

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.⁶

C08F 4/64

C08F 10/02

(45) 공고일자 2005년09월26일

(11) 등록번호 10-0517155

(24) 등록일자 2005년09월15일

(21) 출원번호	10-1999-7005450	(65) 공개번호	10-2000-0057645
(22) 출원일자	1999년06월17일	(43) 공개일자	2000년09월25일
번역문 제출일자	1999년06월17일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/022981	(87) 국제공개번호	WO 1998/28350
국제출원일자	1997년12월18일	국제공개일자	1998년07월02일

(81) 지정국

국내특허 : 오스트레일리아, 캐나다, 일본, 대한민국, 싱가포르,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드,

(30) 우선권주장 60/033,687 1996년12월20일 미국(US)

(73) 특허권자 엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드
미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200(72) 발명자 뮤흘마이클이
미국텍사스주77345킹우드리피아스펜코트5902보그한조오지알란
미국텍사스주77025휴斯顿더힐스트리트3606(74) 대리인 김창세
장성구

심사관 : 홍성란

(54) 고활성 메탈로센 중합방법

요약

본 발명은 비치환되거나 치환된 용융 환 시클로펜타디에닐 리간드, 바람직하게 인데닐 또는 플루오레닐 및 치환되거나 비치환된 시클로펜타디에닐 리간드를 갖는 활성 지지된 3족, 4족, 5족 또는 6족의 메탈로센 촉매 시스템과 에틸렌, 임의로 하나이상의 올레핀성 불포화된 공단량체를 기상 또는 슬러리 중합 조건하에서 접촉시키는 것을 포함하는 중합방법에 관한 것이다. 상기 방법은 고밀도 폴리에틸렌 단독중합체 및 공중합체의 제조에 적합하다. 또한, 본 발명의 방법 조건하에서 제조된 중합체는 좁은 분자량 분포, 낮은 MI 및 낮은 MIR 값을 갖는다.

명세서

기술분야

본 발명은 특정의 지지된 비스시클로펜타디에닐 메탈로센을 이용하는 에틸렌 중합체의 중합방법에 관한 것이다.

배경기술

메탈로센 촉매화된 중합방법은 당해분야에서 널리 알려져 있다. 이러한 방법은 올레핀성 불포화 올레핀의 중합을 위해 메탈로센 화합물을 이용하는 촉매 시스템을 사용한다. 메탈로센 화합물은 전이 금속의 시클로펜타디에닐 유도체로서 수득된 유기금속 배위 화합물로 정의되어 있다. 단일 중합 반응기중에 다중 메탈로센을 사용하는 방법이 또한 알려져 있다. 가교된 비스시클로펜타디에닐 4족 금속 화합물 및 비가교된 비스시클로펜타디에닐 4족 금속 화합물이 특히 대표적이고; 다수는 지지된 촉매의 사용이 전형적인 기상 중합 또는 슬러리 중합에 유용하다.

예컨대, 미국 특허 제 4,808,561 호는 메탈로센 촉매의 존재하의 에틸렌 및 다른 올레핀의 중합방법, 특히 에틸렌의 단독 중합체 및 고급 알파-올레핀 및/또는 디올레핀 및/또는 환식 올레핀의 공중합체의 제조방법을 기술하고 있다.

유럽 특허원 제 0 659 773 호는 하나이상의 가교된 메탈로센 촉매, 및 선택적으로 비가교된 메탈로센 촉매일 수 있는 하나이상의 제 2 촉매를 사용하는 폴리에틸렌의 기상 제조방법을 기술하고 있다. 실시예 6^C 및 7^C에서 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드를 이용하여 0.928 및 0.920의 밀도 및 47 및 37의 MFR을 갖는 중합체를 제조하였다.

미국 특허 제 5,324,801 호는 중심 금속 원자와 샌드위치 화합물을 형성할 수 있는 단핵 또는 다핵 탄화수소 라디칼을 갖는 특정 메탈로센을 사용하는 시클로올레핀 공중합체의 제조방법을 기술하고 있다. 단핵 또는 다핵 탄화수소 라디칼은 단원 또는 다원 가교결합된다.

유럽 특허원 제 0 619 325 호는 전이금속의 모노-시클로펜타디에닐, 디-시클로펜타디에닐, 트리-시클로펜타디에닐 및 치환된 시클로펜타디에닐로부터 선택되고 동일한 전이 금속을 함유하는 둘이상의 메탈로센(하나이상의 메탈로센은 가교되고 하나이상은 비가교된다)을 포함하는 촉매 시스템을 사용하는, 다정 또는 이정 이상의 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀의 제조방법을 기술하고 있다. 비가교된 메탈로센으로는 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드가 바람직하다. 표 1에서, 38 초과의 HLMI/MI₂ 비 및 0.9408 내지 0.9521의 밀도를 갖는 에틸렌 중합체가 보고되었다. 662 내지 1126g/g.h의 활성이 보고되었다.

미국 특허 제 5,405,922 호는 응축된 방식으로 작동하는 기상 유동층 중합 반응기내 메탈로센을 사용하는 올레핀을 중합하기 위한 기상 중합방법을 기술하고 있다. 표 1 내지 4에서, 0.9168 내지 0.9222g/cc의 밀도를 갖는 에틸렌 중합체가 교시되어 있다.

국제공개공보 제 WO 95/12622 호의 실시예 1 내지 7 및 표 1에서 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 또는 비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드를 사용하는 촉매에 대한 중합 결과를 보고하고 있다.

유럽 특허원 제 0 705 851 호, 제 0 563 917 호, 제 0 668 295 호 및 제 0 745 607 호는 메탈로센의 제조방법 및 메탈로센을 조촉매와 함께 사용하여 올레핀 중합체를 제조하는 방법을 개시하고 있다.

메탈로센 촉매화된 에틸렌 중합방법이 당해분야에 널리 알려져 있지만 이들 방법의 특정한 문제가 남아있다. 전이 금속 할라이드 중합 촉매에 비해 메탈로센은 비싼 물질이다. 메탈로센 촉매 생산성이 너무 낮으면 상기 방법은 경제적이지 못할 것이다. 메탈로센 촉매화된 방법을 이용하여 고밀도 에틸렌 중합체, 예를 들어 중간 밀도 에틸렌/α-올레핀 공중합체(MDPE) 또는 고밀도 에틸렌/α-올레핀 공중합체 및 단독중합체(HDPE)를 제조하는 경우 메탈로센 촉매는 다른 촉매와 같이 일반적으로 저밀도 조건에 비해 HPDE 또는 MDPE 중합 조건하에서 낮은 촉매 생산성을 나타내기 때문에 상기 문제점이 보다 두드러진다. MDPE 또는 HDPE 조건하에서 활성 손실의 규모는 통상적인 지글러-나타 촉매에 비해 메탈로센 촉매의 경우 더 더욱 심각하다.

더욱이, 다른 저생산성 방법과 같이 저생산성 메탈로센 방법은 불량한 작업성의 문제점이 있다. 기상 및 슬러리 방법과 같은 입자 형태 중합방법에 있어서, 저촉매 생산성은 일반적으로 평균 입경(APS)의 감소 및 미립자량의 증가를 유발한다. 미립자는 유동층 기상 반응기의 순환 기체 투프상에서 쉽게 수송되고, 여기서 순환 기체 냉각기 및 반응기 분배기 판을 오염시킬 수 있고, 이로써 효과적인 반응기 냉각 및 충 유동화를 방해한다. 미립자량이 과도하면 반응기는 작동할 수 없게 되고, 조업중단 및 청소를 필요로 하여, 결국 손실된 생산성 및 증가된 비용을 초래한다.

높은 미세량은 특히 기상 방법이 HDPE를 제조하기 위해 사용될 때 특히 문제이다. 저밀도 중합체에 비해 촉매 생산성이 저밀도 방법으로 촉매 생산성에 필적하더라도 HDPE는 일반적으로 보다 다량의 미립자를 보유한다. 상기 문제점은 HDPE를 제조하기 위해 사용되는 촉매가 HDPE 조건 하에서 낮은 생산성을 나타내는 경우에 더욱 악화된다. 따라서, 간단하고 저렴한 메탈로센을 이용하고 특히 HDPE의 제조동안에 높은 촉매 생산성으로 작동하는 메탈로센 촉매화된 에틸렌 중합방법에 대한 필요성이 여전히 존재한다.

게다가, 슬러리 및 기상 방법이 소정의 밀도의 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 제조하는데 사용될 때 높은 α -올레핀 혼입을 유발하는 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 높은 α -올레핀 혼입을 유발하는 촉매는, 설정된 에틸렌의 반응기 농도에 대해 소정의 중합체 밀도를 얻기 위해 상기 공정중에 적은 α -올레핀이 존재할 필요가 있다. 예컨대, 높은 혼입을 유발하는 촉매는 낮은 비의 α -올레핀/에틸렌 반응물로도 저밀도 폴리에틸렌을 제조할 수 있다. 이것은 고농도의 α -올레핀이 중합체 입자중에 고농도의 용해된 α -올레핀을 생성하여 입자를 접착성으로 만들어 응집, 덩어리 형성 및 오염의 경향이 있기 때문에 유리하다. 상기 문제점은 특히 약 0.915g/cc 미만의 밀도를 갖는 중합체를 생성할 때 심각하다. 더우기, 미국 특히 제 5,462,999 호 및 미국 특허 제 5,405,922 호에 기술된 바와 같이, 응축된 방식으로 작동하는 기상 방법에 있어서, 소정의 중합체 밀도를 얻는데 필요한 α -올레핀의 농도를 최소화하는 것이 특히 바람직하다. 소량의 α -올레핀을 사용하는 능력은 응축된 방식의 조작에서 다량의 응축된 액체가 사용되는 것을 허용하고, 이는 교대로 높은 생산율을 허용한다. 따라서, 가능한 가장 낮은 양의 α -올레핀 공단량체를 사용하여 주어진 밀도의 중합체를 생성하는 메탈로센 촉매화된 에틸렌 중합 방법에 대한 필요성이 남아있다.

결국, 상기 필요성을 충족시키고 동시에 메탈로센 촉매화된 생성물의 예상된 이로운 특성, 특히 HLMI/MI의 낮은 비로 나타낸 바와 같이 좁은 분자량 분포를 갖는 생성물을 제공하는 메탈로센 촉매화된 에틸렌 중합방법을 갖는 것이 매우 바람직하다.

발명의 요약

본 발명은 지지물질, 및 3족, 4족, 5족 또는 6족의 비스시클로펜타디에닐 메탈로센(여기서, 비스시클로펜타디에닐 메탈로센은 하나의 접합고리 시클로펜타디에닐 리간드, 바람직하게 인데닐 및 모노시클로펜타디에닐 리간드를 갖는다)을 활성화시켜 형성된 촉매 작체를 포함하는 메탈로센 또는 모노메탈로센 촉매 시스템; 에틸렌, 및 선택적으로 하나이상의 공단량체를, 기상 또는 슬러리 중합 조건하에서 접촉시키는 것을 포함하는 중합방법을 포함한다. 바람직한 양태에서, 비스시클로펜타디에닐 메탈로센은 가교되어 있지 않다. 산업상 이용하는 잇점은 제조의 용이성 및 저가의 비스시클로펜타디에닐 메탈로센 화합물이고, 안정하고, 오염이 없는 반응기 조건의 상업적으로 이용 가능한 중합 활성량은 놀랍게도 이와 연관되어 있다. 또한, 본 발명의 방법의 중합체는 MIR에 대한 낮은 값으로 나타낸 바와 같이 좁은 분자량 분포를 갖는다. 바람직한 양태에서, 본 발명의 방법은 또한 약 0.925g/cc 이상의 밀도를 갖는 중합체를 생성하기 위해 중합방법중에 에틸렌 비로 공단량체를 조절하는 것을 포함한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 명세서에서, 원소 그룹에 대한 참고는 문헌[Chemical and Engineering News, 63(5) 27, (1985)]에 기술된 바와 같이, 원소 주기율표에 대한 새로운 IUPAC 명명법에 따라 이루어질 것이다. 이 명명법하에서 그룹은 1 내지 18번으로 번호가 매겨진다.

본 발명에 따라서, 특히 MDPE 및 HDPE 중합 조건하에서 예상치 않게 높은 촉매 생산성 및 예상치 않게 양호한 공단량체의 혼입을 나타내는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법을 제공하는 한편, 동시에 좁은 분자량 분포를 갖는 생성물을 제공한다.

한 양태에서, 본 발명의 방법은 기상 또는 슬러리 중합 조건하에서 a) 에틸렌을 단독으로 또는 b) 하나이상의 공단량체와 조합하여 c) i) 지지물질 및 ii) 3족, 4족, 5족 또는 6족의 비스시클로펜타디에닐 메탈로센(여기서, 비스시클로펜타디에닐 메탈로센은 비치환되거나 치환된 접합고리 시클로펜타디에닐 리간드 및 비치환되거나 치환된 단환식 시크로펜타디에닐 리간드를 포함한다)을 활성화시켜 형성된 촉매 작체를 포함하는 메탈로센 촉매 시스템과 접촉시키는 것을 포함한다.

다른 양태에서, 본 발명의 방법은 기상 또는 슬러리 중합 조건하에서, a) 에틸렌을 단독으로 또는 b) 하나이상의 공단량체와 조합하여 c) i) 지지물질 및 ii) 3족, 4족, 5족 또는 6족의 비스시클로펜타디에닐 메탈로센(여기서, 비스시클로펜타디에닐 메탈로센은 비치환되거나 치환된 접합고리 시클로펜타디에닐 리간드 및 비치환되거나 치환된 단환식 시클로펜타디에닐 리간드를 포함한다)을 활성화시켜 형성된 촉매 작체를 포함하는 모노메탈로센 촉매 시스템과 접촉시키는 것을 포함한다.

다른 양태에서, 본 발명의 방법은 공중합에 관한 것이고, 에틸렌, 하나이상의 공단량체 및 메탈로센 또는 모노메탈로센 촉매를 접촉시키는 것을 포함한다. 부가적인 양태에서, 중합조건은 기상 조건이다. 또한 다른 양태에서, 중합조건은 슬리리 조건이다. 또 다른 양태에서, 비스시클로펜타디에닐 메탈로센은 비치환되거나 치환된 접합고리 시클로펜타디에닐 리간드 및 비치환되거나 치환된 단환식 시클로펜타디에닐 리간드를 포함하는 4족 메탈로센이다. 바람직한 양태에서, 비스시클로펜타디에닐 메탈로센은 비치환되거나 치환된 인데닐 그룹 및 비치환되거나 치환된 시클로펜타디에닐 그룹을 포함하는 4족 메탈로센이다.

본원에 정의된 바와 같이, "메탈로센 촉매 시스템"과는 구별되는 "모노메탈로센 촉매 시스템"은 중합방법중에 존재하는 모든 촉매 작체가 거의 단일 메탈로센과 하나이상의 활성화제의 반응에 의해 형성되는 촉매 시스템을 의미한다. "실질적으로 단일 메탈로센"이란 메탈로센이 100% 순수할 필요가 없는 것을 의미하고, 하나이상의 다른 메탈로센을 15몰%까지 함유할 수 있고, 개별적인 합성중에 형성되고 가해질 수 있고, 또한 사용되는 합성 반응의 부산물로서 형성될 수 있다. 본 발명의 명세서의 목적에 있어서, 동일한 실험식을 갖는 이성체인 메탈로센은 동일한 메탈로센으로 간주된다. 모노메탈로센 촉매 시스템은 예컨대, 대전방지제 또는 다른 개질제와 같은 보조제 또는 다른 비메탈로센 부류를 임의의 수 및 양으로 포함할 수 있다.

본원에 사용된 바와 같이, "메탈로센 촉매 시스템"은 메탈로센의 수 또는 양에 한정됨이 없이 하나이상의 메탈로센에 의해 형성되는 촉매 작체를 포함할 수 있다.

본 발명의 방법의 3족, 4족, 5족 또는 6족의 메탈로센은 3족, 4족, 5족 또는 6족의 중심금속에 파이 결합된 1) 비치환되거나 치환된 단환식 시클로펜타디에닐 리간드 및 2) 비치환되거나 치환된 접합고리 시클로펜타디에닐 리간드를 시클로펜타디에닐 함유 리간드로서 갖는 비스시클로펜타디에닐 메탈로센의 부류를 포함한다. "접합고리 시클로펜타디에닐 리간드"는 다중환을 함유하는 접합고리 시스템을 의미하고, 여기서 하나이상의 고리는 여기에 접합된 하나이상의 다른 고리를 갖는 시클로펜타디에닐 고리이다. 본원에서 "접합"이란 하나이상의 다른 고리와 공통으로 그의 하나이상의 면을 갖는 고리를 의미한다. 다른 고리(또는 고리들)는 다수의 형태로 시클로펜타디에닐 고리에 접합될 수 있다. 가장 보편적으로, 이는 오르토 접합된 형태로 시클로펜타디에닐 고리에 결합될 것이고, 여기서 시클로펜타디에닐 고리의 2개의 인접한 탄소원자는 다른 고리의 구성원인 원자에 각각 결합된다. 다른 고리는 단일 고리 또는 다수의 고리를 함유할 수 있고, 이를 모두는 각각 지방족 또는 방향족 성질을 가질 수 있다. 본 명세서 및 청구범위의 목적에 있어서, "시클로펜타디에닐 고리"란 용어는 탄소수 5개를 갖는 5원환, 또는 하나이상의 탄소원자로 대체하는 14족 및 15족의 하나이상의 비탄소 원자를 포함하고, 나머지는 탄소이다. 이와 유사하게, 비탄소 헤테로원자는 접합된 임의의 고리내 하나 이상의 탄소원자에 대해 치환될 수 있거나, 시클로펜타디에닐 리간드를 함유하는 접합고리 시스템의 시클로펜타디에닐에 결합될 수 있다.

"단환식 시클로펜타디에닐 리간드"란 용어는 여기에 접합된 다른 고리가 없이 단지 단일 고리를 갖는 것으로 치환되거나 비치환된 시클로펜타디에닐 리간드, 즉 5원의 시클로펜타디에닐 고리 자체를 의미하고, 이는 또한 14족 및 15족으로부터 하나이상의 비탄소원자가 5원환중에 하나이상의 탄소원자를 대체한 5원환을 포함하는 것을 의미한다.

본 발명의 메탈로센은 가교되거나 비가교될 수 있다. 비가교된 메탈로센은 2개의 파이-결합된 시클로펜타디에닐 함유 리간드가 임의의 가교그룹에 의해 결합된 것이고, 금속원자로부터 절단되면 각각의 파이 결합된 시클로펜타디에닐 고리는 개별적인 문자이거나 개별적인 문자중에 포함될 것이다. 한편으로, 가교된 메탈로센은 2개의 파이-결합된 시클로펜타디에닐 함유 리간드가 가교그룹에 의해 결합된 것으로, 금속원자로부터 절단되면 각각의 파이-결합된 시클로펜타디에닐 고리는 단일 문자중에 포함될 것이다. 본 명세서 및 청구범위에서, 본 발명의 방법의 비가교된 메탈로센은 "비가교된" 비스시클로펜타디에닐 메탈로센으로서 구체적으로 확인될 것이다. 본 발명의 방법의 메탈로센이 가교 그룹의 존재 또는 부재에 무관하게 "비스시클로펜타디에닐 메탈로센"으로서 본 명세서 및 청구범위에서 지칭할때 이러한 메탈로센은 본원에 정의된 바와 같이 가교된 메탈로센 및 비가교된 메탈로센 둘다를 포함한다.

본 발명의 가교된 메탈로센의 가교 그룹은 전술한 바와 같이 파이-결합된 시클로펜타디에닐 함유 리간드를 결합하기 위해 제공하는 임의의 원자 또는 문자의 그룹일 수 있다. 당해 분야에 보통 사용되는 것이며 충분하며, 예컨대, 디알킬, 알킬 아릴 또는 디아릴 규소 또는 게르마늄 라디칼, 알킬 및/또는 아릴 포스핀 또는 아민 라디칼; 또는 메틸렌, 에틸렌, 프로필리덴 등과 같은 치환되거나 비치환된 하이드로카빌 라디칼을 포함하고, 또한 탄소수 1 내지 20을 갖는 알킬 및 아릴 라디칼 및 실릴 라디칼로부터 선택된 치환체로 치환될 수 있다. 본 발명의 명세서의 목적에 있어서, 파이-결합된 시클로펜타디에닐 함유 리간드를 결합하는 그룹은 가교그룹이고, 가교된 메탈로센중의 가교그룹은 치환체로 간주되지 않고, 하기 규정된 "치환된" 리간드를 발생하지 않는다.

따라서, 가교그룹이 시클로펜타디에닐 함유 리간드상에 수소 라디칼의 치환을 요구하는 경우라도, 가교된 메탈로센이 비치환될 수 있다.

본 명세서 및 청구범위에 사용된 바와 같이 "치환된"이란 용어는 하나이상의 비수소 라디칼에 의해 시클로펜타디에닐 함유 리간드의 임의의 고리상의 하나이상의 수소 라디칼이 치환됨으로써 비수소 라디칼이 고리를 형성하지 않지만 이들은 매달린 고리를 가질 수 있음을 의미한다. 예컨대, 테트라하이드로인데닐을 형성하기 위해 4개의 탄소 디라디칼 -(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)-과 시클로펜타디에나이드 그룹상에 2개의 수소 라디칼의 치환은 본원에서 정의한 바와 같은 치환된 리간드를 생성하지 않고, 비치환된 접합고리 시클로펜타디에닐 리간드를 생성한다. 다른 한편으로, 시클로헥실 라디칼과 시클로펜타디에나이드 그룹상의 하나이상의 수소 라디칼의 치환은 치환된 리간드를 생성한다. "하나이상의 수소 라디칼의 치환"은, 시클로펜타디에닐 함유 리간드상의 수소 라디칼을 직접 치환할 수도 있지만, 직접 치환을 요구하지는 않는다는 점이 당해분야의 숙련자들에게 이해될 것이다. 예컨대, 치환된 접합고리 시클로펜타디에닐 및 단환식 시클로펜타디에닐 리간드를 제조하기 위해 사용되는 출발 물질은 수소 라디칼의 직접 치환이나 치환된 출발 물질 자체로부터 제조되어 비수소 라디칼로 치환될 수 있다.

치환체는 시클로펜타디에닐 함유 리간드상에 다수의 치환가능한 수소에 의해 지시되는 것을 제외한 수로서 제한함이 없이 독립적으로 선택된다. 본 발명의 리간드에 대한 적합한 치환체는, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 논일, 데실과 같은 C₁-C₂₀ 선형 및 분지된 알킬 라디칼을 포함하는 C₁-C₂₀ 하이드로카빌 라디칼; 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 페닐시클로헥실, 메틸시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로데실, 시클로도데실, 이소프로필도데실, 아다만틸, 노보르닐, 트리시클로[5.2.1.0]데실과 같은 C₁-C₂₀ 하이드로카빌 치환되거나 비치환된 치환족 및 다지환족 라디칼; 페닐, 메틸페닐, 트리메틸페닐, 시클로헥실페닐, 나프틸, 부틸페닐, 부틸디메틸페닐을 포함하는 C₁-C₂₀ 하이드로카빌 치환되거나 비치환된 아릴 라디칼; 벤질, N,N-디메틸아미노벤질, N,N-디메틸아미노메틸, 메톡시메틸, 디페닐포스피노메틸, 플루오로페닐, 트리플루오로메틸페닐, 플루오로메틸, 시아노에틸을 포함하는 C₁-C₂₀ 치환된 하이드로카빌 라디칼; 트리플루오로메틸, 퍼플루오로에틸, 퍼플루오로프로필, 퍼플루오로부틸, 퍼플루오로페닐, 클로로디플루오로메틸, 클로로테트라플루오로페닐, 브로모테트라플루오로페닐, 요오도테트라플루오로페닐을 포함하는 C₁-C₂₀ 선형 및 분지된 할로카빌 라디칼; 메틸테트라플루오로페닐, N,N-디메틸디플루오로메틸, 메톡시퍼플루오로에틸과 같은 C₁-C₂₀ 치환된 할로카빌 라디칼; 트리메틸실일, 트리메틸게르밀, 트리페닐실일, 트리페닐게르밀을 포함하는 C₁-C₂₀ 하이드로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼; 트리스(트리플루오로메틸)실일, 트리스(트리플루오로메틸)게르밀, 트리스(퍼플루오로페닐)실일, 트리스(퍼플루오로페닐)게르밀을 포함하는 C₁-C₂₀ 할로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼; 디메틸보라닐, 디페닐보라닐을 포함하는 C₁-C₂₀ 하이드로카빌 치환된 보론 라디칼; N,N-디메틸아미노, 디페닐아미노, 디페닐포스피노, 디메틸포스피노를 포함하는 C₁-C₂₀ 하이드로카빌 치환된 프닉토겐 라디칼; 메톡시, 에톡시, 부톡시, 페녹시, 메틸티오, 에틸티오, 페닐티오를 포함하는 C₁-C₂₀ 하이드로카빌 치환된 찰코겐 라디칼 및 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도를 포함하는 할로겐 라디칼이다.

시클로펜타디에닐을 함유하는 리간드가 아닌 본 발명의 메탈로센의 리간드는 독립적으로 선택될 수 있고, 전이 금속 원자를 갖는 치체를 형성하기 위해 당해 분야에 공지된 임의의 것일 수 있다. 이들은 1가 또는 다가, 또는 이들 둘다일 수 있고, 예컨대 1가 음이온 리간드(예, 하이드라이드 또는 할라이드), C₁-C₂₀ 하이드로카빌 라디칼, 예를 들어 C₁-C₂₀ 선형 및 분지된 알킬 라디칼(예, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 논일, 데실), C₁-C₂₀ 하이드로카빌 치환되거나 비치환된 치환족 및 다지환족 라디칼(예, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 페닐시클로헥실, 메틸시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로데실, 이소프로필도데실, 아다만틸, 노보르닐, 트리시클로[5.2.1.0]데실), C₁-C₂₀ 하이드로카빌 치환되거나 비치환된 아릴 라디칼(예, 페닐, 메틸페닐, 트리메틸페닐, 시클로헥실페닐, 부틸페닐, 부틸디메틸페닐); C₁-C₂₀ 치환된 하이드로카빌 라디칼(예, 벤질, N,N-디메틸아미노벤질, N,N-디메틸아미노메틸, 메톡시헥실, 디페닐포스피노데실, 플루오로페닐, 트리플루오로메틸페닐, 플루오로메틸); C₁-C₂₀ 하이드로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼(예, 트리메틸실일, 트리메틸게르밀, 트리페닐실일, 트리페닐게르밀); C₁-C₂₀ 할로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼(예, 트리스(트리플루오로메틸)실일, 트리스(트리플루오로메틸)게르밀, 트리스(퍼플루오로페닐)실일, 트리스(퍼플루오로페닐)게르밀 등)을 포함한다.

본 발명의 메탈로센은 당해분야에 잘 공지된 접합고리 및 단환식 시클로펜타디에닐 리간드 및 합성방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예컨대, 치환되거나 비치환된 시클로펜타디에닐, 인데닐, 테트라하이드로인데닐 및 플루오레닐 리간드 및 각

각의 제조방법은 널리 알려져 있다. 바람직한 접합고리 시클로펜타디에닐 리간드는 인데닐 및 플루오레닐이다. 바람직한 단환식 시클로펜타디에닐 리간드는 시크로펜타디에나이드 그룹 자체이다. 시클로펜타디에닐 함유 리간드를 메탈로센에 혼입시키는 방법은 또한 당해 분야에 알려져 있고, 예컨대 알칼리 금속 알킬과 시클로펜타디에닐 함유 리간드를 반응시켜 그의 알칼리 금속 치체를 형성한 다음 전이 금속 화합물과 알칼리 금속 치체를 연속반응시켜 하나이상의 시클로펜타디에닐 함유 그룹을 전이 금속으로 이동시키는 것을 포함한다.

인데닐)하프늄 디프로필, (시클로펜타디에닐)(테트라하이드로인데닐)하프늄 디부틸, (시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디클로라이드, (시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디브로마이드, (시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디메틸, (시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디에틸, (시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디프로필, (시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디부틸, (n-부틸시클로펜타디에닐)(인데닐)하프늄 디브로마이드, (n-부틸시클로펜타디에닐)(인데닐)하프늄 디요오다이드, (n-부틸시클로펜타디에닐)(인데닐)하프늄 디메틸, (n-부틸시클로펜타디에닐)(인데닐)하프늄 디에틸, (n-부틸시클로펜타디에닐)(인데닐)하프늄 디프로필, (n-프로필시클로펜타디에닐)(인데닐)하프늄 디부틸, (n-프로필시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디메틸, (n-프로필시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디에틸, (n-프로필시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디요오다이드, (n-프로필시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디메틸, (n-프로필시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디프로필, (n-프로필시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디부틸, (펜타메티시클로펜타디에닐)(인데닐)하프늄 디클로라이드, (펜타메티시클로펜타디에닐)(인데닐)하프늄 디요오다이드, (펜타메티시클로펜타디에닐)(인데닐)하프늄 디브로마이드, (펜타메티시클로펜타디에닐)(인데닐)하프늄 디요오다이드, (펜타메티시클로펜타디에닐)(인데닐)하프늄 디메틸, (펜타메티시클로펜타디에닐)(인데닐)하프늄 디에틸, (펜타메티시클로펜타디에닐)(인데닐)하프늄 디부틸, (펜타메티시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디요오다이드, (펜타메티시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디메틸, (펜타메티시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디프로필, (펜타메티시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디부틸, (펜타메티시클로펜타디에닐)(플루오레닐)하프늄 디에틸, (펜타메티시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디클로라이드, 디메틸실일(시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디브로마이드, 디메틸실일(시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디요오다이드, 디메틸실일(시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디메틸, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디에틸, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디프로필, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디부틸, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디브로마이드, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디요오다이드, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디메틸, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디에틸, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디프로필, 이소프로필리덴(시클로펜타디에닐)(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디부틸, 이소프로필리덴(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디브로마이드, 이소프로필리덴(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디요오다이드, 이소프로필리덴(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디메틸, 이소프로필리덴(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디에틸, 이소프로필리덴(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디프로필, 이소프로필리덴(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디부틸을 포함한다.

특히 바람직한 양태에서, 본 발명의 방법은 기상 또는 슬러리 중합 조건하에서, a) 에틸렌을 단독으로 또는 b) 하나이상의 공단량체와 조합하여 c) i) 지지 물질 및 ii) 비치환되거나 치환된 접합고리 시클로펜타디에닐 리간드 및 비치환되거나 치환된 단환식 시클로펜타디에닐 리간드를 포함하는 3족, 4족, 5족 또는 6족의 비가교된 비스시클로펜타디에닐 메탈로센을 활성화시켜 형성된 촉매 착체를 포함하는 메탈로센 촉매 시스템과 접촉시키는 것을 포함한다. 비가교된 비스시클로펜타디에닐 메탈로센은 바람직하게 4족 비가교된 비스시클로펜타디에닐 메탈로센이다. 보다 바람직하게, 메탈로센은 4족의 비가교된 비스시클로펜타디에닐 메탈로센이고, 비치환되거나 치환된 접합고리 시클로펜타디에닐 리간드는 비치환되거나 치환된 인데닐 또는 플루오레닐이고, 비치환되거나 치환된 단환식 시클로펜타디에닐 리간드는 비치환되거나 치환된 시클로펜타디에닐이다. 더 더욱 바람직하게 비가교된 비스시클로펜타디에닐 메탈로센은 치환되거나 비치환된 인데닐 그룹 및 비치환되거나 치환된 단환식 시클로펜타디에닐 리간드를 포함하는 4족의 비가교된 비스시클로펜타디에닐 메탈로센이다. 또한 더욱 바람직하게, 비가교된 4족의 비스시클로펜타디에닐 메탈로센은 (시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디클로라이드, (시클로펜타디에닐)(인데닐)티타늄 디클로라이드 또는 (시클로펜타디에닐)(인데닐)하프늄 디클로라이드이다. 가장 바람직하게는 (시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디클로라이드이다.

본 발명의 방법은 3족, 4족, 5족 또는 6족의 비스시클로펜타디에닐 메탈로센을 활성화시켜 형성된 촉매 착체를 사용한다. 본원에서 사용한 바와 같이, "촉매 착체"는 올레핀을 중합시킬 수 있는 임의의 부류를 의미한다. "활성화" 또는 "활성"은 촉매 착체가 형성될 수 있을 정도로 근접하게 메탈로센 및 활성화제를 야기시키는 방법 또는 작용을 의미한다. 본 발명의 3족, 4족, 5족 또는 6족의 비스시클로펜타디에닐 메탈로센은 질소 함유 염, 카르베늄, 실릴륨 또는 포스포늄 염, 금속 염 및 중성 루이스산 화합물과 같은 아릴 치환된 봉소 화합물로 나타내는 것과 같은 이온 활성화제 및 활성화제로서의 알킬 알룸옥산 화합물의 사용을 구체적으로 포함하는 전형적인 활성화 수단의 사용에 의해 활성화될 수 있다. 각각의 방법은 메탈로센 분야에서 널리 문서화되어 있다. 이온화 활성화제 화합물의 활성화 이전에 메탈로센 할라이드 화합물을 하이드라이드 또는 알킬그룹 함유 화합물로 전환시키기 위해 알킬 알루미늄 또는 다른 금속 알킬 알킬화제의 관련 수단은 본 발명에 따라서 적합할 것이다. 예컨대, 이온화 활성화제 화합물을 이온화 활성화제로 반응성인 리간드를 함유하지 않는 메탈로센 할라이드로 사용되지 않으면 이러한 메탈로센은 알킬화제로 처리되어 반응성 리간드를 혼입할 수 있고, 이 단계는 이들 환경에서 이온 활성화에 의해 촉매 착체를 형성하는데 필요한 단계중의 하나인 것으로 당해분야의 숙련자들에게 이해될 것이다.

한 양태에서, 본 발명의 메탈로센 촉매 시스템은 개선된 가공 또는 특성을 가질 수 있는 넓은 이정 또는 다정 MWD 중량 중합체를 얻기 위해 하나이상의 부가적인 다른 메탈로센 또는 다른 부류의 올레핀 중합 촉매(예, 전이 금속 할라이드를 기본으로 하는 널리 알려진 지글러-나타 촉매)를 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 메탈로센과 함께 좁은 MWD 및 낮은 MIR이 가능하며 낮은 공단량체 혼입 용량을 갖는 다른 메탈로센의 사용은 좁은 MWD 및 넓은 조성 분포(CD)를 갖는 중합체를 수득하여야 한다. 따라서, 한 양태에서, 본 발명의 방법의 메탈로센 촉매 시스템은 2개의 메탈로센으로부터 유도된 촉매 착체를 포함할 수 있다. 이러한 바람직한 양태에서, 본 발명의 방법의 메탈로센 촉매 시스템은 또한 하기 화학식의 메탈로센을 활성화시켜 형성된 촉매 착체를 포함한다:



상기식에서,

M은 4족 금속이고;

$(C_5H_{5-x}R_X)$ 및 $(C_5H_{5-y}R_y)$ 은 각각 5개의 탄소원자를 함유하고 0 내지 5개의 R 라디칼로 치환된 시클로펜타디에닐 고리이고;

x는 0 내지 5의 치환도를 나타내고, y는 0 내지 5의 치환도를 나타내고, $x+y$ 는 4, 5, 6, 7 또는 8이고;

각각의 R 치환체는 각각 C_1-C_{20} 하이드로카빌, 치환된 하이드로카빌, 할로카빌 또는 치환된 할로카빌, 하이드로카빌 치환된 오가노메탈로이드, 할로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼, 이치환된 봉소, 이치환된 프로토겐, 치환된 칠코겐 또는 할로겐인 라디칼 그룹, 또는 두개의 인접한 R 그룹이 포화되거나 불포화된 다환식 시클로펜타디에닐 리간드를 수득하기 위해 C_4-C_{30} 고리를 형성하여 결합되고;

Q는 각각 하이드라이드 라디칼, 하이드로카빌 라디칼, 치환된 하이드로카빌 라디칼, 할로카빌 라디칼, 치환된 할로카빌 라디칼, 하이드로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼, 할로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼, 음이온성 1가 라디칼, 할로겐, 알록시드 라디칼, 아릴옥시드 라디칼, 아미드 라디칼, 포스파이드 라디칼 또는 그의 혼합물이고, 또는 두개의 Q는 금속 원자에 결합되어 알킬리텐 또는 탄소수 약 3 내지 약 20을 함유하는 메탈로사이클 고리를 형성한다.

전술된 양태에 따라 2개의 메탈로센으로부터 유도된 촉매 착체를 포함하는 바람직한 메탈로센 촉매 시스템은 (시클로펜타디에닐)(인데닐) $ZrCl_2$ 와 함께 $(Me_5Cp)(n-PrCp)ZrCl_2$ 또는 비스(1,3-메틸-n-부틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드의 사용을 포함한다.

본 발명에 따르는 촉매는 이형 촉매가 전형적으로 사용되는 알려진 기상 또는 슬러리 공중합 방법에 사용하기에 특히 적합하다. 본 발명의 이형 촉매는 전형적으로 불활성 지지 입체상에 지지되고, 이는 무기 클로라이드 또는 무기 내화 산화물과 같은 무기 고형 물질 또는 중합성 물질로부터 형성될 수 있고, 이어서 하나이상의 단량체가 지지된 촉매와 접촉되는 기상 또는 액체 방법으로 사용된다. 배경 기술 및 설명은 미국 특허법의 목적을 위해 본원에 참고로 인용되고 있고, 본 발명의 메탈로센 또는 모노-메탈로센 촉매와 유용한 공정조건 및 제제로 규정된다.

본 발명의 이형 방법중에 소거제 화합물로서 유기금속 화합물을 사용하는 것 또한 적합할 것이다. 트리에틸 알루미늄, 트리이소부틸 알루미늄, 트리-n-옥틸 알루미늄, 메틸알룸옥산 및 이소부틸알룸옥산과 같은 알킬 알루미늄 화합물이 당해분야에 널리 알려져 있다. 조건이 활성 감소, 가능한 쇄이동 메카니즘 및 유독한 오염을 막을 수 있으면 최소화되거나 피해야 하고, 스캐빈저 화합물의 양은 존재하는 우발적인 불순물의 양을 초과한다.

적합한 기상 방법은 미국 특허 제 4,543,399 호, 제 4,588,790 호, 제 5,028,670 호, 제 5,352,749 호, 제 5,382,638 호, 제 5,405,922 호, 제 5,422,999 호, 제 5,436,304 호, 제 5,453,471 호 및 제 5,463,999 호 및 국제 공개공보 WO 94/28032, WO 95/07942 및 WO96/00245에 예시되어 있다. 각각은 미국 특허법의 목적으로 참고로 인용되어 있다. 전형적

으로 상기 방법은 약 7000kpa 이하, 전형적으로 약 690kpa 내지 2415kpa의 압력에서 -100 내지 150°C, 바람직하게 약 40 내지 120°C의 온도에서 수행된다. 유동층 또는 교반층 및 유동 매질로서 순환 스트림을 사용하는 연속방법이 바람직하다.

본 발명의 모노-메탈로센 촉매 시스템의 불유동화된 메탈로센이 사용될 수 있는 슬러리 중합 방법은 전형적으로 중합 매질이 프로필렌과 같은 액체 단량체이거나 탄화수소 용매 또는 희석제, 유리하게 프로판, 부탄, 이소부탄, 이소펜тан, 헥산, 헵탄, 시클로헥산 등과 같은 지방족 파라핀 또는 톨루엔과 같은 방향족일 수 있는 것으로 기술된다. 중합 온도는 예컨대 50°C 미만, 바람직하게 0 내지 30°C로 낮을 수 있고, 약 150°C 이하, 바람직하게 50°C 내지 약 120°C의 높은 범위 또는 규정된 말단 지점사이의 임의의 범위일 수 있다. 압력은 약 100 내지 약 700psia(0.76 내지 4.8MPa)로 변할 수 있다. 추가의 설명은 미국 특허법의 목적으로 본원에 참고로 인용되고 있는 미국 특허 제 5,274,056 호, 제 4,182,810 호 및 WO 94/21962에 나타낸다.

본 발명의 중합방법은 임의로 하나이상의 공단량체를 사용하여 공중합체를 형성할 수 있다. 공단량체는 중합 방법에 제공되어 성장하는 중합체 쇄로 혼입되어 에틸렌 결정화도를 방해하기 위해 중합체의 성질을 개질시킨다. 널리 알려진 바와 같이, 공단량체가 상기 방법으로 제공될 때, 공단량체 대 에틸렌 비가 달성되고, 에틸렌에 비해 더 많은 공단량체가 제공됨에 따라, 이 비가 높아지고 더 많은 공단량체가 중합체로 혼입됨으로써 중합체 결정화도 및 밀도가 저하된다. 중합체 밀도는 중합체 결정화도의 직접적인 척도이고, 당해분야에 널리 알려진 표준화된 방법을 사용하여 결정할 수 있다. 따라서, 중합방법에 제공되는 공단량체 및 에틸렌의 상대적인 양을 조절함으로써, 생성된 중합체의 밀도를 목적하는 양으로 조절할 수 있다.

본 발명의 방법에서, 제공된 공단량체는 공단량체의 부재하에서 제조되는 상응하는 에틸렌 단독중합체에서 관찰되는 것에 비해 중합체의 밀도를 낮춘다. 공단량체 대 에틸렌의 높은 비는 저밀도 중합체를 생성할 것이고, 주어진 밀도를 얻기 위해 필요한 공단량체 대 에틸렌의 비는 당해분야의 숙련자들에게 쉽게 측정될 수 있다. 예컨대, 연속 또는 반연속 에틸렌 중합 작동동안에, 생성되는 중합체의 밀도는 전형적으로 상기 공정으로부터 배출됨으로써 중합체의 시료를 고정시키고, 필요한 경우에 시료를 건조시키고, 예컨대 ASTM D 1505에 기술된 바와 같이 널리 알려진 방법에 따라 시료의 밀도를 측정하여 규칙적으로 측정한다. 시간에 걸쳐 중합체 시료의 밀도의 경향을 인지함으로써 다소의 공단량체는 상기 공정으로 제공될 수 있고, 따라서 상기 공정중에 공단량체 대 에틸렌의 비를 조절하여 목적하는 밀도를 갖는 중합체를 제조한다. 전형적으로 중합 수행이 개시된 이후의 근접한 공정중에서 다양한 비의 공단량체 대 에틸렌이 수득되고, 필요한 경우에 수득된 밀도 결과치에 따라 다음 실행할 때에는 상기 공단량체 대 에틸렌의 비를 상향 또는 하향 조절하는 배치 중합 방법에도 유사한 방법이 사용된다. 공단량체 대 에틸렌의 비는 예컨대, 당해분야에 널리 알려진 기법 및 장치, 예컨대 온-라인 기체 크로마토그래피를 사용하여 측정할 수 있다.

본 발명의 방법에 대해 적합한 공단량체는 예컨대, C₁-C₂₀ α-올레핀(예, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥тен, 1-데센, 1-도데센); 및 분지된 1-올레핀(예, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐 및 4-메틸-스티렌-1-펜텐) 및 비닐 종결된 중합체 및 올리고머(예, 탄소수 250 미만을 갖는 것)를 포함하는 올레핀성 불포화 단량체이다. 환식 올레핀은 또한 특히 시클로펜텐, 노보르넨, 메틸노보르넨, 에틸노보르넨 및 시클로도데센을 포함하는 C₅-C₂₀ 환식 올레핀이 적합할 것이다. 비닐 방향족(예, 스티렌 및 알킬 치환된 스티렌)이 또한 적합하다.

본 발명에 따르는 방법은 특히 고밀도 및 중밀도 에틸렌 중합체의 제조에 특히 유용하다. 중밀도 폴리에틸렌(MDPE)로서 알려져 있는 중밀도 에틸렌 중합체는 0.925g/cc 이상 0.940g/cc 미만의 밀도를 갖는 중합체로서 본원에 규정되어 있다. 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)으로서 전형적으로 알려져 있는 고밀도 에틸렌 중합체는 0.940g/cc 이상의 밀도를 포함하는 것으로 본원에 규정되어 있다. 바람직하게, 본 발명의 방법에 의해 제조된 MDPE 중합체는 0.925g/cc 이상 및 0.940g/cc 미만, 보다 바람직하게 약 0.930g/cc 이상 및 0.940g/cc 미만, 및 더 더욱 바람직하게 약 0.935 이상 및 0.940g/cc 미만의 밀도를 가질 것이다. 바람직하게, 본 발명의 방법에 의해 제조된 HDPE 중합체는 0.940g/cc 이상, 보다 바람직하게 약 0.945g/cc 이상 및 가장 바람직하게 약 0.950g/cc 이상의 밀도를 가질 것이다. 중합체 밀도와 관련하여 본원에서 사용된 바와 같이 "약"은 ±0.002g/cc 이내를 의미한다.

따라서, 바람직한 양태에서, 본 발명의 방법은 또한 상기 방법중에 공단량체 대 에틸렌의 비를 조절하여 약 0.925g/cc 초과, 바람직하게 약 0.930g/cc 초과, 보다 바람직하게 약 0.935g/cc 초과, 더 더욱 바람직하게 약 0.940g/cc 초과, 또한 더욱 바람직하게 약 0.945g/cc 초과 및 가장 바람직하게 약 0.950g/cc 초과의 밀도를 갖는 중합체를 생성한다. 본 발명의 다른 양태는 상기 정의된 바와 같은 방법으로서, 공단량체가 에틸렌 및 메탈로센 또는 모노-메탈로센 촉매 시스템과 접촉하지 않는 방법이다. 이 양태에서, 공단량체를 상기 방법에 도입하지 않는 것에 상응하는 단독중합체가 생성된다.

본 발명의 방법은 또한 플라스토머 및 LLDPE로서 알려진 중합체를 제조하는데 유용하고, 플라스토머의 경우에 약 0.865 내지 약 0.915g/cc 및 LLDPE의 경우에 약 0.915 내지 약 0.925g/cc의 밀도를 갖는다. 따라서, 또 다른 양태에서, 본 발명의 방법은 또한 약 0.865 내지 약 0.925g/cc의 밀도를 갖는 중합체를 제조하도록 상기 방법중에 공단량체 대 에틸렌의 비를 조절함을 포함한다.

본 발명의 방법은 좁은 분자량 분포 생성물을 생성한다. 당해분야에 널리 알려진 바와 같이, 유용한 분자량 분포도는 압출 플라스토미터로 190°C에서 측정한 2개(각각, 고하중 조건 및 저하중 조건)의 용융-질량 유동비이다. 다양한 하중 조건이 이러한 목적으로 사용되고 있지만 가끔 21.6kg의 중량이 고하중 조건에 사용되고, 2.16kg은 저하중 조건에 사용된다. 이들 조건은 ASTM D 1238, 조건 F 및 E 각각에 해당한다. ASTM D 1238, ASTM D 1238-95의 가장 최근 버전은 각각 "콘디숀 190/21.6" 및 "콘디숀 190/2.16"으로 이들 조건을 지칭한다. 21.6kg 및 2.16kg 하중하에서 측정한 용융-질량 유동비는 HLMI(고하중 용융지수) 또는 I_{21} 및 MI(용융지수) 또는 I_2 로서 각각 당해분야에 알려져 있다. 본 특허 명세서에서, I_2 는 "MI"로 약칭될 수 있는 용융지수로서 지칭될 것이다. ASTM D 1238-95에 따라서 "HLMI"에 대한 신규하고 바람직한 표시는 "FR-190/21.6"이지만, 본 명세서의 목적을 위해 "HLMI"가 사용될 것이다. HLMI/MI 또는 I_{21}/I_2 는 가끔 "용융 지수비" 및 "용융 유동비"를 의미하는 "MIR" 또는 "MFR"로 지칭된다. 본 명세서에서 "MFR"은 폴리프로필렌 분야에서 "MFR"로 보통 지칭되는 ASTM D 1238-95 콘디숀 230/2.16하에서 측정한 폴리프로필렌의 용융-유동비와 혼돈되어서는 안된다. 본원에서, "MIR"은 HLMI/MI비를 지칭하기 위해 사용될 것이다. 낮은 MIR은 좁은 분자량 분포의 척도이다. 따라서, 또 다른 양태에서, 본 발명의 방법은 또한 35미만, 바람직하게 30미만, 보다 바람직하게 25미만 및 더 더욱 바람직하게 20 미만의 MIR을 갖는 중합체를 회수하는 것을 포함한다.

본 발명의 방법의 메탈로센 및 모노-메탈로센 촉매 시스템은 지지체를 포함한다. 배위 촉매 시스템을 지지하기 위한 효과적인 방법은 지지체를 혼입하기 위해 사용될 수 있고, 제조된 촉매 시스템은 기상 또는 슬러리 중합 방법으로 중합체를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 본 명세서의 목적에 있어서, "캐리어" 또는 "지지체"는 교환가능하고, 임의의 지지 물질, 바람직하게 다공성 지지 물질(예, 탈크, 무기 산화물, 무기 염화물(예, 염화마그네슘) 및 수지성 지지 물질(예, 폴리스티렌, 폴리올레핀 또는 중합성 화합물) 또는 임의의 다른 유기 지지 물질 등으로서, 10 μm 이상의 평균 입경을 갖는 것을 들 수 있다.

바람직한 지지 물질은 원소 주기율표의 2, 3, 4, 5, 13 또는 14족의 금속 산화물을 포함하는 무기 산화물이다. 바람직한 양태에서, 촉매 지지 물질은 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나 및 이들의 혼합물을 포함한다. 단독으로 사용되거나 실리카, 알루미나 또는 실리카-알루미나와 조합하여 사용될 수 있는 다른 무기 산화물은 마그네시아, 티타니아, 지르코니아 등이다.

본 발명의 촉매의 캐리어는 약 10 내지 약 700 m^2/g 의 표면적, 약 0.1 내지 약 4.0cc/g의 공극 체적 및 약 10 내지 약 500 μm 의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게, 약 50 내지 약 500 m^2/g 의 표면적, 약 0.5 내지 약 3.5cc/g의 공극 체적 및 약 20 내지 약 200 μm 의 평균 입경이다. 가장 바람직하게, 약 100 내지 약 400 m^2/g 의 표면적, 약 0.8 내지 약 3.0cc/g의 공극 체적 및 약 30 내지 약 100 μm 의 평균 입경이다. 본 발명의 캐리어의 공극 크기는 전형적으로 10 내지 1000Å, 바람직하게 50 내지 약 500Å, 및 가장 바람직하게 75 내지 약 350Å의 공극 크기를 갖는다.

본 발명의 지지된 메탈로센 또는 모노-메탈로센 촉매 시스템은 다양한 다른 방법으로 제조될 수 있다. 본 특허 명세서 및 청구범위의 목적에 있어서, "용액"이란 용어는 혼탁액, 슬러리 또는 무수 고형 혼합물을 포함한다. 본 발명의 하나이상의 메탈로센 촉매 성분 및/또는 하나이상의 활성화제와 용액 등을 형성할 수 있는 임의의 혼화성 용매 또는 기타 액체를 사용할 수 있다. 용매의 비제한적인 실례는 지환족, 방향족 및 포화 탄화수소 및 환식 탄화수소(예, 이소펜탄, 헵탄, 톨루엔 등)이다. 보다 바람직한 용매는 지환족 및 방향족 탄화수소이고, 가장 바람직한 것은 톨루엔이다.

알룸옥산에 의해 활성화될 뿐만 아니라 이온화 활성화제에 의해 활성화되는 본 발명의 촉매는 지지될 수 있다. PCT 공개 공보 WO 94/03506, WO 93/11172 및 WO 96/04319는 이온화 활성화제가 사용될 때 본 발명의 촉매를 지지하는 바람직한 방법을 개시하고, 모든 세개의 참고문헌은 이온화 활성화제에 의해 활성화되는 촉매의 지지방법상에 개별적인 교시를 위한 미국 특허법의 목적으로 본원에 참고로 인용된다.

한 양태에서, 메탈로센 촉매 성분은 전형적으로 용매와 혼합되어 메탈로센 용액을 형성하고, 활성화제 및 용매를 함유하는 개별적인 용액을 형성한다. 이어서 메탈로센 용액 및 활성화제 용액을 다공성 지지체에 첨가하거나, 메탈로센 용액 및 활성화제 용액에 다공성 지지체를 첨가하거나 이들의 임의의 조합물에 가한다. 바람직한 양태에서, 메탈로센 및 활성화제 용액을 조합한 다음 다공성 지지체에 첨가한다.

다른 양태에서, 활성화제 용액을 첨가하기 전에 먼저 메탈로센 용액을 다공성 지지체에 가한다. 또 다른 양태에서, 메탈로센 용액을 가하기 전에 먼저 활성화제 용액을 다공성 지지체에 가하거나, 활성화제 용액에 다공성 지지체를 가한다. 또 다른 양태에서, 메탈로센 용액의 일부 또는 전부를 다공성 지지 물질에 가할 수 있거나, 이와 반대로 첨가한 후, 활성화제 용액의 전부 또는 일부를 가한다. 일부가 사용되면 각각의 용액의 잔여부는 다공성 지지체에 임의의 순서로 가해질 수 있다.

더우기, 본 발명의 한 양태에서, 메탈로센 용액 및 활성화제 용액의 총 체적 또는 메탈로센 및 활성화제 용액의 총 체적은 다공성 지지체의 공극 체적의 4배 미만이고, 보다 바람직하게 3배 미만이다. 가장 바람직하게, 메탈로센 용액 및 활성화제 용액의 총 체적 또는 메탈로센 및 활성화제 용액의 총 체적은 다공성 지지체의 총 공극 체적의 1 내지 3배이다.

일반적으로, 2상중의 하나가 모두 또는 대다수의 지지물을 함유하는 것이 관측되는 슬러리가 형성된다. 이 단계에 도달하는데 필요한 용액의 체적은 무엇보다도 지지물의 형태 및 촉매 시스템 성분의 형태에 따라 변할 것이다. 슬러리가 형성되기 바로 이전에 "불투명체" 단계로서 본원에 지칭되는 단계이다. 불투명체 단계에서, 용액 체적은 2상을 볼 수 없고, 지지물을 포화되고 지지 입자는 함께 단단히 충전되도록 한다. 불투명체 단계 이전에, 용액의 체적은, 지지물 외관이 건조하고 자유 유동적이거나(지지체가 용액의 공극 체적에 근접하게 함유되더라도) 건조하지만 약간 점착성이거나 여러가지로 습윤 모래와 같은 다양하게 습기를 갖고 덩어리진 형상이 되도록 하는 체적이다.

한 양태에서, 지지물에 가해지는 용액의 체적은 슬러리를 형성하기 위해 요구되는 1 공극 체적 이상이고, 바람직하게 불투명체 단계에 도달하는데 요구되는 1 공극 체적 이상이다. 불투명체 단계중에 형성된 촉매 시스템은 적은 용액으로 제조된 것에 비해 혼합하기가 어렵고 긴 건조시간을 필요로 하는 것을 인식해야 한다. 1 공극 체적 미만은 촉매 시스템 성분으로 지지물의 균일한 도포를 얻기가 어려울 수 있다. 이것은 오염을 유발할 수 있다.

본 발명의 메탈로센 및 모노-메탈로센 촉매 시스템은 슬러리 형태중에 사용되거나 자유 유동 분말로 건조될 수 있다. 자유 유동 분말로서 본 발명의 촉매 시스템은 또한 지지체의 공극중에 일정량의 용매(예, 틀루엔)을 함유할 수 있지만, 거의 모든 용매를 제거하는 것이 바람직하다. 본 명세서 및 청구범위에 있어서, "거의 모든 용매를 제거한다"란 용어는 건조시 약 90% 이상의 모든 용매를 지지 촉매 시스템으로부터 제거하는 것을 의미한다.

다른 양태에서, 건조된 지지된 촉매 시스템은 세척하거나 다르게 처리하여 약하게 결합된 촉매 성분(들)을 제거한다. 임의의 탄화수소를 사용하여 촉매 시스템을 세척할 수 있지만, 탄화수소는 촉매 성분을 용해시킬 수 있어야 하고 지지체로부터 건조시키기가 용이해야 한다. 틀루엔 및 헥산이 바람직하다.

하나의 다공성 지지체상에 하나이상의 메탈로센을 개별적으로 지지하고 다른 다공성 지지체상에 하나이상의 활성화제를 지지하는 것이 본 발명의 범위이며, 여기에서 제 1 다공성 지지체상에 메탈로센 용액의 총 체적 및 활성화제 용액의 총 체적은 전술한 바와 같다.

다공성 지지체의 총 공극 체적을 측정하는 절차는 당해분야에 널리 알려져 있다. 이들 절차의 상세한 설명은 문헌[Volume 1, Experimental Methods in Catalytic Research(Academic Press, 1968)(67 내지 96 참조)]에 논의되어 있다. 바람직한 절차는 질소 흡착을 위한 전형적인 BET 장치를 사용하는 것을 포함한다. 당해분야에 널리 알려진 다른 방법은 문헌[Innes, Total porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration, Vol. 28, No. 3, Analytical Chemistry 332-334(1956년 3월)]에 개시되어 있다.

본 발명의 다른 양태에서, 활성화제 성분의 금속 대 메탈로센 성분의 전이 금속의 몰비는 0.3:1 내지 1000:1, 바람직하게 20:1 내지 800:1, 가장 바람직하게 50:1 내지 500:1이다.

활성화제는 전술한 바와 같은 이온화 활성화제인 다른 양태에서, 활성화제 성분의 금속 대 전이 금속 성분의 몰비는 0.3:1 내지 3:1이다.

본 발명의 지지된 메탈로센 또는 모노-메탈로센 촉매 시스템은 본원에 참고로 인용되어 있는 미국 특허원 제 08/322,675 호에 기술된 바와 같은 표면 개질제 및/또는 미국 특허 제 5,283,278 호에 기술되어 있는 대전방지제를 포함할 수 있다. 대전방지제의 비제한적인 예는 알콜, 티올, 실란올, 디올, 에스테르, 케톤, 알데히드, 산, 아민 및 에테르 화합물을 포함한다. 3급 아민 화합물이 바람직하다. 대전방지제는 본 발명의 지지된 메탈로센 또는 모노-메탈로센 촉매 시스템의

형성동안에 임의의 단계에서 첨가해질 수 있지만 본 발명의 지지된 촉매 시스템이 형성된후에 슬러리 또는 건조상태로 가해지는 것이 바람직하다. 본 발명의 다른 양태에서, 본 발명의 지지된 메탈로센 및 모노-메탈로센 촉매 시스템은 폴리올레핀 왁스 또는 첨착제 등을 포함한다.

실시예

본 발명을 잘 이해할 수 있도록 하기 실시예를 제공한다.

모든 촉매 제법에서, 사용된 모든 물질은 무수물이고 산소가 없고, 주의점은 시스템으로 공기 또는 습기의 도입을 방지하는 것이다.

실시예 1 내지 3의 촉매의 제조방법

메탈로센 제조방법

인데닐리튬을 인덴 및 부틸리튬으로부터 제조하였다. $CpZrCl_3$ 를 스트렘 케미칼스(Strem Chemicals)로부터 입수하였다. 약 110°C에서 진공하에서 셀라이트를 건조시켰다. 질소 충전된 글로브 박스에서, 자기 교반 바아를 갖는 2L의 환저형 플라스크를 $CpZrCl_3$ 25.27g(0.0962mol) 및 디에틸 에테르 약 800ml로 채웠다. 10분동안 인데닐리튬 11.75g(0.0962mol)을 가했고, 혼합물을 밤새 교반하였다. 진공하에서 용매를 제거한후에 잔사를 톨루엔 약 400ml로 추출하였다. 셀라이트를 통해 여과시켰고, 톨루엔으로 세척하였다. 혼합된 여과물을 건조시켜 6.91g(21%의 수율)의 황색 $CpIndZrCl_2$ 를 수득한다. 여액이 무색이 될때까지 여과층을 염화메틸렌으로 세척하였다. 진공하에서 용매를 제거하여 $CpIndZrCl_2$ 22.88g(69% 수율)을 수득하였다. 분획을 사용하여 지지된 촉매를 제조하였다.

지지된 촉매 제조방법

본 촉매 제조방법은 나사송곳 형태 중심축을 갖는 나선형 리본 블렌드 및 가열/냉각 자켓을 갖는 2 갤런 유리 벽 반응용기를 사용하였다. 반응기를 75°F로 승온시켰고, 톨루엔(~0.93g/ml, 5.48mol)중에 30중량%의 알루민옥산 1140ml를 반응기에 가한 다음 톨루엔 1700ml를 가했다. 톨루엔 490ml중에 시클로펜타디에닐인데닐지르코늄 디클로라이드($CpIndZrCl_2$) 15.58g 혼탁액을 캐뉼라(cannula)를 통해 반응기로 전달하였다. 이어서 톨루엔 146ml를 혼탁액이 함유된 플라스크에 가하였고, 임의의 나머지 고형물을 톨루엔으로 세척하여 반응기에 넣었다. 전구체 용액을 1시간동안 교반한 후에 혼합물을 반응기로부터 큰 유리 플라스크로 회수하였고, 실리카 850g(600°C에서 탈수된 MS 948, 1.65cc/g P.V., 다비손 케미칼 캄파니(Davison Chemical Co))을 반응기에 가했다. 전구체 용액을 반응기로 다시 가했고, 20분후에 추가로 톨루엔 350ml를 가했다. 톨루엔 약 60ml중에 표면 개질제 AS-990(AS-990은 시판중인 화합물로서 90% N,N-비스(2-하이드록시에틸)옥타디실아민인 크실로이드 화합물이다)을 가했고, 추가로 30분동안 계속 교반하였다. 이어서 반응기의 기부로 N_2 스트림을 공급하여 교반시킴으로서 건조시키고, 온도를 110°F로 상승시켰다. 약 18시간후에 자유 유동 건조물질 1094g을 N_2 압력하에서 반응기로부터 비웠다.

유동층 종합

16.5인치의 내경을 갖는 공칭 18인치의 스케줄 60 반응기로 구성된 연속 기상 유동층 반응기중에서 실시예 1 내지 3의 지지된 촉매를 시험하였다. 유동층은 중합체 입자로 구성된다. 액체 공단량체와 함께 에틸렌 및 수소의 기체 공급 스트림을 혼합 T자 배열로 함께 혼합하였고 반응기 층 아래에서 순환 기체 관으로 도입하였다. 공단량체가 사용될 때 공단량체로서 헥센을 사용하였다. 비교 실시예 C6에서, 이소펜탄 캐리어 용매중에 1중량% 용액인 공단량체 스트림과 트리에틸알루미늄(TEAL)을 혼합하였다. 에틸렌, 수소 및 공단량체의 개별적인 유동비를 조절하여 고정된 조성 목표를 유지하였다. 에틸렌 농도를 조절하여 일정한 에틸렌 부분 압력을 유지하였다. 수소를 조절하여 일정한 수소 대 에틸렌 몰비를 유지하였다. 순환 기체 스트림중에 비교적 일정한 조성을 보장하도록 모든 기체의 농도를 온-라인 기체 크로마토그래피에 의해 측정하였다.

캐리어로서 정제된 질소를 사용하여 고형 촉매를 유동층으로 바로 주입하였다. 속도를 조절하여 일정한 생산비를 유지하였다. 반응 대역을 통해 공급 및 순환 기체로 구성되는 연속 흐름에 의해 성장하는 중합체 입자의 반응층을 유동 상태로 유지한다. 1 내지 3ft/sec의 평방 기체 속도를 사용하여 이를 달성하였다. 반응기를 300psig의 총 압력에서 작동시켰다. 일정한 반응기 온도를 유지하기 위해 순환 기체의 온도를 연속적으로 상승 또는 하향 조절하여 중합에 기인한 열 발생의 속

도의 임의의 변화를 조절하였다. 미립자 생성물의 형성 속도와 동일한 속도로 층의 일부를 후퇴시켜 일정한 높이로 유동층을 유지하였다. 생성물을 일련의 밸브를 통해 고정된 용적 챔버로 반 연속적으로 제거하면서, 동시에 반응기로 배출시킨다. 이는 생성물의 고도로 효율적인 제거를 가능하게 함과 동시에 미반응의 다향의 기체를 반응기로 순환시킬 수 있다. 이 생성물을 퍼징시켜 탄화수소를 제거하고 작은 스텀의 습윤된 질소로 처리하여 임의의 소량의 잔여 촉매를 비활성화시킨다. 하기의 시험 방법에 따라 중합체 성질을 측정하였다.

용융 지수: ASTM D-1238-조건 E

밀도: ASTM D-1505

겉보기 밀도(bulk density): 7/8"의 직경 깔대기를 통해 400cc의 고정 체적 실린더에 수지를 붓는다. 400cc로 나눈 수지의 중량으로서 겉보기 밀도를 측정하여 g/cc의 값을 얻는다.

입경: 일련의 미국 표준 체상에서 수집된 물질의 중량을 측정하고 사용된 일련의 체를 기준으로 중량 평균 입경을 측정한다.

120메쉬 표준 체를 통과하는 총 분포의 백분율로서 미립도를 규정한다. 이것은 120 μ 과 같은 입경을 갖는다. 높은 미립도는 반응 사이클 기체 시스템의 시이트 및 오염을 야기할 수 있기 때문에 미립도가 중요하다. 이는 열 교환기 분배기 판의 오염을 초래하기 때문에 청소하기 위해 반응기를 멈출 필요가 있다.

중합 조건 및 결과는 표 1에 나타낸다.

표 1.

실시예	1	2	3
온도(°C)	79.4	79.4	79.4
압력(bar)	21.7	21.7	21.7
에틸렌(몰%)	70.0	50.0	60.1
수소(몰ppm)	400	500	177
헥센	0.00	0.55	0.85
총중량(kg)	108.9	96.3	112.2
생산속도(kg/hr)	27.6	31.0	36.3
촉매 생산율(kg/kg)	5201	9455	6829
잔여 Zr(ppm)	0.65	0.43	0.46
잔여 회분(ppm)	189	107	141
용융 지수-MI(dg/min)	23.8	23.2	1.32
MIR(I_{21}/I_2)	17.2	19.4	19.4
밀도(g/cc)	0.9611	0.9293	0.9165
겉보기 밀도(g/cc)	0.358	0.334	0.399
평균 입경(μ m)	624	840	1106
미립도(120 μ m 미만의 %)	3.51	0.763	0.165

(57) 청구의 범위

청구항 1.

기상 또는 슬러리 중합 조건하에서, a) 에틸렌을 단독으로 또는 b) 하나이상의 공단량체와 조합하여 c) 4족, 5족 또는 6족의 비가교된 비스시클로펜타디에닐 메탈로센을 활성화시켜 형성된 촉매 착체 및 지지물질을 포함하는 메탈로센 촉매 시스템과 접촉시키는 것을 포함하는 중합방법으로서, 상기 비가교된 비스시클로펜타디에닐 메탈로센이 C_1-C_{20} 하이드로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환되거나 비치환된 지환족 및 다지환족 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환되거나 비치환된 아릴 라디칼, C_1-C_{20} 치환된 하이드로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 선형 및 분지형 할로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 치환된 할로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼, C_1-C_{20} 할로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼,

C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 보론 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 프닉토겐 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 칠코겐 라디칼, 및 할로겐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된 인데닐 또는 테트라하이드로인데닐 리간드 및 비치환된 단환식 시클로펜타디에닐 리간드를 포함하는 중합방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

에틸렌, 하나이상의 공단량체 및 메탈로센 촉매 시스템을 접촉시키는 것을 포함하고, 공단량체 대 에틸렌의 비를 조절하여 0.925g/cc 초과의 밀도를 갖는 중합체를 제조하는 것을 추가로 포함하는 중합방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

에틸렌, 하나이상의 공단량체 및 메탈로센 촉매 시스템을 접촉시키는 것을 포함하고, 공단량체 대 에틸렌의 비를 조절하여 0.865 내지 0.925g/cc의 밀도를 갖는 중합체를 제조하는 것을 추가로 포함하는 중합방법.

청구항 4.

제 2 항에 있어서,

중합조건이 기상 조건인 중합방법.

청구항 5.

제 2 항에 있어서,

중합조건이 슬러리 조건인 중합방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

공단량체를 에틸렌 및 메탈로센 촉매 시스템과 접촉시키지 않는 중합방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

하나이상의 공단량체가 α -올레핀을 포함하는 중합방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

비가교된 비스시클로펜타디에닐 메탈로센이 C_1-C_{20} 하이드로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환되거나 비치환된 지환족 및 다지환족 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환되거나 비치환된 아릴 라디칼, C_1-C_{20} 치환된 하이드로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 선형 및 분지형 할로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 치환된 할로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼, C_1-C_{20} 할로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 보론 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 프낙토겐 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 찰코겐 라디칼, 및 할로겐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된 인데닐 또는 테트라하이드로인데닐 리간드 및 비치환된 단환식 시클로펜타디에닐 리간드를 포함하는 4족 비가교된 메탈로센인 중합방법.

청구항 9.

기상 또는 슬러리 중합 조건하에서, a) 에틸렌을 단독으로 또는 b) 하나이상의 공단량체와 조합하여 c) 4족, 5족 또는 6족의 비스시클로펜타디에닐 메탈로센을 활성화시켜 형성된 촉매 착체 및 지지물질을 포함하는 메탈로센 촉매 시스템과 접촉시키는 것을 포함하는 중합방법으로서, 상기 비스시클로펜타디에닐 메탈로센이 C_1-C_{20} 하이드로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환되거나 비치환된 지환족 및 다지환족 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환되거나 비치환된 아릴 라디칼, C_1-C_{20} 치환된 하이드로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 선형 및 분지형 할로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 치환된 할로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼, C_1-C_{20} 할로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 보론 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 프낙토겐 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 찰코겐 라디칼, 및 할로겐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된 인데닐 또는 테트라하이드로인데닐 리간드 및 비치환된 단환식 시클로펜타디에닐 리간드를 포함하는 중합방법.

청구항 10.

기상 또는 슬러리 중합 조건하에서, a) 에틸렌을 단독으로 또는 b) 하나이상의 공단량체와 조합하여 c) 4족, 5족 또는 6족의 비스시클로펜타디에닐 메탈로센을 활성화시켜 형성된 촉매 착체 및 지지물질을 포함하는 모노-메탈로센 촉매 시스템과 접촉시키는 것을 포함하는 중합방법으로서, 상기 비스시클로펜타디에닐 메탈로센이 C_1-C_{20} 하이드로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환되거나 비치환된 지환족 및 다지환족 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환되거나 비치환된 아릴 라디칼, C_1-C_{20} 치환된 하이드로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 선형 및 분지형 할로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 치환된 할로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼, C_1-C_{20} 할로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 보론 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 프낙토겐 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 찰코겐 라디칼, 및 할로겐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된 접합고리 시클로펜타디에닐 리간드, 및 C_1-C_{20} 하이드로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환되거나 비치환된 지환족 및 다지환족 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환되거나 비치환된 아릴 라디칼, C_1-C_{20} 치환된 하이드로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 선형 및 분지형 할로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 치환된 할로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 보론 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 프낙토겐 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 찰코겐 라디칼, 및 할로겐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된 단환식 시클로펜타디에닐 리간드를 포함하는 중합방법.

청구항 11.

기상 중합 조건하에서, a) 에틸렌을 단독으로 또는 b) 하나이상의 공단량체와 조합하여 c) 4족, 5족 또는 6족의 비가교된 비스시클로펜타디에닐 메탈로센을 활성화시켜 형성된 촉매 착체 및 지지물질을 포함하는 메탈로센 촉매 시스템과 접촉시키는 것을 포함하는 중합방법으로서, 상기 비스시클로펜타디에닐 메탈로센이 C_1-C_{20} 하이드로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환되거나 비치환된 지환족 및 다지환족 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환되거나 비치환된 아릴 라디칼, C_1-C_{20}

C_{20} 치환된 하이드로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 선형 및 분지형 할로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 치환된 할로카빌 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼, C_1-C_{20} 할로카빌 치환된 오가노메탈로이드 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 보론 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 프닉토겐 라디칼, C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 찰코겐 라디칼, 및 할로겐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된 인데닐 또는 테트라하이드로인데닐 리간드 및 단환식 시클로펜타디에닐 리간드를 포함하는 종합방법.