, %(CH₂)₂는, 다음과 같이 계산되었다: 14 내지 18 ppm의 메틸 탄소의 적분값(이는 길이 2의 메틸렌 서열의 수에 대한 농도와 동일함)을 45 내지 49 ppm의 길이 1의 메틸렌 서열의 적분값 및 14 내지 18 ppm의 메틸 탄소의 적분값의 합계로 나누고 곱하기 100을 한다. 이는 2개 이상의 메틸렌 서열이 배제되었기 때문에 2개 이상의 서열에 함유된 메틸렌 기의 양에 대한 최소의 계산값이다. 연구는 문헌[H.N. Cheng 및 J. A. Ewen, Makromol. Chem. 1989,190,1931]을 기초로 하였다.

[1247]

중합체의 에틸렌 함량은 다음과 같이 측정하였다. 얇은 균일 필름을 약 150°C 이상의 온도에서 가압하고 퍼킨 엘머 PE 1760 적외선 분광광도계(Perkin Elmer PE 1760 infrared spectrophotometer)상에 고정시킨다. 600 내지 4000 cm⁻¹에서 샘플의 총 스펙트럼을 기록하고 에틸렌의 단량체 중량%를 하기 수학적 식 3에 따라 계산한다:

수학적 식 3

$$\text{에틸렌 중량\%} = 82.585 - 111.987X + 30.045 X^2$$

[1248]

상기 식에서,

[1249]

[1250] X는 1155 cm⁻¹에서 피크 높이와 722 cm⁻¹ 또는 732 cm⁻¹에서의 피크 높이중 높은 것의 비이다.

[1251]

중합체중 다른 단량체의 농도는 또한 이러한 방법을 사용하여 측정할 수 있다.

[1252]

접착제 시험

[1253]

SAFT(개질된 D4498)는, 전단 모드에서 결합을 끌어당기는 일정한 힘하에, 10°F(5.5°C)/15분으로 상승하는 승

온을 견딜 수 있는 결합의 능력을 측정한다. 결합은 위에서 설명한 방식으로 형성하였다(1 in × 3 in(2.5 cm x 7.6 cm)(크라프트 종이 상에서)). 시험편을 오븐에서 실온에서 수직으로 매달고 500 g 하중을 바닥에 부착하였다. 중량이 떨어지는 온도를 기록하였다[때때로 샘플이 오븐 성능 이상의 온도에 도달하면(> 265 °F (129°C)), 종결하고 최종 온도에서 다른 샘플과 평균을 내었다].

[1254] 경화 시간은 압축된 접착제 기재 구조물이, 잡아당겨서 끊어질 때 기재 섬유를 찢어뜨려서, 상기 결합이 압축 부를 제거하기에 충분히 강할 정도로 충분히 함께 고정되는데 걸리는 시간으로 정의된다. 그러나, 상기 결합은 여전히 추가의 냉각시 보강되기 쉽고 더 이상 압축을 필요로 하지 않는다. 이러한 경화 시간은, 용융된 점 모양의 접착제를 평평한 테이블에 테이프 부착된 파일 폴더 기재에 돔으로써 측정하였다. 3초 후에 파일 폴더 탭(1 in × 3 in(2.5 cm x 7.6 cm))을 상기 점상에 두고 500 g 중량으로 압축하였다. 이 중량은 약 0.5 내지 약 10초 동안 그대로 있게 한다. 이렇게 형성된 구조물을 잡아당겨서 끊어서 기재 섬유 인열을 생성하기에 충분히 양호한 결합 수준을 가졌는지에 대해 확인한다. 경화 시간은 이러한 양호한 결합이 발생하는데 걸리는 최소 시간으로서 기록하였다. 표준물질을 사용하여 그 방법을 검증하였다.

[1255] 일단 구조물이 생성되면, 결합의 효율성을 평가하기 위해 다양한 결과에 도입할 수 있다. 일단 결합이 종이 기재에 실패하면, 효율성을 정량화하는 간단한 방법은, 그 구조물이 결합 라인을 따라 실패함에 따라 종이 섬유가 함유한 접착제 점의 면적을 측정하는 것이다. -12°C에서 15시간 동안 샘플을 콘디셔닝하고 결합을 파괴하려고 시도한 후의 양호한 섬유의 예는 80 내지 100% 기재 섬유 인열의 예상치일 것이다. 이러한 조건 하에서 0% 기재 섬유 인열은 접착력 손실을 신호한다.

[1256] 쇼어 A 경도(Shore A hardness)는 ASTM 2240에 따라 측정하였다. 접착제의 공기 냉각된 점을 바늘에 도입하고 편차를 눈금으로부터 기록하였다.

[1257] Dot T-Peel은 ASTM D 1876에 따라 측정하되, 시험편은 2개의 1 인치×3 인치(2.54 cm × 7.62 cm) 기재 절단편을, 500 g 중량하에 압출되었을 때 약 1 인치²(1 인치 = 2.54 cm)의 면적을 점유하는 체적의 접착제 점으로 결합하여 제조한다. 일단 만들어지면, 모든 시험편을 나란히 펼쳐놓고 인가된 인설트의 파괴력을 기록하는 기재에 의해 시험하였다(2 인치/분의 속도로). 시험된 각 샘플에 대해 수행된 최대 힘을 기록하고 평균을 내어 Dot T-Peel로서 기록되는 평균 최대 힘을 얻는다.

[1258] 접착제 용융점도(ASTM D-3236): 용융점도 프로파일은 일반적으로 브룩필드 써모셀 점도계(Brookfield Thermosel viscometer) 및 27번 스펀들을 사용하여 120 내지 190°C의 온도에서 측정하였다.

[1259] 박리 강도(개질된 ASTM D 1876): 기재(1 x 3 in(25 x 76 mm))를 1 내지 2초 동안 40 psi(0.28 MPa) 압력에서 135°C에서 접착제 필름(5 mil(130μm) 두께)로 열밀봉하였다. 결합 시험편을 2 in/min(51 mm/min)의 일정한 크로스헤드 속도에서 인열 시험기 안에서 박리해냈다. 결합(5개의 시험편)을 박리해서 분리하는데 요구되는 평균 힘을 기록한다.

[1260] 전단 접착 실패 온도(Shear Adhesion Fail Temperature; SAFT)(개질된 ASTM D4498)는 결합이 전단 모드에서 결합을 끌어당기는 일정한 힘에서 10°F(5.5°C)/15분으로 상승하는 승온을 견딜 수 있는 결합의 능력을 측정한다. 결합부 1 in × 1 in(크라프트 종이)(25 mm x 25 mm)는 1.5초 동안 상기 절차 "(b)"에서처럼 열밀봉에 의해 접착제로 형성되었다. 시험편을 32°C에서 오븐 안에서 수직으로 매달고 500 g 하중을 바닥에 부착하였다. 중량이 떨어지는 온도를 기록한다. 높은 실패 온도를 갖는 접착제는 저장 및 선적중 매우 높은 온도에 종종 도입되는 패키징 상품의 어셈블리에 필수적이다.

[1261] 박리 접착 실패 온도(Peel Adhesion Failure Temperature; PAFT)는 TAPPI T814 PM-77의 절차에 따라 개질된 다음 절차를 사용하여 측정하였다. 6"× 12" 크라프트 종이 2장을 177°C까지 가열된 용융 접착제의 1 in 스트립으로 함께 적층하였다. 적층된 시이트를 마무리정리하고 1-in 나비 스트립으로 절단하였다. 이들 스트립을 오븐 안에 100g의 분동을 박리 모드로 매달면서 두었다. 오븐 온도는 30°C/시간의 속도로 증가하였다. 샘플이 실패하면 시동되는 스위치로부터 샘플을 매달고 실패 온도를 기록한다.

[1262] 저온 기재 섬유 인열: 크라프트 종이 결합부를 상기 절차 "(b)"와 같이 제조하였다. 결합 시험편을 냉동기 또는 냉장기 안에 두고 의도하는 시험 온도를 수득한다. 결합부를 손으로 분리하고 실패 유형이 관찰되는지에 대해 검사한다. 기재 섬유 인열의 양은 백분율로 나타낸다. "SF"는 기재 실패를 나타낸다.

[1263] 흐름점은 접착제 블렌드를 121°C까지 가열하고 작은 비드(약 1g)의 용융 접착제를 ASTM 온도계의 벌브에 적용함으로써 측정한다. 용융 접착제 구름이 끝나는 온도를 기록한다. 이러한 흐름점의 측정은 고온 용융 접착

제의 총 양립성, 즉 개별적 성분들의 서로에 대한 양립성을 나타낸다.

- [1264] 압축 성형: 물리적 성질 시험에 적절한 플라크를 카버(Carver) 수압상에서 압축 성형하였다. 6.5g의 중합체를 Teflon(상표명) 코팅된 알루미늄 호일로 라이닝된 청동판(0.05" 두께) 사이에서 성형하였다. 사각형 개구부 4"×4"를 갖는 0.033" 두께 홈을 사용하여 샘플 두께를 조절하였다. 170℃ 또는 180℃에서 1분 예열 후, 최소 압력하에, 수력 하중은 약 10,000 내지 15,000 lb까지 점진적으로 증가하였고 이를 3분 동안 유지하였다. 후속적으로, 샘플 및 성형판을 상기 압력의 물 냉각된 압반들 사이에서 약 10,000 내지 15,000 lb 하중하에 3분 동안 냉각하였다. 플라크는 물리적 성질 시험 전 최소 2일동안 실온에서 평형에 도달하도록 하였다.
- [1265] 단일방향 인장 시험(Unidirectional Tensile Testing): 인장 시험을 위한 독본(Dogbone)들을 맬릿(mallet) 핸들 다이를 사용하여 압축 성형된 플라크로부터 절단하였다. 시험편 치수는 ASTM D 1708에서 구체화된 것이다. 인장 특성을 22.48 lb 하중 셀과, 세레이션 그립 페이스(serrated grip face)가 정합된 공기 조(pneumatic jaw)가 장착된 Instron(상표명) 모델 4502상에서 측정하였다. 25 포인트/초의 데이터 샘플링 속도로 5.0in/min의 일정한 크로스헤드 속도에서 변형이 수행되었다. 시험 전 조 분리(jaw separation)는 0.876"이었고, 이로부터 변형을 유사 변형을 가정하면서 계산하였다. 초기 모듈러스, 응력 및 항복 변형률(명백한 경우), 피크 응력, 파단시 인장 강도 및 파단시 변형을 계산하였다. 각각의 플라크로부터 최소 5개의 시험편을 시험하고, 결과를 평균값으로서 기록하였다. 모든 인용된 응력은 증가하는 변형의 함수로서 감소된 단면적을 전혀 고려하지 않고, 시험편의 원래의 단면적을 기준으로 계산하였다.
- [1266] 유동학적 특성(G' , G'')을 미국 뉴저지주 피스카터웨이 소재의 레오메트릭 사이언티픽(Rheometric Scientific)에 의해 제조된 ARES 기기상에서 측정하였다. 중합체를 우선 용융시키고 이어서 1℃/분으로 냉각시켰다. 동적 모듈러스를 냉각중에 기록하면, 물질의 용점보다 30℃ 이상 더 높은 온도에서부터 시작해서 약 80℃까지 내려간다. 따라서 상기 시험의 결과는 저장 모듈러스 G' , 손실 모듈러스 G'' 뿐만 아니라 온도의 함수로서 비율 $\tan \delta = G''/G'$ 의 전개이다. 12.5 mm 직경 판-및 판-기하학을 사용하여, 10 rad/s의 일정한 주파수 및 변형률 20%에서 측정하였다.

실시예

- [1267] 개요
- [1268] 모든 중합반응을 혼합 메탈로센 촉매 시스템을 사용하여 액체 충전된 단일-단계 연속 반응기중에서 수행하였다. 반응기는 0.5ℓ 스테인레스 강 오토클레이브 반응기였고 교반기, 물 냉각/스팀 가열 부재가 온도 조절기, 및 압력 조절기와 함께 장착되어 있다. 용매, 프로필렌 및 존재한다면 공단량체(예: 뷰텐 및 헥센)를 우선 3개의 칼럼 정제 시스템을 통과시켜 정제하였다. 정제 시스템은 옥시클리어 칼럼(Oxiclear column, Labclear로부터 Model # RGP-R1-500)에 이어서 5A 및 3A 분자체 칼럼으로 구성된다. 정제 칼럼은 중합반응의 더 낮은 활성의 증거가 있을 때마다 주기적으로 재생되었다. 3A 및 5A 분자체 칼럼 모두 질소하에 각각 260℃ 및 315℃의 설정 온도에서 장치 안에서 재생되었다. 분자체 물질은 알드리치(Aldrich)로부터 구입하였다. 옥시클리어 칼럼은 원 제조시 재생되었다. 장치 내 공급으로부터 정제된 에틸렌을 매니폴드 안으로 공급하고 이어서 브룩필드 질량 유동 조절기를 통해 반응기로 공급하였다. 에틸렌은 냉각된 용매/단량체 혼합물 안에서 용해된 기체로서 전달되었다. 정제된 용매 및 단량체를 매니폴드를 통해 반응기 안으로 공급하기 전 냉각기를 통과시켜 약 -15℃까지 냉각시켰다. 용매 및 단량체를 매니폴드 안에서 혼합하고 단일 튜브를 통해 반응기 안으로 공급하였다. 모든 액체 유속을 브룩필드 질량 유동 계량기 또는 마이크로-모션 코리올리스형 유동 계량기(Micro-Motion Coriolis-type flow meter)를 사용하여 측정한다.
- [1269] 달리 지시되지 않으면, 촉매 화합물은 알베마를(Albemarle)로부터 수득하였다.
- [1270] 반결정성 폴리프로필렌을 제조하기 위해 사용된 촉매 화합물은 rac-다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 다이클로라이드, rac-다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 다이메틸, rac-다이메틸실릴비스(2-메틸인덴일)지르코늄 다이메틸, rac-다이메틸실릴비스(인덴일)하프늄 다이메틸, 및 rac-1,2-에틸렌-비스(4,7-다이메틸인덴일)하프늄 다이메틸(볼러 사이언티픽 캄파니(Boulder Scientific Company)로부터 수득됨)이었다.
- [1271] 비결정성 폴리프로필렌을 제조하기 위해 사용된 촉매 화합물은 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이클로라이드, 다이메틸

실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드) 타이타늄 다이메틸, 다이메틸실릴(t-부틸아마이드)(테트라메틸사이클로펜타다이엔일) 타이타늄 다이메틸(볼러 사이언티픽 캄파니로부터 취득됨), [다이(p-트라이에틸실릴페닐) 메틸렌](사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-부틸플루오렌일)하프늄 다이메틸(미국 특허 제 6,528,670 호에 따라 제조됨) 및 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(N-1-아다만틸) 타이타늄 다이메틸(미국 특허 제 5,955,625 호에 따라 제조됨)이었다.

[1272] 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드) 타이타늄 다이클로라이드는 미국 특허 제 5,057,475 호의 실시예에 따라 제조하였다. 다이메틸 버전은 다이클로라이드 버전의 다이메틸화에 의해 취득되었다.

[1273] Rac-다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인덴일) 지르코늄 다이클로라이드 및 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드) 타이타늄 다이클로라이드는 MAO(메틸알루미늄옥산)으로 활성화되었다. Rac-1,2-에틸렌비스(4,7-다이메틸인덴일) 하프늄 다이메틸은 트리틸 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트(Single-Site Catalysts, LLC로부터 취득됨)로 미리 활성화되었다. 나머지 촉매는 N,N-다이메틸아닐륨 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트(알베마를로부터 취득됨)로 미리 활성화되었다. 예비활성화된 촉매 시스템에 대해, 촉매는 중합반응의 적어도 10분 전에 톨루엔 700 ml중 1:1 내지 1:1.1의 물비로 조촉매로 활성화되었다. 촉매 시스템을 톨루엔중 0.2 내지 1.4 mg/ml의 촉매 농도까지 희석하였다. 촉매 용액은 동일한 날에 수행된 모든 중합수행에 대해 사용되었다. 촉매 용액의 새로운 회분을 촉매 용액 700 ml 이상이 하루 안에 소모될 경우를 대비해서 제조하였다. 각각의 촉매 용액을 별도의 라인을 통해 펌핑하였다. 촉매를 매니폴드 안에서 혼합하고 반응기 안으로 단일 라인을 통해 공급하였다. 메틸알루미늄옥산 활성화된 시스템중, 메틸알루미늄옥산 280 ml(MAO, 톨루엔중 10중량%, 알베마를로부터 입수됨)을 톨루엔 1000ml중 희석하고, 용액을 5 l 스테인레스 실린더중에 저장하였다. 촉매를 톨루엔중 0.2 내지 1.4mg/ml의 범위의 농도까지 희석하였다. 각각의 촉매 용액 및 메틸알루미늄옥산 용액을 별도의 라인을 통해 펌핑하였다. 촉매 및 MAO를 매니폴드 안에서 혼합하고 단일 라인을 통해 반응기 안에 공급하였다. 촉매 매니폴드와 반응기 유입구 사이의 연결 튜브는 약 1 m 길이이었다.

[1274] 모든 촉매 용액을 불활성 대기 안에서 1.5 ppm 미만의 물 함량으로 유지하고 계량 펌프에 의해 반응기 안에 공급하였다. 촉매 및 단량체 접촉이 반응기 안에서 일어났다. 촉매 펌프를 검정 매질로서 톨루엔을 사용하여 주기적으로 검정하였다. 공급물중 촉매 농도는 촉매 용액중 촉매 농도를 변화시켜 조절하고/조절하거나 촉매 용액의 펌핑 속도를 변화시켜 조절하였다. 촉매 용액의 펌핑 속도는 0.2 내지 5 ml/분으로 다양하였다.

[1275] 불순물 스캐빈저로서, 트라이-아이소-부틸 알루미늄(톨루엔중 25중량%, Akzo Noble) 55ml를 헥세인 22.83 kg 중에 희석하였다. 희석된 트라이-아이소-부틸 알루미늄 용액을 질소 블랭킷하에 37.9 l 실린더중에 저장하였다. 용액을 약 90% 소모시까지 모든 중합반응에 대해 사용하고, 이어서 새로운 회분을 제조하였다. 트라이-아이소-부틸 알루미늄 용액의 펌핑 속도는 0(스캐빈저 없음) 내지 4ml/분의 범위로 중합반응에 따라 다양하다.

[1276] 알파, 오메가-다이엔을 포함하는 중합반응에 대해, 1,9-데카다이엔을 톨루엔중 4.8 내지 9.5 체적%의 농도까지 희석하였다. 희석된 용액을 공단량체 라인을 통해 계량 펌프에 의해 반응기 안에 공급하였다. (1,9-데카다이엔을 알드리치로부터 취득하고, 일단 질소하에 고온에서 활성화된 알루미늄나를 통과시키고 질소하에 고온에서 활성화된 분자체를 통과하여 정제하였다).

[1277] 우선 반응기를 용매(예: 헥세인) 및 스캐빈저를 반응기 시스템을 통해 1시간 이상 동안 최대 허용된 온도(약 150℃)에서 연속적으로 펌핑하여 세정하였다. 세정 후, 반응기를 반응기 재킷을 통해 유동하는 물/스팀 혼합물을 사용하여 의도하는 온도까지 가열/냉각하고 설정 압력에서 조절된 용매 유동으로 조절하였다. 이어서 단량체 및 촉매 용액을 정상적 작동 상태에 도달할 때 반응기 안에 공급하였다. 방향족 온도 조절 시스템을 사용하여 반응기를 설정 온도에서 조절하고 유지하였다. 중합반응 활성화의 개시는 물-스팀 혼합물의 점성 생성물 및 낮은 온도를 관찰하여 측정되었다. 일단 활성화가 이루어지고 시스템이 평형에 도달하면, 반응기는 시스템을 설정된 조건하에 샘플 수집 전 평균 체류 시간의 적어도 5배의 시간 동안 연속적으로 작동시켜 라이닝 아웃하였다. 대부분의 용매, 중합체 및 미반응된 단량체를 함유하는 생성된 혼합물을 시스템이 정상상태 작동에 도달한 후 수집 박스 안에 수집하였다. 수집된 샘플을 우선 후드 안에서 공기건조하고 대부분의 용매를 증발시키고 이어서 진공 오븐 안에서 약 90℃의 온도에서 약 12시간 동안 건조시켰다. 진공 오븐 건조된 샘플을 칭량하여 수율을 취득하였다. 모든 반응을 2.41MPa-g의 압력 및 45 내지 130℃의 온도에서 수행하였

다.

[1278] 실시예 1 내지 4

[1279] 4개의 샘플을 rac-다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 다이메틸 및 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드) 타이타늄 다이메틸을 사용하여 소정 범위의 촉매 비에 걸쳐 115℃의 온도에서 제조하였다. 중합반응 후 상기 기술한 일반적인 절차를 수행하였다. 상세한 실험 조건 및 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

실시예	1	2	3	4
촉매 #1	A	A	A	A
촉매 #1 공급률(몰/분)	4.83E-06	3.66E-06	3.00E-06	2.68E-06
촉매 #2	B	B	B	B
촉매 #2 공급률(몰/분)	3.64E-07	3.64E-07	3.64E-07	3.64E-07
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14	14
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90	90
중합온도(℃)	115	115	115	115
Mn(kg/mol)	19.1	18.2	16.4	16.9
Mw(kg/mol)	31	28.3	25.7	26.7
Mz(kg/mol)	66.1	52.4	46.9	53.1
g' ₁ @Mz	1.02	0.99	0.96	0.9
Tc(℃)	90.5	98.8	97.7	97.1
Tm(℃)	140.5	143.2	143.8	142.8
Tg(℃)	-17.7	-10.4	-10.4	-11.3
융해열(J/g)	21.7	25.7	34.7	35.1
점도@190℃(cps)	1540	1340	1240	798
전환율(%)	95.3	89.6	87.1	92.8
촉매 활성(kg 중합체/g 촉매)	5.7	6.9	8.0	9.4
촉매:				
A = 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸				
B = rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인텐일)지르코늄 다이메틸				

[1280]

[1281] 실시예 5 내지 8

[1282] 4개의 샘플을 rac-다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 다이메틸 및 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(t-부틸아마이드) 타이타늄 다이메틸을 사용하여 100℃의 온도에서 촉매 비에 걸쳐 제조하였다. 중합반응 후 상기 기술한 일반적인 절차를 수행하였다. 상세한 실험 조건 및 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

실시예	5	6	7	8
촉매 #1	F	F	F	F
촉매 #1 공급률(몰/분)	4.92E-06	4.92E-06	4.92E-06	4.92E-06
촉매 #2	B	B	B	B
촉매 #2 공급률(몰/분)	5.67E-07	8.50E-07	1.13E-06	1.42E-06
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14	14
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90	90
중합온도(℃)	100	100	100	100
Mn(kg/mol)	12.1	11.9	8.8	12.4
Mw(kg/mol)	29.4	30.7	26.3	28
Mz(kg/mol)	84.3	81.6	80.7	84.7
g' ₁ @Mz	0.93	0.88	0.87	0.84
Tc(℃)	95.8	98.4	96.1	95.8
Tm(℃)	145.2	145.7	143.3	143.0
Tg(℃)	-9.6	-10.4	-11.1	-10.0
융해열(J/g)	21.4	32.4	30.0	33.0
점도@190℃(cps)	1100	1040	840	675
전환율(%)	88.63	91.73	68.09	77.23
촉매 활성(kg 중합체/g 촉매)	6.38	6.08	4.18	4.42
촉매:				
B = rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인텐일)지르코늄 다이메틸				
F = 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(t-부틸아마이드)타이타늄 다이메틸				

[1283]

[1284] 실시예 9 내지 15

[1285] 몇가지 실시예를 다이메틸실릴비스(인텐일)하프늄 다이메틸 및

다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸을 사용하여 약 80.0 몰%의 촉매 비에서 소정의 온도에 걸쳐 제조하였다. 중합반응 후 상기 설명한 일반적인 절차를 수행하였다. 상세한 실험 조건 및 결과를 표 3에 나타낸다. 이러한 데이터는 온도가 결정도 Mw, Mw/Mn, 및 분지도에 상당한 영향을 미쳤다는 것을 나타낸다. 개체수는 또한, 각각의 촉매의 반응 역학이 중합 온도에 독특한 반응을 갖기 때문에 반응 온도를 통해 조작될 수 있다.

표 3

실시예	9	10	11	12	13	14	15
촉매 #1	A	A	A	A	A	A	A
촉매 #1 공급률(몰/분)	5.22E-06	5.22E-06	5.22E-06	5.22E-06	5.22E-06	5.22E-06	5.22E-06
촉매 #2	C	C	C	C	C	C	C
촉매 #2 공급률(몰/분)	1.31E-06	1.31E-06	1.31E-06	1.31E-06	1.31E-06	1.31E-06	1.31E-06
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14	14	14	14	14
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90	90	90	90	90
중합온도(°C)	110	105	100	95	90	85	80
Mn(kg/mol)	8.5	8.2	9.8	11.1	22.5	26.6	30.9
Mw(kg/mol)	15.7	17.1	19.8	23.5	41.1	46.9	55.8
Mz(kg/mol)	30.6	37.9	42.2	40.4	79.8	84.8	95.5
g'Mz	1	0.97	0.95	0.97	0.98	0.97	0.98
Tc(°C)	22.8	31.6	40.5	47.8	53.5	61.0	64.8
Tm(°C)	74.7	82.3	87.4	94.3	103.3	107.7	113.7
Tg(°C)	-15.5	-13.0	-12.0	-10.0	-7.5	-7.5	-6.0
융해열(J/g)	14.4	16.6	21.5	26.0	21.0	27.8	26.7
점도@190°C(cps)	227	272	441	813	5280	7250	15400
촉매:							
A = 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸							
C = rac-다이메틸실릴 비스(인덴일)하프늄 다이메틸							

실시예 16 내지 19

4가지 샘플을 rac-다이메틸실릴비스(인덴일)하프늄 다이메틸 및 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸을 사용하여 100°C의 온도에서 다양한 촉매 비로 제조하였다. 중합반응 후 상기 설명한 일반적인 절차를 수행하였다. 상세한 실험 조건 및 결과를 표 4에 나타낸다. 이러한 데이터는 촉매 비가 결정도 Mw, Mw/Mn, 및 분지도에 상당한 영향을 미쳤다는 것을 나타낸다. 개체수는 또한, 각각의 촉매의 반응 역학이 중합 온도에 독특한 반응을 갖기 때문에 반응 온도를 통해 조작될 수 있다.

표 4

실시예	16	17	18	19
촉매 #1	A	A	A	A
촉매 #1 공급률(몰/분)	8.49E-07	8.49E-07	8.49E-07	8.49E-07
촉매 #2	C	C	C	C
촉매 #2 공급률(몰/분)	5.51E-07	8.26E-07	1.28E-06	1.93E-06
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14	14
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90	90
중합온도(°C)	100	100	100	100
Mn(kg/mol)	17.1	14.1	9.6	7.3
Mw(kg/mol)	28	20.7	14.3	10.6
Mz(kg/mol)	65	37.6	24.9	18.2
g'Mz	1.05	0.97	0.92	0.94
Tc(°C)	61.2	55.2	30.8	28.8
Tm(°C)	107.3	97.6	76.9	64.3
Tg(°C)	-8.9	-14.5	-15.3	-14.6
융해열(J/g)	29.9	31.2	19.9	7.6
점도@190°C(cps)	1355	412	165	87
전환율(%)	86.20	91.89	100.56	97.90
촉매 활성(kg 중합체/g 촉매)	18.74	16.49	13.97	10.34
촉매:				
A = 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸				
C = rac-다이메틸실릴 비스(인덴일)하프늄 다이메틸				

실시예 20 내지 34

15개의 샘플을 rac-다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 다이메틸 및 다이메틸실릴(테트라메틸사

이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸 촉매를 사용하여 제조한 후, 다이올레핀 단량체로서 소량의 1,9-데카다이엔을 알파-올레핀 단량체로서 프로필렌과 함께 공급한 것을 제외하고는 상기 기술한 일반적인 절차를 수행하였다. 상세한 실험 조건 및 결과를 표 5a, 표 5b 및 6에 나타낸다.

표 5a

실시예	20	21	22	23	24
촉매 #1	A	A	A	A	A
촉매 #1 공급률(몰/분)	6.53E-06	6.53E-06	6.53E-06	6.53E-06	6.53E-06
촉매 #2	B	B	B	B	B
촉매 #2 공급률(몰/분)	6.92E-07	3.64E-07	3.64E-07	2.19E-07	2.19E-07
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14	8.3	10
1,9-데카다이엔 공급률(ml/분)	0.19	0.19	0.19	0.13	0.13
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90	90	90
중합온도(°C)	120	125	120	120	110
Mn(kg/mol)	15.6	14.7	14.3	---	---
Mw(kg/mol)	23	24.6	29.5	---	---
Mz(kg/mol)	55.2	64.2	85	---	---
g'@Mz	0.85	0.91	0.85	---	---
Tc(°C)	86.5	91.8	91.8	86.5	87.6
Tm(°C)	116.6	128.7	129.7	128.8	137.6
Tg(°C)	-10.6	-11.1	-9.7	-9.4	-7.5
유해열(J/g)	31.8	32.1	26.0	17.0	19.4
점도@190°C(cps)	721	725	1240	448	2240
전환율(%)	93.32	77.57	81.12	77.49	85.13
촉매 활성(kg 중합체/g 촉매)	4.00	3.54	3.70	2.15	2.85
촉매:					
A = 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸					
B = rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 다이메틸					

표 5b

실시예	25	26	27	28	29
촉매 #1	A	A	A	A	A
촉매 #1 공급률(몰/분)	5.22E-06	5.22E-06	5.22E-06	6.53E-06	6.53E-06
촉매 #2	B	B	B	B	B
촉매 #2 공급률(몰/분)	7.65E-07	7.65E-07	7.65E-07	2.19E-07	4.74E-07
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14	10	14
1,9-데카다이엔 공급률(ml/분)	0.24	2.24	0.19	0.13	0.19
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90	90	90
중합온도(°C)	115	117	110	125	115
Mn(kg/mol)	20		23		17.3
Mw(kg/mol)	36.7		45.5		34.5
Mz(kg/mol)	111.9		104		97.1
g'@Mz	0.68		0.75		0.75
Tc(°C)	91.1	87.0	96.8	77.3	88.5
Tm(°C)	136.6	133.7	134.2	130.0	136.3
Tg(°C)	-9.6	-10.7	-9.7	-11.2	-12.4
유해열(J/g)	51.5	39.5	42.5	15.1	35.8
점도@190°C(cps)	880	518	1850	661	1040
전환율(%)	92.20	89.30	96.84	80.62	91.15
촉매 활성(kg 중합체/g 촉매)	4.72	4.57	4.96	2.70	4.07
촉매:					
A = 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸					
B = rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 다이메틸					

표 6

실시예	30	31	32	33	34
촉매 #1	A	A	A	A	A
촉매 #1 공급률(몰/분)	1.02E-06	5.22E-06	6.53E-06	6.53E-06	6.53E-06
촉매 #2	B	B	B	B	B
촉매 #2 공급률(몰/분)	1.13E-07	7.65E-07	4.74E-07	6.20E-07	3.64E-07
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14	14	14
1,9-데카다이엔 공급률(ml/분)	0.19	0.24	0.19	0.19	0.19
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90	90	90
중합온도(°C)	115	115	110	110	115
Mn(kg/mol)	20.3	14.9	13.6	16.1	17.6
Mw(kg/mol)	96.2	34.3	30.2	30.4	36.5
Mz(kg/mol)	636.2	114.8	67.6	68.7	91.5
ρ' @Mz	0.46	0.72	0.95	0.88	0.85
Tc(°C)		91.4	91.8	94.3	84.4
Tm(°C)		129.3	140.5	140.6	137.2
Tg(°C)		-10.0	-11.2	-8.9	-8.2
융해열(J/g)		46.9	28.3	38.4	20.8
점도@190°C(cps)		1030	1870	1360	2470
전환율(%)	56.38	95.32	97.29	97.24	87.82
촉매 활성(kg 중합체/g 촉매)	15.44	4.88	4.34	4.23	4.00
촉매:					
A = 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸					
B = rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 다이메틸					

실시예 35 내지 39

5개의 샘플을 다이메틸실릴비스(인덴일)하프늄 다이메틸 및 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸을 사용하여 75 mol%의 촉매 비에서 85 내지 105°C의 온도범위에 걸쳐 제조한 후, 다이올레핀 단량체로서 소량의 1,9-데카다이엔을 알파-올레핀 단량체로서 프로필렌과 함께 공급한 것을 제외하고는 상기 기술한 일반적인 절차를 수행하였다. 상세한 실험 조건 및 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

실시예	35	36	37	38	39
촉매 #1	A	A	A	A	A
촉매 #1 공급률(몰/분)	5.22E-06	5.22E-06	5.22E-06	5.22E-06	5.22E-06
촉매 #2	C	C	C	C	C
촉매 #2 공급률(몰/분)	1.75E-06	1.75E-06	1.75E-06	1.75E-06	1.75E-06
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14	14	14
1,9-데카다이엔 공급률(ml/분)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90	90	90
중합온도(°C)	105	100	95	90	85
Mn(kg/mol)	9.6	15.7	14.1	15.2	29.3
Mw(kg/mol)	16.5	24.6	30	40.4	69.1
Mz(kg/mol)	33.4	48.4	70.7	103.1	222.6
ρ' @Mz	0.89	0.81	0.8	0.76	0.66
Tc(°C)	25.2	29.4	30.9	41.8	53.5
Tm(°C)	67.3	76.1	81.2	91.3	102.3
Tg(°C)	-15.4	-13.3	-13.1	-8.1	-7.4
융해열(J/g)	13.4	19.5	20.9	25.7	33.3
점도@190°C(cps)	194	291	568	1650	5210
촉매:					
A = 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸					
C = rac-다이메틸실릴 비스(인덴일)하프늄 다이메틸					

실시예 40 내지 43

4의 샘플을 rac-다이메틸실릴비스(인덴일)하프늄 다이메틸 및 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸을 사용하여 제조하고, 다이올레핀 단량체로서 소량의 1,9-데카다이엔을 알파-올레핀 단량체로서 프로필렌과 함께 공급한 것을 제외하고는 상기 기술한 일반적인 절차를 수행하였다. 상세한 실험 조건 및 결과를 표 8에 나타낸다.

표 8

실시예	40	41	42	43
촉매 #1	A	A	A	A
촉매 #1 공급률(몰/분)	8.49E-07	8.49E-07	8.49E-07	5.22E-06
촉매 #2	C	C	C	C
촉매 #2 공급률(몰/분)	8.26E-07	5.51E-07	5.51E-07	5.82E-07
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14	14
1,9-데카다이엔 공급률(ml/분)	0.05	0.02	0.05	0.19
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	86	90
중합온도(℃)	100	95	90	95
Mn(kg/mol)	10.5	16.1	23	28.3
Mw(kg/mol)	19.5	24.4	39.4	94.8
Mz(kg/mol)	38	44.3	71.3	455.2
g'Mz	0.92	0.93	0.93	0.54
Tc(℃)	47.7	53.7	71.0	37.4
Tm(℃)	94.4	98.6	112.5	101.2
Tg(℃)	-12.3	-11.1	-24.6	-10.3
융해열(J/g)	30.8	31.6	44.6	22.4
점도@190℃(cps)	327	625	2370	---
전환율(%)	93.80	---	98.62	---
촉매활성(kg 중합체/g 촉매)	16.83	---	21.44	---
촉매:				
A = 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸				
C = rac-다이메틸실릴 비스(인덴일)하프늄 다이메틸				

[1300]

[1301]

실시예 44 내지 47

[1302]

4의 샘플을 rac-1,2-에틸렌-비스(4,7-다이메틸인덴일)하프늄 다이메틸 및 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸을 사용하여 촉매 비에 걸쳐 110℃의 온도에서 제조하였다. 실시예 44 내지 47에 대해 사용된 조건은 다이올레핀 도입을 포함하며, 다이올레핀 단량체로서 소량의 1,9-데카다이엔을 알파-올레핀 단량체로서 프로필렌과 함께 공급한 것을 제외하고는 상기 기술한 일반적인 절차를 수행하였다. 상세한 실험 조건 및 결과를 표 9에 나타낸다.

표 9

실시예	44	45	46	47
촉매 #1	A	A	A	A
촉매 #1 공급률(몰/분)	6.53E-06	3.79E-06	2.74E-06	2.09E-06
촉매 #2	D	D	D	D
촉매 #2 공급률(몰/분)	4.25E-07	4.25E-07	4.25E-07	4.25E-07
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14	14
1,9-데카다이엔 공급률(ml/분)	0.09	0.09	0.09	0.09
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90	90
중합온도(℃)	115	115	115	115
Mn(kg/mol)	21.5	20	21.2	16.1
Mw(kg/mol)	36.2	32.7	34	33.5
Mz(kg/mol)	100.1	95.6	123.7	128.8
Tc(℃)	41.0	51.5	59.8	74.4
Tm(℃)	94.3	97.6	103.4	109.4
Tg(℃)	-22.8	-23.8	-12.5	-18.9
융해열(J/g)	4.1	6.8	11.3	15.8
점도@190℃(cps)	2090	1750	1570	1230
전환율(%)	83.58	83.95	71.84	63.10
촉매활성(kg 중합체/g 촉매)	3.80	6.26	7.08	7.78
촉매:				
A = 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸				
D = rac-1,2-에틸렌 비스(4,7-다이메틸인덴일)하프늄 다이메틸				

[1303]

[1304]

실시예 48 내지 51

[1305]

4개의 샘플을 rac-다이메틸실릴비스(2-메틸인덴일)지르코늄 다이메틸 및 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸을 사용하여 74 내지 84 몰%의 촉매 비에 걸쳐 80℃의 온도에서 제조하고, 다이올레핀 단량체로서 소량의 1,9-데카다이엔을 알파-올레핀 단량체로서 프로필렌과 함께 공급한 것을 제외하고는 상기 기술한 일반적인 절차를 수행하였다. 상세한 실험 조건 및 결과를 표 10에

나타낸다.

표 10

실시예	48	49	50	51
촉매 #1	A	A	A	A
촉매 #1 공급률(몰/분)	6.53E-06	6.53E-06	6.53E-06	6.53E-06
촉매 #2	E	E	E	E
촉매 #2 공급률(몰/분)	1.23E-06	1.57E-06	1.92E-06	2.26E-06
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14	14
1,9-데카다이엔 공급률(ml/분)	0.14	0.14	0.14	0.14
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90	90
중합온도(℃)	80	80	80	80
Mn(kg/mol)	19.9	16	11.4	10
Mw(kg/mol)	43.8	36.9	25.9	19.2
Mz(kg/mol)	106.3	72.3	54.5	38.8
g'@Mz	0.88	0.93	0.93	0.93
Tc(℃)	49.0	53.3	58.6	53.1
Tm(℃)	109.9	107.8	103.2	102.0
Tg(℃)	-10.7	-7.4	-9.1	-9.6
융해열(J/g)	25.8	29.4	31.4	37.7
점도@190℃(cps)	4680	2040	952	464
촉매:				
A = 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸				
E= rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸인덴일)지르코늄 다이메틸				

[1306]

[1307]

실시예 52 내지 57

[1308]

6개의 샘플을 rac-다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인덴일) 지르코늄 다이메틸 및 다이메틸실릴-(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드) 타이타늄 다이메틸을 사용하여 80 내지 95℃의 온도 및 약 87 몰%의 촉매 비에서 제조하고, (1) 다이올레핀 단량체로서 소량의 1,9-데카다이엔을 알파-올레핀 단량체로서 프로필렌과 함께 공급하고; (2) 소량의 수소를 또한 반응기에 공급한 것을 제외하고는 상기 기술한 일반적인 절차를 수행하였다. 상세한 실험 조건 및 결과를 표 11에 나타낸다. 실시예 52 내지 57는 수소를 첨가하면 Mw, Mn, 결정도, 결정상 대 비결정성상의 비, 뿐만 아니라 촉매 선택을 통해 수득된 조절, 온도와 같은 공정 조건을 효율적으로 조작할 수 있다는 것을 보여준다.

표 11

실시예	52	53	54	55	56	57
촉매 #1	A	A	A	A	A	A
촉매 #1 공급률(몰/분)	6.10E-06	6.10E-06	6.10E-06	6.10E-06	6.10E-06	6.10E-06
촉매 #2	B	B	B	B	B	B
촉매 #2 공급률(몰/분)	2.83E-07	2.83E-07	2.83E-07	2.83E-07	1.98E-07	1.98E-07
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14	14	14	14
1,9-데카다이엔 공급률(ml/분)	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
H ₂ 공급률(cc/분)	50	50	50	50	70	70
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90	90	90	90
중합온도(℃)	95	90	85	80	90	80
Mn(kg/mol)	12.6	11	12.5	15.7	18.1	11.7
Mw(kg/mol)	27.5	43.2	42.3	85.3	34	29.8
Mz(kg/mol)	72.2	127	153.4	468.3	126	99
g'@Mz	0.82	0.74	0.8	0.66	0.8	0.84
Tc(℃)	95.7	95.8	97.4	97.0	98.9	97.7
Tm(℃)	141.0	145.1	145.8	147.0	144.5	145.1
Tg(℃)	-14.6	-13.3	-12.3	-9.8	-17.2	-14.8
융해열(J/g)	38.5	45.4	35.9	35.4	49.3	39.2
점도@190℃(cps)	668	1049	2148	16090	810	822
촉매:						
A = 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸						
B = rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 다이메틸						

[1309]

[1310]

실시예 58 내지 60

[1311]

3개의 샘플을 rac-다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인덴일) 지르코늄 다이메틸 및 다이메틸실릴-(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드) 타이타늄 다이메틸을 사용하여 115℃의 온도 및 약 87 몰%의 촉매 비에서 제조하고, (1) 다이올레핀 단량체로서 소량의 1,9-데카다이엔을 공급하고; (2) rac-다이메틸실릴

비스(2-메틸-4-페닐인덴일) 지르코늄 다이메틸 및 다이메틸실릴-(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드) 타이타늄 다이메틸 촉매 모두를 미리 혼합하고 톨루엔중에 희석한 후, 예비활성화없이 촉매 매니폴드로 공급하고; (3) N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트를 톨루엔중에 희석하고 촉매 매니폴드 안에 공급하고; (4) 촉매 활성화를 촉매 매니폴드에서 개시하는 것을 제외하고는 상기 기술한 일반적인 절차를 수행하였다. 상세한 실험 조건 및 결과를 표 12에 나타낸다. 실시예 58 내지 60은 촉매를 반응기 바로 전에 반응기 안에서 인-라인으로 활성화시킬 수 있음을 나타낸다.

표 12

실시예	58	59	60
촉매 #1	A	A	A
촉매 #1 공급률(몰/분)	4.06E-06	2.54E-06	1.52E-06
촉매 #2	B	B	B
촉매 #2 공급률(몰/분)	2.95E-07	1.84E-07	1.11E-07
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14
1,9-데카다이엔 공급률(ml/분)	0.14	0.14	0.14
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90
중합온도(°C)	115	115	115
Mn(kg/mol)	13.2	18.2	24.2
Mw(kg/mol)	34.5	50.8	69.9
Mz(kg/mol)	99.6	169	248.6
$\bar{g}'@M_z$	0.79	0.72	0.69
T _c (°C)	90.6	92.9	93.0
T _m (°C)	137.0	139.6	142.6
T _g (°C)	-10.8	-10.0	-8.7
융해열(J/g)	32.5	32.9	28.4
점도@190°C(cps)	1657	3170	11600
전환율(%)	89.64	77.50	95.59
촉매 활성(kg 중합체/g 촉매)	6.43	8.90	18.29
촉매:			
A = 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸			
B = rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 다이메틸			

[1312]

[1313]

실시예 61 내지 66

[1314]

6개의 샘플을 다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인덴일) 지르코늄 다이메틸 및 다이메틸실릴-(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드) 타이타늄 다이메틸을 사용하여 105 내지 130°C의 온도 및 약 84.6 몰%의 촉매 비에서 제조하고, (1) 다이올레핀 단량체로서 소량의 1,9-데카다이엔을 공급하고; (2) 에틸렌을 반응기에 첨가한 것을 제외하고는 상기 기술한 일반적인 절차를 수행하였다. 상세한 실험 조건 및 결과를 표 13에 나타낸다. 중합체중 에틸렌 함량은 푸리에 변환 적외선 분석(Fourier Transformation Infrared analysis; FTIR)에 의해 획득되었다.

표 13

실시예	61	62	63	64	65	66
촉매 #1	A	A	A	A	A	A
촉매 #1 공급률(몰/분)	1.02E-06	1.02E-06	1.02E-06	1.02E-06	1.02E-06	1.02E-06
촉매 #2	B	B	B	B	B	B
촉매 #2 공급률(몰/분)	1.84E-07	1.84E-07	1.84E-07	1.84E-07	1.84E-07	1.84E-07
프로필렌 공급률(g/분)	20	20	20	20	20	20
1,9-데카다이엔 공급률(ml/분)	0.186	0.186	0.186	0.186	0.186	0.186
에틸렌 공급률(SLPM)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90	90	90	90
중합온도(°C)	130	125	120	115	110	105
Mn(kg/mol)	13.1	12.3	11.8	15.1	15.3	17.7
Mw(kg/mol)	37.3	36.2	40.5	47.7	45.2	53.8
Mz(kg/mol)	149.2	122	132.1	153.9	206.8	180.7
\bar{P}_n	0.67	0.65	0.63	0.61	0.56	0.56
Tc(°C)	80.4	79.6	84.6	85.5	87.7	86.6
Tm(°C)	121.8	121.9	124.6	125.2	126.1	126.2
Tg(°C)	-15.0	-15.2	-14.9	-14.8	-15.0	-15.6
융해열(J/g)	32.4	43.3	51.7	50.5	50.4	49.7
점도@190°C(cps)	1440	977	1090	1510	1530	1720
FTIR로부터의 에틸렌 함량(중량%)	4.3	3.5	3	2.6	2.9	2.9
전환율(%)	68.11	82.57	89.87		92.79	92.18
촉매 활성(kg 중합체/g 촉매)	24.92	30.21	32.88		33.95	33.73
촉매:						
A = 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸						
B = rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 다이메틸						

[1315]

[1316]

실시예 67 내지 71

[1317]

실시예 69를 제외하고는 모든 샘플을 다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인덴일) 지르코늄 다이메틸 및 다이메틸실릴-(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드) 타이타늄 다이메틸을 사용하여 105 내지 115°C의 온도에서 제조하고, (1) 실시예 67에서 다이사이클로펜타다이엔 소량을 사용하고(알드리치로부터 수득된 다이사이클로펜타다이엔을 우선 톨루엔에 용해하였다. 이어서 용액을 질소하에 고온에서 활성화된 알루미늄판을 통과시키고, 질소하에 고온에서 활성화된 분자체를 통과시켜 정제하였다); (2) 실시예 68 및 70에서는 1-뷰텐을 사용하였고; (3) 실시예 71에서, 1,9-데카다이엔 및 1-헥세인을 각각 다이올레핀 단량체 및 공단량체로 공급한 것을 제외하고는 상기 기술한 일반적인 절차를 수행하였다. 실시예 69는 다이메틸실릴-(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드) 타이타늄 다이메틸 및 rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸인덴일)지르코늄 다이메틸 촉매를 사용하여 제조하였다. 상세한 실험 조건 및 결과를 표 14에 나타낸다.

표 14

실시에	67	68	69	70	71
촉매 #1	A	A	A	A	A
촉매 #1 공급률(몰/분)	5.22E-06	5.22E-06	2.09E-06	5.22E-06	5.22E-06
촉매 #2	B	B	B	B	B
촉매 #2 공급률(몰/분)	7.65E-07	7.65E-07	4.25E-07	7.65E-07	7.65E-07
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14	14	14
공단량체	다이사이클로펜타다이엔	뷰텐-1	---	뷰텐-1	1,9-데카다이엔
공단량체 공급률(ml/분)	0.23	0.6	---	2.5	0.206
1-헥세인 유속(ml/분)	---	---	---	---	3.29
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90	90	90
중합반응 온도(°C)	110	115	110	105	115
Mn(kg/mol)	---	---	12.2	---	---
Mw(kg/mol)	---	---	30.6	---	---
Mz(kg/mol)	---	---	84.3	---	---
Tc(°C)	---	---	72.3	86.0	42.6
Tm(°C)	---	---	112.1	124.8	89.8
Tg(°C)	---	---	-22.4	-12.3	-15.2
융해열(J/g)	---	---	23.3	38.4	27.0
점도@190°C(cps)	665	563	1420	1100	524
전환율(%)	74.40	98.07	65.78	---	98.98
촉매 활성(kg 중합체/g 촉매)	3.81	5.15	8.11	---	5.77
촉매:					
A = 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄 다이메틸					
B = rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 다이메틸					

실시에 72

실시에 72를 500 ml 오토클레이브 회분 반응기 안에서 수행하였다. 125 ml의 정제된 톨루엔을 일단 스테인레스 강 오토클레이브 반응기에 첨가하고, 트라이-아이소-뷰틸 알루미늄(TIBAL) 용액(톨루엔 5ml중 희석된 TIBAL 25중량%) 0.1 ml을 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 교반하고 안정한 압력까지 120°C까지 가열하였다. 상기 반응기를 약간 양의 압력에서 유지하였다. 연속적으로, 미리 정제된 프로필렌 125ml을 교반하에 첨가하였다. 반응기 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 이러한 반응기 온도에서, 미리 혼합되고 예비활성화된 촉매 용액 1.5ml을 질소를 사용하여 반응기 안으로 캐슬러삽입하였다. 촉매 용액은 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드) 타이타늄 다이메틸 32 mg, rac-다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인덴일) 지르코늄 다이메틸 1.9 mg, 및 다이메틸실릴비스(인덴일) 하프늄 다이메틸 1.6 mg으로 이루어지고, N,N-다이메틸아닐륨 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 62.1 mg을 톨루엔 50 ml중 용해하였다. 중합반응을 15분 동안 수행하였다. 이후, 반응기를 냉각시키고 대기로 통풍하였다. 대부분의 용매, 중합체 및 미반응된 단량체를 함유하는 생성된 혼합물을 수집 박스 안에 수집하였고, 우선 후드 안에 공기-건조하여 대부분의 용매를 증발시키고 진공 오븐 안에 약 90°C의 온도에서 약 12시간 동안 건조하였다. 생성된 중합체(12.79 g)는 102.9°C의 DSC에 의한 피크 결정화 온도, -8.7 °C의 유리 전이 온도 및 51.9J/g의 융해열을 나타냈다. 평균 분자량, Mn/Mw/Mz은 33825/66387/267680이다.

실시에 73 내지 75(비교예)

3개의 샘플을 rac-다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인덴일) 지르코늄 다이메틸 또는 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드) 타이타늄 다이메틸을 사용하여 제조하고, 하나의 촉매만을 사용한 것을 제외하고는 상기 설명한 일반적인 절차를 따른다. rac-다이메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인덴일) 지르코늄 다이메틸을 사용하여 이소택틱 폴리프로필렌을 제조하면서, 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드) 타이타늄 다이메틸을 사용하여 비결정성 폴리프로필렌을 제조하였다. 실험실 조건 및 중합체 샘플의 점도를 표 15에 나타낸다.

표 15

실시예	73	74	75
축매	A	A	B
축매 공급률(몰/분)	5.08E-06	5.08E-06	5.67E-07
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90
중합반응 온도(°C)	130	125	110
점도@190°C(cps)	1132	2220	328
축매:			
A =	다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로로테실아마이드) 타이타늄 다이메틸		
B =	rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 다이메틸		

[1323]

[1324]

선행 실험으로부터 몇가지 샘플을 분석하여 분지 수준을 측정한다. 본 발명의 목적을 위해, 분지도는 분지형 중합체의 M_z 의 분자량에서 분지지수 g' 의 값을 사용하여 측정한다. 결과를 표 1 내지 13에 나타낸다.

[1325]

실시예 4 및 실시예 31 내지 34에 개시된 샘플을 용매 추출을 사용하여 분획화하였다. 결과를 표 16에 나타낸다. 선택된 분획화 분율을 GPC-DRI-VIS-LS 및 DSC을 사용하여 분석하였다. 이들 분석의 결과는 또한 표 17에 나타낸다. 실시예 31에 개시된 샘플로부터 분획화 분율의 복소 점도 프로파일을 80 내지 130°C의 온도에 걸쳐 측정하였고, 도 5에 나타낸다.

[1326]

실시예 4에 개시된 샘플 및 용매 추출로부터 추출된 그의 분율을 ^{13}C NMR을 사용하여 분석하였다.

[1327]

퍼센트 mm 트리아드를 ^{13}C NMR 스펙트럼으로부터 직접 측정한다; 혼합물중 mm 트리아드의 수준은 샘플에서 단지 aPP 및 scPP(각각 "어택틱 폴리프로필렌 및 반결정성 폴리프로필렌") 성분에만 의존한다. 순수한 aPP 및 scPP 성분의 입체규칙성(mm)을 알면, 혼합물중 관찰된 mm 수준에 상응하는 각각의 비율을 계산할 수 있다. 아래 나타낸 값은 이소택틱 트리아드 전체의 백분율, 미분획화된 중합체 뿐 아니라 3개의 분율을 나타낸다. 계산된 데이터는 이소택틱 및 어택틱 참고 중합체가 블록 중합체 분절 안에 있는 입체규칙성을 나타낸다는 가정하에 작성한다. 메틸 트리아드 영역을 사용하여 이소택틱 참고 중합체가 94.7% mm를 갖고 어택틱 참고물질이 13.6%를 함유한다는 것을 계산한다.

샘플	% mm	% 계산된 이소택틱 중합체
미분획화된 중합체	68	66
헥세인 가용성	16	약 2%
헵테인 가용성	76	76
헵테인 불용성	89	93

[1328]

표 16

샘플	실시예 31	실시예 33	실시예 32	실시예 34
헥세인 실온 가용성, 중량%	29.17	42.52	55.39	74.4
속실험 헥세인 가용성, 중량%	25.14	15.17	10.55	6.93
속실험 헵테인 가용성, 중량%	7.88	7.1	8.53	0.44
속실험 헵테인 불용성, 중량%	35.32	35	25.15	17.8

[1329]

표 17

실시예 4				
	헥세인 실온 가용성	헵테인 속실패트 용성	헵테인 속실패트 용성	헵테인 속실패트 불용성
Mn(kg/mol)	6.6	10.3	16.5	---
Mw(kg/mol)	14.3	30.2	31.3	---
Mz(kg/mol)	32.2	58.5	53.2	---
g'@Mz	1.16	0.86	0.87	---
Tc(°C)	---	105.2	112.8	---
Tm(°C)	---	138.2	145.2	---
Tg(°C)	-11.1	---	---	---
융해열(J/g)	0.0	68.6	108.9	---
실시예 31				
	헥세인 실온 가용성	속실패트 헥세인 가용성	속실패트 헵테인 가용성	속실패트 헵테인 불용성
Mn(kg/mol)	9.5	20.9	20.1	20.8
Mw(kg/mol)	12.7	48	56.3	47.4
Mz(kg/mol)	25	131.5	148.8	150.2
g'@Mz	1.08	0.68	0.64	0.63
Tc(°C)	---	93.3	101.4	105.2
Tm(°C)	---	128.2	133.5	138.3
Tg(°C)	-11.8	-8.3	---	---
융해열(J/g)	0.0	52.5	66.1	70.7

[1330]

[1331]

실시예 12, 22 및 49의 생성물의 점도를 80 내지 130°C의 온도에 걸쳐 측정하였다. 복소 점도 프로파일을 도 1에 나타낸다. 이들 데이터는 상기 설명한 세가지-영역 특성을 입증한다.

[1332]

선택된 샘플 및 그들의 블렌드를 접착제 성능에 대해 시험하였다. 순수한 중합체를 점착부여제, 오일 또는 왁스 및 안정화제와 콤파운딩하고 고온용융 점착제 블렌드를 제조하였다. 이들 중합체 및 그들의 블렌드의 성질을 헨켈 앤드 칠피(Henkel and Chief)로부터 일반적으로 시판되는 EVA 블렌드에 대해 시험하였다. 승온에서 낮은 전단하에 혼합하여 유체 용융물을 형성하였다. 혼합 온도는 약 130 내지 190°C까지 다양하다.

[1333]

Escorez(상표명) 5637은 다이사이클로펜타다이엔 공급원료로부터 생성된 수소화 방향족 개질된 수지로서, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 엑손모빌 케미칼 캄파니로부터 시판되고 130°C의 링 앤드 볼 연화점을 나타낸다.

[1334]

Paraflint H-1은 무어 앤드 먼거(Moore and Munger)로부터 시판되고, 250°F에서 10mPa·sec의 용융점도를 나타내는 피셔-트롭쉬(Fisher-Tropsch) 왁스이다.

[1335]

Aristowax 165는 미국 뉴저지주 저지시티 소재의 프랭크 B 로스 캄파니(Frank B Ross Co)로부터 시판되는 정제 파라핀 왁스이다. 이는 석유로부터 분리되고 158 내지 165°F의 융점을 갖는다.

[1336]

Henkel Hot Melt 80-8368는 헨켈 코포레이션(Henkel Corp)으로부터 시판되고, EVA, 점착부여제 및 왁스의 블렌드로부터 제조된 상업용 고온 용융 점착제이다.

[1337]

MAPP 40는 미국 추세이(Chusei)로부터 시판되고, 50의 산가, 190°C에서 300 cps의 점도, 149°C의 연화점을 갖는, 말레산 무수물 개질된 폴리프로필렌이다.

[1338]

Chief Hot Melt 268는 칠피 어드헤시브즈(Chief Adhesives)로부터 시판되고, EVA, 점착부여제 및 왁스로부터 제조된 상업용 고온 용융 점착제이다.

[1339]

KAYDOL(등록상표명)은 위트코(Witco)로부터 시판되고, 20°C의 유동점 및 40°C에서 64 내지 70 cSt의 동점도를 갖는 포화 지방족 및 지방족 비-극성 탄화수소로 이루어진 고도로 정제된 무기오일이다.

[1340]

Licomont AR 504는 클라리엔트(Clarient)로부터 시판되고, 41의 산가, 190°C에서 373 mPas의 점도 및 156°C의 연화점을 갖는 말레산 무수물 그래프팅된 폴리프로필렌 왁스이다.

[1341]

AC 540는 허니웰(Honeywell)에서 시판되고, 40의 산가, 140°C에서 575의 점도 및 105°C의 강하점을 갖는 에틸렌 아크릴산 공중합체이다.

[1342]

Polywax 2000은 베이커 페트로라이트 플레인 BOPP[Baker Petrolite Plain BOPP(이축 배향된 폴리프로필렌 필름)]로부터 입수가 가능한 폴리에틸렌 왁스로서, 28 마이크론 두께의 필름이 모빌 필름스(Mobil Films)로부터 수득되었다.

[1343]

코로나 처리된 BOPP(이축 배향된 폴리프로필렌 필름) 28 마이크론 두께 필름은 모빌 필름스로부터 수득되었다.

[1344] Paperboard 84A는 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헉스터 팩키징 앤드 서플라이 인코포레이티드(Huckster packaging and supply, Inc.)로부터 입수가 가능한 20% 재생 섬유를 포함하는 회색 포스터 보드 20 pt 마분지이다.

[1345] Paperboard 84B는 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헉스터 팩키징 앤드 서플라이 인코포레이티드로부터 입수가 가능한 일반 포스터 보드 클레이 코팅된 인쇄용지이다.

[1346] Cardboard 84C는 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헉스터 팩키징 앤드 서플라이 인코포레이티드로부터 입수가 가능한 일반 골판지 카드보드 200호 스톡이다.

상품명	사양	공급원
점착부여제		
Escorez [®] 1102RM	C5 점착부여제	엑손모빌 케미칼 캄파니
Escorez [®] 2203	C5, C6 및 C9 올레핀과 다이-올레핀의 공급물로부터 생성된 좁은 분자량 분포를 갖는 낮은 방향족 개질된 탄화수소 수지, 약 95℃의 링 앤드 불 연화점을 가진	엑손모빌 케미칼 캄파니
Escorez [®] 2393	C5, C6 및 C9 올레핀과 다이-올레핀의 공급물로부터 생성된 고도의 방향족 개질된 탄화수소 수지, 약 93℃의 링 앤드 불 연화점을 가진	엑손모빌 케미칼 캄파니
Escorez [®] 2596	C5, C6 및 C9 올레핀과 다이-올레핀의 공급물로부터 생성된 낮은 방향족 개질된 탄화수소 수지, 약 96℃의 링 앤드 불 연화점을 가진	엑손모빌 케미칼 캄파니
Escorez [®] 5637	다이사이클로헥타다이엔 공급원료로부터 생성된 수소화된 방향족 개질된 수지, 130℃의 링 앤드 불 연화점을 나타냄	엑손모빌 케미칼 캄파니
Escorez [®] 5690	다이사이클로헥타다이엔 공급원료로부터 생성된 수소화된 방향족 개질된 수지, 130℃의 링 앤드 불 연화점을 나타냄	엑손모빌 케미칼 캄파니
오일		
Primol 352	수소화된 파라핀 오일	엑손모빌 케미칼 캄파니
Primol 876	나프텐 오일	엑손모빌 케미칼 캄파니
Flexon 876	나프텐 오일	엑손모빌 케미칼 캄파니
Kadol 오일	정제된 백색 무기오일	위트코
중합체/접착제		
Escorene UL 7720	에틸렌 비닐아세테이트 공중합체, 약 29중량% 비닐 아세테이트 및 150 dg/min의 용융지수를 가진	엑손모빌 케미칼 캄파니
NSC Easymelt	부직물 용도를 위한 고온용융 점착부여제	미국 뉴저지 바운드 브룩 소재의 내셔널 스타치(National Starch)
Henkel Hot Melt 80-8368	EVA, 점착부여제 및 왁스의 상업용 점착제	헨켈 코포레이션
Chief Hot Melt 268	EVA, 점착부여제 및 왁스의 상업용 점착제	취프 어드헤시브즈
Advantra 9250	에틸렌/옥텐-1 메탈로센 중합체, 점착부여제 및 왁스의 상업용 점착제	풀러(Fuller)
Tite Bond Wood Glue	수계 접착제	미국 휴스턴 소재의 홈디포(Home Depot)
Dap Glue	용매계 목재 풀	미국 휴스턴 소재의 홈디포

[1347]

상표명	사양	공급원
왁스		
Aristowax 165	정제된 석유 왁스, 용점: 158 내지 165°F	미국 뉴저지주 저지 시티 소재의 프랭크 B 로스
AC 8 lot 500081EQ	폴리에틸렌 왁스	미국 뉴저지주 소재의 허니웰
Parafint H-1	피서-트롭쉬 왁스, 10mPa@250°F	모어 앤드 먼저
AR-504	말레에이트 PE 왁스, 41의 산가 및 373 mPa@190°C의 점도	클라리엔트
AC-540	40의 산가 및 575 cps@140°C의 점도를 갖는 에틸렌 아크릴산 공중합체	미국 뉴저지주 소재의 허니웰
Polywax 2000	폴리에틸렌 왁스	베이커 페트롤라이트
AC-1302P	말레에이트 폴리프로필렌	허니웰
P-C80	피서 트롭쉬 분획화 왁스	무어 앤드 먼저
MAPP-40	50의 산가, 300 cps@190°C의 점도를 갖는 말레산 개질된 폴리프로필렌	미국 텍사스 파사데나 소재의 휴세이
산화방지제 및 기타 첨가제		
Irganox 1010	페놀성 산화방지제	시바-가이키
Dolomite 16 mesh	샌드	포다민 캄파티 리미티드 (Fordamin Company, Ltd UK)에 의해 공급됨
Microcarb MC 50F	탄산칼슘	마이크로파인 미네랄즈 리미티드 (Microfine Minerals Ltd, UK)에 의해 공급됨
3F 유형의 유리비드	유리비드	소비텍 에스아(Sovitec SA, 벨기에)에 의해 공급됨
TiO2 Lot: TR92	이산화타이타늄	헌츠맨 타이옥사이드 리미티드 (Huntsman Tioxide Ltd, UK)에 의해 공급됨
시험 표면		
코팅된 금속화된 아크릴릭	시리얼 박스를 위한 금속화 아크릴릭 코팅된 카드보드	제네랄 밀스(General Mills)
비-코팅된 CB 테스트라이너	야채 트레이를 위한 1250 g/m ²	네덜란드 소재의 카파(Kappa)
Paperboard 84A	20% 재생 함량을 갖는 그레이 포스터 20 pt 마분지	미국 텍사스 휴스턴 소재의 헉스터 팩키징 앤드 서플라이
Paperboard 84B	일반 포스터보드 클레이 코팅된 인쇄용지	미국 텍사스 휴스턴 소재의 헉스터 팩키징 앤드 서플라이
Paperboard 84C	일반 골판지 카르보드 200호 스톱	미국 텍사스 휴스턴 소재의 헉스터 팩키징 앤드 서플라이
Inland Paper Board	고성능 보드지	로마의 인랜드 페이퍼 보드 앤드 팩키징 캄파니(Inland Paper Board and Packaging Company)
Black White Fabric	17× 13/cm ² 의 트레드 계수(Thread Count)를 갖는 인쇄된 스트레치 100% 코튼, 더욱 느슨하게 제직된 패브릭	미국 텍사스 휴스턴 소재의 하이 패션 패브릭스(High Fashion Fabrics)
Formica	테플론 표준 시이트 Formica로부터 제조하였다	미국 텍사스 휴스턴 소재의 로위스 하드웨어(Lowe's Hardware)

Blue fabric	텍은 Blue Stock 038C0TP 100% 코튼, 21 × 45/cm ² 의 트레드 계수를 0.022 g/cm ² 의 중량과 함께 갖는 촘촘하게 제직된 코튼 패브릭으로부터 제조하였다.	미국 텍사스 휴스턴 소재의 하이 패션 패브릭스
Catalog paper	검사로부터 측정된 바와 같이 고온 용융 방법에 의해 결합된 제분용 페이퍼	세톤 카탈로그(Seton Catalog)
NWC	부직 커버스톡, Paratherm PT 120/20	독일 소재의 로만(Lohmann)
PE	폴리에틸렌, 백색 불투명 마이크로엠보싱된 CO/EX 필름(내부 고무 처리됨), 참고번호: CM001ARIE000757-C	영국 소재의 타콜린 리미티드(Tacolin Ltd.)
폴리에스터(PET) 구조물	폴리에스터 구조물	
BOPP	이축으로 배향된 폴리프로필렌 필름, 28 마이크로	미국 뉴욕주 로체스터 소재의 모빌 필름스(Mobil Films)
Corona 처리된 BOPP	코로나 처리된 이축으로 배향된 폴리프로필렌 필름, 28 마이크로	미국 뉴욕주 로체스터 소재의 모빌 필름스
PP cast film 구조물	주조 필름	

REXTAC RT 2730은 약 67.5몰% 프로필렌, 약 30.5몰% 뷰텐 및 약 2몰% 에틸렌을 갖는 프로필렌, 뷰텐 및 에틸렌의 공중합체로서, 헌츠맨 캄파니(Huntsman, Company)에 의해 제조된다. 이 공중합체는 약 15 몰% BB 다이아드, 43 몰% PB 다이아드 및 약 43 몰% PP 다이아드를 갖는다. 용점은 25 내지 116°C의 용융범위에서 70°C이다. Tg는 -25°C이고, 결정도는 약 7%이고, 엔탈피는 DSC에 의해 10J/g이다. GPC에 의해 Mn은 8260이고, Mw는 59100이고, Mz는 187900이다. Mw/Mn는 7.15이다.

[1351] REXTAC RT 2715는 약 67.5몰% 프로필렌, 약 30.5몰% 뷰텐 및 약 2몰% 에틸렌을 갖는 프로필렌, 뷰텐 및 에틸렌의 공중합체로서, 헌츠먼 캄파니에 의해 제조된다. 이 공중합체는 약 11 몰% BB 다이아드, 40 몰% PB 다이아드 및 약 49 몰% PP 다이아드를 갖는다. 용점은 23 내지 124℃의 용융범위에서 76℃이다. Tg는 -22℃이고, 결정도는 약 7%이고, 엔탈피는 DSC에 의해 11J/g이다. GPC에 의해 Mn은 6630이고, Mw는 51200이고, Mz는 166,700이다. Mw/Mn는 7.7이다.

[1352] 표 18 내지 표 50에 개시된 조성물중에서 달리 지시되지 않으면 모든 접착제 배합물은 중량%이다.

표 18

용융 배합물(%) 및 성능값						
배합물	A	B	C	D	E	F
실시예 42	80					
Escorez™ 5637	7	7	13	10	10	
Paraflint H-1	13	13	7	10		
실시예 27		80	80	80	80	
Aristowax 165					10	
Henkel Standard Hot Melt 80-8368						100
190℃에서 점도(cps)	1091	870	1152	1000	945	700
SAFT, °F(°C)	233 (112)	253 (123)	257 (125)	253 (123)	259 (126)	182 (83)
경화시간(sec)	1.5	1.5	2	1	2.5	1
저온 -12℃에서 기재 섬유 인열%, 섬유 풀더	0	80	95	10	100	100

[1353]

표 19

블렌딩된 aPP/scPP과 분지형 aPP-g-scPP의 비교							
배합물	A	B	C	D	E	F	G
실시예 73	100			5			
실시예 74		100		39			
실시예 75			100	39			
실시예 29					82		
Irganox 1010				1	1		
MAPP 40				5	5		
Escorez™ 5637				7	5		
Paraflint H-1				5	7		
Henkel Standard Hot Melt 80-8368						100	
Chief Standard Hot Melt 268							100
190℃에서 점도(cps)	1132	2220	328	711	812	807	1055
SAFT, °F(°C)	---	---	---	263 (128) ¹⁾	266 (130)	173 (78)	175 (79)
경화시간(sec)	>6	6	접착제 없음	1.5-2.0	1.5	1	1.5
저온 -12℃에서 기재 섬유 인열%, 카드보드	100	100	0	100	85	100	100
실온 20 내지 25℃에서 기재 섬유 인열%, 파일 풀더	0	5	0	100	100	100	100

[1354]

표 20

블렌딩된 aPP-g-scPP과 프로필렌/에틸렌 공중합체의 비교											
배합물	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
실시에 41	100	90	90								
실시에 16				100	90	90					
C3/C2							100	90	90		
Escorez™ 5637		7	3		7	3		7	3		
Paraflint H-1		3	7		3	7		3	7		
Henkel Standard Hot Melt 80-8368										100	
Chief Standard Hot Melt 268											100
SAFT, °F	204	195	198	215	198	200	198	199	179	171	185
경화시간(sec)	6	5	2	>6	6	1.5	6	3	>6	2	1
저온 -12℃에서 기재 섬유 인열 % 파인폴더	0	100	0	100	100	0	100	60	0	100	100

[1355]

- [1356] C3/C2는 비교예이다. 중합체는 약 10중량% 에틸렌 함량을 갖는 에틸렌/프로필렌 공중합체이다. 이러한 중합체는 rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인텐일) 지르코늄 다이메틸을 70℃의 중합 온도에서 사용하고 하나의 촉매만이 사용된 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서 기술한 일반적인 절차를 따라 제조하였다. 중합체는 95℃의 피크 용점 및 190℃에서 1368 cps의 점도를 갖는다.

표 21

분지형 aPP-g-scPP 중합체의 여러가지 중합체 및 오일 블렌드										
배합물	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
실시예 26	74	69			78	72				
실시예 25			74	69			78	72		
실시예 23					5	9	5	9		
Irganox 1010	1	1	1	1	1<	1<	1<	1<		
Kavdol Oil	10	10	10	10	5	9	5	9		
Escorez™ 5637	10	10	10	10	7	6	7	6		
Parafint H-1	5	10	5	10	5	4	5	4		
Henkel Standard Hot Melt 80-8368									100	
Chief Standard Hot Melt 268										100
190℃에서 점도(cps)	315	120	525	445	358	262	888	724	1002	732
SAFT, °F(°C)										
경화시간(sec)	3	1.5	1.5	1	1.5	1.5	3	3	1.5	1.0
실온 20 내지 25℃에서 기재 섬유 인열%, 파일 폴더	100	20	100	100	100	100	100	100	100	100
저온 5℃에서 기재 섬유 인열%, 파일 폴더	---	---	---	---	100	100	100	100	100	100

[1357]

표 22

분지형 aPP-g-scPP의 여러가지 배합물의 비교									
배합물	A	B	C	D	E	F	G	H	I
실시예 25	92.5	78.6	78.6						
실시예 69		5	5						
실시예 29				82	84.5	82	82		
Escorez™ 5400						5	7		
AR 504		5							
MAPP 40			5	5	2.5	5	5		
Irganox 1010	.5	.4	.4	1	1	1	1		
Kavdol Oil		5	5						
Escorez™ 5637	2	1.7	1.7	5	5				
Parafint H-1	5	4.3	4.3	7	7	7	5		
Henkel Standard Hot Melt 80-8368								100	
Chief Standard Hot Melt 268									100
190℃에서 점도(cps)	790	695	688	688	758	750	830	834	1050
SAFT, °F(°C)	263	>250	>250	265	266	265	265	184	171
경화시간(sec)	2.5	2	2	1.5	1.5	1.5	1.75	1	1.5
저온 -12℃에서 기재 섬유 인열%, 카드보드	10	98	100	75	60	90	100	100	100
실온 20 내지 25℃에서 기재 섬유 인열%, 파일 폴더	34	100	100	100	100	100	100	100	100

[1358]

표 23

Escorez™ 5400과의 경질 및 연질 aPP-g-scPP 혼합물									
배합물	A	B	C	D	E	F	G	H	I
실시예 28	9	9	9	9	9	9	9		
실시예 17	78								
실시예 40		78							
실시예 21			78						
실시예 20				78					
실시예 67					78				
실시예 25						78			
실시예 26							78		
Irganox 1010	1	1	1	1	1	1	1		
Escorez™ 5400	7	7	7	7	7	7	7		
Parafint H-1	5	5	5	5	5	5	5		
Henkel Standard Hot Melt 80-8368								100	
Chief Standard Hot Melt 268									100
190℃에서 점도(cps)	344	306	548	505	521	1185	404	783	1090
SAFT, °F									
경화시간(sec)	3	3.5	3.5	2.5	1.5	>2	1.5	1	1.5
저온 5℃에서 기재 섬유 인열%, 파일 폴더	50	50	90	65	100	100	100	100	100
실온 20 내지 25℃에서 기재 섬유 인열%, 파일 폴더	100	100	100	100	100	100	100	100	100
쇼어 A 경도	74	77	54	63	76	76	76	80	85

표 24는 없음

표 25

다양한 왁스 유형과 2개의 중합체 유형 비교											
배합물	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Parafint H-1	0	10	0	0	0	0	10	0	0		
실시예 29	82	82	82	82	0	0	0	0	0		
실시예 62					82	82	82	82	82		
Escorez™ 5637	7	7	7	7	7	7	7	7	7		
Irganox 1010	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
AC 540				10	10				5		
Polywax 2000	10							10	5		
Licowax PP 230			10			10					
Henkel Standard Hot Melt 80-8368										100	
Chief Standard Hot Melt 268											100
190℃에서 점도(cps)	820	763	1140	1254	848	977	588	691	715	765	1131
경화시간(sec)	0.5	1	4	2	1.5	4+	1	0.5	1	1	1.5
저온 -12℃에서 기재 섬유 인열%, 카드보드	0	0	95	50	70	100	0	0	50	100	100
실온 20 내지 25℃에서 기재 섬유 인열%, 파일 폴더	100	0	98	100	100	100	0	5	100	100	100

표 26

뷰텐-1 개질된 aPP-g-scPP의 배합 반응					
배합물	A	B	C	D	E
실시예 68	100		93		
실시예 70		100		93	
Escorez™ 5637			2	2	
Parafint H-1			5	5	
Henkel Standard Hot Melt 80-8368					100
190℃에서 점도(cps)	563	1100	485	1140	750
경화시간(sec)	2.5	>3	1.5	2	1
실온 20 내지 25℃에서 기재 섬유 인열%, 파일 폴더	100	100	88	70	100

표 27

다이엔을 사용한 경우와 사용하지 않은 경우 다이사이클로펜타다이엔 개질된 aPP-g-scPP의 비교						
배합물	A	B	C	D	E	F
실시예 28	93	100	80			
실시예 71				100	93	
Escorez™ 5637	2		20		2	
Parafllint H-1	5				5	
Henkel Standard Hot Melt 80-8368						100
190℃에서 점도 (cps)	390	661	205	524	502	-
쇼어 A 경도	22	34	45	-	-	-
경화시간(sec)	3	4	2.5	3.5	2	1
실온 20 내지 25℃에서 기재 섬유 인열%, 파일 폴더	50	80	90	80	90	90

표 28

다양한 aPP-g-scPP 중합체와 접착제 블렌드의 비교											
배합물	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
실시예 12	100	93									
실시예 24			100	93							
실시예 22					100	93	88				
실시예 37								100	93		
Escorez™ 5637		2		2		2	4		2		
Parafllint H-1		5		5		5	8		5		
Henkel Standard Hot Melt 80-8368										100	
Chief Standard Hot Melt 268											100
190℃에서 점도 (cps)	813	875	2240	1527	1240	950	797	568	497	730	1027
경화시간(sec)	3	3	3	3	3.5	2.5	1.5	3.5	2.5	1	1.5
실온 20 내지 25℃에서 기재 섬유 인열%, 파일 폴더	85	95	95	95	90	90	90	90	95	90	10

표 29

다양한 표면상의 실시예 접착제 시험				
배합물	78% 실시예 29, 5% Licomont AR 504, 7% Escorez 5637, 5% Parafllint H-1, 5% Kaydol 오일의 블렌드. 1% Irganox 1010를 블렌드에 첨가하였다			
	Dot T-Peel 시험에 의한 최대 평균 힘(뉴톤\lb)	실패 유형	Dot T-Peel 시험에 의한 최대 평균 힘(뉴톤\lb)	실패 유형
표면				
Cardboard 84C	24.2\5.4	기재 실패	16.4\3.7	기재 실패
BOPP 필름(코로나 처리됨)	19.2\4.3	점착 실패	1.0\0.2	복잡하게 비틀어짐
PP 필름 플레인	13.7\3.1	몇가지 유형	1.0\0.2	복잡하게 비틀어짐
Paperboard 84B	6.0\1.3	기재 실패	5.3\1.2	기재 실패
Paperboard 84A	4.7\1.1	기재 실패	4.6\1.0	기재실패
알루미늄 호일	3.2\0.7	점착 실패	1.3\0.3	점착 실패

실시예 EX1 내지 EX13

하기 실시예는 70 내지 125℃의 온도에서 제조한 후, 하기 사항을 제외하고는 상기 설명한 일반적인 절차를 수행하였다: (1) 소량의 1,9-테카다이엔을 실시예 EX1 내지 EX3, EX5 및 EX9에서 다이올레핀 단량체로서 공급하였고; (2) 에틸렌을 실시예 EX13 내지 EX17에서 사용하였다. 상세한 실험 조건 및 결과를 표 30, 31 및 32에 나타낸다.

표 30

실시예	EX1	EX2	EX3	EX4	EX5	EX6
축매 #1	A	A	A	A	A	G
축매 #1 공급률(몰/분)	5.22E-06	5.88E-06	6.10E-06	3.91E-06	1.82E-06	9.89E-07
축매 #2	B	E	B	C	B	C
축매 #2 공급률(몰/분)	7.65E-07	2.62E-06	2.83E-07	9.86E-07	9.45E-08	2.22E-07
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14	14	14	14
1,9-데카다이엔 공급률(ml/분)	0.09	0.10	0.19	0.00	0.01	0.00
H ₂ (cc/분)	0	0	30	0	0	0
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90	90	90	90
중합온도(°C)	95	75	70	92	100	105
Mn(kg/mol)	28.1	---	15.8	---	33	---
Mw(kg/mol)	63	---	58.3	---	67.7	---
Mz(kg/mol)	168.3	---	203.7	---	136.4	---
g' ₀ Mz	0.81	---	0.78	---	---	---
T _c (°C)	100.7	74.8	91.9	54.6	86.4	60.1
T _m (°C)	146.1	113.8	148.9	103.0	149.4	102.9
T _g (°C)	-7.6	-8.2	-7.1	-8.3	-6.7	-8.2
융해열(J/g)	36.5	27.8	19.3	23.9	12.5	35.8
점도@190°C(cps)	11200	4940	10100	2940	54870	5340
축매:						
A = 다이메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타다이엔일)(사이클로도데실아마이드)타이타늄타이타늄메틸						
B = rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 다이메틸						
C = rac-다이메틸실릴 비스(인덴일)하프늄 다이메틸						
E = rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸인덴일)지르코늄 다이메틸						
G = 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-부틸플루오렌일)하프늄 다이메틸						

[1368]

표 31

실시예	EX7	EX8	EX9	EX10	EX11	EX12	EX13
축매 #1	G	G	G	G	G	G	G
축매 #1 공급률(몰/분)	1.65E-06	1.65E-06	1.77E-06	2.35E-06	1.65E-06	9.89E-07	1.77E-06
축매 #2	B	B	B	B	B	C	B
축매 #2 공급률(몰/분)	7.09E-08	4.72E-08	1.42E-07	5.74E-08	7.09E-08	3.70E-07	1.42E-07
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	14	14	14	14	14
에틸렌 공급률(SLPM)	---	---	---	---	---	---	0.2
1,9-데카다이엔 공급률(ml/분)	---	---	0.02	---	---	---	---
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90	90	90	90	90
중합온도(°C)	110	115	125	130	120	105	110
Mn(kg/mol)	22.5	---	17.7	---	---	---	---
Mw(kg/mol)	68.6	---	35.9	---	---	---	---
Mz(kg/mol)	132.4	---	67.8	---	---	---	---
g' ₀ Mz	---	---	0.82	---	---	---	---
T _c (°C)	96.0	81.6	82.5	81.0	96.5	54.2	56.9
T _m (°C)	147.9	142.6	124.9	134.1	144.7	94.5	113.5
T _g (°C)	-3.3	-2.8	-6.3	-3.9	-4.2	-10.5	-9.6
융해열(J/g)	40.7	15.2	37.2	17.1	40.0	32.7	21.7
점도@190°C(cps)	45400	47500	1180	8325	7957	1157	7975
축매:							
B = rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 다이메틸							
C = rac-다이메틸실릴 비스(인덴일)하프늄 다이메틸							
G = 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-부틸플루오렌일)하프늄 다이메틸							

[1369]

표 32

실시예	EX14	EX15	EX16	EX17
촉매 #1	G	G	G	G
촉매 #1 공급률(몰/분)	1.77E-06	1.77E-06	1.77E-06	1.77E-06
촉매 #2	B	B	B	B
촉매 #2 공급률(몰/분)	3.12E-07	3.12E-07	3.12E-07	3.12E-07
프로필렌 공급률(g/분)	14	14	10	10
에틸렌 공급률(SLPM)	1.5	0.8	0.8	1.5
헥세인 공급률(ml/분)	90	90	90	90
중합온도(°C)	80	80	105	105
Mn(kg/mol)				
Mw(kg/mol)				
Mz(kg/mol)				
g'Mz				
Tc(°C)	28.7	58.0	19.1	---
Tm(°C)	73.7	99.3	57.6	-47.8
Tg(°C)	-26.3	-19.4	-26.8	-19.5
융해열(J/g)	14.8	29.6	8.0	3.7
점도@190°C(cps)	23400	37120	495	481
에틸렌 함량(몰%)	16.9	10.7		
촉매:	B = rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 다이메틸			
G =	다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-부틸플루오렌일)하프늄 다이메틸			

중합반응 조건

8 lb/hr의 속도의 프로필렌 공급물을 17 lb/hr의 헥세인과 조합하여 25 lb/hr의 반응기 공급물 용액을 형성한다. 헥세인중 3중량% 용액으로서 트라이-n-옥틸 알루미늄(TNOA)(알베마를로부터 취득됨)을 0.0006 lb/hr의 속도로 이러한 스트림에 도입하였다.

촉매 및 활성화제를 별도의 포트로부터 반응기에 넣었다. 촉매 용액은 다이(p-트라이에틸실릴페닐) 메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-부틸플루오렌일) 하프늄 다이메틸(촉매 G) 및 rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인덴일) 지르코늄 다이메틸(촉매 B)의 혼합물로 구성되었고, 촉매 G 97몰%를 포함한다. 촉매 용액은, 촉매 혼합물을 톨루엔중에 용해하여 0.5중량% 용액을 형성하여 제조하였다. 활성화제 공급물 스트림은 톨루엔중 N,N-다이메틸아닐린 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트의 0.2중량% 용액으로 구성되었다. 촉매 및 활성화제는 알베마를로부터 취득되었다. 촉매 및 활성화제 공급 라인은 2 내지 4분의 예상된 접촉 시간으로 반응기 바로 상부에서 인라인으로 혼합하도록 구성되었다. 촉매 및 활성화제 공급 속도는 각각 0.04 g/hr 및 0.1 g/hr이다.

반응기 공급물을 일련의 2개의 연속적으로 교반된 탱크 반응기를 통해 중합체로 전환시켰다. 모든 반응기의 온도를 135°C에서 조절하였다. 반응기들을 530 psig 압력하에 액체를 가득 채워 작동하였다. 각각의 반응기 중 공급물의 체류 시간은 45분이었다. 중합체 생성물로의 프로필렌의 전환율은 약 91%이었다.

용융 중합체를 2개의 플래시 스테이지(각각 예열기를 포함함)를 통해 용액으로부터 회수하였다. 제 1 스테이지(20psig) 중합체는 약 2% 용매를 함유하였고 제 2 스테이지(50 torr 진공)는 약 800 ppm 휘발물질을 도입하였다. 물을 제 2 스테이지 플래시(휘발물질 제거기) 공급물에 주입하고 잔사성 촉매를 급랭시키고 용매 스트리핑을 보조하였다. 중합체 및 마무리처리된 접착제의 성질을 표 33에 요약하였다.

표 33

실시에 번호	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5	PP6	PP7	PP8
중합온도(℃)	132	135	135	135	135	134	133	137
촉매 블렌드중 촉매(몰 %)	96	93	93	93	93	93	96	93
반응기 공급물중 촉매(wppm)	3.20	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	3.8
반응기 공급물중 프로필렌(중량%)	28.00	29.17	29.17	29.17	29.17	28.0	28.0	30.0
스케빈저(wppm)	7.44	25	25	25	25	24	24	24
급랭 물(중량%)	1.82	0.86	0.86	0.86	0.62	1.4	2.8	0
Mn(kg/mol)	18.3	17.1	13	16.7	12.3	11.4	17.3	18.5
Mw(kg/mol)	41.7	36.6	32.5	34.4	32.3	31.9	38.5	34.1
Mz(kg/mol)	76.4	68.1	61.9	61.7	64.6	61.6	71.4	69.6
g'Mz	---	0.83	0.85	0.83	0.81	0.83	0.94	0.89
Tc(℃)	69.2	79.8	80.6	78.4	63.8	71.8	62.8	85
Tm(℃)	131	134	136	137	130	132	137	136
용해열(J/g)	15.9	25.7	30.7	28.7	38	28.2	9.5	38.6
점도@190℃(cps)	2300	1992	1382	1527	1211	1340	4235	1270
촉매:								
B = rac-다이메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 다이메틸								
G = 다이(p-트라이에틸실릴페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,8-다이-t-부틸플루오렌일)하프늄 다이메틸								

[1376]

[1377]

본원에 개시된 모든 문헌은 임의의 우선권 문헌 및/또는 시험 절차를 포함하여 본 발명에서 참조로서 도입한다. 선행 일반적 내용 및 구체적 실시태양으로부터 명백하듯이, 본 발명의 형태를 설명하고 기술하였지만, 다양한 변형이 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명을 여기에 한정하고자 함이 아니다.

도면의 간단한 설명

[0056]

도 1은 실시예 12, 22 및 49에 대해, 샘플을 10℃/분으로 냉각시킬 때 온도에 따른 복소 점도 변화를 나타낸 것이다.

[0057]

도 2는 실시예 4 및 31에서 제조된 중합체에 대해, 분지지수(g')와 분자량 사이의 관계를 나타낸 그래프이다.

[0058]

도 3은 실시예 4로부터 추출된 헵테인 속실렛 불용성 분획(상부 혼적량) 및 헥세인 실온 가용성 분획(하부 혼적량)의 C^{13} NMR 스펙트럼이다.

[0059]

도 4는 scPP 및 aPP 대조군에 상대적인 aPP/scPP 분지 블록의 C^{13} NMR 스펙트럼이다. 대조 샘플은 동시에 하나의 촉매를 사용하여 제조하였다; aPP는 특정 촉매를 사용하여 합성하는 반면, scPP는 입체특이적 촉매를 사용하여 제조하였다. 상부 혼적량은 aPP 대조군 샘플이다. 중간 혼적량은 scPP 대조군 샘플이고 하부 혼적량은 실시예 4이다.

[0060]

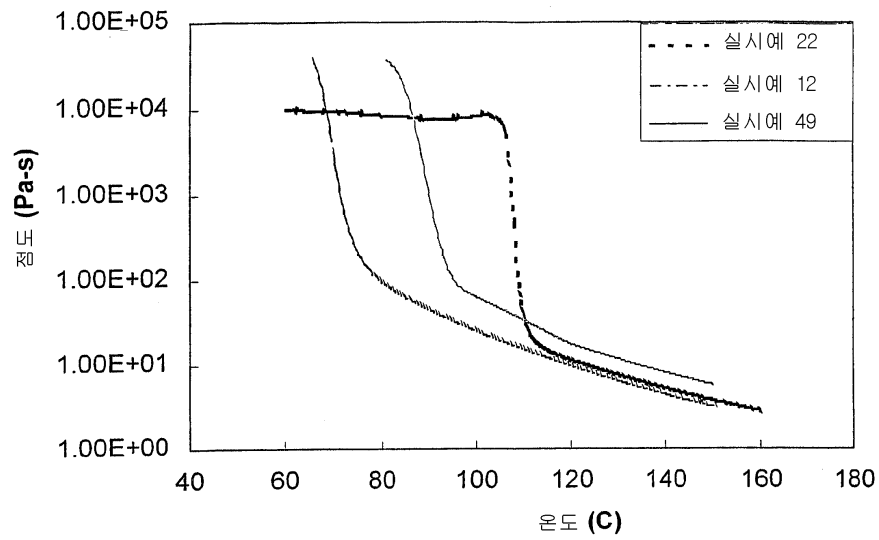
도 5는 실시예 31로부터 추출한 분획화된 샘플의 온도와 복소 점도 사이의 관계를 나타낸다.

[0061]

도 6은 표 6에서 실시예 32의 중합체에 대한 DSC 혼적이다.

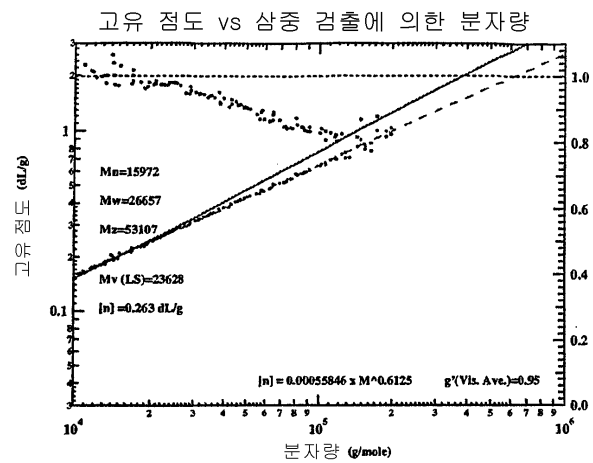
도면

도면1

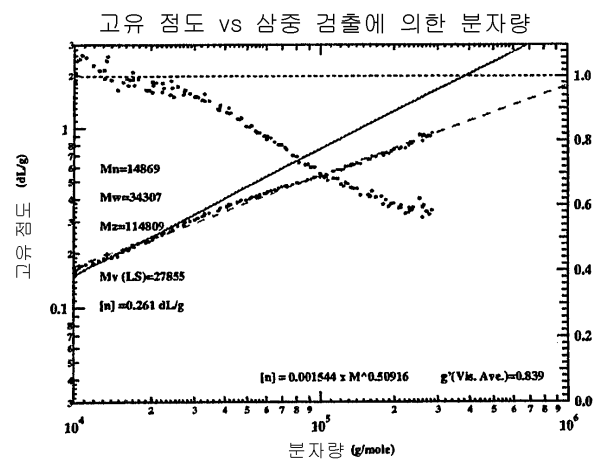


도면2

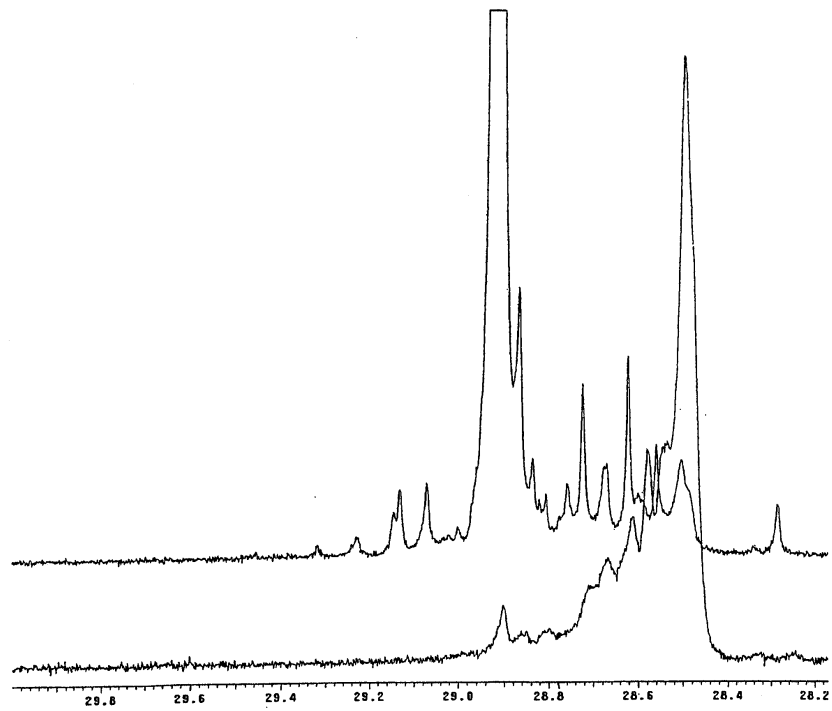
실시예 4



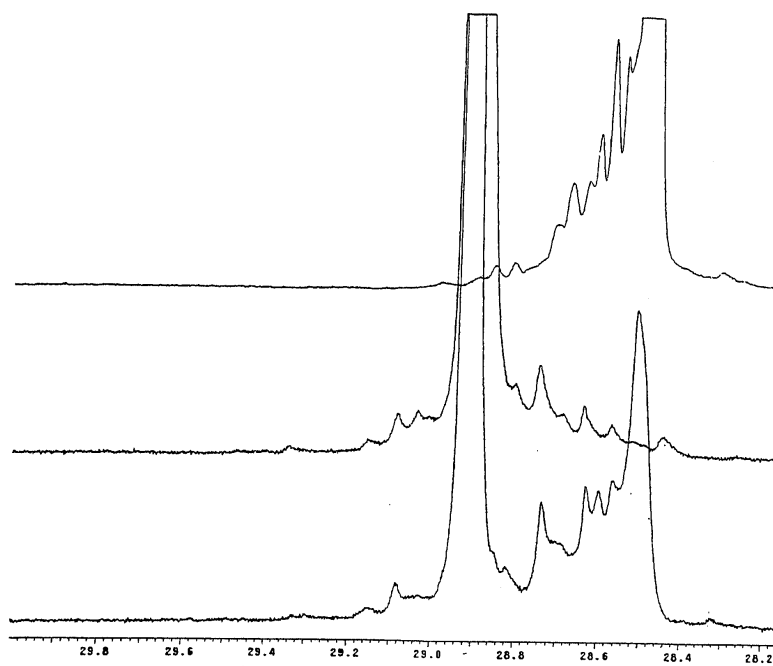
실시예 31



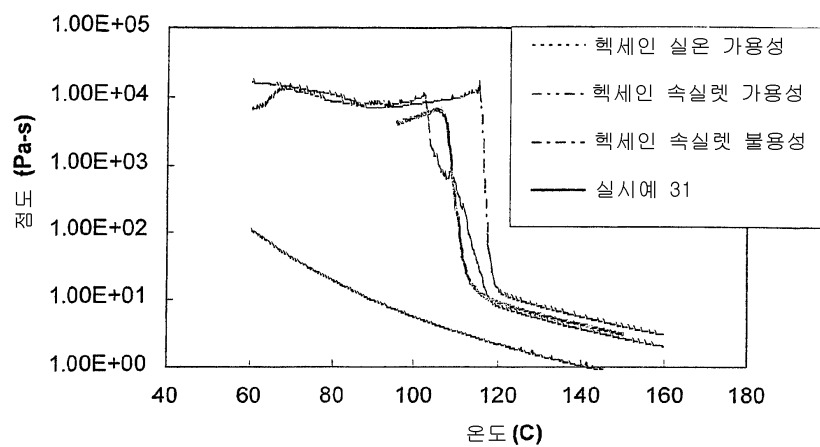
도면3



도면4



도면5



도면6

표 6에서 실시예 32

