



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2007-0092217  
 (43) 공개일자 2007년09월12일

(51) Int. Cl.

*C08F 4/655* (2006.01) *C08F 4/02* (2006.01)  
*B01J 31/38* (2006.01) *C08F 10/00* (2006.01)  
*C08F 4/02* (2006.01) *B01J 31/38* (2006.01)

- (21) 출원번호 10-2007-7012546
- (22) 출원일자 2007년06월01일  
 심사청구일자 없음  
 번역문제출일자 2007년06월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2005/043421  
 국제출원일자 2005년12월01일
- (87) 국제공개번호 WO 2006/060544  
 국제공개일자 2006년06월08일
- (30) 우선권주장  
 11/001,272 2004년12월01일 미국(US)

(71) 출원인

노블렌 테크놀로지 홀딩스 씨.브이.  
 네덜란드 제이제이 더 하케 오스트두이니안 75 (우:2596)

(72) 발명자

파츠코우스키, 니콜라  
 미국, 오하이오 45140, 러브랜드, 켐퍼그로브 레인 9269  
 윈터, 안드레아스  
 독일, 뉴레이닝겐 67271, 안덴 브룬텐가에르텐 3  
 랑그하우저, 프란츠  
 독일, 루페르츠베르크 67152, 하아그웨그 18

(74) 대리인

정태련, 조담

전체 청구항 수 : 총 74 항

**(54) 메탈로센 촉매, 그 합성 및 올레핀들의 중합을 위한 그 용도**

**(57) 요약**

본 발명의 촉매 시스템의 제조를 위한 방법은, 알루미늄산 로딩 담체를 제공하기 위해 제1 용매내에서 적어도 하나의 알루미늄산을 포함하는 제1 합성물과 담체 물질을 결합시키는 단계와; 그리고, 상기 알루미늄산 로딩 담체를 적어도 하나의 메탈로센 화합물, 제2 용매 및 조촉매를 포함하는 제2 합성물과 접촉시키는 단계를 포함하며, 이 조촉매는 적어도 하나의 알루미늄산의 제2 부분을 단독으로, 또는 이온 화합물 및/또는 루이스 산과 함께 결합하여 포함한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- a) 하나의 담체 물질을 제1 용매내에서 적어도 하나의 알루미늄옥산을 포함하는 제1 합성물과 결합시키는 단계와;  
 b) 하나의 알루미늄옥산 로딩 담체를 제공하기 위해 상기 결합 담체 물질을 제1 용매내에서 상기 적어도 하나의 알루미늄옥산과 함께 적어도 30℃로부터 약 200℃의 온도까지 가열하는 단계와; 그리고  
 c) 상기 알루미늄옥산 로딩 담체를, 적어도 하나의 메탈로센 화합물, 제2 용매 및 조촉매를 포함하는 제2 합성물과 접촉시키는 단계를 포함하여 구성되며, 여기서 상기 조촉매는 적어도 하나의 알루미늄옥산의 제2 부분을 단독으로, 또는 이온 화합물 및/또는 루이스 산과 함께 결합하여 포함하는, 촉매 시스템의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 가열 단계(b)가 적어도 50℃ 내지 약 160℃의 온도에서 수행되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 가열 단계(b)가 적어도 80℃ 내지 약 140℃의 온도에서 수행되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 담체 물질이 그램(g)당 적어도 약 5 m몰의 알루미늄옥산과 결합되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 담체 물질이 그램(g)당 적어도 약 7 m몰의 알루미늄옥산과 결합되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 담체 물질이 그램(g)당 적어도 약 10 m몰의 알루미늄옥산과 결합되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 제1 용매가 펜탄, 헥산, 이소헥산, 헵탄, 톨루엔 및 크실렌으로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하여 구성되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 담체 물질이 실리카 담체이고, 상기 알루미늄옥산이 메틸알루미늄옥산이며, 상기 제1 용매가 톨루엔이고; 상기 실리카 담체와 상기 제1 합성물이 약 10℃로부터 30℃ 보다 낮은 온도에서 접촉되고 약 12시간 동안까지 상기 온도로 유지되며; 그리고 가열 단계(b)가 적어도 30℃의 온도에서 약 30분 내지 약 20시간 동안 뒤이어서 수행되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 담체 물질이 실리카 담체이고, 상기 알루미늄옥산이 메틸알루미늄옥산이며, 상기 제1 용매가 톨루엔이고; 상기 실리카 담체와 상기 제1 합성물이 약 18℃ 내지 22℃의 온도에서 접촉되고 약 0.15시간 내지 약 2시간 동안 상기 온도로 유지되며; 그리고 가열 단계(b)가 적어도 30℃의 온도에서 약 1시간 내지 약 6시간 동안 뒤이어서 수행되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 담체 물질이 실리카 담체이고, 상기 알루미늄옥산이 메틸알루미늄옥산이며, 상기 제1 용매가

톨루엔이고; 상기 실리카 담체와 상기 제1 합성물이 약 18℃ 내지 22℃의 온도에서 접촉되고 약 0.15시간 내지 약 2시간 동안 상기 온도로 유지되며; 그리고 가열 단계(b)가 적어도 50℃의 온도에서 약 1시간 내지 약 6시간 동안 뒤이어서 수행되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 상기 담체 물질이 실리카 담체이고, 상기 알루미늄이 메틸알루미늄이며, 상기 제1 용매가 톨루엔이고; 상기 실리카 담체와 상기 제1 합성물이 약 18℃ 내지 22℃의 온도에서 접촉되고 약 0.15시간 내지 약 2시간 동안 상기 온도로 유지되며; 그리고 가열 단계(b)가 적어도 80℃의 온도에서 약 1시간 내지 약 6시간 동안 뒤이어서 수행되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 상기 담체 물질이 실리카 담체이고, 상기 알루미늄이 메틸알루미늄이며, 상기 제1 용매가 톨루엔이고; 상기 실리카 담체와 상기 제1 합성물이 약 18℃ 내지 22℃의 온도에서 접촉되고 약 0.15시간 내지 약 2시간 동안 상기 온도로 유지되며; 그리고 가열 단계(b)가 적어도 110℃의 온도에서 약 1시간 내지 약 6시간 동안 뒤이어서 수행되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 상기 접촉 단계(c)가 0℃ 내지 100℃의 온도에서 1분 내지 200시간동안 수행되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 상기 접촉 단계(c)가 20℃ 내지 30℃의 온도에서 1분 내지 200시간동안 수행되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 상기 접촉 단계(c)에서, 담체 물질 g당 적어도 0.5 m몰의 알루미늄산들의 혼합물 또는 상기 알루미늄산의 제2 부분이 사용되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 16**

제1항에 있어서, 상기 접촉 단계(c)에서, 담체 물질 g당 적어도 1.0 m몰의 알루미늄산들의 혼합물 또는 상기 알루미늄산의 제2 부분이 사용되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 17**

제1항에 있어서, 상기 접촉 단계(c)에서, 상기 알루미늄산 로딩 담체가 약 1분 내지 약 24 시간 동안 상기 제2 합성물과 접촉되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 18**

제1항에 있어서, 상기 접촉 단계(c)에서, 상기 알루미늄산 로딩 담체가 약 5분 내지 6 시간 동안 상기 제2 합성물과 접촉되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 19**

제1항에 있어서, 상기 접촉 단계(c)가, 상기 제2 합성물을 상기 알루미늄산 로딩 담체 물질에 직접 통과시키는 단계를 포함하여 구성되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 20**

제1항에 있어서, 상기 접촉 단계(c)에서, 상기 제2 합성물의 전체 부피가 상기 담체 물질의 공극 부피의 250%를 넘지 않는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 21**

제1항에 있어서, 상기 단계 (a) 및 (c)에서 함께 사용된 알루미늄산화물의 전체량이 담체 물질 g당 알루미늄산화물 6 m몰과 24 m몰 사이인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 22**

제1항에 있어서, 상기 단계 (a) 및 (c)에서 함께 사용된 알루미늄산화물의 전체량이 담체 물질 g당 알루미늄산화물 8 m몰과 20 m몰 사이인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 23**

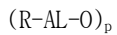
제1항에 있어서, 상기 단계 (a) 및 (c)에서 함께 사용된 알루미늄산화물의 전체량이 담체 물질 g당 알루미늄산화물 11 m몰과 18 m몰 사이인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 24**

제1항에 있어서, 사용된 메탈로센 화합물의 양이 담체 물질 g당 알루미늄산화물 0.1 몰%와 1.7 몰% 사이인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 25**

제1항에 있어서, 적어도 하나의 알루미늄산화물이 하기 식을 갖는 화합물을 포함하는, 촉매 시스템의 제조 방법.



[상기 식에서, R은, 1 내지 약 10의 탄소 원자들을 갖는 알킬기들, 6 내지 약 18의 탄소 원자들을 갖는 아릴기, 벤질, 또는 수소로부터 선택되는 하나 또는 그보다 많은 기들(groups)을 포함하고; p 는 2 내지 약 50의 범위에 있는 정수임]

**청구항 26**

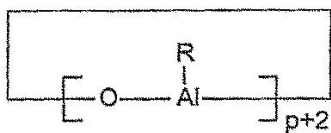
제25항에 있어서, 상기 R이 메틸, 에틸, 이소부틸, n-부틸, 페닐 또는 벤질의 어느 하나인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 27**

제25항에 있어서, R이 R 라디칼들의 전체 수를 기준으로, 적어도 약 60%의 메틸 라디칼들 그리고 약 0.01% 내지 약 40%의 수소, 이소부틸 또는 n-부틸 라디칼들을 포함하는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 28**

제25항에 있어서, 상기 적어도 하나의 알루미늄산화물이 하기 화학식을 갖는 화합물을 포함하는, 촉매 시스템의 제조 방법.



[상기 식에서, R은, 1 내지 약 10의 탄소 원자들을 갖는 알킬기들, 6 내지 약 18의 탄소 원자들을 갖는 아릴기, 벤질, 또는 수소로부터 선택되는 하나 또는 그보다 많은 기들(groups)을 포함하고; p 는 2 내지 약 50의 범위에 있는 정수임]

**청구항 29**

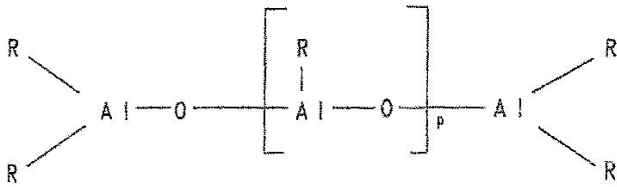
제28항에 있어서, R이 메틸, 에틸, 이소부틸, n-부틸, 페닐 또는 벤질인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 30**

제28항에 있어서, R이 R 라디칼들의 전체 수를 기준으로, 적어도 약 60%의 메틸 라디칼들 그리고 약 0.01% 내지 약 40%의 수소, 이소부틸 또는 n-부틸 라디칼들을 포함하는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 31**

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 알루미늄산이 하기 화학식을 갖는 화합물을 포함하는, 촉매 시스템의 제조 방법.



[상기 식에서, R은, 1 내지 약 10의 탄소 원자들을 갖는 알킬기들, 6 내지 약 18의 탄소 원자들을 갖는 아릴기, 벤질, 또는 수소로부터 선택되는 하나 또는 그보다 많은 기들(groups)을 포함하고; p 는 2 내지 약 50의 범위에 있는 정수임]

**청구항 32**

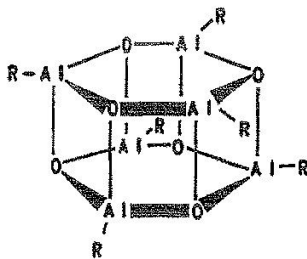
제31항에 있어서, R이 메틸, 에틸, 이소부틸, n-부틸, 페닐 또는 벤질인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 33**

제31항에 있어서, R이 R 라디칼들의 전체 수를 기준으로, 적어도 약 60%의 메틸 라디칼들 그리고 약 0.01% 내지 약 40%의 수소, 이소부틸 또는 n-부틸 라디칼들을 포함하는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 34**

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 알루미늄산이 하기 화학식을 갖는 화합물을 포함하는, 촉매 시스템의 제조 방법.



[상기 식에서, R은, 1 내지 약 10의 탄소 원자들을 갖는 알킬기들, 6 내지 약 18의 탄소 원자들을 갖는 아릴기, 벤질, 또는 수소로부터 선택되는 하나 또는 그보다 많은 기들(groups)을 포함하고; p 는 2 내지 약 50의 범위에 있는 정수임]

**청구항 35**

제34항에 있어서, R이 메틸, 에틸, 이소부틸, n-부틸, 페닐 또는 벤질인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 36**

제34항에 있어서, R이 R 라디칼들의 전체 수를 기준으로, 적어도 약 60%의 메틸 라디칼들 그리고 약 0.01% 내지 약 40%의 수소, 이소부틸 또는 n-부틸 라디칼들을 포함하는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 37**

제1항에 있어서, 상기 제1 용매와 제2 용매가 탄화수소 화합물들인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 38**

제37항에 있어서, 상기 제1 용매와 제2 용매가 펜탄, 이소펜탄, 헥산, 이소헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 디에틸벤젠으로 구성되는 군으로부터 개별적으로 선택되는, 촉매

시스템의 제조 방법.

**청구항 39**

제1항에 있어서, 상기 담체 물질이 무기 화합물들 그리고 미세하게 분쇄된 중합체 분말(finely divided polymer powder)로 구성되는 군으로부터 선택된 미립 다공성 고체인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 40**

제39항에 있어서, 상기 담체 물질이, 이산화규소, 산화알루미늄, 알루미늄노실리케이트, 제올라이트, MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO, ThO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, LiO<sub>2</sub>, 혼합 알루미늄 및 규소 산화물, 혼합 마그네슘 알루미늄 산화물, 혼합 알루미늄 마그네슘 산화물, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>로 구성되는 군으로부터 선택되는 미립 무기 화합물을 포함하여 구성되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 41**

제1항에 있어서, 상기 담체 물질이 실리카인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 42**

제1항에 있어서, 상기 담체 물질이, 약 1 내지 약 24 시간동안 불활성 기체 분위기하에 약 80℃ 내지 약 1000℃ 의 온도에서 전처리되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 43**

제1항에 있어서, 상기 담체 물질이, 약 1 내지 약 24 시간동안 불활성 기체 분위기하에 약 150℃ 내지 약 400℃ 의 온도에서 전처리되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 44**

담체 물질이 0.5 중량% 또는 그보다 적은 건조에 따른 중량 손실(weight loss on dryness)과 1 중량% 또는 그보다 더 큰 작열 손실(loss on ignition)을 갖는 실리카인, 피담지 촉매 시스템을 제조하기 위한 방법.

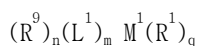
**청구항 45**

담체 물질이 0.3 중량% 또는 그보다 적은 건조에 따른 중량 손실과 1.5 중량%와 3.5 중량% 사이의 작열 손실을 갖는 실리카인, 피담지 촉매 시스템을 제조하기 위한 방법.

**청구항 46**

제1항에 있어서, 상기 메탈로센 화합물이 하기 화학식 1을 가지는, 촉매 시스템의 제조 방법.

[화학식 1]



[상기 식에서,

n 은 0 또는 1이고,

m 은 1, 2 또는 3 이며,

q 는 1, 2 또는 3 이고, 그리고

m 과 q 의 합계는 M<sup>1</sup> 의 산화 상태와 동일하며,

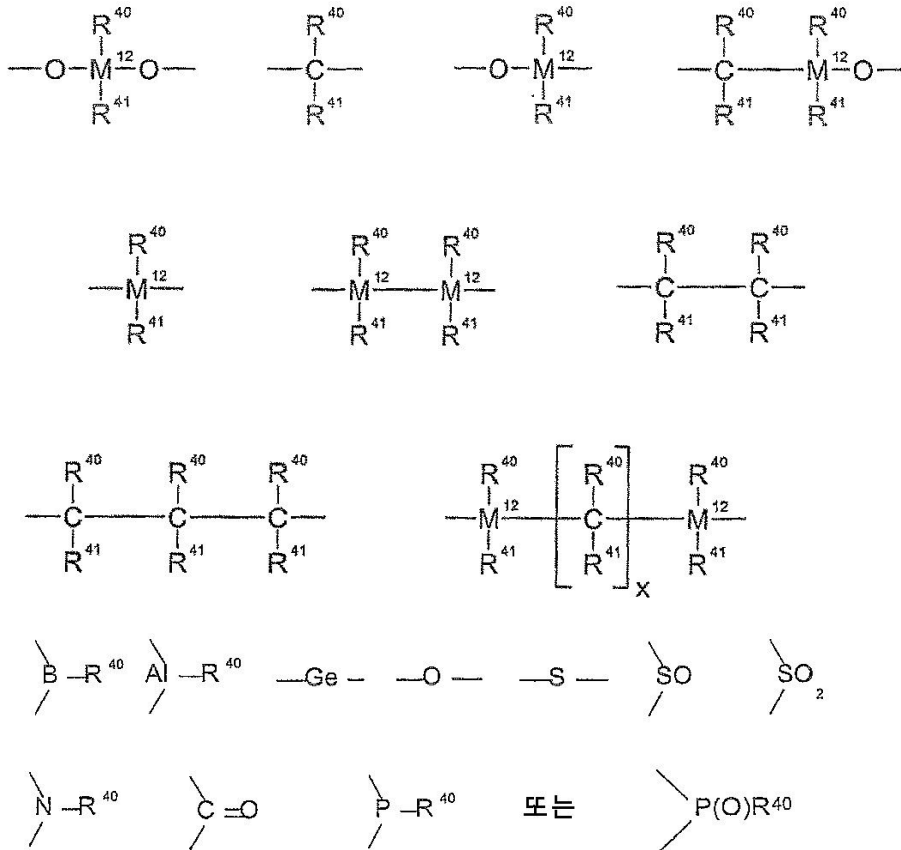
L<sup>1</sup> 은 동일하거나 상이하며, 각기, M<sup>1</sup> 에 코디네이트되는, 탄화수소 라디칼(들)을 포함하는 헤테로 원자(들) 또는 치환되거나 미치환된 단핵 또는 다핵 탄화수소 라디칼이고,

R<sup>1</sup> 은 동일하거나 상이하며, 각기 수소 원자, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의

알콕시기, 6 내지 약 20 탄소 원자들의 아릴기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, OH 기, 할로젠 원자, 또는 NR<sup>32</sup> 기 (여기서, R<sup>32</sup> 는 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기 또는 6 내지 약 14 탄소 원자들의 아릴기)이고, 둘 또는 세 개의 R<sup>1</sup> 이 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있으며,

M<sup>1</sup> 은 원소 주기율표의 IVb 족 금속이고,

R<sup>9</sup> 는 하기로부터 선택되고, 두 개의 리간드들(L)을 연결하는 다리 원자단(bridging group)임.



위에서,

R<sup>40</sup> 및 R<sup>41</sup> 는, 동일한 인덱스를 가질 때에도, 동일하거나 상이할 수 있으며, 각기, 수소 원자; 1 내지 약 30 탄소 원자들을 갖는 알킬기, 6 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 플루오로알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 알킬아릴기, 치환된 또는 미치환된 알킬실릴, 알킬(아릴)실릴 또는 아릴실릴기, 또는 8 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알케닐기로부터 선택되는 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 기이며, 위에서 R<sup>40</sup> 및 R<sup>41</sup> 은, 그들을 연결하는 원자들과 함께 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템들을 형성할 수 있거나 R<sup>40</sup> 및/또는 R<sup>41</sup> 은 Si, B, Al, O, S, N, P, Cl 및 Br 으로부터 선택되는 부가적인 헤테로 원자들을 포함할 수 있으며,

x 는 1 내지 18의 정수이고,

M<sup>12</sup> 는 규소, 게르마늄 또는 주석이며, 그리고

R<sup>9</sup> 는 화학식 1의 두 개의 유닛들(units)을 서로 연결할 수 있거나, R<sup>9</sup> 는, R<sup>9</sup> 가 하나의 L<sup>1</sup> 기에 연결되고 Z<sup>1</sup> 이 M<sup>1</sup> 에 연결된, R<sup>9</sup>-Z<sup>1</sup> 기를 형성하며,

위에서,

$Z^1$  은  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^{42}$  또는  $PR^{42}-$  와 같은 질소, 인, 산소 또는 황을 포함하여 구성되고,

위에서,

$R^{42}$  는 수소 원자; 1 내지 약 30 탄소 원자들을 갖는 알킬기, 3 내지 약 10 탄소 원자들을 갖는 사이클로알킬기, 6 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 플루오로알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 알킬아릴기, 치환되거나 미치환된 알킬실릴, 알킬(아릴)실릴 또는 아릴실릴기, 또는 8 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알케닐기와 같은  $[C_{40}$  기입]

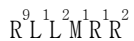
#### 청구항 47

제46항에 있어서, 상기  $L^1$  탄화수소 라디칼들이 치환되거나 미치환된 사이클로펜타디에닐, 인데닐, 테트라하이드로인데닐, 아주레닐, 플루오레닐, 아자펜탈레닐, 티아펜탈레닐 또는 옥사펜탈레닐로 구성되는 군으로부터 선택되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

#### 청구항 48

제1항에 있어서, 상기 메탈로센 화합물이 하기 화학식 1a을 가지는, 촉매 시스템의 제조 방법.

[화학식 1a]



[상기 식에서,

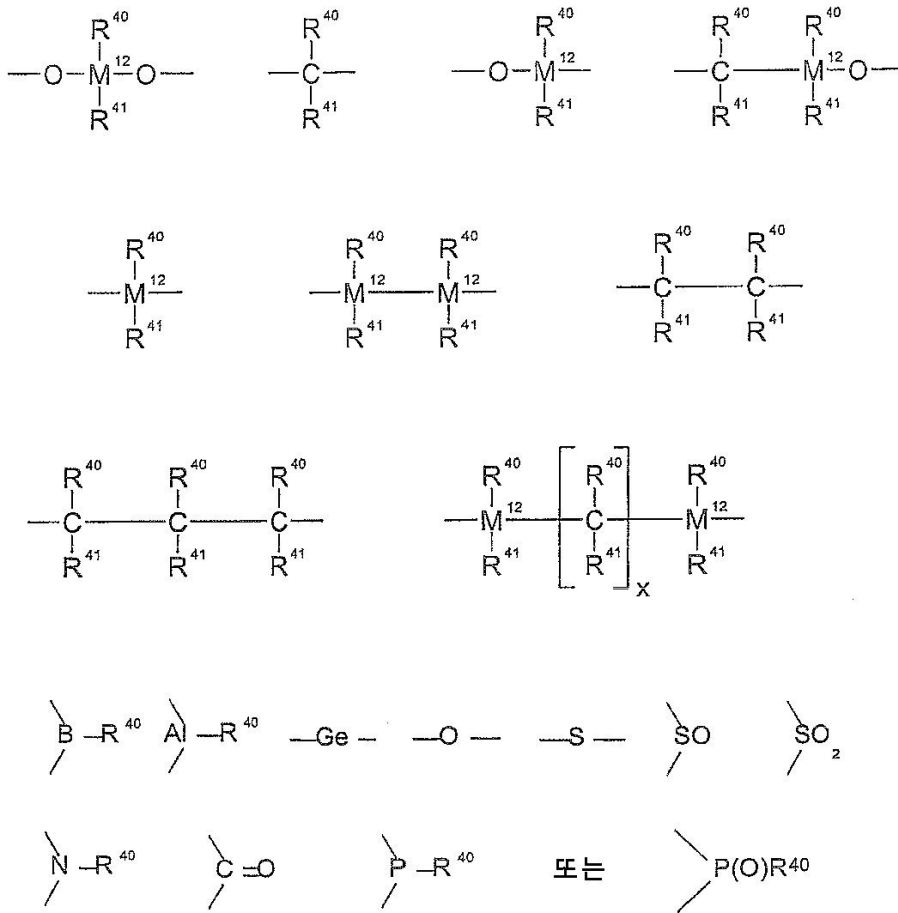
$L^1$  및  $L^2$  는, 동일하거나 상이하며, 각기, 중심 원자  $M^1$  을 갖는 샌드위치 구조를 형성할 수 있는, 탄화수소 라디칼(들)을 포함하는 헤테로 원자(들) 또는 치환된 단핵 또는 다핵 탄화수소 라디칼이고,

$R^1$  및  $R^2$  는 동일하거나 상이하며, 각기, 수소 원자; 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 20 탄소 원자들의 아릴기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, OH 기, 할로젠 원자, 또는  $NR_2^{32}$  기 (여기서,  $R^{32}$  는 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기 또는 6 내지 약 14 탄소 원자들의 아릴기)이고,  $R^1$  과  $R^2$  는 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있으며,

$M^1$  은 원소 주기율표의 IVb 족 금속이고,



R<sup>9</sup> 는 하기로부터 선택되고, 리간드들(L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>) 사이의 하나의 브릿지(bridge)이며,



위에서,

R<sup>40</sup> 및 R<sup>41</sup> 은, 동일한 인덱스를 가질 때에도, 동일하거나 상이할 수 있고, 각기, 하나의 수소 원자; 1 내지 약 30 탄소 원자들을 갖는 알킬기, 6 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 플루오로알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 알킬아릴기, 치환되거나 미치환된 알킬실릴, 알킬(아릴)실릴 또는 아릴실릴기, 및 8 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알케닐기로부터 선택되는 하나의 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 기이며, 여기서 R<sup>40</sup> 및 R<sup>41</sup> 은, 그들을 연결하는 원자들과 함께 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템들을 형성할 수 있거나 R<sup>40</sup> 및/또는 R<sup>41</sup> 은 Si, B, Al, O, S, N, P, Cl 및 Br 로 구성되는 군으로부터 선택되는 부가적인 헤테로 원자들을 포함할 수 있으며,

x 는 1 내지 18의 정수이고,

M<sup>12</sup> 는 규소, 게르마늄 또는 주석이며, 그리고

R<sup>9</sup> 는 또한 상기 화학식 1a의 두 개의 유닛들을 서로 연결할 수 있음]

#### 청구항 49

제48항에 있어서,

M<sup>1</sup> 은 지르코늄 또는 하프늄이고,

L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup> 는 동일하거나 상이하며, 각기, 중심 원자(M<sup>1</sup>)를 갖는 샌드위치 구조를 형성할 수 있는, 치환된 사이클로펜타디에닐, 인데닐, 테트라하이드로인데닐, 아주레닐, 플루오레닐, 아자펜탈레닐, 티아펜탈레닐 또는 옥사펜

탈레닐이며,

$R^9$  는  $R^{40}R^{41}Si=$ ,  $R^{40}R^{41}Ge=$ ,  $R^{40}R^{41}C=$  또는  $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ 이고, 여기서  $R^{40}$  및  $R^{41}$  는 동일하거나 상이하고, 각기 수소 원자; 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 6 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴기, 7 내지 약 14 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 14 탄소 원자들의 알킬아릴기 또는 치환되거나 미치환된 알킬실릴기, 알킬(아릴)실릴기 또는 아릴실릴기로부터 선택되는 1 내지 약 40 탄소 원자들의 탄화수소기인, 촉매 시스템의 제조 방법.

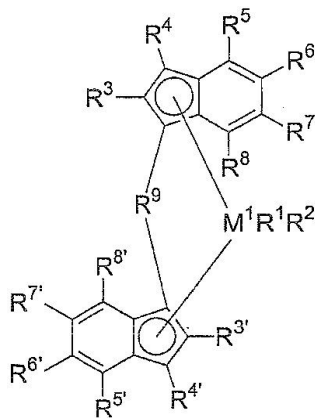
**청구항 50**

제48항에 있어서,  $M^1$  이 지르코늄이고,  $L^1$  및  $L^2$  이 동일하거나 상이하며, 각기, 중심 원자( $M^1$ )을 갖는 샌드위치 구조를 형성할 수 있는, 치환된 인데닐, 아주레닐, 플루오레닐, 아자펜탈레닐, 디아펜탈레닐 또는 옥사펜탈레닐이며, 브릿지 유닛(bridging unit)  $R^9$  은  $R^{40}R^{41}Si=$  또는  $R^{40}R^{41}Ge=$  (여기서  $R^{40}$  및  $R^{41}$  는 동일하거나 상이하며, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 사이클로-펜틸, 사이클로-펜타디에닐, 사이클로헥실, 페닐, 벤질, 트리메틸실릴 또는 3,3,3-트리플루오로프로필임)인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 51**

제48항에 있어서, 상기 메탈로센 화합물이 하기 화학식 1b을 가지는, 촉매 시스템의 제조 방법.

[화학식 1b]



[상기 식에서,

$M^1$  이 원소 주기율표의 IVb 족 금속이고,

$R^1$  및  $R^2$  는 동일하거나 상이하며, 각기 수소 원자, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 20 탄소 원자들의 아릴기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, OH 기, 할로젠 원자, 또는  $NR^{32}$  기 (여기서,  $R^{32}$  는 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기 또는 6 내지 약 14 탄소 원자들의 아릴기)이고,  $R^1$  및  $R^2$  는 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있으며,

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  그리고  $R^{3'}$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  및  $R^{8'}$  도 역시 동일하거나 상이하고, 각기 수소 원자; 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, 6 내지 약 20 탄소 원자들의 아릴기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 알킬아릴기 또는 8 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알케닐기로부터 선택되는 선형, 고리형 또는 분지형 탄화수소기;  $R^3$  및  $R^{3'}$  가 수소가 아닌 경우에는 치환되거나 또는 미치환된 알킬실릴기, 알킬(아릴)실릴기 및 아릴실릴기이며; 여기서, 상기 작용기들은 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 또는 Br 로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있고, 각 경우에 두 개의 인접한 라디칼들( $R^5$ ,  $R^6$  또는  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ , 또는  $R^6$ ,  $R^7$  또는  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ , 또는  $R^7$ ,  $R^8$  또

는  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$ 은 탄화수소 고리 시스템을 형성할 수 있고, 브릿지 유닛( $R^9$ )은 화학식 1a에 대해 위에 설명한 의미를 가진다]

**청구항 52**

제51항에 있어서,

$M^1$  이 지르코늄 또는 하프늄이고,

$R^1$  및  $R^2$  가 동일하거나 상이하고, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기 또는 할로젠 원자이거나,  $R^1$  및  $R^2$  가 함께 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있으며,

$R^3$  및  $R^{3'}$  는 동일하거나 상이하고, 각기, 할로젠화될 수 있고, 1 내지 10 탄소 원자들의 알킬기 또는 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기로부터 선택될 수 있는, 선형, 고리형 또는 분지형 탄화수소기이며,

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  그리고  $R^{4'}$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  및  $R^{8'}$  도 또한 동일하거나 상이하고, 각기, 수소 원자, 치환되거나 미치환된 알킬실릴 또는 아릴실릴기, 선형, 고리형 또는 분지형의 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 알킬기, 또는 6 내지 약 10의 탄소 원자들의 아릴기이며, 이들은 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있고, 두 개의 인접한 라디칼들( $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ )은 하나의 탄화수소 고리 시스템을 형성할 수 있으며,

$R^9$  는  $R^{40,41}Si=$ ,  $R^{40,41}Ge=$ ,  $R^{40,41}C=$  또는  $-(R^{40,41}C-CR^{40,41})-$ 이며, 여기서  $R^{40}$  및  $R^{41}$  는 동일하거나 상이하며, 각기, 수소 원자, 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 알킬기, 6 내지 약 40의 탄소 원자들의 아릴기, 7 내지 약 14의 탄소 원자들의 아릴알킬기 또는 7 내지 약 14의 탄소 원자들의 알킬아릴기 또는 치환되거나 미치환된 알킬실릴기, 알킬(아릴)실릴기 또는 아릴실릴기인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 53**

제51항에 있어서,

$M^1$  은 지르코늄이고,

$R^1$  및  $R^2$  는 동일하거나 상이하며, 메틸, 염소 또는 페놀레이트이고,

$R^3$  및  $R^{3'}$  는 동일하거나 상이하고, 각기, 할로젠화될수 있는, 예를 들어 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기 또는 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기인 선형, 고리형 또는 분지형 탄화수소기이며,

$R^4$  및  $R^{4'}$  도 수소이고,

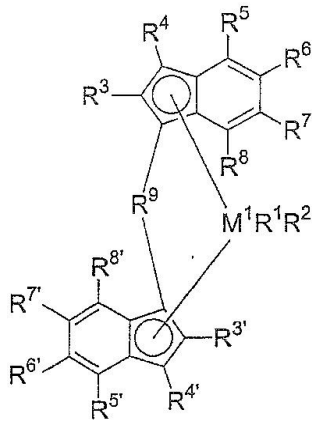
$R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  및  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$  도 마찬가지로 동일하거나 상이하며, 각기, 수소 원자, 또는 선형, 고리형 또는 분지형의 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 알킬기, 또는 6 내지 약 10의 탄소 원자들의 아릴기이고, 그리고/또는 두 개의 인접한 라디칼들( $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ )이 각각 함께 하나의 고리 시스템을 형성할 수 있으며,

$R^9$  는  $R^{40,41}Si=$  또는  $R^{40,41}Ge=$ 이고, 여기서  $R^{40}$  및  $R^{41}$  는 동일하거나 상이하며, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 사이클로펜틸, 사이클로펜타디에닐, 사이클로헥실, 페닐, 벤질, 트리메틸실릴 또는 3,3,3-트리플루오로프로필인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 54**

제48항에 있어서, 상기 메탈로센 화합물이 하기 화학식 1c를 가지는, 촉매 시스템의 제조 방법.

[화학식 1c]



[상기 식에서,

치환기들과 인덱스들은 다음의 의미들을 가지는데:

$M^1$  은 원소 주기율표의 IVb 족 금속이고,

$R^1$  및  $R^2$  는 동일하거나 상이하고, 각기, 수소 원자, 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 알킬기, 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 20의 탄소 원자들의 아릴기, 6 내지 약 10의 탄소 원자들의 아릴록시기, 2 내지 약 10의 탄소 원자들의 알케닐기, OH 기, 할로겐 원자, 또는  $NR_2^{32}$  기 (여기서,  $R^{32}$  는 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기 또는 6 내지 약 14 탄소 원자들의 아릴기)이고,  $R^1$  및  $R^2$  는 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있으며,

$R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  및  $R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}, R^{8'}$  도 마찬가지로 동일하거나 상이하고, 각기, 수소 원자; 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 알킬기, 2 내지 약 10의 탄소 원자들의 알케닐기, 6 내지 약 20의 탄소 원자들의 아릴기, 7 내지 약 40의 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 40의 탄소 원자들의 알킬아릴기, 또는 8 내지 약 40의 탄소 원자들의 아릴알케닐기로부터 선택되는 선형, 고리형 또는 분지형 탄화수소기; 및  $R^3$  및  $R^{3'}$  가 수소가 아니고,  $R^5$  및  $R^{5'}$  가 동일하거나 상이하며 각기 6 내지 약 40 탄소 원자들의 치환되거나 미치환된 아릴기인 경우에는 치환되거나 미치환된 알킬실릴기 또는 아릴실릴기이고, 이 탄화수소기들은 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 또는 Br 로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있으며,

그리고

브릿지 유닛( $R^9$ )은 화학식 1a에 대해 위에 설명한 의미를 가짐]

### 청구항 55

제54항에 있어서,

$M^1$  은 지르코늄이나 하프늄이고,

$R^1$  및  $R^2$  는 동일하거나 상이하며, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기 또는 수소 원자이고, 그리고  $R^1$  및  $R^2$  는 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있으며,

$R^3$  및  $R^{3'}$  는 동일하거나 상이하며, 각기 할로젠화될 수 있는, 예를 들어, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기 또는 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기인 하나의 선형, 고리형 또는 분지형 작용기일 수 있고,

$R^4, R^6, R^7, R^8$  그리고  $R^{4'}, R^{6'}, R^{7'}$  및  $R^{8'}$  도 마찬가지로 동일하거나 상이하며, 각기, Si, B, Al, O, S, N, P,

F, Cl 및 Br 로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있는, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 선형, 고리형 또는 분지형 알킬기이며,

$R^5$  및  $R^{5'}$  는 동일하거나 상이하고, 각기 6 내지 약 40 탄소 원자들의 치환되거나 미치환된 아릴기이며,

$R^9$  는  $R^{40,41}Si=$ ,  $R^{40,41}Ge=$ ,  $RR^{41}C=$  또는  $-(R^{40,41}C-CR^{40,41})-$ 이고, 여기서  $R^{40}$  및  $R^{41}$  은 동일하거나 상이하며, 각기, 수소 원자이거나, 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 알킬기, 6 내지 약 40의 탄소 원자들의 아릴기, 7 내지 약 14의 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 14의 탄소 원자들의 알킬아릴기 또는 치환되거나 미치환된 알킬실릴기, 알킬(아릴)실릴기 또는 아릴실릴기로부터 선택되는  $C_1-C_{40}$ -탄화수소기인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 56**

제54항에 있어서,

$M^1$  은 지르코늄이고,

$R^1$  및  $R^2$  는 동일하고, 메틸, 염소, 또는 페놀레이트이며,

$R^3$  및  $R^{3'}$  는 동일하거나 상이하고, 각기 선형, 고리형 또는 분지형 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실이며,

$R^4$  및  $R^{4'}$  도 마찬가지로 수소이고,

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  및  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  및  $R^{8'}$  도 마찬가지로 동일하거나 상이하며, 각기 수소 원자이거나, Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 및 Br 으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있는, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 선형, 고리형 또는 분지형 알킬기이고,

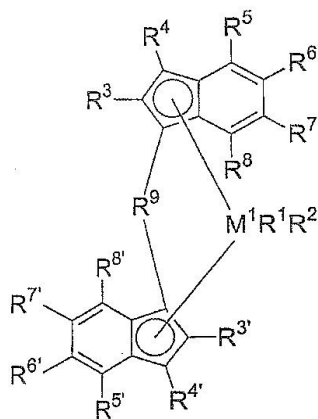
$R^5$  및  $R^{5'}$  는 동일하거나 상이하며, 페닐, 나프틸, 파라-( $C_1-C_{10}$ -알킬)페닐, 파라-( $C_1-C_{10}$ -플루오로알킬)페닐, 메타-( $C_1-C_{10}$ -알킬)페닐, 메타-( $C_1-C_{10}$ -알킬)페닐, 메타, 메타'-( $C_1-C_{10}$ -알킬)<sub>2</sub>페닐 또는 메타, 메타'-( $C_1-C_{10}$ -플루오로알킬)<sub>2</sub>페닐이고,

$R^9$  는  $R^{40,41}Si=$  또는  $R^{40,41}Ge=$ 이며, 여기서  $R^{40}$  및  $R^{41}$  는 동일하거나 상이하고, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 사이클로펜틸, 사이클로펜타디에닐, 사이클로헥실, 페닐, 벤질, 트리메틸실릴 또는 3,3,3-트리플루오로프로필인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 57**

제48항에 있어서, 상기 메탈로센 화합물이 하기 화학식 1d를 가지는, 촉매 시스템의 제조 방법.

[화학식 1d]



[상기 식에서,

$M^1$  은 원소 주기율표의 IVb 족 금속이고,

$R^1$  및  $R^2$  가 동일하거나 상이하고, 각기, 수소 원자, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 20 탄소 원자들의 아릴기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, OH 기, 할로젠 원자, 또는  $NR_2^{32}$  기 (여기서,  $R^{32}$  는 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 또는 6 내지 약 14 탄소 원자들의 아릴기)이거나,  $R^1$  또는  $R^2$  가 서로 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있으며,

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  그리고  $R^{4'}$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  및  $R^{8'}$  도 마찬가지로 동일하거나 상이하고, 각기 수소 원자, 또는 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, 6 내지 약 20 탄소 원자들의 아릴기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 알킬아릴기, 8 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알케닐기; 및  $R^5$  및  $R^{5'}$  가 동일하거나 상이하고 각기 6 내지 약 40 탄소 원자들의 치환되거나 미치환된 아릴기인 경우에는 치환되거나 미치환된 알킬실릴기 또는 아릴실릴기로부터 선택되는 선형, 고리형 또는 분지형 탄화수소기이고, 이 탄화수소기들은 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 및 Br으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있으며,

$R^3$  는 예를 들어 1 내지 약 20 탄소 원자들의 알킬기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴 치환 알킬기, 또는 8 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴 치환 알케닐기인,  $\alpha$ -위치에 분지되거나 고리가 형성된 것이 아닌, 탄화수소기이고, 이 탄화수소기들은 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 및 Br으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있으며,

$R^{3'}$  는 3 내지 약 20 탄소 원자들의 알킬기, 3 내지 약 20 탄소 원자들의 알케닐기, 6 내지 약 20 탄소 원자들의 아릴기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 알킬아릴기 또는 8 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알케닐기로부터 선택되는,  $\alpha$ -위치에 분지되거나 고리가 형성된 탄화수소기 또는  $\beta$ -위치에 분지된 탄화수소기이며, 이 탄화수소기들은 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 및 Br으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있고,

그리고

브릿지 유닛( $R^9$ )은 화학식 1a에 대해 위에 설명한 의미를 가짐]

#### 청구항 58

제57항에 있어서,

$M^1$  은 지르코늄 또는 하프늄이고,

$R^1$  및  $R^2$  는 동일하거나 상이하고, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기 또는 할로젠 원자이며,  $R^1$  및  $R^2$  가 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있고,

$R^3$  는 할로젠화될 수 있는, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 선형 알킬기 또는 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기이며,

$R^{3'}$  는  $\alpha$ -위치에 분지되거나 고리가 형성되거나  $\beta$ -위치에 분지된 기로서, 3 내지 약 20 탄소 원자들의 알킬기, 3 내지 약 20 탄소 원자들의 알케닐기, 7 내지 약 20 탄소 원자들의 알킬아릴기 또는 트리메틸실릴기로부터 선택되고,

$R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  그리고  $R^{4'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  및  $R^{8'}$  도 마찬가지로 동일하거나 상이하고, 각기 수소 원자이거나, Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 및 Br으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함

할 수 있는, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 선형, 고리형 또는 분지형 알킬기이며,

$R^5$  및  $R^{5'}$  는 동일하거나 상이하고, 각기, 페닐, 나프틸, 파라-( $C_1$ - $C_{10}$ -알킬)페닐, 메타-( $C_1$ - $C_{10}$ -알킬)페닐, 메타'-( $C_1$ - $C_{10}$ -알킬)<sub>2</sub>페닐과 같은 6 내지 약 40 탄소 원자들의 치환되거나 미치환된 아릴기이며,

$R^9$  는  $R^{40,41}Si=$ ,  $R^{40,41}Ge=$ ,  $R^{40,41}C=$  또는  $-(R^{40,41}C-CR^{40,41})-$ 이고, 여기서  $R^{40}$  및  $R^{41}$  는 동일하거나 상이하며, 각기 수소 원자,  $C_1$ - $C_{30}$  기, 특히, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 6 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴기, 7 내지 약 14 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 14 탄소 원자들의 알킬아릴기 또는 치환되거나 미치환된 알킬실릴기, 알킬(아릴)실릴기 또는 아릴실릴기인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 59**

제57항에 있어서,

$M^1$  은 지르코늄이고,

$R^1$  및  $R^2$  는 동일하며, 메틸, 염소, 또는 페놀레이트이고,

$R^3$  는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸 또는 n-헥실이며,

$R^{3'}$  는 이소-프로필, 이소-부틸, n-부틸, 세크(sec)-부틸, 사이클로부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 1-메틸-펜틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로펜트-2-에닐, 사이클로펜트-3-에닐, 사이클로헥스-2-에닐, 사이클로헥스-3-에닐, 파라-메틸-사이클로헥실 또는 트리메틸실릴이고,

$R^4$  및  $R^{4'}$  도 마찬가지로 수소이며, 그리고

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  그리고  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  및  $R^{8'}$  도 마찬가지로 동일하거나 상이하고, 각기 수소 원자이거나 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 및 Br으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있는, 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 선형, 고리형 또는 분지형 알킬기이며,

$R^5$  및  $R^{5'}$  는 동일하거나 상이하고, 페닐, p-이소프로필-페닐, p-터트.-부틸-페닐, p-s-부틸-페닐, p-사이클로헥실, p-트리메틸실릴-페닐, p-아다만틸-페닐, p-(트리스플루오르)트리메틸-페닐 또는 m,m'-디메틸-페닐이고,

$R^9$  는  $R^{40,41}Si=$  또는  $R^{40,41}Ge=$ 이며, 여기서  $R^{40}$  및  $R^{41}$  는 동일하거나 상이하고, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 사이클로-펜틸, 사이클로-펜타디에닐, 사이클로헥실, 페닐, 벤질, 트리메틸실릴 또는 3,3,3-트리플루오로프로필인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 60**

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 메탈로센 화합물이,

A-(2-이소프로필-4-(p-이소프로필-페닐)인데닐)(2-메틸-4-(p-이소프로필-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,

A-(2-이소프로필-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2-메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,

A-(2-이소프로필-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2,7-디메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,

A-(2-이소프로필-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2,5,6,7-테트라메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,

A-(2-이소프로필-6-메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2,6-디메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,

A-(2-이소프로필-4-(p-세크. 부틸-페닐)인데닐)(2-메틸-4-(p-세크. 부틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,

A-(2-이소프로필-4-(p-사이클로헥실-페닐)인데닐)(2-메틸-4-(p-사이클로헥실-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,

- A-(2-이소프로필-4-(p-트리메틸실릴-페닐)인데닐)(2-메틸-4-(p-트리메틸실릴-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-이소프로필-4-(p-아다만틸-페닐)인데닐)(2-메틸-4-(p-아다만틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-이소프로필-4-(p-트리스(트리플루오로메틸)메틸-페닐)인데닐)(2-메틸-4-(p-트리스(트리플루오로메틸)메틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-이소프로필-4-페닐-인데닐)(2-메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)-지르코늄디클로라이드;  
A-(2-이소프로필-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2-메틸-4-페닐-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-이소프로필-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2,7-디메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-이소프로필-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2,5,6,7-테트라메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-이소프로필-6-메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2,6-디메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-이소프로필-4-페닐-인데닐)(2,7-디메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-이소프로필-4-페닐-인데닐)(2,5,6,7-테트라메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-이소프로필-6-메틸-4-페닐-인데닐)(2,6-디메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-이소프로필-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2-메틸-4-(4-나프틸)-인데닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-이소프로필-4-(4-나프틸)-인데닐)인데닐)(2-메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(4-나프틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2-메틸-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2-메틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2-메틸-4-(1-나프틸)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2-메틸-4-(2-나프틸)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2-메틸-4-t-부틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2-메틸-4-이소프로필-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2-메틸-4-에틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2-메틸-4-아세나프트-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2,4-디메틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2-에틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2-에틸-4-에틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2-에틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2-메틸-4,6-디이소프로필-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2-메틸-4,5-디이소프로필-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2,4,6-트리메틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2,5,6-트리메틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2,4,7-트리메틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2-메틸-5-이소부틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-비스(2-메틸-5-t-부틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,



A-비스(2-메틸-4-(tert-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-메틸-4-(4-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-메틸-4-(4-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-메틸-4-(4-트리플루오로메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-메틸-4-(4-메톡시-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-에틸-4-(4-tert-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-에틸-4-(4-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-에틸-4-(4-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-에틸-4-(4-트리플루오로메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-에틸-4-(4-메톡시-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-메틸-4-(4-tert-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,  
 A-비스(2-메틸-4-(4-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,  
 A-비스(2-메틸-4-(4-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,  
 A-비스(2-메틸-4-(4-트리플루오로메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,  
 A-비스(2-메틸-4-(4-메톡시-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,  
 A-비스(2-에틸-4-(4-tert-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,  
 A-비스(2-에틸-4-(4-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,  
 A-비스(2-에틸-4-(4-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,  
 A-비스(2-에틸-4-(4-트리플루오로메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,  
 A-비스(2-에틸-4-(4-메톡시-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(tert-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4-트리플루오로메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4-메톡시-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4'-tert-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4'-tert-부틸-페닐)-인데닐)하프늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4'-tert-부틸-페닐)-인데닐)티타늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4'-n-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4'-헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4'-세크-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4'-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,

A-비스(2-이소프로필-4-(4'-n-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4'-헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4'-펜틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4'-사이클로헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4'-세크-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-이소프로필-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-메틸-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-메틸-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)하프늄디클로라이드,  
 A-비스(2-메틸-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)티타늄디클로라이드,  
 A-비스(2-메틸-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-메틸-4-(4'-n-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-메틸-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-메틸-4-(4'-헥실-펜틸)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-메틸-4-(4'-세크-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-에틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-에틸-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-에틸-4-(4'-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-에틸-4-(4'-n-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-에틸-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-에틸-4-(4'-헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-에틸-4-(4'-펜틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-에틸-4-(4'-사이클로헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-에틸-4-(4'-세크-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-에틸-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-프로필-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-프로필-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-프로필-4-(4'-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-프로필-4-(4'-이소-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-프로필-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-프로필-4-(4'-헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-프로필-4-(4'-사이클로헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-프로필-4-(4'-세크-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-프로필-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-부틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-부틸-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,

A-비스(2-n-부틸-4-(4'-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-부틸-4-(4'-n-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-부틸-4-(4'-이소-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-부틸-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-부틸-4-(4'-헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-부틸-4-(4'-사이클로헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-부틸-4-(4'-세크-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-n-부틸-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-헥실-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-헥실-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-헥실-4-(4'-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-헥실-4-(4'-n-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-헥실-4-(4'-이소-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-헥실-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-헥실-4-(4'-n-헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-헥실-4-(4'-사이클로헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-헥실-4-(4'-세크-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-헥실-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드, .  
 A-비스(2-메틸-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄비스(디메틸아민),  
 A-비스(2-에틸-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디벤질,  
 A-비스(2-메틸-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,  
 A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-5-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-6-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-프로필-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-이소프로필-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-6-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-이소프로필-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
 A-(2,5-디메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-이소프로필-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-6-옥사펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-이소프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-6-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-5-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-4-옥사펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-s-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-4-옥사펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-s-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,

A-(2-메틸-6-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-펜틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-N-페닐-6-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-펜틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-4-옥사펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-펜틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-헥실-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-헥실-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-헥실-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2,5-디메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-헥실-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2,5-디메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-헥실-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2,5-디메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-사이클로헥실-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-트리메틸실릴-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-트리메틸실릴-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-5-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-트리메틸실릴-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-트리메틸실릴-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2,5-디메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-아다만틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-아다만틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-아다만틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2,5-디메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-아다만틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-트리스(트리플루오로메틸)메틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2,5-디메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-트리스(트리플루오로메틸)메틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-트리스(트리플루오로메틸)메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-트리스(트리플루오로메틸)메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-5-아자펜탈렌)(2-n-부틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-N-페닐-6-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-N-페닐-4-아자펜탈렌)(2-메틸인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-5-티아펜탈렌)(2-메틸인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-5-아자펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-6-아자펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-N-페닐-4-아자펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,  
A-(2-메틸-N-페닐-5-아자펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,

A-(2-메틸-N-페닐-6-아자펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2,5-디메틸-N-페닐-6-아자펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-5-티아펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-6-티아펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2,5-디메틸-4-티아펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-5-아자펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-6-아자펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-N-페닐-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-N-페닐-5-아자펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-5-티아펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-4-옥사펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-N-페닐-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-N-페닐-5-아자펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-N-페닐-6-아자펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-5-티아펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-4-옥사펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-5-옥사펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-(2-메틸-6-옥사펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-메틸-4-아자펜탈렌)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-메틸-N-페닐-4-아자펜탈렌)지르코늄디클로라이드,  
 A-비스(2-메틸-4-티아펜탈렌)지르코늄디클로라이드로 구성되는 군으로부터 선택되며,

상기 A가, 모든 구조 이성질체들을 포함하는, 디메틸실란디일, 디에틸실란디일, 디프로필실란디일, 디부틸실란디일, 디펜틸실란디일, 디페닐실란디일, 디헥실실란디일, 디헵틸실란디일, 디옥틸실란디일, 디노나닐실란디일, 디데카닐실란디일, 디운데카닐실란디일, 디도데카닐실란디일, 디메틸게르만에틸, 디에틸게르만에틸, 디프로필게르만에틸, 디부틸게르만에틸, 디펜틸게르만에틸, 디페닐게르만에틸, 디헥실게르만에틸, 디헵틸게르만에틸, 디옥틸게르만에틸, 디노나닐게르만에틸, 디데카닐게르만에틸, 디운데카닐게르만에틸 또는 디도데카닐게르만에틸, 헥실(메틸)게르만에틸, 에틸(메틸)게르만에틸, 페닐(메틸)게르만에틸, 에틸(메틸)실란디일, 프로필(메틸)실란디일, 3,3,3-트리플루오로프로필(메틸)실란디일, 프로필(에틸)실란디일, 페닐(메틸)실란디일, 부틸(메틸)실란디일, 부틸(에틸)실란디일, 부틸(프로필)실란디일, 펜틸(메틸)실란디일, 펜틸(에틸)실란디일, 펜틸(프로필)실란디일, 펜틸(부틸)실란디일, 헥실(메틸)실란디일, 헥실(에틸)실란디일 또는 헥실(프로필)실란디일, 헥실(부틸)실란디일 또는 헥실(펜틸)실란디일인, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 61**

제1항에 있어서, 상기 루이스 산이 하기 화학식을 갖는 화합물인, 촉매 시스템의 제조 방법.



[상기 식에서,  $M^2$  는 붕소, 알루미늄 또는 갈륨으로부터 선택되며, 그리고

$X^1$ ,  $X^2$  및  $X^3$  는 동일하거나 상이하고, 각기 수소, 1 내지 약 20의 탄소 원자들의 알킬기, 6 내지 약 15의 탄소 원자들의 아릴기, 또는 알킬 라디칼에 1 내지 약 10의 탄소 원자들을 갖는 그리고 아릴 라디칼에 6 내지 약 20의 탄소 원자를 갖는 알킬아릴, 아릴알킬, 할로-알킬 또는 할로아릴기이고, 여기서 할로겐 성분은 플루오르, 염소, 브롬 또는 요오드일 수 있음]

**청구항 62**

제1항에 있어서, 상기 루이스 산이, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 이소부틸알루미늄 하이드라이드, 트리부틸알루미늄, 트리플루오로보란, 트리페닐보란, 트리스(4-플루오로페닐)보란, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보란, 트리스(4-플루오로메틸페닐)보란, 트리스(2,4,6-트리플루오로페닐)보란, 트리스(펜타-플루오로페닐)보란, 트리스(톨릴)보란, 트리스(3,5-디메틸-페닐)보란, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보란 및 트리스(3,4,5-트리플루오로페닐)보란으로 구성되는 군으로부터 선택되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 63**

제1항에 있어서, 상기 이온 화합물이, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라페닐보레이트,  $SbF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$  및  $ClO_4^-$  로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나의 비-코디네이팅 음이온(non-coordinating anion)을 포함하여 구성되는, 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 64**

- a) 알루미늄옥산 로딩 담체 물질을 제공하기 위해, 약 10 내지 30℃의 온도의 제1 용매내에서 담체 물질을 적어도 하나의 알루미늄옥산을 포함하는 제1 합성물과 접촉시키고, 이어서 이 혼합물을 약 20℃에서 0 내지 12 시간동안 유지한 다음 그 혼합물을 30℃ 내지 200℃의 온도까지 가열하고, 이 혼합물을 30분 내지 20시간동안 30℃ 내지 200℃로 유지하고, 그 다음에 선택적으로 상기 제1 용매의 전부 또는 일부를 제거하고 그리고/또는 그 다음에 선택적으로 하나의 용매를 사용하여 한번 또는 여러번 세척하는 단계;
- b) 적어도 하나의 메탈로센과, 알루미늄옥산들의 하나의 혼합물 또는 하나의 알루미늄옥산의 제2 부분 또는 이온 화합물 및/또는 루이스 산을 0 내지 100℃의 온도에서 제2 용매 또는 현탁 매질에 각각 현탁시키고 그리고/또는 용해시키며, 그 다음에 선택적으로 10 내지 100℃의 온도에서 1분 내지 200시간 동안 예비활성화시키는 단계;
- c) 피담지 촉매를 제공하기 위해, 10 내지 100℃의 온도와 1분 내지 24시간의 접촉 시간에서, a) 단계에서 제조된 상기 알루미늄옥산 로딩 담체 물질에 b) 단계에서 제조된 상기 함침(impregnation) 용액을 가하는 단계;
- d) 상기 피담지 촉매로부터 대부분의 용매를 제거하고, 그리고 선택적으로 이 피담지 촉매를 적합한 용매로 세척하는 단계;
- e) 상기 피담지 촉매를 분리하는 단계, 그리고
- f) 선택적으로, 예비중합된 피담지 촉매 시스템을 얻기 위해, 상기 피담지 촉매를 하나 또는 그보다 많은 올레핀 모노머(들)와 예비중합시키는 단계를 포함하여 구성되는, 피담지 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 65**

a) 알루미늄옥산 로딩 담체 물질을 제공하기 위해, 약 20℃의 온도의 제1 용매내에서 담체 물질을 담체 물질 g당 적어도 5mmol의 알루미늄옥산 또는 알루미늄옥산들의 혼합물을 포함하는 제1 합성물과 접촉시키고, 이어서 이 혼합물을 0.15 내지 2시간동안 약 20℃로 유지한 다음, 그 결과로 얻은 혼합물을 50℃ 내지 160℃의 온도까지 가열하고, 이 혼합물을 1 내지 6시간동안 50℃ 내지 160℃로 유지하고, 그 다음에 선택적으로 제1 용매의 전부 또는

일부를 제거하고 그리고/또는 선택적으로 용매를 사용하여 한번 또는 여러번 세척하는 단계;

b) 함침 용액을 제공하기 위해 담체 물질 g당 알루미늄산화물 또는 알루미늄산화물의 혼합물의 전체량의 적어도 0.1 몰%의 양으로 사용되는 적어도 하나의 메탈로센과, 담체 물질 g당 적어도 0.5몰의 알루미늄산화물의 혼합물 또는 알루미늄산화물의 제2 부분을 20 내지 50℃의 온도에서 각각 제2 용매 또는 현탁 매질에 현탁시키고 그리고/또는 용해시키며, 그 다음에 선택적으로 20 내지 30℃의 온도에서 1분 내지 200시간동안 예비활성화시키는 단계;

c) 피담지 촉매를 제공하기 위해 10℃ 내지 100℃의 온도와 1분 내지 24시간의 접촉 시간에서, a) 단계에서 제조된 알루미늄산화물 로딩 담체 물질에 b) 단계에서 제조된 함침 용액을 가하는 단계,

d) 피담지 촉매로부터 대부분의 용매를 제거하는 단계; 그리고

e) 선택적으로 상기 피담지 촉매를 적합한 용매로 세척하고, 그리고/또는 상기 피담지 촉매를 30℃ 내지 60℃의 온도에서 건조시키는 단계;

그리고

f) 선택적으로, 예비중합된 피담지 촉매 시스템을 얻기 위해, 상기 피담지 촉매를 하나 또는 그보다 많은 올레핀 모노머(들)와 예비중합시키는 단계;를 포함하여 구성되는, 피담지 촉매 시스템의 제조 방법.

#### 청구항 66

a) 알루미늄산화물 로딩 담체 물질을 제공하기 위해, 약 20℃의 온도에서 선택적으로 열적으로 전처리된 실리카 담체 물질을 톨루엔과 같은 적합한 용매내에서 담체 물질 g당 적어도 10몰의 알루미늄산화물과 접촉시킨 다음, 이어서 이 혼합물을 80℃ 내지 140℃의 온도까지 가열하고, 이 혼합물을 1 내지 6시간동안 약 80℃ 내지 140℃로 유지하며, 그 다음에 선택적으로 톨루엔과 같은 적합한 용매의 전부 또는 일부를 제거하고, 그리고/또는 뒤이어서 선택적으로 적합한 용매를 사용하여 한번 또는 여러번 세척하는 단계

b) 함침 유체(impregnation fluid)를 제공하기 위해, 담체 물질 g당 알루미늄산화물 또는 알루미늄산화물의 혼합물의 전체량의 적어도 0.1 몰%의 양으로 사용되는 적어도 하나의 메탈로센과, 담체 물질 g당 적어도 0.5몰의 알루미늄산화물의 제2 부분을, 20 내지 50℃의 온도에서, 각각 톨루엔에 현탁시키고 그리고/또는 용해시키고, 그 다음에 선택적으로 20 내지 30℃의 온도에서 1분 내지 200시간동안 예비활성화시키는 단계;

c) 피담지 촉매를 제공하기 위해, 10 내지 100℃의 온도와 1분 내지 24시간의 접촉 시간에서, a) 단계에서 제조된 알루미늄산화물 로딩 담체 물질에 b) 단계에서 제조된 함침 유체를 가하는 단계;

d) 상기 피담지 촉매로부터 대부분의 톨루엔을 제거하는 단계; 그리고

e) 선택적으로, 상기 피담지 촉매를 적합한 용매로 세척하고 그리고/또는 30℃ 내지 60℃의 온도에서 이 피담지 촉매를 건조시키는 단계; 그리고

f) 선택적으로, 예비중합된 피담지 촉매 시스템을 얻기 위해, 상기 피담지 촉매를 하나 또는 그보다 많은 올레핀 모노머(들)와 예비중합시키는 단계를 포함하여 구성되는, 피담지 촉매 시스템의 제조 방법.

#### 청구항 67

a) 알루미늄산화물 로딩 담체 물질을 제공하기 위해, 약 20℃의 온도에서 선택적으로 열적으로 전처리된 0.5 중량% 또는 그보다 적은 건조 중량 손실과 1.0 중량% 또는 그보다 큰 작열 중량 손실을 갖는 담체 물질을, 담체 물질 g당 적어도 10몰의 메틸알루미늄산화물을 포함하는 제1 합성물과 톨루엔에서 접촉시킨 다음, 이 혼합물을 110℃의 온도까지 가열하고, 이 혼합물을 1 내지 6시간동안 약 110℃로 유지하고, 선택적으로, 그 다음에 톨루엔의 전부 또는 일부를 제거하고 그리고/또는 선택적으로 용매를 사용하여 한번 또는 여러번 세척하는 단계;

b) 함침 유체를 제공하기 위해, 담체 물질 g당 알루미늄산화물 또는 알루미늄산화물의 전체량의 적어도 0.1 몰%의 양으로 사용되는 적어도 하나의 메탈로센과, 담체 물질 g당 적어도 1몰의 알루미늄산화물의 제2 부분을 20 내지 50℃의 온도에서 각각 톨루엔에 현탁시키고 그리고/또는 용해시키며, 그 다음에 선택적으로 20 내지 30℃의 온도에서 1분 내지 200시간 동안 예비활성화시키는 단계;

c) 피담지 촉매를 제공하기 위해, 10 내지 100℃의 온도와 1분 내지 24시간의 접촉 시간에서, b) 단계에서 제조된 함침 유체를 메틸알루미늄산화물 로딩 담체 물질에 직접 통과시키거나 또는 초기 함침법 기술을 사용하여, a) 단계에서 제조된 메틸알루미늄산화물 로딩 담체 물질에 b) 단계에서 제조된 함침 유체를 가하는 단계(여기서, 함침 유

체의 부피 또는 함침 단계에서 사용된 전체 액체의 부피가 각각 담체 물질의 전체 공극 부피의 250%를 넘지 않음);

d) 상기 피담지 촉매로부터 대부분의 톨루엔을 제거하는 단계; 그리고

e) 선택적으로 이 피담지 촉매를 적합한 용매로 세척하고, 그리고/또는 30℃ 내지 60℃의 온도에서 상기 피담지 촉매를 건조시키는 단계; 그리고

f) 선택적으로, 예비중합된 피담지 촉매 시스템을 얻기 위해, 상기 피담지 촉매를 하나 또는 그보다 많은 올레핀 모노머(들)와 예비중합시키는 단계를 포함하여 구성되는, 피담지 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 68**

a) 알루미늄산 로딩 담체 물질을 제공하기 위해, 약 20℃의 온도에서 선택적으로 열적으로 전처리되고 0.3 중량% 또는 그보다 적은 건조 중량 손실과 1.5와 3.5 중량% 사이의 작열 중량 손실을 갖는 실리카 담체 물질을, 담체 물질 g당 적어도 10mmol의 메틸알루미늄산과 톨루엔에서 접촉시킨 다음, 뒤이어서 그 결과로 얻은 혼합물을 110℃의 온도까지 가열하고, 이 혼합물을 1 내지 6시간동안 110℃로 유지하며, 그 다음에 선택적으로 톨루엔의 전부 또는 일부를 제거하고 그리고/또는 뒤이어서 선택적으로 용매를 사용하여 한번 또는 여러번 세척하는 단계;

b) 함침 유체를 제공하기 위해, 담체 물질 g당 알루미늄산의 전체량의 적어도 0.1 몰%의 양으로 사용되는 적어도 하나의 메탈로센과, 담체 물질 g당 적어도 1mmol의 메틸알루미늄산의 제2 부분을 20 내지 50℃의 온도에서 각각 톨루엔에 현탁시키고 그리고/또는 용해시키며, 그 다음에 선택적으로 20 내지 30℃의 온도에서 1분 내지 200 시간 동안 예비활성화시키는 단계;

c) 피담지 촉매를 제공하기 위해, 10 내지 100℃의 온도와 1분 내지 24시간의 접촉 시간에서, b) 단계에서 제조된 함침 유체를 알루미늄산 로딩 담체 물질에 직접 통과시키거나 초기 함침법 기술을 사용하여, a) 단계에서 제조된 메틸알루미늄산 로딩 담체 물질에 b) 단계에서 제조된 함침 유체를 가하는 단계(함침 현탁액 또는 용액의 부피 또는 함침 단계에서 사용된 전체 액체 부피가 각각 담체 물질의 전체 공극 부피의 250%를 넘지 않음);

d) 상기 피담지 촉매로부터 대부분의 톨루엔을 제거하는 단계; 그리고

e) 선택적으로 이 피담지 촉매를 적합한 용매로 세척하고, 그리고/또는 30℃ 내지 60℃의 온도에서 이 피담지 촉매를 건조시키는 단계; 그리고

f) 선택적으로, 예비중합된 피담지 촉매 시스템을 얻기 위해, 상기 피담지 촉매를 하나 또는 그보다 많은 올레핀 모노머(들)와 예비중합시키는 단계를 포함하여 구성되는, 피담지 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 69**

a) 청구항 1의 방법에 따라 촉매 시스템을 제조하는 단계와; 그리고

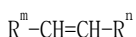
b) 중합 반응 조건 하에서 각기 약 2 내지 약 20의 탄소 원자들을 갖는 하나 또는 그보다 많은 올레핀들을 청구항 1의 방법에 따라 제조된 상기 촉매 시스템과 접촉시키는 단계를 포함하여 구성되는, 올레핀의 중합 방법.

**청구항 70**

제69항에 있어서, 적어도 하나의 올레핀이 1-올레핀인, 올레핀의 중합 방법.

**청구항 71**

제69항에 있어서, 적어도 하나의 올레핀이 하기 화학식을 갖는, 올레핀의 중합 방법.



[상기 식에서, R<sup>m</sup> 과 R<sup>n</sup> 은 동일하거나 상이하고, 각기, 개별적으로 수소 원자이거나 1 내지 약 20의 탄소 원자들을 갖는 라디칼이거나, R<sup>m</sup> 과 R<sup>n</sup> 은 서로 하나 또는 그보다 많은 고리를 형성할 수 있음]

**청구항 72**



제69항에 있어서, 상기 올레핀이 에틸렌과, 4 내지 약 20의 탄소 원자들을 갖는 하나 또는 그보다 많은 1-올레핀들을 포함하는, 올레핀의 중합 방법.

**청구항 73**

제69항에 있어서, 상기 올레핀이 프로필렌을 포함하는, 올레핀의 중합 방법.

**청구항 74**

제69항에 있어서, 상기 올레핀이 프로필렌과 에틸렌을 포함하는, 올레핀의 중합 방법.

**명세서**

**기술분야**

<1> 1. 발명의 기술분야

<2> 본 발명은, 올레핀 중합에 편리하게 사용될 수 있는 알루미늄산(들)과 같은 조촉매(들)과 메탈로센(들)을 포함하여 구성되는, 고도 활성 피담지 촉매(supported catalyst) 시스템, 그러한 촉매 시스템을 경제적으로 제조하기 위한 방법, 올레핀들의 중합과 공중합을 위해 그러한 촉매 시스템을 사용하는 방법 그리고 그러한 촉매 시스템을 사용하여 제조된 중합체들에 관한 것이다.

**배경기술**

<3> 2. 기술적 배경

<4> 메탈로센은, 가능하게는 하나 또는 그보다 많은 조촉매들과 함께, 올레핀들의 중합 및 공중합을 위한 촉매 성분들로 사용될 수 있다. 특히, 할로젠-함유 메탈로센들은, 예를 들어 알루미늄산에 의해, 중합-활성(polymerization-active) 양이온 메탈로센 복합물(complexes) (유럽 특허 제0 129 368호, 유럽 특허 제0 284 708호 또는 유럽 특허 제0 302 424호)로 변환될 수 있는, 촉매 전구체들로 사용된다.

<5> 그러한 메탈로센들의 합성은, (미국 특허 제4,752,597호; 제5,017,714호; 제5,391,790호; 제5,616,747호 또는 유럽 특허 제0 320 762호; 제0 416 815호; 제0 537 686호 및 제0 669 340호 등) 잘 공지되어 있다. 그들은 예를 들어 사이클로펜타디에닐 금속 화합물들을, 티타늄, 지르코늄 및 하프늄과 같은 전이 금속의 할로겐화물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

<6> 중합 활성, 입체선택성, 위치선택성(regioselectivity) 및 최대로 성취할 수 있는 중합체 분자량과 같은 메탈로센들의 기본 특성들이 리간드 스피어(ligand sphere)의 특정한 치환 패턴(substitution patterns)에 의해 체계적으로 제어될 수 있음이 또한 잘 알려져 있다. 그러나, 올레핀들의 입체선택적 그리고 위치선택적 중합을 위해 메탈로센들을 사용하기 위해서는, 상응하는 메조 형태가 혼성배열 폴리프로필렌과 같은 원하지 않는 혼성배열 중합체(atactic polymer)를 만들어내기 때문에, 이성질체적으로 순수한 라세믹 형태의 제조가 절대적으로 필요하다. 이성질체적으로 순수한 라세믹 형태(racemic form)는, 적어도 5 그리고 바람직하게는 10의 라세믹 : 메조 비율을 의미한다.

<7> 올레핀들의 폴리올레핀들로의 중합, 특히 프로필렌의 중합을 위한 것이거나 프로필렌의 다른 올레핀들과의 공중합을 위한 것으로서, 본 발명의 촉매 시스템을 위한 메탈로센들로서 유용하고 바람직한, 그러한 입체이성질체적 그리고/또는 위치이성질체적 메탈로센들이, 문헌들에 잘 공지되어 있다. 하나의 예로서, 그러한 메탈로센들은, 미국 특허 제4,530,914호; 제4,542,199호; 제4,769,910호; 제4,808,561호; 제4,871,705호; 제4,931,417호; 제4,933,403호; 제4,937,299호; 제5,017,714호; 제5,026,798호; 제5,057,475호; 제5,120,867호; 제5,132,381호; 제5,145,819호; 제5,155,180호; 제5,198,401호; 제5,239,022호; 제5,243,001호; 제5,276,208호; 제5,278,119호; 제5,296,434호; 제5,304,614호; 제5,324,800호; 제5,328,969호; 제5,329,033호; 제5,350,723호; 제5,374,752호; 제5,391,790호; 제5,416,178호; 제5,436,305호; 제5,455,366호; 제5,510,502호; 제5,532,396호; 제5,543,373호; 제5,554,704호; 제5,576,260호; 제5,612,428호; 제5,616,663호; 제5,629,254호; 제5,635,437호; 제5,661,096호; 제5,672,668호; 제5,679,812호; 제5,723,640호; 제5,739,366호; 제5,741,868호; 제5,770,753호; 제5,786,432호; 제5,830,821호; 제5,840,644호; 제5,840,948호; 제5,852,142호; 제5,929,264호; 제5,932,669호; 제6,017,841호; 제6,051,522호; 제6,051,727호; 제6,057,408호; 제6,087,291호; 제6,100,214호; 제6,114,479호;

제6,117,955호; 제6,124,230호; 제6,140,432호; 제6,194,341호; 제6,218,558호; 제6,228,795호;  
 제6,242,544호; 제6,245,706호; 제6,252,097호; 제6,255,506호; 제6,255,515호; 제6,376,407호;  
 제6,376,408호; 제6,376,409호; 제6,376,410호; 제6,376,411호; 제6,376,412호; 제6,376,413호;  
 제6,376,627호; 제6,380,120호; 제6,380,121호; 제6,380,122호; 제6,380,123호; 제6,380,124호;  
 제6,380,330호; 제6,380,331호; 제6,380,334호; 제6,399,723호; 제6,444,606호; 제6,469,114호 및 미국 특허출  
 원 제2001021755호; 제20030149199호 및 유럽 특허 제576 970호; 제611 773호 및 유럽 특허공개 제WO 97/32906  
 호; 제WO 98/014585호; 제WO 98/22486호; 제WO 00/12565호; 제WO 01/48034호; 제WO 03/045964호; 제WO  
 03/106470호에 개시되어 있다.

- <8> 메탈로센 형의 전이 금속 성분과 알루미늄산 형의 조촉매 성분을 포함하여 구성되는 가용성, 균등질 촉매 시스  
 템들을 사용하여 폴리올레핀을 제조하기 위한 방법이 잘 알려져 있다. 그러한 가용성, 균등질 촉매 시스템들을  
 사용하는 중합 반응들에 있어서, 중합체가 고체로서 얻어지면, 심한 부착물들(heavy deposits)이 반응기 벽과  
 교반기에 형성된다. 이 부착물들은, 메탈로센 및/또는 조촉매가 현탁액에 용해된 형태로 존재할 때는 언제나 중  
 합체 입자들의 응집 작용에 의해 형성된다. 이 반응기 시스템들의 부착물들은 빨리 두꺼워지며 높은 강도를 가  
 진다. 그들은 냉각 매체로의 열 교환을 방해하므로, 규칙적으로 제거되어야 한다. 그러한 균등질 촉매 시스템은  
 액체 모노머에서 또는 가스상에서 산업적으로 사용될 수 없다.
- <9> 반응기내의 부착물 형성을 피하기 위해, 메탈로센 및/또는 조촉매의 역할을 하는 알루미늄 화합물이 무기 담체  
 물질상에 고정되어 있는, 피담지 촉매 시스템이 제안되어 왔다. 하나의 예로서, 유럽 특허 제EP-A-0 576 970호  
 또는 유럽 특허공개 제WO 01/48034호에는, 메탈로센들과 상응하는 피담지 촉매 시스템들이 개시되어 있다. 그러  
 한 피담지 촉매 시스템들은, 약 156℃까지의 용융점을 갖는, 중합체들, 특히 폴리프로필렌을 제공한다.
- <10> 피담지 촉매들을 제조하기 위한 여러 가지 상이한 방법들이 공지되어 있다. 유럽 특허공개 제WO 94/28034호에  
 개시되어 있는 바와 같이, 피담지 메탈로센 촉매들은, 예를 들어, 담체 물질을 함유하는 알루미늄산 함유 용액  
 과 메탈로센을 혼합하고, 진공 상태에서 용매를 제거함으로써 얻을 수 있다. 함침 용액의 용액 부피는 이에 따  
 라 담체 물질의 공극 부피보다 더 크다.
- <11> 다른 방법에 있어서, 메탈로센 함유 용액이 담체 물질과 혼합되고 그것에 의해 함침 용액의 부피가 담체 물질의  
 공극 부피와 동일하거나 이보다 작다(유럽 특허공개 제WO 94/14856호). 고품 촉매는 진공 상태에서 용매를 제거  
 함으로써 건조 분말로 분리될 수 있다.
- <12> 다른 피담지 메탈로센 촉매 시스템들이 유럽 특허공개 제WO 98/01481호에 개시되어 있다. 여기서, 메탈로센은  
 용매에 용해되고, 메탈로센 화합물이 담체 물질의 존재하에서 아주 약간만 용해되는 다른 용매의 첨가에 의해  
 침전된다. 그에 따라, 촉매가 표면에 그리고 담체의 공극내에 고정된다(immobilized).
- <13> 또 다른 피담지 메탈로센 촉매는, 담체 물질을 메탈로센 성분을 포함하여 구성되는 함침 용액(impregnation  
 solution)으로 함침시킴으로써 얻을 수 있으며, 이 함침 용액은 담체 물질을 통해 흐른다(유럽 특허공개 제WO  
 00/05277호).
- <14> 일반적으로, 현재까지 개발된 그러한 피담지 촉매 시스템들의 주요한 단점은, 50℃ 내지 100℃의 산업적으로 적  
 절한 중합 온도하에서의 그 낮은 생산성이다. 결과적으로, 이 촉매들의 산업적 유용성은 확정된 지글러-타나 티  
 타늄 촉매들에 대한 상업적 경쟁력을 갖게 되지 않는 한 의문시된다. 메탈로센들과 조촉매들과 같은 필수적 촉  
 매 성분들이 일반적으로 값비싼 화학제품들이기 때문에, 촉매 비용을 감소시킴으로써 경쟁력을 향상시키는데 한  
 계가 있으며, 유일한 다른 대안은 촉매 생산성을 증가시키는 것이다.
- <15> 본 발명의 목적은 최신 기술의 촉매 시스템의 이러한 주된 단점을 처리하고, 50℃ 내지 100℃의 온도에서 산업  
 적으로 적절한 중합 조건하에서 개선된 중합 성능을 갖는 피담지 촉매 시스템들을 제공하는 것이다.
- <16> 또한, 본 발명의 목적은, 예를 들어 상이한 메탈로센 성분들에 대해 널리 적용가능하고, 향상된 촉매 생산성을  
 갖는 촉매 시스템들을 얻을 수 있는, 피담지 메탈로센 촉매들을 제조하기 위한 경제적인 방법을 제공하는 것이  
 다. 그 결과로 얻은 피담지 촉매들은 균일하게 로딩되어야 하고, 우수한 중합체 입자 형태(polymer particle  
 morphologies)를 가지게 되어야 한다.
- <17> 본 발명의 다른 목적은, 상술된 방법에 의해 얻어진 피담지 메탈로센 촉매들을 제공하고, 본 발명의 촉매 시스  
 템들을 사용하여 산업적으로 적절한 중합 조건들하에서 폴리올레핀들을 제조하기 위한 환경 친화적이고 경제적  
 인 방법을 제공하는 것이다.

**발명의 상세한 설명**

**<18> 발명의 요약**

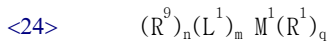
- <19> 본 발명에 의해 촉매 시스템의 제조를 위한 방법이 제공된다. 이 방법은,
- <20> 알루미늄옥산 로딩 담체(aluminoxane loaded support)를 제공하기 위해 제1 용매에 적어도 하나의 알루미늄옥산을 포함하는 제1 합성물(composition)과 담체 물질을 결합시키는 단계와; 그리고, 상기 알루미늄옥산 로딩 담체를 적어도 하나의 메탈로센 화합물, 제2 용매 및 조촉매를 포함하는 제2 합성물과 접촉시키는 단계를 포함하여 구성되며, 이 조촉매는 적어도 하나의 알루미늄옥산의 제2 부분(a second portion)을, 단독으로, 또는 하나의 이온 화합물 및/또는 하나의 루이스 산과 함께 결합하여 포함한다.

**실시예**

**<21> 바람직한 실시예(들)의 상세한 설명**

- <22> 본 발명의 목적은, 적어도 하나의 메탈로센, 적어도 하나의 조촉매, 적어도 하나의 담체 그리고, 필요하면, 적어도 하나의 금속 화합물과 또 하나의 부가 성분을 포함하여 구성되는, 피담지 촉매 시스템을 제조하기 위한 특정한 방법에 의해 달성된다. 본 발명에 따라, 이 촉매 시스템은, 적어도 하나의 메탈로센, 적어도 하나의 조촉매, 적어도 하나의 담체, 그리고 필요하면 적어도 하나의 금속 화합물과 또 하나의 부가 성분을 결합시킴(combining)으로써 제조된다. 더욱 상세하게는, 본 발명의 촉매 시스템은, 고온의 적합한 용매내에서 적어도 하나의 담체 물질을 알루미늄옥산들의 혼합물 또는 알루미늄옥산의 제1 부분(a first portion)과 결합시킴으로써 제조된다. 그 다음의 함침 단계에서, 알루미늄옥산 로딩 담체 물질이 메탈로센 성분, 하나의 이온 화합물 또는 알루미늄옥산들의 하나의 혼합물 또는 하나의 알루미늄옥산의 제2 부분 및/또는 하나의 루이스 산과 접촉하게 된다.
- <23> 본 발명의 촉매 시스템의 메탈로센 성분으로 적어도 하나의 하기 화학식 1의 화합물로 만들어진 것이 사용된다. 용어 메탈로센 성분은, 적어도 하나의 치환 또는 미치환 사이클로펜타디에닐기를 가지는 화학식 1에 나타난 유기 전이 금속 화합물인 것으로 이해되어야 한다.

**화학식 1**



<25> 상기 식에서,

<26> n 은 0 또는 1이고,

<27> m 은 1, 2 또는 3 이며,

<28> q 는 1, 2 또는 3 이고, 그리고

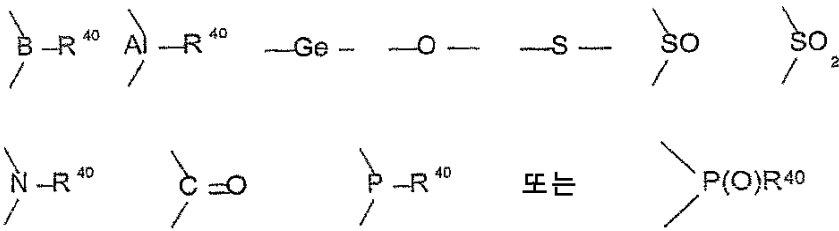
<29> m 과 q 의 합계는  $M^1$  의 산화 상태와 동일하며,

<30>  $L^1$  은 동일하거나 상이하며, 각기,  $M^1$  에 코디네이트되는, 예를 들어 치환되거나 미치환된 사이클로펜타디에닐, 인데닐, 테트라하이드로인데닐, 아주레닐, 플루오레닐, 아자펜탈레닐, 티아펜탈레닐 또는 옥사펜탈레닐과 같은, 치환되거나 미치환된 단핵 또는 다핵 탄화수소 라디칼 또는 탄화수소 라디칼(들)을 포함하는 헤테로 원자(들)이고,

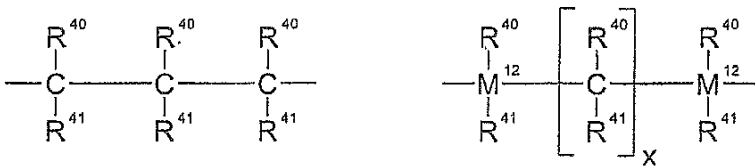
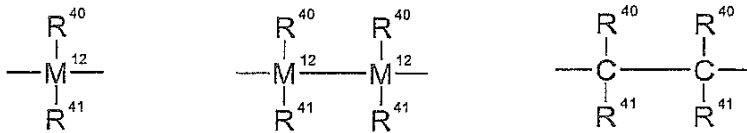
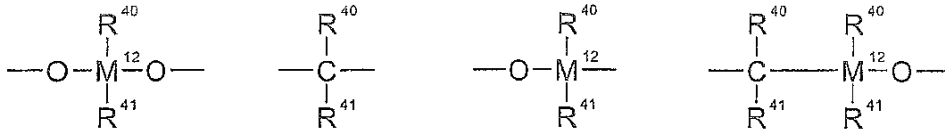
<31>  $R^1$  은 동일하거나 상이하며, 각기 수소 원자, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 20 탄소 원자들의 아릴기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, OH 기, 할로젠 원자, 또는  $NR_2^{32}$  기 [여기서,  $R^{32}$  는 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기 또는 6 내지 약 14 탄소 원자들의 아릴기]이고, 둘 또는 세 개의  $R^1$  은 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있으며,

<32>  $M^1$  은 원소 주기율표의 IVb 족 금속이고,

<33> R<sup>9</sup> 는 하기로부터 선택되고, 두 개의 리간드들(L)을 연결하는 다리 원자단(bridging group)이다.



<34>



<35>

<36> 위에서, R<sup>40</sup> 및 R<sup>41</sup> 는, 동일한 인덱스를 가질 때에도, 동일하거나 상이할 수 있으며, 각기, 수소 원자; 1 내지 약 30 탄소 원자들의 알킬기, 6 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 플루오로알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 알킬아릴기, 8 내지 약 40 탄소 원자들의 치환된 또는 미치환된 알킬실릴, 알킬(아릴)실릴 또는 아릴실릴기 또는 아릴알케닐기와 같은 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 기일 수 있다. R<sup>40</sup> 및 R<sup>41</sup> 은, 그들을 연결하는 원자들과 함께 하나 또는 그보다 많은 고리를 형성할 수 있거나, R<sup>40</sup> 및/또는 R<sup>41</sup> 은 Si, B, Al, O, S, N 또는 P 와 같은 부가적인 헤테로 원자들(즉, 비-탄소 원자들) 또는 Cl 또는 Br 과 같은 할로젠 원자들을 포함할 수 있으며,

<37> x 는 1 내지 18의 정수이고,

<38> M<sup>12</sup> 는 규소, 게르마늄 또는 주석이며, 그리고

<39> R<sup>9</sup> 는 또한 화학식 1의 두 개의 유닛들(units)을 서로 연결할 수 있거나,

<40> R<sup>9</sup> 는 R<sup>9</sup> 가 하나의 L<sup>1</sup> 기에 연결되고 Z<sup>1</sup> 이 M<sup>1</sup> 에 연결된, R<sup>9</sup>-Z<sup>1</sup> 기를 형성하며,

<41> 위에서,

<42> Z<sup>1</sup> 은 -O-, -S-, -NR<sup>42</sup> 또는 PR<sup>42</sup>- 와 같은 질소, 인, 산소 또는 황을 포함하여 구성되고,

<43> 위에서,

<44> R<sup>42</sup> 는 수소 원자; 1 내지 약 30 탄소 원자들을 갖는 알킬기, 3 내지 약 10 탄소 원자들의 사이클로알킬기, 6 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 플루오로알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알

족시기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 알킬아릴기, 8 내지 약 40 탄소 원자들의 치환되거나 미치환된 알킬실릴, 알킬(아릴)실릴 또는 아릴실릴기, 또는 아릴알케닐기와 같은  $\text{C}_{40}$  기이다.

<45> 본 발명의 촉매 시스템의 메탈로센 성분들로서 바람직한 것은 적어도 하나의 하기 화학식 1a의 화합물을 사용하는 것이다.

**화학식 1a**

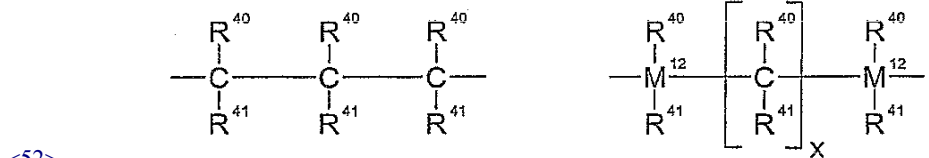
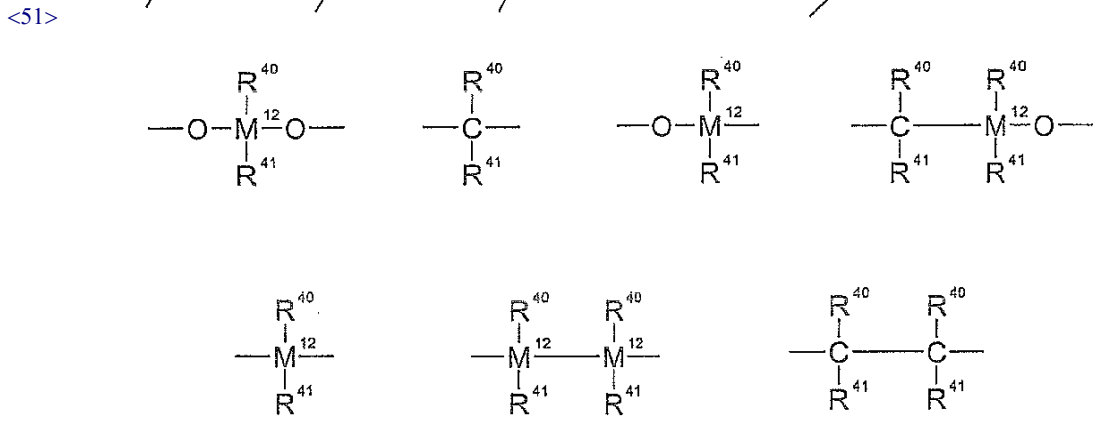
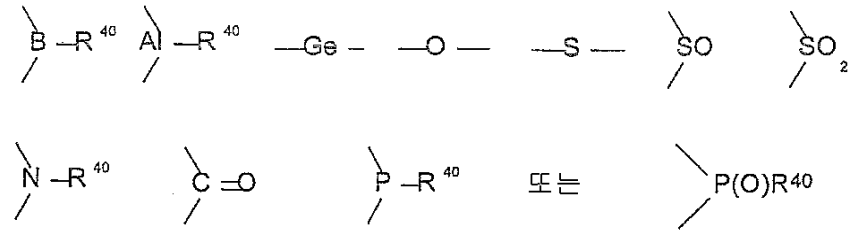
<46>  $\text{R}^9 \text{L}^1 \text{L}^2 \text{M} \text{R}^1 \text{R}^2$

<47> 상기 식에서,

<48>  $\text{L}^1$  및  $\text{L}^2$  는, 동일하거나 상이하며, 각기, 중심 원자  $\text{M}^1$  을 갖는 샌드위치 구조를 형성할 수 있는, 예를 들어 치환된 사이클로펜타디에닐, 인데닐, 테트라하이드로인데닐, 아주레닐, 플루오레닐, 아자펜탈레닐, 티아펜탈레닐 또는 옥사펜탈레닐인, 치환된 단핵 또는 다핵 탄화수소 라디칼 또는 탄화수소 라디칼(들)을 포함하는 헤테로 원자(들)이고,

<49>  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$  는 동일하거나 상이하며, 각기, 수소 원자; 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 20 탄소 원자들의 아릴기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, OH 기, 할로젠 원자, 또는  $\text{NR}_2^{32}$  기 [여기서,  $\text{R}^{32}$  는 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기 또는 6 내지 약 14 탄소 원자들의 아릴기]이고,  $\text{R}^1$  과  $\text{R}^2$  는 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있다.

<50>  $\text{M}^1$  은 원소 주기율표의 IVb 족 금속이고,  $\text{R}^9$  는 리간드들( $\text{L}^1$  및  $\text{L}^2$ ) 사이의 하나의 브릿지(bridge)이며 하기로부터 선택된다:

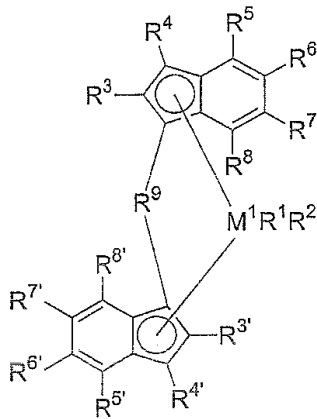


<53> 위에서,

- <54>  $R^{40}$  및  $R^{41}$  은, 동일한 인덱스를 가질 때에도, 동일하거나 상이할 수 있고, 각기, 하나의 수소 원자, 1 이상의 탄소 원자들을 갖는 알킬기와 같은 하나의  $C_1-C_{40}$  기이며,  $M^1$  은 원소 주기율표의 IVb 족 금속이고,  $R^2$  는 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있으며,  $R^9$  는 리간드들( $L^1$  및  $L^2$ ) 사이의 하나의 브릿지이고, 여기서  $R^9$  는 약 30 탄소 원자들, 6 내지 약 40 탄소 원자들의 아틸기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 플루오로알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 알킬아틸기, 8 내지 약 40 탄소 원자들의 치환된 또는 미치환된 알킬실릴, 알킬(아릴)실릴 또는 아릴실릴기 또는 아릴알케닐기로부터 선택된다.  $R^{40}$  및  $R^{41}$  은, 그들을 연결하는 원자들과 함께 하나 또는 그보다 많은 고리를 형성할 수 있거나,  $R^{40}$  및/또는  $R^{41}$  은 Si, B, Al, O, S, N 또는 P 와 같은 부가적인 헤테로 원자들(즉, 비-탄소 원자들) 또는 Cl 또는 Br 과 같은 할로젠 원자들을 포함할 수 있으며,
- <55> x 는 1 내지 18의 정수이고,
- <56>  $M^{12}$  는 규소, 게르마늄 또는 주석이며, 그리고
- <57>  $R^9$  는 또한 화학식 1a의 두 개의 유닛들을 서로 연결할 수 있다.
- <58> 화학식 1a에 있어서,
- <59>  $M^1$  은 지르코늄 또는 하프늄이고,
- <60>  $L^1$  및  $L^2$  는 동일하거나 상이하며, 각기, 중심 원자( $M^1$ )를 갖는 샌드위치 구조를 형성할 수 있는, 치환된 사이클로펜타디에닐, 인데닐, 테트라하이드로인데닐, 아주레닐, 플루오레닐, 아자펜탈레닐, 티아펜탈레닐 또는 옥사펜탈레닐이고,
- <61>  $R^9$  는  $R^{40}R^{41}Si=$ ,  $R^{40}R^{41}Ge=$ ,  $R^{40}R^{41}C=$  또는  $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ 이며, 여기서  $R^{40}$  및  $R^{41}$  는 동일하거나 상이하고, 각기 수소 원자; 1 내지 약 30 탄소 원자들의 탄화수소기, 특히, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 6 내지 약 40 탄소 원자들의 아틸기, 7 내지 약 14 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 14 탄소 원자들의 알킬아틸기 또는 치환되거나 미치환된 알킬실릴기, 알킬(아릴)실릴 또는 아릴실릴기인 것이 바람직하다.
- <62> 화학식 1a에 있어서,
- <63>  $M^1$  은 지르코늄이고,  $L^1$  및  $L^2$  은 동일하거나 상이하며, 각기, 중심 원자( $M^1$ )을 갖는 샌드위치 구조를 형성할 수 있는, 치환된 인데닐, 아주레닐, 플루오레닐, 아자펜탈레닐, 티아펜탈레닐 또는 옥사펜탈레닐이며, 브릿지 단위 (bridging unit)  $R^9$  은  $R^{40}R^{41}Si=$  또는  $R^{40}R^{41}Ge=$ 이고, 여기서  $R^{40}$  및  $R^{41}$  는 동일하거나 상이하며, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 사이클로-펜틸, 사이클로-펜타디에닐, 사이클로헥실, 페닐, 벤질, 트리메틸실릴 또는 3,3,3-트리플루오로프로필인 것이 아주 특히 바람직하다.
- <64> 본 발명의 촉매 시스템의 메탈로센 성분으로 더 바람직한 것은 적어도 하나의 하기 화학식 1b의 화합물로 만들어진 것을 사용하는 것이다.



화학식 1b

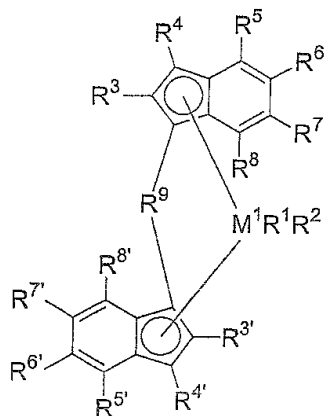


- <65>
- <66> 상기 식에서, 치환기들과 인덱스들은 다음의 의미를 가진다:
- <67>  $M^1$  은 원소 주기율표의 IVb 족 금속이고,
- <68>  $R^1$  및  $R^2$  는 동일하거나 상이하며, 각기 수소 원자, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 20 탄소 원자들의 아릴기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, OH 기, 할로젠 원자, 또는  $NR^{32}$  기 [여기서,  $R^{32}$  는 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기 또는 6 내지 약 14 탄소 원자들의 아릴기]이고,  $R^1$  및  $R^2$  는 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있으며,
- <69>  $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  그리고  $R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}$  및  $R^{8'}$  도 역시 동일하거나 상이하며, 각기 수소 원자; 예를 들어 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, 6 내지 약 20 탄소 원자들의 아릴기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 알킬아릴기 또는 8 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알케닐기와 같은 선형, 고리형 또는 분지형 탄화수소기이거나;  $R^3$  및  $R^{3'}$  가 수소가 아닌 경우에는 치환된 또는 미치환된 알킬실릴기, 알킬(아릴)실릴기 또는 아릴실릴기이다. 이 작용기들은 Si, B, Al, O, S, N 또는 P 와 같은 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있고 그리고/또는 F, Cl 또는 Br 과 같은 할로젠 원자들을 포함할 수 있으며, 그리고/또는 각 경우에 두 개의 인접한 라디칼들( $R^5, R^6$  또는  $R^{5'}, R^{6'}$ , 또는  $R^6, R^7$  또는  $R^{6'}, R^{7'}$ , 또는  $R^7, R^8$  또는  $R^{7'}, R^{8'}$ )은 탄화수소 고리 시스템을 형성할 수 있고, 브릿지 단위 ( $R^9$ )은 화학식 1a에 대해 위에 설명한 의미를 가진다.
- <70> 화학식 1b의 화합물에 해당하는 인데닐 유사체들을 포함하는 헤테로원자(들)와 4,5,6,7-테트라하이드로인데닐도 마찬가지로 중요하다.
- <71> 화학식 1b에 있어서,
- <72>  $M^1$  은 지르코늄 또는 hafnium이고,
- <73>  $R^1$  및  $R^2$  는 동일하거나 상이하고, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기 또는 할로젠 원자이거나,  $R^1$  및  $R^2$  는 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있으며,
- <74>  $R^3$  및  $R^{3'}$  는 동일하거나 상이하고, 각기, 할로젠화될 수 있는, 예를 들어 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기 또는 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기인, 하나의 선형, 고리형 또는 분지형 탄화수소기이고,
- <75>  $R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  그리고  $R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}$  및  $R^{8'}$  도 또한 동일하거나 상이하고, 각기, 수소 원자, 치환되거나 미치환된 알킬실릴 또는 아릴실릴기, 선형, 고리형 또는 분지형의 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 알킬기, 또는 6 내지 약 10의 탄소 원자들의 아릴기이며, 이들은 Si, B, Al, O, S, N 또는 P 와 같은 하나 또는 그보다 많은

헤테로 원자들을 포함할 수 있고 그리고/또는 F, Cl 또는 Br 과 같은 할로젠 원자들을 포함할 수 있으며 그리고 /또는 두 개의 인접한 라디칼들( $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ )은 하나의 탄화수소 고리 시스템을 형성할 수 있고,

- <76>  $R^9$  는  $R^{40,41}Si=$ ,  $R^{40,41}Ge=$ ,  $R^{40,41}C=$  또는  $-(R^{40,41}C-CR^{40,41})-$ 이며, 여기서  $R^{40}$  및  $R^{41}$  는 동일하거나 상이하며, 각기, 수소 원자,  $C_1-C_{30}$ -탄화수소기, 특히 6 내지 약 10의 탄소 원자들의 알킬기, 6 내지 약 40의 탄소 원자들의 아릴기, 7 내지 약 14의 탄소 원자들의 아릴알킬기 또는 7 내지 약 14의 탄소 원자들의 알킬아릴기 또는 치환되거나 미치환된 알킬실릴기, 알킬(아릴)실릴기 또는 아릴실릴기인 것이 바람직하다.
- <77> 화학식 1b의 화합물에 해당하는 인데닐 유사체들을 포함하는 헤테로원자(들)와 4,5,6,7-테트라하이드로인데닐도 마찬가지로 중요하다.
- <78> 화학식 1b에 있어서,
- <79>  $M^1$  은 지르코늄이고,
- <80>  $R^1$  및  $R^2$  는 동일하거나 상이하며, 메틸, 염소 또는 페놀레이트이고,
- <81>  $R^3$  및  $R^{3'}$  는 동일하거나 상이하고, 각기, 할로겐화될수 있는, 예를 들어 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기 또는 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기인 하나의 선형, 고리형 또는 분지형 탄화수소기이며,
- <82>  $R^4$  및  $R^{4'}$  도 수소이고,
- <83>  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  및  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$  도 마찬가지로 동일하거나 상이하며, 각기, 수소 원자, 선형, 고리형 또는 분지형의 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 알킬기, 또는 6 내지 약 10의 탄소 원자들의 아릴기이고, 그리고/또는 두 개의 인접한 라디칼들( $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ) 각각은 서로 하나의 고리 시스템을 형성할 수 있으며,
- <84>  $R^9$  는  $R^{40,41}Si=$  또는  $R^{40,41}Ge=$ 이고, 여기서  $R^{40}$  및  $R^{41}$  는 동일하거나 상이하며, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 사이클로펜틸, 사이클로펜타디에닐, 사이클로헥실, 페닐, 벤질, 트리메틸실릴 또는 3,3,3-트리플루오로프로필인 것이 아주 특히 바람직하다.
- <85> 높은 강성(stiffness)이 필요한 용도를 위해 높은 용융점들을 갖는 폴리프로필렌들의 제조를 위해 가장 바람직한 것은, 본 발명의 촉매 시스템의 메탈로센 성분으로서 적어도 하나의 하기 화학식 1c의 화합물로 만들어진 것의 사용이다.

**화학식 1c**



- <86>
- <87> 여기서, 치환체들 및 인덱스들은 다음의 의미들을 갖는다:
- <88>  $M^1$  은 원소 주기율표의 IVb 족 금속이고,
- <89>  $R^1$  및  $R^2$  는 동일하거나 상이하고, 각기 수소 원자, 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 알킬기, 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 20의 탄소 원자들의 아릴기, 6 내지 약 10의 탄소 원자들의 아릴록시기, 2 내지

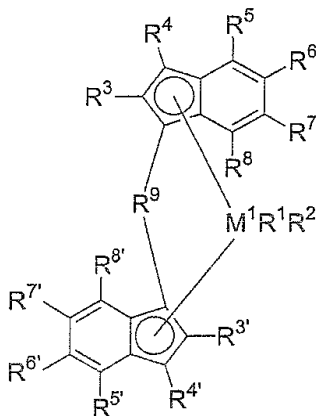


약 10의 탄소 원자들의 알케닐기, OH 기, 할로젠 원자, 또는  $NR_2^{32}$  기 [여기서,  $R^{32}$  는 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기 또는 6 내지 약 14 탄소 원자들의 아릴기]이고,  $R^1$  및  $R^2$  는 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있으며,

- <90>  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  및  $R^{3'}$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  및  $R^{8'}$  도 마찬가지로 동일하거나 상이하고, 각기, 수소 원자, 또는 예를 들어 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 알킬기, 2 내지 약 10의 탄소 원자들의 알케닐기, 6 내지 약 20의 탄소 원자들의 아레닐기, 7 내지 약 40의 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 40의 탄소 원자들의 알킬아릴기, 또는 8 내지 약 40의 탄소 원자들의 아릴알케닐기인 선형, 고리형 또는 분지형 탄화수소기이며;  $R^3$  및  $R^{3'}$  가 수소가 아니고,  $R^5$  및  $R^{5'}$  가 동일하거나 상이하며 각기 6 내지 약 40 탄소 원자들의 치환되거나 미치환된 아릴기인 경우에는 치환되거나 미치환된 알킬실릴기 또는 아릴실릴기이다. 이 탄화수소기들은 Si, B, Al, O, S, N 또는 P 와 같은 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있고 그리고/또는 F, Cl 또는 Br 과 같은 할로젠 원자들을 포함할 수 있으며,
- <91> 그리고
- <92> 브릿지 단위( $R^9$ )은 화학식 1a에 대해 위에 설명한 의미를 가진다.
- <93> 화학식 1c의 화합물에 해당하는 인데닐 유사체들을 포함하는 헤테로원자(들)와 4,5,6,7-테트라하이드로인데닐도 마찬가지로 중요하다.
- <94> 화학식 1c에 있어서,
- <95>  $M^1$  은 지르코늄이나 하프늄이고,
- <96>  $R^1$  및  $R^2$  는 동일하거나 상이하며, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기 또는 수소 원자이고, 그리고  $R^1$  및  $R^2$  는 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있으며,
- <97>  $R^3$  및  $R^{3'}$  는 동일하거나 상이하며, 각기 할로젠화될 수 있는, 예를 들어, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기 또는 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기인 하나의 선형, 고리형 또는 분지형 작용기일 수 있고,
- <98>  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  그리고  $R^{4'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  및  $R^{8'}$  도 마찬가지로 동일하거나 상이하며, 각기, Si, B, Al, O, S, N 또는 P 와 같은 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있고 그리고/또는 F, Cl 또는 Br 과 같은 할로젠 원자들을 포함할 수 있는, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 선형, 고리형 또는 분지형 알킬기이며,
- <99>  $R^5$  및  $R^{5'}$  는 동일하거나 상이하고, 각기 6 내지 약 40 탄소 원자들의 치환되거나 미치환된 아릴기이며,
- <100>  $R^9$  는  $R^{40}R^{41}Si=$ ,  $R^{40}R^{41}Ge=$ ,  $RR^41C=$  또는  $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ 이고, 여기서  $R^{40}$  및  $R^{41}$  은 동일하거나 상이하며, 각기, 수소 원자,  $C_1$ - $C_{30}$ -탄화수소기, 특히 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 알킬기, 6 내지 약 40의 탄소 원자들의 아릴기, 7 내지 약 14의 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 14의 탄소 원자들의 알킬아릴기 또는 치환되거나 미치환된 알킬실릴기, 알킬(아릴)실릴기 또는 아릴실릴기인 것이 바람직하다.
- <101> 화학식 1c의 화합물에 해당하는 인데닐 유사체들을 포함하는 헤테로원자(들)와 4,5,6,7-테트라하이드로인데닐도 마찬가지로 중요하다.
- <102> 화학식 1c에 있어서,
- <103>  $M^1$  은 지르코늄이고,
- <104>  $R^1$  및  $R^2$  는 동일하고, 메틸, 염소, 또는 페놀레이트이며,
- <105>  $R^3$  및  $R^{3'}$  는 동일하거나 상이하고, 각기 선형, 고리형 또는 분지형 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실이며,

- <106>  $R^4$  및  $R^{4'}$  도 마찬가지로 수소이고,
- <107>  $R^6, R^7, R^8$  및  $R^{6'}, R^{7'}$  및  $R^{8'}$  도 마찬가지로 동일하거나 상이하며, 각기 수소 원자이거나 Si, B, Al, O, S, N 또는 P 와 같은 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있고 그리고/또는 F, Cl 또는 Br 과 같은 할로겐 원자들을 포함할 수 있는, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 선형, 고리형 또는 분지형 알킬기이고,
- <108>  $R^5$  및  $R^{5'}$  는 동일하거나 상이하며, 페닐, 나프틸, 파라-( $C_1$ - $C_{10}$ -알킬)페닐, 파라-( $C_1$ - $C_{10}$ -플루오로알킬)페닐, 메타-( $C_1$ - $C_{10}$ -알킬)페닐, 메타-( $C_1$ - $C_{10}$ -알킬)<sub>2</sub>페닐 또는 메타, 메타-( $C_1$ - $C_{10}$ -플루오로알킬)<sub>2</sub>페닐이고,
- <109>  $R^9$  는  $R^{40}R^{41}Si=$  또는  $R^{40}R^{41}Ge=$ 이며, 여기서  $R^{40}$  및  $R^{41}$  는 동일하거나 상이하고, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 사이클로펜틸, 사이클로펜타디에닐, 사이클로헥실, 페닐, 벤질, 트리메틸실릴 또는 3,3,3-트리플루오로프로필인 것이 아주 특히 바람직하다.
- <110> 고분자량 랜덤 공중합체의 또는 공중합체 러버의 제조를 위해, 고분자량 공중합체들을 포함하여 구성되는 임팩트 공중합체들의 제조를 위해, 또는 높은 강성(stiffness)이 필요한 용도를 위해 155°C 보다 높은 용융점들을 갖는 폴리프로필렌들의 제조를 위해 가장 바람직한 것은, 본 발명의 촉매 시스템의 메탈로센 성분으로서 적어도 하나의 하기 화학식 1d의 화합물로 만들어진 것을 사용하는 것이다.

**화학식 1d**



- <111>
- <112> 상기 식에서, 치환기들과 인덱스들은 다음의 의미를 가진다:
- <113>  $M^1$  은 원소 주기율표의 IVb 족 금속이고,
- <114>  $R^1$  및  $R^2$  은 동일하거나 상이하고, 각기, 수소 원자, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 20 탄소 원자들의 아릴기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, OH 기, 할로겐 원자, 또는  $NR_2^{32}$  기 [여기서,  $R^{32}$  는 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기 또는 6 내지 약 14 탄소 원자들의 아릴기]이거나,  $R^1$  또는  $R^2$  는 서로 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있으며,
- <115>  $R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  그리고  $R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}$  및  $R^{8'}$  도 마찬가지로 동일하거나 상이하고, 각기 수소 원자, 선형, 고리형 또는 분지형 탄화수소기, 예를 들어 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기, 6 내지 약 20 탄소 원자들의 아릴기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 알킬아릴기 또는 8 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알케닐기이며;  $R^5$  및  $R^{5'}$  가 동일하거나 상이하고 6 내지 약 40 탄소 원자들의 각기 치환되거나 미치환된 아릴기인 경우에는 치환되거나 미치환된 알킬실릴기 또는 아릴실릴기이다. 이 탄화수소기들은 Si, B, Al, O, S, N 또는 P 와 같은 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있고 그리고/또는 F, Cl 또는 Br 과 같은 할로겐 원자들을 포함할 수 있으며,

- <116>  $R^3$  는 예를 들어 1 내지 약 20 탄소 원자들의 알킬기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴 치환 알킬기, 또는 8 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴 치환 알케닐기인,  $\alpha$ -위치에 분지되거나 고리가 형성된 것이 아닌, 탄화수소기이다. 이 탄화수소기들은 Si, B, Al, O, S, N 또는 P 와 같은 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있고 그리고/또는 F, Cl 또는 Br 과 같은 할로겐 원자들을 포함할 수 있으며,
- <117>  $R^{3'}$  는 예를 들어 3 내지 약 20 탄소 원자들의 알킬기, 3 내지 약 20 탄소 원자들의 알케닐기, 또는 6 내지 약 20 탄소 원자들의 아릴기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 40 탄소 원자들의 알킬아릴기 또는 8 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴알케닐기인,  $\alpha$ -위치에 분지되거나 고리가 형성된 탄화수소기 또는  $\beta$ -위치에 분지된 탄화수소기이다. 이 탄화수소기들은 Si, B, Al, O, S, N 또는 P 와 같은 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있고 그리고/또는 F, Cl 또는 Br 과 같은 할로겐 원자들을 포함할 수 있으며,
- <118> 그리고
- <119> 브릿지 단위( $R^9$ )은 화학식 1a에 대해 위에 설명한 의미를 가진다.
- <120> 화학식 1d에 있어서,
- <121>  $M^1$  은 지르코늄 또는 hafnium이고,
- <122>  $R^1$  및  $R^2$  는 동일하거나 상이하고, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 약 10 탄소 원자들의 아릴록시기 또는 할로겐 원자이며,  $R^1$  및  $R^2$  는 하나 또는 그보다 많은 고리 시스템(들)을 형성할 수 있고,
- <123>  $R^3$  는 할로젠화될 수 있는, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 선형 알킬기 또는 2 내지 약 10 탄소 원자들의 알케닐기이며,
- <124>  $R^{3'}$  는  $\alpha$ -위치에 분지되거나 고리가 형성된 탄화수소기 또는  $\beta$ -위치에 분지된 탄화수소기이며, 3 내지 약 20 탄소 원자들의 알킬기, 3 내지 약 20 탄소 원자들의 알케닐기, 7 내지 약 20 탄소 원자들의 알킬아릴기 또는 트리메틸실릴기로부터 선택되고,
- <125>  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  그리고  $R^{4'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  및  $R^{8'}$  도 마찬가지로 동일하거나 상이하고, 각기 수소 원자이거나, Si, B, Al, O, S, N 또는 P 와 같은 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있고 그리고/또는 F, Cl 또는 Br 과 같은 할로겐 원자들을 포함할 수 있는, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 선형, 고리형 또는 분지형 알킬기이며,
- <126>  $R^5$  및  $R^{5'}$  는 동일하거나 상이하고, 각기 페닐, 나프틸, 파라-( $C_1$ - $C_{10}$ -알킬)페닐, 메타-( $C_1$ - $C_{10}$ -알킬)페닐, 메타, 메타-( $C_1$ - $C_{10}$ -알킬)<sub>2</sub>페닐과 같은 6 내지 약 40 탄소 원자들의 치환되거나 미치환된 아릴기이며,
- <127>  $R^9$  는  $R^{40}R^{41}Si=$ ,  $R^{40}R^{41}Ge=$ ,  $R^{40}R^{41}C=$  또는  $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ 이고, 여기서  $R^{40}$  및  $R^{41}$  는 동일하거나 상이하며, 각기 수소 원자,  $C_1$ - $C_{30}$  기, 특히, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 6 내지 약 40 탄소 원자들의 아릴기, 7 내지 약 14 탄소 원자들의 아릴알킬기, 7 내지 약 14 탄소 원자들의 알킬아릴기 또는 치환되거나 미치환된 알킬실릴기, 알킬(아릴)실릴기 또는 아릴실릴기인 것이 바람직하다.
- <128> 화학식 1d의 화합물에 해당하는 인데닐 유사체들을 포함하는 헤테로원자(들)와 4,5,6,7-테트라하이드로인데닐도 마찬가지로 중요하다.
- <129> 화학식 1d에 있어서,
- <130>  $M^1$  은 지르코늄이고,
- <131>  $R^1$  및  $R^2$  는 동일하며, 메틸, 염소, 또는 페놀레이트이고,
- <132>  $R^3$  는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸 또는 n-헥실이며,

- <133> R<sup>3'</sup> 는 이소-프로필, 이소-부틸, n-부틸, 세크(sec)-부틸, 사이클로부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 1-메틸-펜틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로펜트-2-에닐, 사이클로펜트-3-에닐, 사이클로헥스-2-에닐, 사이클로헥스-3-에닐, 파라-메틸-사이클로헥실 또는 트리메틸실릴이고,
- <134> R<sup>4</sup> 및 R<sup>4'</sup> 도 마찬가지로 수소이며, 그리고
- <135> R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 그리고 R<sup>6'</sup>, R<sup>7'</sup> 및 R<sup>8'</sup> 도 마찬가지로 동일하거나 상이하고, 각기 수소 원자이거나 Si, B, Al, O, S, N 또는 P 와 같은 하나 또는 그보다 많은 헤테로 원자들을 포함할 수 있고 그리고/또는 F, Cl 또는 Br 과 같은 할로젠 원자들을 포함할 수 있는, 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 선형, 고리형 또는 분지형 알킬기이며,
- <136> R<sup>5</sup> 및 R<sup>5'</sup> 는 동일하거나 상이하고, 페닐, p-이소프로필-페닐, p-터트.-부틸-페닐, p-s-부틸-페닐, p-사이클로헥실, p-트리메틸실릴-페닐, p-아다만틸-페닐, p-(트리플루오르)트리메틸-페닐 또는 m,m'-디메틸-페닐이고,
- <137> R<sup>9</sup> 는 R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>Si= 또는 R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>Ge=이며, 여기서 R<sup>40</sup> 및 R<sup>41</sup> 는 동일하거나 상이하고, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 사이클로-펜틸, 사이클로-펜타디에닐, 사이클로헥실, 페닐, 벤질, 트리메틸실릴 또는 3,3,3-트리플루오로프로필인 것이 아주 특히 바람직하다.
- <138> 본 발명의 특히 바람직한 메탈로센 화합물들에 대한 비-제한적인 예들은 화학식 1a~1d의 다음의 화합물들이다:
- <139> A-(2-이소프로필-4-(p-이소프로필-페닐)인데닐)(2-메틸-4-(p-이소프로필-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <140> A-(2-이소프로필-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2-메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <141> A-(2-이소프로필-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2,7-디메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <142> A-(2-이소프로필-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2,5,6,7-테트라메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <143> A-(2-이소프로필-6-메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2,6-디메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <144> A-(2-이소프로필-4-(p-세크. 부틸-페닐)인데닐)(2-메틸-4-(p-세크. 부틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <145> A-(2-이소프로필-4-(p-사이클로헥실-페닐)인데닐)(2-메틸-4-(p-사이클로헥실-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <146> A-(2-이소프로필-4-(p-트리메틸실릴-페닐)인데닐)(2-메틸-4-(p-트리메틸실릴-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <147> A-(2-이소프로필-4-(p-아다만틸-페닐)인데닐)(2-메틸-4-(p-아다만틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <148> A-(2-이소프로필-4-(p-트리스(트리플루오로메틸)메틸-페닐)인데닐)(2-메틸-4-(p-트리스(트리플루오로메틸)메틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <149> A-(2-이소프로필-4-페닐-인데닐)(2-메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)-지르코늄디클로라이드;
- <150> A-(2-이소프로필-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2-메틸-4-페닐-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <151> A-(2-이소프로필-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2,7-디메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <152> A-(2-이소프로필-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2,5,6,7-테트라메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <153> A-(2-이소프로필-6-메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2,6-디메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <154> A-(2-이소프로필-4-페닐-인데닐)(2,7-디메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <155> A-(2-이소프로필-4-페닐-인데닐)(2,5,6,7-테트라메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <156> A-(2-이소프로필-6-메틸-4-페닐-인데닐)(2,6-디메틸-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <157> A-(2-이소프로필-4-(p-터트. 부틸-페닐)인데닐)(2-메틸-4-(4-나프틸)-인데닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,

- <158> A-(2-이소프로필-4-(4-나프틸)-인데닐)인데닐)(2-메틸-4-(p-터트. 부틸--페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <159> A-비스(4-나프틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <160> A-비스(2-메틸-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <161> A-비스(2-메틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <162> A-비스(2-메틸-4-(1-나프틸)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <163> A-비스(2-메틸-4-(2-나프틸)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <164> A-비스(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <165> A-비스(2-메틸-4-t-부틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <166> A-비스(2-메틸-4-이소프로필-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <167> A-비스(2-메틸-4-에틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <168> A-비스(2-메틸-4-아세나프트-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <169> A-비스(2,4-디메틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <170> A-비스(2-에틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <171> A-비스(2-에틸-4-에틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <172> A-비스(2-에틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <173> A-비스(2-메틸-4,6-디이소프로필-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <174> A-비스(2-메틸-4,5-디이소프로필-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <175> A-비스(2,4,6-트리메틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <176> A-비스(2,5,6-트리메틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <177> A-비스(2,4,7-트리메틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <178> A-비스(2-메틸-5-이소부틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <179> A-비스(2-메틸-5-t-부틸-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <180> A-비스(2-메틸-4-(터트-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <181> A-비스(2-메틸-4-(4-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <182> A-비스(2-메틸-4-(4-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <183> A-비스(2-메틸-4-(4-트리플루오로메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <184> A-비스(2-메틸-4-(4-메톡시-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <185> A-비스(2-에틸-4-(4-터트-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <186> A-비스(2-에틸-4-(4-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <187> A-비스(2-에틸-4-(4-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <188> A-비스(2-에틸-4-(4-트리플루오로메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <189> A-비스(2-에틸-4-(4-메톡시-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <190> A-비스(2-메틸-4-(4-터트-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,
- <191> A-비스(2-메틸-4-(4-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,
- <192> A-비스(2-메틸-4-(4-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,
- <193> A-비스(2-메틸-4-(4-트리플루오로메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,

- <194> A-비스(2-메틸-4-(4-메톡시-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,
- <195> A-비스(2-에틸-4-(4-tert-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,
- <196> A-비스(2-에틸-4-(4-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,
- <197> A-비스(2-에틸-4-(4-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,
- <198> A-비스(2-에틸-4-(4-트리플루오로메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,
- <199> A-비스(2-에틸-4-(4-메톡시-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,
- <200> A-비스(2-이소프로필-4-(tert-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <201> A-비스(2-이소프로필-4-(4-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <202> A-비스(2-이소프로필-4-(4-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <203> A-비스(2-이소프로필-4-(4-트리플루오로메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <204> A-비스(2-이소프로필-4-(4-메톡시-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <205> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-tert.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <206> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-tert.-부틸-페닐)-인데닐)하프늄디클로라이드,
- <207> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-tert.-부틸-페닐)-인데닐)티타늄디클로라이드,
- <208> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <209> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-n-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <210> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <211> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <212> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-세크-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <213> A-비스(2-이소프로필-4-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <214> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <215> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <216> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-n-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <217> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <218> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <219> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-펜틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <220> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-사이클로헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <221> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-세크-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <222> A-비스(2-이소프로필-4-(4'-tert.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <223> A-비스(2-메틸-4-(4'-tert.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <224> A-비스(2-메틸-4-(4'-tert.-부틸-페닐)-인데닐)하프늄디클로라이드,
- <225> A-비스(2-메틸-4-(4'-tert.-부틸-페닐)-인데닐)티타늄디클로라이드,
- <226> A-비스(2-메틸-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <227> A-비스(2-메틸-4-(4'-n-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <228> A-비스(2-메틸-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <229> A-비스(2-메틸-4-(4'-헥실-펜틸)-인데닐)지르코늄디클로라이드,



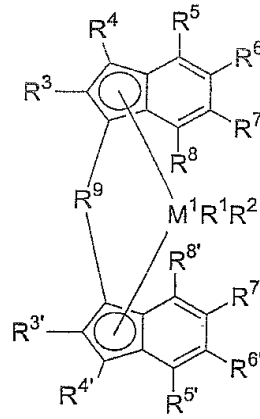
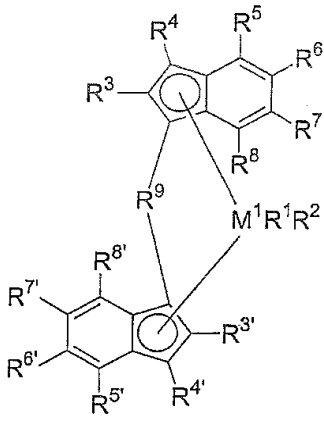
- <230> A-비스(2-메틸-4-(4'-세크-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <231> A-비스(2-에틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <232> A-비스(2-에틸-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <233> A-비스(2-에틸-4-(4'-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <234> A-비스(2-에틸-4-(4'-n-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <235> A-비스(2-에틸-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <236> A-비스(2-에틸-4-(4'-헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <237> A-비스(2-에틸-4-(4'-펜틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <238> A-비스(2-에틸-4-(4'-사이클로헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <239> A-비스(2-에틸-4-(4'-세크-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <240> A-비스(2-에틸-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <241> A-비스(2-n-프로필-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <242> A-비스(2-n-프로필-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <243> A-비스(2-n-프로필-4-(4'-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <244> A-비스(2-n-프로필-4-(4'-이소-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <245> A-비스(2-n-프로필-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <246> A-비스(2-n-프로필-4-(4'-헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <247> A-비스(2-n-프로필-4-(4'-사이클로헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <248> A-비스(2-n-프로필-4-(4'-세크-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <249> A-비스(2-n-프로필-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <250> A-비스(2-n-부틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <251> A-비스(2-n-부틸-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <252> A-비스(2-n-부틸-4-(4'-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <253> A-비스(2-n-부틸-4-(4'-n-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <254> A-비스(2-n-부틸-4-(4'-이소-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <255> A-비스(2-n-부틸-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <256> A-비스(2-n-부틸-4-(4'-헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <257> A-비스(2-n-부틸-4-(4'-사이클로헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <258> A-비스(2-n-부틸-4-(4'-세크-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <259> A-비스(2-n-부틸-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <260> A-비스(2-헥실-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <261> A-비스(2-헥실-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <262> A-비스(2-헥실-4-(4'-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <263> A-비스(2-헥실-4-(4'-n-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <264> A-비스(2-헥실-4-(4'-이소-프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <265> A-비스(2-헥실-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,

- <266> A-비스(2-헥실-4-(4'-n-헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <267> A-비스(2-헥실-4-(4'-사이클로헥실-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <268> A-비스(2-헥실-4-(4'-세크-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <269> A-비스(2-헥실-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드, .
- <270> A-비스(2-메틸-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄비스(디메틸아민),
- <271> A-비스(2-에틸-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디벤질,
- <272> A-비스(2-메틸-4-(4'-터트.-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디메틸,
- <273> A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <274> A-(2-메틸-5-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <275> A-(2-메틸-6-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <276> A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-에틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <277> A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-프로필-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <278> A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-이소프로필-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <279> A-(2-메틸-6-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-이소프로필-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <280> A-(2,5-디메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-이소프로필-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <281> A-(2-메틸-6-옥사펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-이소프로필-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <282> A-(2-메틸-6-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <283> A-(2-메틸-5-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <284> A-(2-메틸-4-옥사펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <285> A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-s-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <286> A-(2-메틸-4-옥사펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-s-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <287> A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <288> A-(2-메틸-6-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <289> A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-펜틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <290> A-(2-메틸-N-페닐-6-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-펜틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <291> A-(2-메틸-4-옥사펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-펜틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <292> A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-헥실-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <293> A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-헥실-페닐)-인데닐)- 지르코늄디클로라이드,
- <294> A-(2-메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-헥실-페닐)-인데닐)- 지르코늄디클로라이드,
- <295> A-(2,5-디메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-헥실-페닐)-인데닐)- 지르코늄디클로라이드,
- <296> A-(2,5-디메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-n-헥실-페닐)-인데닐)- 지르코늄디클로라이드,
- <297> A-(2,5-디메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-사이클로헥실-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <298> A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-트리메틸실릴-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <299> A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-트리메틸실릴-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <300> A-(2-메틸-5-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-트리메틸실릴-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <301> A-(2-메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-트리메틸실릴-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,



- <302> A-(2,5-디메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-아다만틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <303> A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-아다만틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <304> A-(2-메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-아다만틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <305> A-(2,5-디메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-아다만틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <306> A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-트리스(트리플루오로메틸)메틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <307> A-(2,5-디메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-트리스(트리플루오로메틸)메틸-페닐)-인데닐)  
지르코늄디클로라이드,
- <308> A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-트리스(트리플루오로메틸)메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <309> A-(2-메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-트리스(트리플루오로메틸)메틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <310> A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <311> A-(2-메틸-5-아자펜탈렌)(2-n-부틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <312> A-(2-메틸-N-페닐-6-아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)-인데닐)-지르코늄디클로라이드,
- <313> A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <314> A-(2-메틸-N-페닐-4-아자펜탈렌)(2-메틸인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <315> A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <316> A-(2-메틸-5-티아펜탈렌)(2-메틸인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <317> A-(2-메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <318> A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <319> A-(2-메틸-5-아자펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <320> A-(2-메틸-6-아자펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <321> A-(2-메틸-N-페닐-4-아자펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <322> A-(2-메틸-N-페닐-5-아자펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <323> A-(2-메틸-N-페닐-6-아자펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <324> A-(2,5-디메틸-N-페닐-6-아자펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <325> A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <326> A-(2-메틸-5-티아펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <327> A-(2-메틸-6-티아펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <328> A-(2,5-디메틸-4-티아펜탈렌)(인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <329> A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <330> A-(2-메틸-5-아자펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <331> A-(2-메틸-6-아자펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <332> A-(2-메틸-N-페닐-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <333> A-(2-메틸-N-페닐-5-아자펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <334> A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <335> A-(2-메틸-5-티아펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <336> A-(2-메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,

- <337> A-(2-메틸-4-옥사펜탈렌)(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <338> A-(2-메틸-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <339> A-(2-메틸-N-페닐-4-아자펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <340> A-(2-메틸-N-페닐-5-아자펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <341> A-(2-메틸-N-페닐-6-아자펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <342> A-(2-메틸-4-티아펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <343> A-(2-메틸-5-티아펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <344> A-(2-메틸-6-티아펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <345> A-(2-메틸-4-옥사펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <346> A-(2-메틸-5-옥사펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <347> A-(2-메틸-6-옥사펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조-인데닐)지르코늄디클로라이드,
- <348> A-비스(2-메틸-4-아자펜탈렌)지르코늄디클로라이드,
- <349> A-비스(2-메틸-N-페닐-4-아자펜탈렌)지르코늄디클로라이드,
- <350> A-비스(2-메틸-4-티아펜탈렌)지르코늄디클로라이드.
- <351> A는, 디메틸실란디일, 디에틸실란디일, 디프로필실란디일, 디부틸실란디일, 디펜틸실란디일, 디페닐실란디일, 디헥실실란디일, 디헵틸실란디일, 디옥틸실란디일, 디노나닐실란디일, 디데카닐실란디일, 디운데카닐실란디일, 디도데카닐실란디일, 디메틸게르만에틸, 디에틸게르만에틸, 디프로필게르만에틸, 디부틸게르만에틸, 디펜틸게르만에틸, 디페닐게르만에틸, 디헥실게르만에틸, 디헵틸게르만에틸, 디옥틸게르만에틸, 디노나닐게르만에틸, 디데카닐게르만에틸, 디운데카닐게르만에틸 또는 디도데카닐게르만에틸, 헥실(메틸)게르만에틸, 에틸(메틸)게르만에틸, 페닐(메틸)게르만에틸, 에틸(메틸)실란디일, 프로필(메틸)실란디일, 3,3,3-트리플루오로프로필(메틸)실란디일, 프로필(에틸)실란디일, 페닐(메틸)실란디일, 부틸(메틸)실란디일, 부틸(에틸)실란디일, 부틸(프로필)실란디일, 펜틸(메틸)실란디일, 펜틸(에틸)실란디일, 펜틸(프로필)실란디일, 펜틸(부틸)실란디일, 헥실(메틸)실란디일, 헥실(에틸)실란디일 또는 헥실(프로필)실란디일, 헥실(부틸)실란디일 또는 헥실(펜틸)실란디일이며, 이 브릿지 단위 A의 목록은 브릿지 원자상의 치환기에 대한 명명(naming)은 모든 구조 이성질체들(all structural isomers)도 모두 명시적으로 명명되어 있는 것처럼 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 디부틸실란디일(dibutylsilanediyl)은 디(n-부틸)실란디일, 디(세크-부틸)실란디일, 디(*tert*-부틸)실란디일, 또는 그 구조 이성질체들의 혼합물들을 동시에 포함한다. 이와 마찬가지로, 디펜틸실란디일(dipentylsilanediyl)이라는 명명은, 예를 들어 디(사이클로펜틸)실란디일을 또한 포함하며, 헥실(메틸)실란디일이라는 명명은, 예를 들어 사이클로헥실(메틸)실란디일을 또한 포함한다.
- <352> 화학식 1a~1d의 바람직한 순수 키랄(chiral) 브릿지 라세믹 또는 유사라세믹 메탈로센 화합물의 대신에, 화학식 1a~1d의 메탈로센의 혼합물 및 상응하는 메소 또는 유사메소 메탈로센이 촉매 제조에 사용될 수 있다. 그러나, 올레핀의 혼성배열 폴리올레핀(isotactic polyolefins)으로의 중합반응에 메탈로센을 사용하기 위해서는 이성질체적으로 순수한 라세믹 형태의 제조가 특히 바람직한데, 이는 상응하는 메소 형태가 바람직하지 않은 혼성배열 폴리프로필렌(PP)을 만들 수 있기 때문이다. 이 이성질체적으로 순수한 라세믹 형태는, 라세믹 : 메소 비율이 적어도 5 : 1, 바람직하게는 적어도 10 : 1, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 20 : 1 인 것을 의미하는 것으로 이해된다.



<353>

<354>

라세믹/유사라세믹 이성질체

메조/유사메조 이성질체

<355>

이미 약술한 바와 같이, 본 발명은, 화학식 1~1d 중의 적어도 하나의 화합물과, 적어도 하나의 담체 및 적어도 하나의 조촉매를 포함하여 구성되는 촉매 시스템에 관한 것이다.

<356>

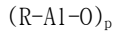
이 촉매 시스템에 본 발명에 따라 제공되는 적합한 조촉매 성분은, 적어도 하나의 알루미늄옥산 형(the type of an aluminoxane)의 화합물을 포함하여 구성된다.

<357>

알루미늄옥산은 올리고머 또는 중합체 알루미늄 옥시 화합물들이며, 선형, 고리형, 케이지형(caged) 또는 중합체형 구조의 형태로 존재할 수 있다. 알루미늄옥산의 정확한 구조(들)이 여전히 잘 알려져 있지 않기는 하나, 알킬알루미늄옥산은 하기 일반 화학식 2의 구조를 가지는 것으로 일반적으로 인정되고 있다.

**화학식 2**

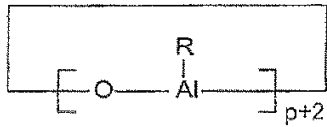
<358>



<359>

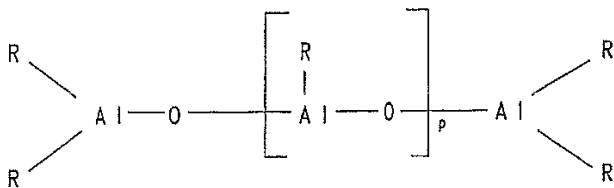
알루미늄옥산의 고리형, 선형 또는 새장형 구조들이 다음의 화학식 3, 4 및 5에 나타나 있다:

**화학식 3**



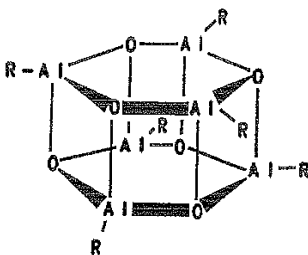
<360>

**화학식 4**



<361>

**화학식 5**



<362>

<363>

상기 화학식 2, 3, 4 및 5에서 라디칼 R은, 동일하거나 상이할 수 있으며, 각기 1 내지 약 10의 탄소 원자들의

알킬기, 6 내지 약 18의 탄소 원자들의 아릴기와 같은 탄화수소기, 벤질 또는 수소이며, p 는 2 내지 약 50의 범위에 있는 정수, 바람직하게는 적어도 약 4이다.

- <364> 이 라디칼 R은 동일하고, 메틸, 에틸, 이소부틸, n-부틸, 페닐 또는 벤질인 것이 바람직하며, 특히 메틸인 것이 더 바람직하다.
- <365> 만약 라디칼 R이 상이하면, 그들은 메틸과 수소, 메틸과 이소부틸 또는 메틸과 n-부틸인 것이 바람직하며, 여기서 수소, 이소부틸 또는 n-부틸은 0.01 내지 40%[라디칼 R의 수(number of radicals R)]의 비율로 존재하는 것이 바람직하다.
- <366> 알루미늄산화물은 공지된 방법에 의해 여러 가지 방식으로 제조될 수 있다. 그 방법들 중의 하나는, 톨루엔과 같은 불활성 용매내에서, 알루미늄-탄화수소 화합물 및/또는 하이드리도알루미늄(hydridoaluminum)-탄화수소 화합물의, 기체, 고체, 액체일 수 있거나 결정수(water of crystallization)로서 결합될(bound) 수 있는 물과의 반응을 포함하여 구성된다. 상이한 알킬기 R을 갖는 알루미늄산화물을 제조하기 위해, 원하는 조성(composition)과 반응성(reactivity)에 상응하는 두 개의 상이한 트리알킬알루미늄( $AlR_3+AlR'_3$ )을 물과 반응시킨다[S. 파신키웁즈(Pasynkiewicz), 폴리헤드론(Polyhedron) 9 (1990년) 429 및 유럽 특허 EP-A-0 302 424호 참조].
- <367> 제조 방법과 상관없이, 모든 알루미늄산화물 용액은, 다양한 함량의, 유리된 형태(free form) 또는 부가 생성물(adduct)로 존재하는 미반응 알루미늄 시작 화합물(unreacted aluminum starting compound)을 공통으로 가진다.
- <368> 또한, 화학식 2, 3, 4 또는 5의 알루미늄산화물 화합물 대신에, 탄화수소 라디칼 또는 수소 원자가 알콕시, 아릴록시, 실록시 또는 아미드 라디칼로 일부 대체된 변형 알루미늄산화물을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- <369> 피담지 촉매 시스템의 제조에 사용되는 알루미늄산화물 및 메탈로센의 양은 광범위하게 변화시킬 수 있다. 그러나, 화학식 1~1d의 메탈로센 화합물과 알루미늄산화물, 알루미늄산화물 화합물의 알루미늄 대 메탈로센 화합물의 전이 금속의 원자비(atomic ratio)가 10 : 1 내지 1000 : 1, 바람직하게는 20 : 1 내지 500 : 1 그리고 특히 30 : 1 내지 400 : 1의 범위에 있게 하는 양으로 사용하는 것이 좋다는 것을 발견하였다. 메틸알루미늄산화물의 경우에, 30% 이상의 강도(strength)를 갖는 톨루엔 용액을 사용하는 것이 바람직하나, 10% 강도의 용액을 사용하는 것도 또한 가능하다.
- <370> 본 발명에 따라, 알루미늄산화물 및 하나의 이온 화합물, 및/또는 하나의 루이스 산을 포함하여 구성되는 혼합물들을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- <371> 본 발명의 촉매 시스템은 부가 성분으로서 하기 화학식 6의 금속 화합물을 더 포함하여 구성될 수 있다.

**화학식 6**

- <372>  $M^5(R^{22})_r(R^{23})_s(R^{24})_t$
- <373> 상기 식에서,
- <374>  $M^5$  는, 알칼리, 알칼리 토금속 또는 원소 주기율표의 13족 금속이고,
- <375>  $R^{22}$  는 수소 원자, 1 내지 약 10 탄소 원자들의 알킬기, 6 내지 약 15 탄소 원자들의 아릴기이거나, 알킬부(alkyl part)에 1 내지 약 10 탄소 원자들과 아릴부에 6 내지 약 20 탄소 원자들을 각기 갖는 알킬아릴 또는 아릴알킬이며,
- <376>  $R^{23}$  및  $R^{24}$  는 각기 수소 원자, 할로젠 원자, 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 알킬, 약 6 내지 약 15 탄소 원자들의  $C_6-C_{15}$ -아릴이거나, 또는 각기 알킬부에 1 내지 약 10의 탄소 원자들과 아릴 라디칼에 6 내지 약 20 탄소 원자들을 갖는 알킬아릴, 아릴알킬 또는 알콕시이고,
- <377> r 은 1 내지 3의 정수이고, s 와 t 는 0 내지 2의 범자연수이며, 여기서, r+s+t의 합계는  $M^5$  의 원자가에 해당하고, 여기서, 이 성분은 상술된 조촉매 화합물들과 동일하지 않다. 화학식 6의 여러 가지 금속 화합물들의 혼합물들을 사용하는 것도 또한 가능하다.
- <378> 화학식 6의 금속 화합물들중에서, 가장 바람직한 것은  $M^5$  가 리튬, 마그네슘 또는 알루미늄이고,  $R^{23}$  및  $R^{24}$  가

각기 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 알킬인 것들이다. 화학식 6의 특히 바람직한 금속 화합물들은, n-부틸리튬, n-부틸-n-옥틸-마그네슘, n-부틸-n-헵틸마그네슘, 트리-n-헥실알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 수산화물, 트리에틸알루미늄, 트리메틸알루미늄 또는 그 혼합물들이다.

<379> 화학식 6의 금속 화합물을 사용한다면,  $M^5$ 의 화학식 1~1d의 메탈로센 화합물의 전이 금속에 대한 몰비가 800 : 1 내지 1 : 1, 특히 200 : 1 내지 2 : 1 인 양으로 촉매 시스템에 존재하는 것이 바람직하다.

<380> 루이스 산으로서, 하기 화학식 7의 화합물을 사용하는 것이 바람직하는데,

**화학식 7**

<381>  $M^2X^1X^2X^3$

<382> 상기 식에서,  $M^2$ 는 원소 주기율표의 13족 원소이고, 특히, B, Al 또는 Ga, 바람직하게는 B 또는 Al이며;

<383>  $X^1$ ,  $X^2$  및  $X^3$ 는 동일하거나 상이하고, 각기 수소 원자, 1 내지 약 20의 탄소 원자들의 알킬기, 6 내지 약 15의 탄소 원자들의 아릴기, 알킬 라디칼에 1 내지 약 10의 탄소 원자들을 각기 갖는 그리고 아릴 라디칼에 6~20 탄소 원자를 각기 갖는 알킬아릴, 아릴알킬, 할로알킬 또는 할로아릴이거나 플루오르, 염소, 브롬 또는 요오드이다.  $X^1$ ,  $X^2$  및  $X^3$ 의 바람직한 예는 메틸, 프로필, 이소프로필, 이소부틸 또는 트리플루오로메틸; 페닐, 톨릴 (tolyl), 벤질기, p-플루오로페닐, 3,5-디플루오로페닐, 펜타클로로페닐, 펜타플루오로페닐, 3,4,5-트리플루오로페닐 및 3,5-디(트리플루오로메틸)페닐과 같은 아릴 또는 할로알킬의 미치환기이다.

<384> 바람직한 루이스 산은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리플루오로보란, 트리페닐보란, 트리스(4-플루오로페닐)보란, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보란, 트리스(4-플루오로메틸페닐)보란, 트리스(2,4,6-트리플루오로페닐)보란, 트리스(펜타-플루오로페닐)보란, 트리스(톨릴)보란, 트리스(3,5-디메틸-페닐)보란, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보란 및/또는 트리스(3,4,5-트리플루오로페닐)보란이다.

<385> 트리스(펜타플루오로페닐)보란이 특히 바람직하다.

<386> 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라페닐보레이트,  $SbF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$  또는  $ClO_4^-$ 와 같은 비-코디네이팅 음이온(non-coordinating anion)을 포함하는 화합물을 이온 조촉매(ionic cocatalysts)로 사용하는 것이 바람직하다. 적합한 반대이온(counterions)은 루이스 산 또는 브뢴스테드 산(Bronstedt acid) 양이온이다.

<387> 브뢴스테드 산으로는, 메틸암모늄, 아닐리늄(anilinium), 디메틸암모늄, 디에틸암모늄, N-메틸아닐리늄, 디페닐암모늄, N,N-디메틸아닐리늄, 트리메틸암모늄, 트리에틸암모늄, 트리-n-부틸암모늄, 메틸디페닐암모늄, 피리디늄(pyridinium), p-브로모-N,N-디메틸아닐리늄 또는 p-니트로-N,N-디메틸아닐리늄과 같은 양성자화된 아민(protonated amine) 또는 아닐린 유도체(aniline derivatives)가 특히 바람직하다.

<388> 적합한 루이스 산 양이온은 하기 화학식 8의 양이온이며,

**화학식 8**

<389>  $[(Y^{a+})Q_1Q_2 \dots Q_z]^{d+}$

<390> 상기 식에서, Y는 원소 주기율표의 1족 내지 16족 원소이고,

<391>  $Q_1$  내지  $Q_z$ 은, 아릴 라디칼에 6 내지 20의 탄소 원자들을 그리고 알킬 라디칼에 1 내지 28의 탄소 원자들을 각기 갖는  $C_1$ - $C_{28}$ -알킬,  $C_6$ - $C_{15}$ -아릴, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로알킬, 할로아릴과 같은 단독으로 음으로 대전된 기(singly negatively charged groups); 치환기(substituents)로서 1 내지 약 10의 탄소 원자들의 알킬기를 차례로(in turn) 가질 수 있는 3 내지 약 10의 탄소 원자들의 사이클로알킬기, 할로겐, 1 내지 28의 탄소 원자들의 알콕시기, 6 내지 15의 탄소 원자들의 아릴록시기; 실릴 또는 머캡틸(mercaptlyl) 기이다.

<392> a는 1 - 6의 정수이고,

<393> z은 0 내지 5의 정수이며, 그리고

<394> d는 a-z의 차이에 상응하되, 1과 동일하거나 1보다 크다.

- <395> 특히 적합한 양이온은, 트리페닐카르베늄(triphenylcarbenium)과 같은 카보늄(carbonium) 양이온; 옥소늄(oxonium) 양이온; 테트라하이드로티오페늄과 같은 술포늄 양이온; 트리에틸포스포늄, 트리페닐포스포늄 및 디페닐포스포늄과 같은 포스포늄 양이온; 그리고 은 양이온과 1,1'-디메틸페로세늄(dimethylferrocenium) 양이온과 같은 양이온 전이금속 복합물(cationic transition metal complexes)이다.
- <396> 본 발명에 따라 사용될 수 있는 바람직한 이온 화합물은 다음을 포함한다:
- <397> 트리에틸암모늄테트라(페닐)보레이트,
- <398> 트리부틸암모늄테트라(페닐)보레이트,
- <399> 트리메틸암모늄테트라(톨릴)보레이트,
- <400> 트리부틸암모늄테트라(톨릴)보레이트,
- <401> 트리부틸암모늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트,
- <402> 트리부틸암모늄테트라(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트,
- <403> 트리프로필암모늄테트라(디메틸페닐)보레이트,
- <404> 트리부틸암모늄테트라(트리플루오로메틸페닐)보레이트,
- <405> 트리부틸암모늄테트라(4-플루오로페닐)보레이트,
- <406> N,N-디메틸사이클로헥실암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- <407> N,N-디메틸벤질암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- <408> N,N-디메틸아닐리늄테트라(페닐)보레이트,
- <409> N,N-디에틸아닐리늄테트라(페닐)보레이트,
- <410> N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- <411> N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트,
- <412> 디(프로필)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- <413> 디(사이클로헥실)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- <414> 트리페닐포스포늄테트라키스(페닐)보레이트,
- <415> 트리에틸포스포늄테트라키스(페닐)보레이트,
- <416> 디페닐포스포늄테트라키스(페닐)보레이트,
- <417> 트리(메틸페닐)포스포늄테트라키스(페닐)보레이트,
- <418> 트리(디메틸페닐)포스포늄테트라키스(페닐)보레이트,
- <419> 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- <420> 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트,
- <421> 트리페닐카르베늄테트라키스(페닐)알루미늄에이트,
- <422> 페로세늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및/또는
- <423> 페로세늄테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트.
- <424> 바람직한 것은 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸사이클로헥실암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 N,N-디메틸벤질암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이다.
- <425> 위와 아래에 설명한 양이온-형성 화합물들의 모두의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 바람직한 혼합물은 알루미늄산들과 하나의 이온 화합물 및/또는 하나의 루이스 산을 포함하여 구성된다.
- <426> 루이스 산 또는 브뢴스테드 산 양이온을 갖는 이온 화합물 또는 루이스 산의 양은, 화학식 1~1d의 메탈로센 화



합물에 기초하여, 0.1 내지 20 당량(equivalents), 바람직하게는 1 내지 10 당량이다.

<427> 본 발명의 촉매 시스템의 담체 성분은, 하이드로탈사이트(hydrotalcites), 활석(talc), 무기 산화물 및 미세하게 분쇄된 중합체 분말(finely divided polymer powders)과 같은 미립자형 다공성 고체인, 유기 또는 무기 불활성 고체(inert solid) 또는 그러한 고체들의 혼합물일 수 있다.

<428> 바람직하게 사용되는 적합한 무기 산화물은 원소 주기율표의 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 및 16 족의 금속 산화물, 예를 들어 이산화규소, 산화알루미늄, 알루미늄실리케이트(aluminosilicates), 제올라이트, MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 또는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO, ThO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, LiO<sub>2</sub>; 또는 Al/Si 산화물, Mg/Al 산화물 또는 Al/Mg/Si 산화물과 같은 혼합 산화물을 포함한다. 다른 적합한 무기 담체는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이다.

<429> 적합한 중합체 분말은 단일중합체(homopolymers), 공중합체, 교차결합 중합체 또는 고분자 배합체(polymer blends)이다. 그러한 중합체들의 예는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리스티렌, 디비닐벤젠-교차결합 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리아미드, 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아세탈 또는 폴리비닐 알코올이다.

<430> 바람직한 담체 물질은, 10 내지 1000 m<sup>2</sup>/g 범위의 비표면적(specific surface area), 0.1 내지 5cm<sup>3</sup>/g 범위의 공극 부피(pore volume) 그리고 1 내지 500 μm의 평균 입자 크기를 가진다. 더 바람직한 담체 물질은, 50 내지 500 m<sup>2</sup>/g 범위의 비표면적, 0.5 내지 3.5cm<sup>3</sup>/g 범위의 공극 부피 그리고 5 내지 250 μm의 평균 입자 크기를 가진다. 특히 바람직한 담체 물질은, 200 내지 400 m<sup>2</sup>/g 범위의 비표면적, 0.8 내지 3.0cm<sup>3</sup>/g 범위의 공극 부피 그리고 10 내지 100 μm의 평균 입자 크기를 가진다.

<431> 담체 물질은, 물 함량 및/또는 하이드록실기 함량과 같은 캐리어의 특정 특성을 조절하기 위해 열적으로 그리고/또는 화학적으로 전처리될(pretreated) 수 있다.

<432> 담체 물질이 낮은 수분 함량 또는 잔류 용매 함량을 가지면, 사용 전의 탈수 또는 건조가 생략될 수 있다. 실리카 겔을 담체 물질로 사용할 때와 같이 위와 다른 경우, 탈수 또는 건조가 타당하다. 담체 물질의 열 탈수(thermal dehydration) 또는 건조는 (질소의) 불활성 기체 차폐(inert gas blanketing)와 함께 또는 이러한 차폐없이 감압하에 수행될 수 있다. 건조 온도는 80℃ 내지 1000℃ 범위이며, 바람직하게는 150℃ 내지 800℃ 이고, 가장 바람직하게는 150℃ 내지 400℃ 이다. 건조 공정(process)의 기간은 1 내지 24 시간일 수 있다. 그러나 더 짧거나 더 긴 건조 기간이 또한 가능하다.

<433> 본 발명의 바람직한 실시예에서, 0.5 중량% 또는 그보다 적은 건조에 따른 중량 손실(weight loss on dryness: LOD), 더욱 바람직하게는 0.3 중량% 또는 그보다 적은 LOD를 갖는 담체 물질이 사용된다. 1 중량% 까지의 많은 양의 물이 물리적으로 흡수되는 것이 가능하나, 이것은 촉매 활성의 감소를 가져온다. 담체 물질의 작열 손실(loss on ignition: LOI)은 바람직하게는 1 중량% 또는 이보다 더 크며, 더욱 바람직하게는 1.5 중량%와 3.5 중량% 사이이다. 건조시 중량 손실(LOD)은 이에 따라 실온과 300℃ 사이에서의 중량 손실로서 정의되고, 작열 손실(LOI)은 300℃와 1000℃ 사이에서의 중량 손실로서 정의된다.

<434> 부가적으로 또한 대안으로, 담체 물질의 탈수 또는 건조가 흡착된 물 및/또는 표면 하이드록시기(surface hydroxyl groups)를 적합한 부동태화제(passivating agents)와 반응시킴으로써 화학적 수단에 의해 수행될 수도 있다. 부동태화 반응물(reagent)과의 반응은, 하이드록시기를 촉매적 활성 중심(catalytically active centers)과 좋지 않은(adverse) 상호작용을 나타내지 않는 형태로 완전히 또는 부분적으로 변환시킬 수 있다. 적합한 부동태화제는 예를 들어 실리콘 테트라클로라이드, 클로로트리메틸실란, 디클로로디알킬실란, 디메틸아미노트리클로로실란, N,N-디메틸아닐린 또는 N,N-디메틸벤질아민과 같은 실리콘 할로겐화물, 실란 또는 아민이거나, 예를 들어 알루미늄옥산, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 디소부틸알루미늄 하이드라이드, 트리에틸보란 또는 디부틸마그네슘과 같은 알루미늄, 붕소 및 마그네슘의 유기 금속 화합물이다.

<435> 상술한 바와 같이, 미세하게 분쇄된 중합체 분말과 같은 유기 담체 물질도 사용될 수 있으며, 마찬가지로 사용 전에 적합한 정제와 건조 작업에 의해 부착된 수분, 용매 잔류물 또는 다른 불순물을 제거해야만 한다.

<436> 담체 물질로서 정의된 파라미터들을 가지는 실리카 겔을 사용하는 것이 바람직하다. 메조 및 마이크로 다공, 공동들(cavities) 및 채널들을 명백히 나타내는, 스프레이 건조 실리카 등급(Spray dried silica grades)이, 파

립형 실리카 등급(*granular silica grades*)보다 선호된다.

- <437> 본 발명은, 적합한 용매내에서 적어도 하나의 담체 물질을 적어도 하나의 조-촉매의 제1 부분과 접촉시키는 제1 단계를 포함하여 구성되는, 피담지 메탈로센들의 제조에 관한 것이다. 제2 단계(함침 단계)에서, 조-촉매 로딩 담체(*co-catalyst loaded support*)는, 적합한 용매내에 있는 적어도 하나의 메탈로센과 적어도 하나의 조-촉매의 제2 부분을 포함하여 구성되는, 현탁액 또는 용액으로 함침된다. 바람직한 조-촉매는 알루미늄옥산 또는 알루미늄옥산들의 혼합물이다. 그러나, 알루미늄옥산 및 하나의 이온 화합물 및/또는 하나의 루이스 산을 포함하여 구성되는 혼합물들을 사용하는 것도 또한 가능하다.
- <438> 더욱 상세하게는, 본 발명의 촉매 시스템은, 높은 온도의 적합한 용매내에서 적어도 하나의 담체 물질을 알루미늄옥산 또는 알루미늄옥산들의 혼합물의 제1 부분과 접촉시킴으로써 제조된다. 다음의 함침 단계에서, 알루미늄옥산 로딩 담체 물질은, 화학식 1~1d 의 화합물들의 상술된 메탈로센 성분들중의 적어도 하나와 하나의 이온 화합물 또는 알루미늄옥산들의 하나의 혼합물 또는 하나의 알루미늄옥산의 제2 부분 및/또는 하나의 루이스 산의 현탁액 또는 용액과 접촉하게 된다. 이에 따라 얻어진 피담지 촉매들은 균일하게 로딩되고, 높은 촉매 활성을 나타내며, 그리고 우수한 중합체 입자 형태를 가져온다.
- <439> 본 발명에 따라, 담체 물질의 알루미늄옥산 또는 알루미늄옥산들의 혼합물의 제1 부분과의 반응은, 공기 및 수분 없이, 적합한 용매내에서 담체 물질의 현탁액을 펜탄, 헥산, 이소헥산, 헵탄, 톨루엔 또는 크실렌과 같은 지방족 또는 방향족 탄화수소와 같은 적합한 용매에 용해되어 있는 알루미늄옥산 또는 알루미늄옥산들의 혼합물의 제1 부분과 혼합함으로써 수행된다. 이 반응은, 30℃ 내지 200℃, 바람직하게는 50℃ 내지 160℃, 특히 바람직하게는 80℃ 내지 140℃의 온도에서 수행된다. 이 반응의 기간은 30분 내지 20 시간, 바람직하게는 1 내지 6시간이다. 그 다음에, 알루미늄옥산 로딩 담체 물질은, 여과에 의해 또는 불활성 조건하에서 고체의 침강 및 용매의 경사분리에 의해 분리되며, 선택적으로 한번 또는 여러번 상술한 적합한 불활성 용매로 세척된다. 알루미늄옥산 로딩 물질은 그 다음에 감압하에 또는 불활성 기체의 스트림에서 건조되거나, 적합한 용매에 분산된다.
- <440> 본 발명에 따른 피담지 메탈로센들의 제조를 위한 방법에 있어서, 담체 물질, 바람직하게는 열적으로 전처리된 실리카를 톨루엔과 같은 적합한 용매에 현탁시키고, 이 현탁액을 10℃ 내지 30℃의 온도로, 적합한 용매에서 알루미늄옥산들의 혼합물 또는 알루미늄옥산, 바람직하게는 메틸알루미늄옥산의 용액과 접촉시킴으로써, 이 담체 물질을 하나의 알루미늄옥산 또는 알루미늄옥산들의 하나의 혼합물의 제1 부분과 반응시키는 것이 바람직하다. 일단 알루미늄옥산 첨가가 완료되면, 반응 혼합물은 높은 온도로 가열되기 전에 20℃에서 0 내지 12 시간, 바람직하게는 0.15 내지 2 시간동안 유지될 수 있다. 그 다음에 단계에서, 담체/알루미늄옥산 혼합물은 30℃ 내지 200℃, 바람직하게는 50℃ 내지 160℃, 그리고 가장 바람직하게는 80℃ 내지 140℃의 온도까지 가열된다. 이 상승된 온도에서의 반응 기간은 30분 내지 20시간, 바람직하게는 1 내지 6시간이다.
- <441> 본 발명에 따라, 알루미늄옥산들의 혼합물 부분만 또는 알루미늄옥산, 바람직하게는 메틸알루미늄옥산 부분만 촉매 제조 단계의 제1 단계에 첨가된다. 사용된 양은 어느 정도까지 변화할 수 있으나, 담체 물질을 담체 물질 g당 적어도 5 m몰, 바람직하게는 7 m몰, 가장 바람직하게는 10 m몰의 알루미늄옥산 또는 알루미늄옥산들의 혼합물로 처리하는 것이 유리한 것으로 나타났다.
- <442> 함침 단계에 사용된 현탁액 또는 용액은 화학식 1~1d 중의 적어도 하나의 메탈로센 성분과, 알루미늄옥산들의 혼합물 또는 알루미늄옥산의 제2 부분, 또는 이온 화합물 및/또는 루이스 산 그리고 필요하면 아래에 설명된 다른 첨가제를 적합한 용매에 현탁시키거나 용해시킴으로써 제조되는 것이 일반적이다.
- <443> 적합한 용매는, 탄화수소 및 탄화수소 혼합물이며, 선택된 반응 온도에서 액체이고 개별적인 성분들이 가용성인 것이 바람직하다. 그러나, 일단 함침 공정이 완료되면 용해되지 않은 성분들이 더 이상 선택된 용매에 존재하지 않는 것이 보장되는 한, 개별적인 성분들의 용해성(*solubility*)이 필수적인 것은 아니다. 바람직한 용매는 펜탄, 이소펜탄, 헥산, 이소헥산, 헵탄, 옥탄 및 노난과 같은 알칸, 사이클로펜탄 및 사이클로헥산과 같은 사이클로알칸 그리고 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 디에틸벤젠과 같은 방향족이다. 톨루엔, 헵탄 및 에틸벤젠이 아주 특히 바람직하다.
- <444> 함침 단계를 위해 사용되는 함침 현탁액 또는 용액의 제조는 0℃ 내지 100℃, 바람직하게는 20℃ 내지 30℃ 사이의 온도에서 수행된다. 더 높거나 낮은 온도도 가능하다. 고체 형태의 화학식 1~1d 중의 적어도 하나의 메탈로센을 적합한 용매에 있는 하나의 알루미늄옥산 또는 알루미늄옥산들의 하나의 혼합물 또는 하나의 이온 화합물 및/또는 하나의 루이스 산과 같은 조촉매의 용액에 용해시킨다. 메탈로센을 적합한 용매에 단독으로 용해시킨 다음 이 용액을 조촉매 용액과 혼합하는 것도 또한 가능하다. 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다. 필요하면, 최



중 현탁액 또는 용액을 예비활성화시킬 수 있다. 예비활성화 시간은 1 분 내지 200 시간이다. 예비활성화는 10 내지 100℃, 바람직하게는 20 내지 30℃의 온도에서 일어날 수 있다. 각 경우, 더 높은 온도를 사용하면 필요한 예비활성화 시간을 감소시킬 수 있고, 촉매 활성을 추가적으로 증가시킬 수 있다. 이 경우에 상승된 온도는 약 30℃ 내지 100℃의 범위에 이른다.

- <445> 본 발명의 함침 단계에서, 조촉매 로딩 담체 물질은, 위에 정의된 적합한 용매에 있는 화학식 1~1d 중의 적어도 하나의 상술된 메탈로센 화합물과 그리고 하나의 알루미늄옥산 또는 알루미늄옥산들의 하나의 혼합물 또는 하나의 이온 화합물 및/또는 하나의 루이스 산과 같은 적합한 조-촉매를 포함하여 구성되는 함침 현탁액 또는 용액과 접촉하게 된다. 이 단계에서 사용되는 조-촉매의 양은 어느 정도까지 변화할 수 있다. 그러나, 담체 물질 g당 0.5 m몰의 조-촉매, 바람직하게는 담체 물질 g당 적어도 1.0 m몰의 조-촉매를 사용하는 것이 유리한 것으로 나타났다.
- <446> 본 발명의 촉매 제조 과정에 사용되는 하나의 알루미늄옥산 또는 알루미늄옥산들의 하나의 혼합물과 같은 조-촉매의 전체량은, 메탈로센 화합물의 특성과 담체의 물리적 특성에 좌우되며, 담체 물질의 g당 6 m몰과 24 m몰 사이의 알루미늄옥산인 것이 일반적이다. 담체 g당 8 m몰과 20 m몰 사이의 알루미늄옥산을 사용하는 것이 바람직하며, 담체 g당 11 m몰과 18 m몰 사이의 알루미늄옥산을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 메탈로센 로딩량은, 각 메탈로센 화합물의 유형 및 성능 특징에 따라 변화할 수 있으나, 담체 물질 g당 0.1 몰%와 1.7 몰% 사이의 알루미늄옥산을 사용하는 것이 바람직하다.
- <447> 함침 과정 그 자체는 여러 방식으로 수행될 수 있다. 상술된 함침 현탁액 또는 용액은, 건조 분말 형태이거나 위에 설명된 용매들 중의 하나에 현탁된, 조촉매 로딩 담체 물질과 혼합되는 것이 일반적이다. 통상, 조촉매 로딩 담체 물질은 건조 분말로 사용되거나 현탁 매질로부터 분리 후에 얻어진대로 사용된다. 이 함침 현탁액 또는 용액은, 조촉매 로딩 담체 물질에 첨가되거나, 그렇지 않으면 조촉매 로딩 담체 물질이 초기에 충전된 함침 현탁액 또는 용액에 도입될 수 있다. 함침 현탁액 또는 용액의 부피는, 사용된 담체 물질의 전체 공극 부피의 100%를 넘을 수 있거나, 그렇지 않으면 전체 공극 부피의 100%까지일 수 있다.
- <448> 함침 현탁액 또는 용액이 조-촉매 로딩 담체 물질과 접촉하게 되는 온도는 10℃ 내지 100℃의 범위내에서 변화할 수 있다. 함침 현탁액 또는 용액이 조-촉매 로딩 담체 물질과 접촉되고, 그들이 서로 반응하게 되는 시간은, 1분과 24시간 사이, 바람직하게는 5분과 6시간 사이이다.
- <449> 본 발명의 바람직한 실시예에서, 함침 과정은, 직접적으로 함침 현탁액 또는 용액으로 하여금 조-촉매 로딩 담체 물질을 통해 흐르도록 함으로써 수행된다. 이 과정은, 조-촉매 로딩 담체 물질로 채워진, 인입구 장치 및 배출구 장치를 구비한 컬럼형 또는 원통형 또는 관형 또는 원뿔형 반응 용기에서 수행된다. 이 함침 과정은, 그 모두가 본 명세서의 참고문헌을 이루는 미국 특허 제6,589,905호 및 유럽 특허공개 W000/05277호 각각에 설명된 바와 같이 세가지 상이한 변형들로 실행될 수 있다.
- <450> 다른 바람직한 실시예에서, 본 발명의 촉매 시스템은, 함침 단계에 사용된 전체 액체 부피가 각각 담체 물질의 전체 공극 부피의 250%를 넘지 않는, 초기 함침법 기술에 의해 형성될 수 있다.
- <451> 본 발명에 따라 촉매 제조 과정의 제1 단계에서 담체 물질 g당 알루미늄옥산 또는 알루미늄옥산들의 혼합물의 적어도 10m몰을 사용하고, 함침 현탁액 또는 용액으로 하여금 조-촉매 로딩 담체 물질을 직접 통과하게 하여(by passing the impregnation suspension or solution through the co-catalyst loaded support material in a direct flow) 함침 단계를 수행하는 것이 특히 바람직하다.
- <452> 본 발명의 하나의 실시예에서, 그 결과로 얻은 피담지 메탈로센 촉매 시스템은, 담체 물질의 공극들로부터 용매를 완전히 또는 대부분 제거하기 위해 선택적으로 세척된 다음에 건조된다. 피담지 촉매는 자유 유동 분말(free-flowing powder)로서 얻어진다. 본 발명의 다른 실시예에서, 피담지 촉매는 회수되어 선택적으로 방향족 탄화수소 및/또는 파라핀계 탄화수소 용매로 세척된다. 분리된 촉매는, 그 다음에 파라핀계 탄화수소 용매, 미네랄 오일 또는 왁스와 같은 비-반응성 현탁 매질에 분산된다.
- <453> 용매를 피담지 촉매 시스템으로부터 완전히 또는 대부분 제거하는 동안, 혼합물은 교반할 수있으며, 필요하면, 가열시킬 수도 있다. 눈에 보이는 용매와 담체 물질의 공극들에 있는 용매는 모두 제거되는 것이 바람직하다. 용매의 제거는 감압을 사용하고 그리고/또는 불활성 기체로 퍼지하는(purging) 종래의 방법으로 수행될 수 있다. 건조 공정 동안에, 유리 용매(free solvent)가 제거될 때까지 혼합물을 가열할 수 있는데, 이것은 30℃ 내지 60℃의 바람직한 온도에서 1 내지 3시간 동안인 것이 일반적이다. 유리 용매는 혼합물내의 용매의 가시부(visible portion)이다. 본 발명의 목적을 위해 잔류 용매는 공극에 존재하는 용매이다.

- <454> 용매를 완전히 제거하는 대신에, 유리 용매는 완전히 제거하면서 특정 잔류 용매는 남아 있을 때까지 피담지 촉매 시스템을 건조시킬 수 있다. 뒤이어서, 피담지 촉매 시스템을 펜탄, 헥산, 이소헥산 또는 헵탄과 같은 저온 비등 탄화수소로 세척하고 다시 건조시킬 수 있다.
- <455> 따라서, 본 발명에 따른 자유 유동 피담지 촉매 시스템(free-flowing supported catalyst system)을 제조하기 위한 방법은 다음의 단계들을 포함하여 구성된다:
- <456> a) 약 10 내지 30℃의 온도의 제1 용매내에서 담체 물질을 적어도 하나의 알루미늄옥산을 포함하는 제1 합성물과 접촉시킨 다음 이 혼합물을 0 내지 12시간동안 약 20℃로 유지하고, 뒤이어서 그 결과로 얻은 혼합물을 30 내지 200℃의 온도까지 가열한 다음, 이 혼합물을 30분 내지 20시간동안 30 내지 200℃로 유지하고, 그 다음에 선택적으로 제1 용매의 전부 또는 일부를 제거하고 그리고/또는 선택적으로 적합한 용매를 사용하여 한번 또는 여러번 세척하는 단계,
- <457> b) 화학식 1~1d 중의 적어도 하나의 메탈로센과, 알루미늄옥산들의 하나의 혼합물 또는 하나의 알루미늄옥산의 제2 부분 또는 하나의 이온 화합물 및/또는 하나의 루이스 산을 0 내지 100℃의 온도에서 각각 제2 용매 또는 현탁 매질에 현탁시키고 그리고/또는 용해시키며, 그 다음에 선택적으로 10 내지 100℃의 온도에서 1분 내지 200시간 동안 예비활성화시키는 단계,
- <458> c) 10 내지 100℃의 온도와 1분 내지 24시간의 접촉 시간에서, a) 단계에서 제조된 알루미늄옥산 로딩 담체 물질에 b) 단계에서 제조된 혼합물을 가하는 단계,
- <459> d) 그 결과로 얻은 혼합물로부터 대부분(the major part)의 용매를 제거하고, 선택적으로 이 피담지 촉매를 적합한 용매로 세척하는 단계,
- <460> e) 피담지 촉매 시스템을 분리하는 단계, 그리고
- <461> f) 선택적으로, 예비중합된 피담지 촉매 시스템을 얻기 위해, 이 피담지 촉매 시스템을 하나 또는 그보다 많은 올레핀 모노머(들)와 예비중합시키는 단계.
- <462> 더욱 상세하게는, 본 발명에 따른 자유 유동 피담지 촉매 시스템을 제조하기 위한 방법은, 다음의 단계들을 포함하여 구성된다:
- <463> a) 약 20℃의 온도의 제1 용매내에서 담체 물질을 담체 물질 g당 적어도 5m몰의 알루미늄옥산 또는 알루미늄옥산들의 혼합물을 포함하는 제1 합성물과 접촉시킨 다음 이 혼합물을 0.15 내지 2시간동안 약 20℃로 유지하고, 뒤이어서 그 결과로 얻은 혼합물을 50 내지 160℃의 온도까지 가열하며, 이 혼합물을 1 내지 6시간동안 50 내지 160℃로 유지하고, 그 다음에 선택적으로 제1 용매의 전부 또는 일부를 제거하고 그리고/또는 선택적으로 적합한 용매를 사용하여 한번 또는 여러번 세척하는 단계,
- <464> b) 담체 물질 g당 알루미늄옥산 또는 알루미늄옥산들의 혼합물의 전체량의 적어도 0.1 몰%의 양으로 사용되는, 화학식 1~1d 중의 적어도 하나의 메탈로센과, 담체 물질 g당 적어도 0.5m몰의 알루미늄옥산들의 혼합물 또는 알루미늄옥산의 제2 부분을 20 내지 50℃의 온도에서 각각 제2 용매 또는 현탁 매질에 현탁시키고 그리고/또는 용해시키며, 그 다음에 선택적으로 20 내지 30℃의 온도에서 1분 내지 200시간동안 예비활성화시키는 단계,
- <465> c) 10 내지 100℃의 온도와 1분 내지 24시간의 접촉 시간에서, a) 단계에서 제조된 알루미늄옥산 로딩 담체 물질에 b) 단계에서 제조된 혼합물을 가하는 단계,
- <466> d) 그 결과로 얻은 혼합물로부터 대부분의 용매를 제거하는 단계, 그리고
- <467> e) 선택적으로, 상기 피담지 촉매를 적합한 용매로 세척하고, 그리고/또는 상기 피담지 촉매를 30 내지 60℃의 온도에서 건조시키는 단계,
- <468> 그리고
- <469> f) 선택적으로, 예비중합된 피담지 촉매 시스템을 얻기 위해, 상기 피담지 촉매 시스템을 하나 또는 그보다 많은 올레핀 모노머(들)와 예비중합시키는 단계.
- <470> 바람직한 실시예에서, 본 발명에 따른 자유 유동 피담지 촉매 시스템을 제조하기 위한 방법은, 다음의 단계들을 포함하여 구성된다:
- <471> a) 선택적으로 열적으로 전처리된 실리카 담체 물질을 약 20℃의 온도의 톨루엔과 같은 적합한 용매내에서 담체

물질 g당 적어도 10m몰의 알루미늄산화물과 접촉시킨 다음 이 혼합물을 뒤이어서 80 내지 140℃의 온도까지 가열하고, 이 혼합물을 1 내지 6시간동안 약 80 내지 140℃로 유지하며, 그 다음에 선택적으로 톨루엔과 같은 적합한 용매의 전부 또는 일부를 제거하고 그리고/또는 선택적으로 적합한 용매를 사용하여 한번 또는 여러번 세척하는 단계,

- <472> b) 담체 물질 g당 알루미늄산화물 또는 알루미늄산화물의 혼합물의 전체량의 적어도 0.1 몰%의 양으로 사용되는, 화학식 1a~1d 중의 적어도 하나의 메탈로센과, 담체 물질 g당 적어도 0.5m몰의 알루미늄산화물의 제2 부분을 20 내지 50℃의 온도에서 각각 톨루엔에 현탁시키고 그리고/또는 용해시키며, 그 다음에 선택적으로 20 내지 30℃의 온도에서 1분 내지 200시간동안 예비활성화시키는 단계,
  - <473> c) 10 내지 100℃의 온도와 1분 내지 24시간의 접촉 시간에서, a) 단계에서 제조된 알루미늄산화물 로딩 담체 물질에 b) 단계에서 제조된 혼합물을 가하는 단계,
  - <474> d) 그 결과로 얻은 혼합물로부터 대부분의 톨루엔을 제거하는 단계, 그리고
  - <475> e) 선택적으로 이 피담지 촉매를 적합한 용매로 세척하고 그리고/또는 30 내지 60℃의 온도에서 이 피담지 촉매를 건조시키는 단계, 그리고
  - <476> f) 예비중합된 피담지 촉매 시스템을 얻기 위해, 선택적으로 이 피담지 촉매 시스템을 하나 또는 그보다 많은 올레핀 모노머(들)와 예비중합시키는 단계.
- <477> 더욱 바람직한 실시예에서, 본 발명에 따른 자유 유동의 피담지 촉매 시스템을 제조하기 위한 방법은, 다음의 단계들을 포함하여 구성된다:
- <478> a) 선택적으로 열적으로 전처리된, 0.5 중량% 또는 그보다 적은 건조 중량 손실(LOD)과 1.0 중량% 또는 그보다 큰 작열 중량 손실(LOI)을 갖는 담체 물질을, 약 20℃의 온도의 톨루엔에서 담체 물질 g당 적어도 10m몰의 메틸알루미늄산화물을 포함하는 제1 합성물과 접촉시킨 다음, 이어서 그 결과로 얻은 혼합물을 110℃의 온도까지 가열하고, 이 혼합물을 1 내지 6시간동안 110℃로 유지하고, 그 다음에 선택적으로 톨루엔의 전부 또는 일부를 제거하고, 그리고/또는 선택적으로 적합한 용매를 사용하여 한번 또는 여러번 세척하는 단계,
  - <479> b) 담체 물질 g당 알루미늄산화물의 전체량의 적어도 0.1 몰%의 양으로 사용되는, 화학식 1b~1d 중의 적어도 하나의 메탈로센과, 담체 물질 g당 적어도 1m몰의 메틸알루미늄산화물의 제2 부분을 20 내지 50℃의 온도에서 각각 톨루엔에 현탁시키고 그리고/또는 용해시키며, 그 다음에 선택적으로 20 내지 30℃의 온도에서 1분 내지 200시간 동안 예비활성화시키는 단계,
  - <480> c) 10 내지 100℃의 온도와 1분 내지 24시간의 접촉 시간에서, b) 단계의 합침 현탁액 또는 용액을 메틸알루미늄산화물 로딩 담체 물질에 직접 통과시키거나 초기 합침법 기술을 사용하여, a) 단계에서 제조된 메틸알루미늄산화물 로딩 담체 물질에 b) 단계에서 제조된 혼합물을 가하는 단계(합침 현탁액 또는 용액의 부피 또는 합침 단계에서 사용된 전체 액체의 부피가 각각 담체 물질의 전체 공극 부피의 250%를 넘지 않음),
  - <481> d) 그 결과로 얻은 혼합물로부터 대부분의 톨루엔을 제거하는 단계, 그리고
  - <482> e) 선택적으로 이 피담지 촉매를 적합한 용매로 세척하고, 그리고/또는 30 내지 60℃의 온도에서 이 피담지 촉매를 건조시키는 단계, 그리고
  - <483> f) 예비중합된 피담지 촉매 시스템을 얻기 위해, 선택적으로 이 피담지 촉매 시스템을 하나 또는 그보다 많은 올레핀 모노머(들)와 예비중합시키는 단계.
- <484> 특히 바람직한 실시예에서, 본 발명에 따른 자유 유동의 피담지 촉매 시스템을 제조하기 위한 방법은, 다음의 단계들을 포함하여 구성된다:
- <485> a) 선택적으로 열적으로 전처리된, 0.3 중량% 또는 그보다 적은 건조 중량 손실(LOD)과 1.5와 3.5 중량% 사이의 작열 중량 손실(LOI)을 갖는 담체 물질을, 담체 물질 g당 적어도 10m몰의 메틸알루미늄산화물과 약 20℃의 온도의 톨루엔에서 접촉시킨 다음, 뒤이어서 그 결과로 얻은 혼합물을 110℃의 온도까지 가열하여, 이 혼합물을 1 내지 6시간동안 110℃로 유지하고, 그 다음에 선택적으로 톨루엔의 전부 또는 일부를 제거하고 그리고/또는 선택적으로 적합한 용매를 사용하여 한번 또는 여러번 세척하는 단계,
  - <486> b) 담체 물질 g당 알루미늄산화물의 전체량의 적어도 0.1 몰%의 양으로 사용되는, 화학식 1b~1d 중의 적어도 하나의 메탈로센과, 담체 물질 g당 적어도 1m몰의 메틸알루미늄산화물의 제2 부분을 20 내지 50℃의 온도에서 각각 톨루

엔에 현탁시키고 그리고/또는 용해시키며, 그 다음에 선택적으로 20 내지 30℃의 온도에서 1분 내지 200시간 동안 예비활성화시키는 단계,

- <487> c) 10 내지 100℃의 온도와 1분 내지 24시간의 접촉 시간에서, b) 단계의 함침 현탁액 또는 용액을 알루미늄산화물 로딩 담체 물질에 직접 통과시키거나 초기 함침법 기술을 사용하여, a) 단계에서 제조된 메틸알루미늄산화물 로딩 담체 물질에 b) 단계에서 제조된 혼합물을 가하는 단계(함침 현탁액 또는 용액의 부피 또는 함침 담체에서 사용된 전체 액체 부피가 각각 담체 물질의 전체 공극 부피의 250%를 넘지 않음),
- <488> d) 그 결과로 얻은 혼합물로부터 대부분의 톨루엔을 제거하는 단계, 그리고
- <489> e) 선택적으로 이 피담지 촉매를 적합한 용매로 세척하고, 그리고/또는 30 내지 60℃의 온도에서 이 피담지 촉매를 건조시키는 단계, 그리고
- <490> f) 예비중합된 피담지 촉매 시스템을 얻기 위해, 선택적으로 이 피담지 촉매 시스템을 하나 또는 그보다 많은 올레핀 모노머(들)와 예비중합시키는 단계.
- <491> 본 발명에 따라 제조된 피담지 촉매 시스템은, 중합 공정에 사용하기에 앞서, 수소를 몰 질량 조절제(molar mass regulating agent)로 사용하거나 사용하지 않고, 올레핀의 중합을 위해 직접적으로 사용될 수 있거나 하나 또는 그보다 많은 올레핀 모노머들로 예비중합시킬 수 있다. 피담지 촉매 시스템의 예비중합을 위한 과정(procedure)은 본 명세서의 참고문헌을 이루는 국제출원 WO 94/28034호에 기술되어 있다.
- <492> 미국 특허출원 제08/365,280호에 기술된 바와 같이, 피담지 촉매 시스템을 제조하는 동안에 또는 그 후에 첨가제로서 소량의 올레핀, 바람직하게는 스티렌과 같은 알파-올레핀 또는 활성-증가 성분 또는 정전기방지제로서 페닐디메틸비닐실란을 첨가하는 것이 가능하다. 첨가제의 화학식 1~1d의 메탈로센 성분에 대한 몰비는 바람직하게는 1 : 1000 내지 1000 : 1, 아주 특히 바람직하게는 1 : 20 내지 20 : 1 이다.
- <493> 본 발명은, 화학식 1~1d의 적어도 하나의 전이 금속 성분, 적어도 하나의 담체 및 적어도 하나의 조촉매를 포함하여 구성되는 본 발명의 촉매 시스템의 존재하에서 하나 또는 그보다 많은 올레핀의 중합에 의한 폴리올레핀의 제조 방법을 또한 제공한다. 본 발명의 목적을 위해, 용어 "중합(polymerization)"은 단일중합(homopolymerization)과 "공중합(copolymerization)을 모두 의미하고, 용어 "공중합"은 삼중합(terpolymerisation) 또는 3 보다 많은 상이한 모노머들의 공중합을 포함한다.
- <494> 화학식  $R^m-CH=CH-R^n$  의 올레핀을 중합시키는 것이 바람직한데, 상기 식에서  $R^m$  과  $R^n$  은 동일하거나 상이하고, 각기, 수소 원자이거나 1 내지 20의 탄소 원자들, 특히 1 내지 10의 탄소 원자들을 갖는 라디칼이고,  $R^m$  과  $R^n$  은 그들을 연결하는 원자들과 함께 하나 또는 그보다 많은 고리를 형성할 수 있다.
- <495> 적합한 올레핀들은, 1-올레핀, 예를 들어, 에텐, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 또는 1-옥텐, 스티렌; 1,3-부타디엔, 1,4-헥사디엔, 비닐노보르넨, 노보르나디엔(norbornadiene), 에틸노보르나디엔과 같은 디엔(dienes), 그리고 노보르넨, 테트라사이클로도데센 또는 메틸노보르넨과 같은 고리형(cyclic) 올레핀이다. 본 발명의 방법에 있어서, 프로펜 또는 에텐을 단일중합시키거나 프로펜을 에텐 그리고/또는 4 내지 20의 탄소 원자를 갖는 하나 또는 그보다 많은 1-올레핀(예를 들어 1-부텐, 1-펜텐 또는 헥센), 그리고/또는 4 내지 20의 탄소 원자들을 갖는 하나 또는 그보다 많은 디엔[예를 들어 1,4-부타디엔, 노보르나디엔, 에틸리데네노보르넨(ethylidenenorbornene) 또는 에틸노보르나디엔]과 공중합시키는 것이 바람직하다. 아주 적합한 공중합체는 프로펜-에텐 공중합체, 프로펜-1-부텐 공중합체, 프로펜-1-펜텐 공중합체 및 프로펜-에텐-1-부텐, 프로펜-에텐-1-펜텐 또는 프로펜-에텐-1,4-헥사디엔 삼량체(terpolymers)이다.
- <496> 중합은 -60℃ 내지 300℃, 바람직하게는 50℃ 내지 200℃, 아주 특히 바람직하게는 50℃ 내지 100℃의 온도에서 수행된다. 압력은 0.5 내지 2000 바아(bar), 바람직하게는 5 내지 100 바아이다.
- <497> 중합은 용액으로, 벌크로(in bulk), 현탁액으로 또는 가스 상(gas phase)으로, 연속적으로 또는 배치식으로(batchwise), 하나 또는 그보다 많은 단계로 그리고/또는 상이한 반응 구역들을 구비한 반응장치내에서 수행될 수 있다. 하나의 예시로, 임팩트 공중합체는 하나보다 많은 단계로 제조되는 것이 바람직하다. 그러한 중합체의 단일중합체 또는 랜덤 공중합체 함량(content)은 첫 단계(들)에서 만들어질 수 있으며, 공중합체 러버 함량은 그 다음 단계(들)에서 만들어질 수 있다. 광범위한 분자량 분포를 갖는 단일중합체들 또는 랜덤 공중합체들 또는 이중 또는 다중(bimodal or multimodal) 분자량 분포를 갖는 단일중합체들 또는 랜덤 공중합체들은, 상이한 수소 및/또는 상이한 코모노머 콘센트레이션(comonomer concentrations)을 가함으로써 이중 또는 다중 반응장치



캐스케이드들에서(in two or multi reactor cascades) 제조될 수 있다. 또한, 이중 또는 다중 반응장치 캐스케이드들에 상이한 코모노머 함량을 가함으로써 광범위한 이중 또는 다중 용융 양태를 갖는 중합체들이 구현될 수 있다.

<498> 본 발명에 따라 제조된 피담지 촉매 시스템은, 올레핀의 중합을 위한 단일 촉매 성분으로 또는 바람직하게는 예를 들어 알루미늄 알킬, 마그네슘 알킬 또는 리튬 알킬 또는 알루미늄산화물과 같은, 원소 주기율표의 I 족 내지 III 족 원소들의 적어도 하나의 알킬 화합물과 결합하여 사용될 수 있다. 알킬 화합물은 모노머 또는 현탁 매질에 첨가되고, 촉매 활성을 손상시킬 수 있는 물질(substances)의 모노머를 제거하는 역할을 한다. 첨가된 알킬 화합물의 양은 사용된 모노머의 양에 좌우된다.

<499> 광범위한, 이중 또는 다중 분자량 분포 또는 광범위한, 이중 또는 다중 용융 범위 각각의 용융 양태를 갖는 올레핀 중합체들을 제조하기 위해, 둘 또는 그보다 많은 상이한 메탈로센을 포함하여 구성되는 촉매 시스템을 사용할 것이 권장된다. 그와 달리, 본 발명의 둘 또는 그보다 많은 상이한 촉매 시스템들이 혼합물로서 사용될 수 있다.

<500> 몰 질량 조절제(molar mass regulator)로서 그리고/또는 활성을 증가시키기 위해, 필요하다면 수소가 첨가된다.

<501> 촉매 시스템이 고체로, 반죽(paste)으로 또는 탄화수소의 현탁액의 형태로 중합 시스템에 공급될 수 있거나, 더 우수한 계량(metering)을 달성하기 위해 파라핀, 오일, 또는 왁스와 같은 불활성 성분으로 처리될 수 있다. 촉매 시스템이 중합될 모노머 또는 중합될 모노머 혼합물과 함께 반응장치로 들어가게 되면, 혼합 장치(mixing unit)와 계량 라인(metering line)이 냉각되는 것이 바람직하다.

<502> 또한, 예를 들어 올레핀 중합체의 입자 형태(particle morphology)를 향상시키기 위해, 정전기방지제 또는 알코올과 같은 첨가제가 본 발명의 공정에 사용될 수 있다. 일반적으로, 올레핀 중합 공정에 적합한 모든 정전기방지제를 사용하는 것이 가능하다. 사용된 촉매 시스템과 함께 또는 개별적으로 정전기방지제를 중합 시스템에 직접 투입하는 것이 바람직하다.

<503> 본 발명의 촉매 시스템을 사용하여 제조된 중합체들은 균일한 입자 형태를 나타내며, 미세 입자들(fines)을 포함하지 않는다. 본 발명의 촉매 시스템을 사용하는 중합반응에서는 덩어리 또는 침전물이 얻어지지 않는다.

<504> 본 발명의 촉매 시스템은, 낮은 함량의 촉매 잔류물, 높은 분자량을 갖는 폴리프로필렌과 같은 중합체들을 제공하고, 넓은 범위의 입체특이성과 위치특이성을 가진다.

<505> 본 발명의 화학식 1d의 메탈로센에 기초한 촉매 시스템을 사용하여 제조될 수 있는 공중합체들은 종래 기술과 비교할 때 아주 더 높은 몰 질량(molar mass)을 가진다. 동시에, 그러한 공중합체들은 본 발명의 촉매 시스템을 사용하여 높은 생산성으로 그리고 침전물 형성없이 산업적으로 적합한 공정 파라미터로(at industrially relevant process parameters) 제조될 수 있다.

<506> 본 발명의 공정에 의해 제조된 공중합체들은, 특히, 우수한 특성을 갖는, 화이버, 필라멘트, 사출성형부(injection-molded parts), 필름, 시트, 캡, 클로저(closures), 병과 같은 제품 또는 파이프와 같은 공동체(hollow bodies)의 제조에 적합하다.

<507> 본 발명을 다음의 실시예들에 의해 더 상세히 설명하기로 하나, 본 발명이 이에 한정되는 것을 아니다. 비교예들은 비교 목적만을 위한 것이며, 본 발명을 설명하는 것은 아니다.

<508> **실시예**

<509> 일반 과정(General Procedures)

<510> 쉬렌크 테크닉(Schlenk techniques)을 사용하여 또는 글로브 박스(glove box)에서 아르곤 환경하에 모든 준비 작업이 수행되었다. 모든 용매를 아르곤으로 정화하고(purge) 사용전에 분자 체(molecular sieves)를 사용하여 건조시켰다.

<511> 제조된 중합체와 사용된 메탈로센을 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, DSC, GPC 및 IR 분광기(spectroscopy)에 의해 특성판정하였다.

<512> 다음의 약어가 사용된다:

<513> PP = 폴리프로필렌

- <514> MC = 메탈로센
- <515> Cat = 피담지 촉매 시스템
- <516> h = 시간
- <517> VN = 점성도 수(viscosity number) [단위  $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
- <518>  $M_w$  = 중합체의 중량 평균 몰 질량(weight average molar mass) [단위 g/몰]
- <519>  $M_w / M_n$  = 겔 침투 크로마토그래피(GPC)로 측정된 분산도(polydispersity)
- <520> MFR = 2,16kg의 하중으로 230℃에서 측정된(ISO 1133) 용융 흐름 속도(melt flow rate)
- <521> m. p. = 20℃/분의 1차 가열/냉각/2차 가열 속도로 시차주사열량계(differential scanning calorimetry; DSC)[ISO 3146]로 측정된 중합체 용융점 [단위℃]
- <522> Tg = 시차주사열량계(DSC, 상기 조건 참조)로 측정된 유리 전이 온도(glass transition temperature) [단위℃]
- <523> 실온 : 20℃
- <524> 공중합체들의 에틸렌 함량은 IR 및  $^{13}\text{C}$ -NMR 분광기로 측정하였다.
- <525> **실시예 1:** 디-n-헥실실란디일비스(2-메틸-4-(4'-*tert*-부틸페닐)인덴)의 제조
- <526> 실온에서 10.9 g(41.5 m몰)의 2-메틸-4-(4'-*tert*-부틸페닐)-1-인덴을 190 mL의 톨루엔과 11 mL의 THF에 넣은 다음 17.4 mL의 n-부틸리튬(톨루엔 2.5M)을 연이어 첨가하였다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 80℃로 가열한 다음 한시간 동안 이 온도로 교반하였다. 40℃로 냉각시킨 다음 5.8 mL(20.7 m몰)의 디-n-헥실디클로로실란을 방울지게 천천히 첨가하였다. 이러한 첨가 후에, 반응 용액을 세시간 동안 60℃에서 그리고 밤새 실온에서 교반하였다. 60 mL의 물을 첨가하고 형성된 상들(phases)을 분리하였다. 유기 상(organic phase)을 100 mL의 물로 세척하고 수상(aqueous phase)을 전체 100 mL의 톨루엔으로 세차례 추출하였다. 결합 유기 상을 황산마그네슘에 의해 건조시켰다. 황산마그네슘을 분리한 후에 용매를 제거하고 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 원하는 생성물 디-n-헥실실란디일비스(2-메틸-4-(4'-*tert*-부틸페닐)인덴)을 6.6g의 수율(44%)(순도 98%)로 분리하였다.
- <527>  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):
- <528> 7.42-7.04 (m, 14H, arom-H), 6.72 (s, br, 2H, olefin-H indene), 3.60, 3.48 (each s, each 1H, SiC-H), 2.04, 2.02 (each s, each 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33, 1.31 (each s, each 9H, *tert*-butyl), 1.20-1.02 (m, 16H, aliph-H), 0.78-0.72 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.67-0.50 (m, 4H, aliph-H).
- <529> **실시예 2:** 디-n-헥실실란디일비스(2-메틸-4-(4'-*tert*-부틸페닐)-인덴)지르코늄 디클로라이드의 제조
- <530> 7.3 g (10.1 m몰)의 디-n-헥실실란디일비스(2-메틸-4-(4'-*tert*-부틸페닐)인덴)을 80 mL의 디에틸 에테르에 넣고, 8.1 mL의 n-부틸리튬 용액(톨루엔 2.5 M)을 실온에서 첨가하였다. 이러한 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 이 온도에서 밤새 교반하였다. 0℃로 냉각시킨 다음, 2.36 g (10.1 m몰)의 지르코늄 테트라클로라이드를 조금씩 첨가하였다. 20 mL의 디에틸 에테르의 첨가 후에, 이 혼합물을 실온까지 따뜻하게 되도록 한 다음 이 온도에서 두 시간동안 교반하였다. 형성된 침전물을 G3 소결 유리 필터(fritted glass filter)를 통해 분리하고 20mL의 디에틸 에테르로 한차례 세척하였다. 그 다음에 잔류물을 오일 펌프 진공(oil-pump vacuum)에서 건조시켰다. 라세믹 : 메소 비율이 20 : 1 보다 큰, 원하는 생성물을 4.9 g(55%)의 수율로 얻었다.
- <531>  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):
- <532> 7.60-6.96 (m, 16H, arom-H), 2.22 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.87-1.35 (m, 20H, aliph-H), 1.31 (s, 18H, *tert*-butyl), 0.92 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ).
- <533> **실시예 3:** 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4'-*tert*-부틸페닐)인덴)지르코늄 디클로라이드의 제조
- <534> 실온에서 143 g (0.54 몰)의 2-메틸-4-(4'-*tert*-부틸페닐)-1-인덴을 2.4 L의 톨루엔에 넣은 다음 143 mL의 테

트라하이드로푸란과 234 mL의 *n*-부틸리튬 용액(톨루엔 2.5 M)을 연이어 첨가하였다. 이러한 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 80°C까지 가열하고 이 온도에서 한시간동안 교반하였다. 40°C로 냉각시킨 다음, 33.6 g (0.26 m몰)의 디메틸디클로로실란을 이 반응 용액에 방울지게 첨가하였다. 이 반응 용액을 60°C에서 세시간동안 교반하였다. 실온까지 냉각한 다음 218 mL의 *n*-부틸리튬 용액(톨루엔 2.5 M)을 방울지게 첨가하였다. 이러한 첨가가 완료된 후에 이 용액을 80°C까지 가열하고 이 온도에서 한시간동안 교반하였다. 실온까지 냉각되도록 한 다음, 71.1 g (0.305 몰)의 지르코늄 테트라클로라이드를 조금씩 첨가하였다. 이 용액을 45°C에서 두시간동안 교반하고, 형성된 침전물을 G3 소결 유리 필터를 통한 여과에 의해 분리하고 700-mL의 테트라하이드로푸란으로 조심스럽게 세척하였다. 그 다음에 잔류물을 오일 펌프 진공에서 건조시키고, 라세믹 : 메소 비율이 1 : 1 인 생성물을 155g(80%)의 수율로 얻었다. 프로필렌 중합에 적합한 촉매(selective catalysts)를 얻기 위해서는 이 이성질체들을 부가 단계에서 분리하여야 한다.

<535> <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<536> 7.63-6.85 (m, 16H, arom-H), 2.44 (s, 3H, meso-CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3H, rac-CH<sub>3</sub>), 1.46 (s, 1.5H, meso-SiMe<sub>2</sub>), 1.33-1.29 (m, 21 H, *tert*-butyl, rac-SiMe<sub>2</sub>), 1.23 (s, 1.5H, meso-CH<sub>3</sub>).

<537> **실시예 4:** 디메틸비스(2-메틸-4,5-벤조인덴일)실란의 제조

<538> 65 mL의 테트라하이드로푸란의 2-메틸-4,5-벤조인덴와 2-메틸-6,7-벤조인덴의 이성질체 혼합물 7.0 g (38.8 m몰)의 용액을 15.6 mL의 *n*-부틸리튬 용액(헥산 2.5 M)으로 처리하고 한시간 동안 환류시켜(with reflux) 가열 하였다. 얻어진 붉은색 용액을 그 다음에 10 mL THF의 2.51 g (19.4 m몰) 디메틸디클로로실란의 용액에 실온에서 방울지게 첨가하고, 이 용액을 5-6 시간동안 환류시켜 가열하였다. 그 다음에 이 반응 용액을 실온까지 냉각 시키고 냉수에 부었다. 60 mL의 디에틸 에테르를 사용하여 수상(aqueous phase)을 반복적으로 추출하였다. 유기 상(organic phase)을 황산마그네슘을 사용하여 건조시킨 후에, 용매를 제거하고 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 정제시켰다. 원하는 생성물을 4.85g (60%)의 수율로 분리하였다.

<539> <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<540> 8.01-7.36 (m, 12H, arom-H), 7.21 (s, br, 2H, olefin-H indene), 3.96 (s, 2H, SiC-H), 2.43 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), -0.22 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>).

<541> **실시예 5:** 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인덴일)지르코늄 디클로라이드의 제조

<542> 30 mL의 테트라하이드로푸란과 3.0 g (7.2 m몰)의 디메틸비스(2-메틸-4,5-벤조-인덴일)실란의 용액을 5.8 mL의 *n*-부틸리튬 용액(헥산 2.5 M)으로 처리하고, 실온에서 16시간동안 교반하였다. 이 반응 용액을 0°C 까지 냉각시키고, 1.68 g (7.2 m몰)의 지르코늄 테트라클로라이드를 조금씩 첨가하였다. 이러한 첨가 후에, 이 용액을 실온까지 가열하고, 이 온도에서 두시간 동안 교반하였다. 형성된 침전물을 G3 소결 유리 필터를 통해 여과하고 잔류물을 5mL의 디에틸 에테르로 한차례 세척하였다. 그 다음에 잔류물을 진공 상태에서 건조시키고, 라세믹 : 메소 비율이 약 1 : 1 인, 원하는 생성물을 2.32g (56%)의 수율로 얻었다. 프로필렌 중합에 적합한 촉매를 얻기 위해서는 이성질체들을 부가 단계에서 분리하여야 한다.

<543> <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<544> 7.85-7.10 (m, 14H, arom-H), 2.25 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>).

<545> **실시예 6:** 디메틸비스(2-메틸인덴일)실란의 제조

<546> 실온에서 8.0 g (61.4 m몰)의 2-메틸인덴을 175 mL의 톨루엔에 넣고, 13 mL의 THF와 24.6 mL의 *n*-부틸리튬 (톨루엔 2.5 M)을 연이어 첨가하였다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 80°C까지 가열하고 이 온도에서 한시간 동안 교반하였다. 40°C로 냉각시킨 다음, 3.96 g' (30.7 m몰)의 디메틸디클로로실란을 이 반응 용액에 방울지게 첨가하였다. 이 첨가후에, 이 용액을 60°C에서 세시간동안 그리고 실온에서 밤새 교반하였다. 70 mL의 물을 첨가하고 형성된 상들을 분리하였다. 유기상을 100 mL의 물로 세척하고, 수상을 전체 100 mL의 톨루엔으로 세차례 추출하였다. 결합 유기 상을 황산마그네슘에 의해 건조시켰다. 황산마그네슘을 분리한 후에 용매를 제거하고 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 원하는 생성물을 8.16g (84%)의 수율(순도 99%)로 분리하였다.

- <547>  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):
- <548> 7.55-7.12 (m, 8H, arom-H), 6.40 (s, br, 2H, olefin-H indene), 3.51, 3.48 (each s, each 1H, SiC-H), 2.09, 2.04 (each s, each 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.71 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.08 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ).
- <549> **실시예 7:** 디메틸실란디일비스(2-메틸인덴일)지르코늄 디클로라이드의 제조
- <550> 5.0 g (15.8 m몰)의 디메틸비스(2-메틸인덴일)실란과 45 mL의 테트라하이드로푸란의 용액을 12.6 mL의 n-부틸리튬 용액(헥센 2.5 M)으로 처리하고 실온에서 16시간동안 교반하였다. 이 반응 용액을 0°C 까지 냉각시키고, 1.84 g (7.9 m몰)의 지르코늄 테트라클로라이드를 조금씩 첨가하였다. 이러한 첨가 후에, 이 용액을 실온까지 가열하고, 이 온도에서 두시간 동안 교반하였다. 형성된 침전물을 G3 소결 유리 필터를 통해 여과하고 잔류물을 10 mL의 디에틸 에테르로 한차례 세척하였다. 그 다음에 잔류물을 진공 상태에서 건조시키고, 라세믹 : 메소 비율이 1 : 1 에 가까운, 원하는 생성물을 1.89g (50%)의 수율로 얻었다. 프로필렌 중합에 적합한 촉매를 얻기 위해서는 이성질체들을 부가 단계에서 분리하여야 한다.
- <551>  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):
- <552> 7.75-6.85 (m, 10H, arom-H), 2.24 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (s, 6H, aliph-H).
- <553> **실시예 8:** 디메틸비스(2-메틸-4-페닐인덴일)실란의 제조
- <554> 실온에서 8.0 g (38.8 m몰)의 2-메틸-4-페닐인덴을 180 mL의 톨루엔과 10 mL의 THF에 넣은 다음, 15.5 mL의 n-부틸리튬 용액 (톨루엔 2.5 M)을 연이어 첨가하였다. 이러한 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 80°C까지 가열하고 이 온도에서 한시간동안 교반하였다. 40°C로 냉각한 다음, 2.5 g (19.4 m몰)의 디메틸디클로로실란을 이 반응 용액에 천천히 방울지게 첨가하였다. 이 첨가후에, 이 반응 용액을 60°C에서 세시간동안 그리고 그 다음에는 실온에서 밤새 교반하였다. 80 mL의 물을 첨가하고 형성된 상들을 분리하였다. 유기 상을 80 mL의 물로 세척하고 수상을 전체 80 mL의 톨루엔으로 세차례 추출하였다. 결합 유기 상을 황산마그네슘에 의해 건조시켰다. 황산마그네슘을 분리한 후에 용매를 제거하고 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 원하는 생성물을 7.27g (80%)의 수율(순도 97%)로 분리하였다.
- <555>  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):
- <556> 7.73-7.12 (m, 16H, arom-H), 6.75 (s, br, 2H, olefin-H indene), 3.76 (s, 2H, SiC-H), 2.17 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), -0.20 (m, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ).
- <557> **실시예 9:** 디메틸실란디일비스(2-메틸-4- 페닐인덴일)지르코늄 디클로라이드의 제조
- <558> 실온에서 5.0 g (10.7 m몰)의 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐)인덴을 80 mL의 디에틸 에테르에 넣고, 8.6 mL의 n-부틸리튬 용액 (톨루엔 2.5 M)을 첨가하였다. 이러한 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 0°C로 냉각시킨 다음, 2.49 g (10.7 m몰)의 지르코늄 테트라클로라이드를 조금씩 첨가하였다. 20 mL의 디에틸 에테르를 첨가한 다음 이 용액을 실온까지 가열하고 이 온도에서 두시간동안 교반하였다. 형성된 침전물을 G3 소결 유리 필터를 통해 여과하고 20 mL의 디에틸 에테르로 한차례 세척하였다. 그 다음에 잔류물을 오일 펌프 진공에서 건조시키고, 라세믹 : 메소 비율이 1 : 1 에 가까운 원하는 생성물을 3.70g (55%)의 수율로 얻었다. 프로필렌 중합에 적합한 촉매를 얻기 위해서는 이성질체들을 부가 단계에서 분리하여야 한다.
- <559>  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):
- <560> 7.69-6.93 (m, 18H, arom-H), 2.24 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ )
- <561> **실시예 10:** 디-n-헥실게르만에틸비스(2-메틸-4-(4'-터트-부틸페닐)인덴)의 제조
- <562> 실온에서 12.3 g (46.9 m몰)의 2-메틸-4-(4'-터트-부틸페닐)-1-인덴을 190 mL의 톨루엔과 11 mL의 THF에 넣고, 18.8 mL의 n-부틸리튬 (톨루엔 2.5 M)을 연이어 첨가하였다. 이러한 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 80°C까지 가열하고 이 온도에서 한시간동안 교반하였다. 40°C로 냉각시킨 다음, 7.4 g (23.5 m몰)의 디-n-헥실디클로로게르만을 천천히 방울지게 첨가하였다. 이 첨가 후에, 이 반응 용액을 60°C에서 세시간동안 그리고 그 다음에는



실온에서 밤새 교반하였다. 70 mL의 물을 첨가하고 형성된 상들을 분리하였다. 유기 상을 100 mL의 물로 세척하고 수상을 전체 100 mL의 톨루엔으로 세차례 추출하였다. 결합 유기 상을 황산마그네슘에 의해 건조시켰다. 황산마그네슘을 분리한 후에 용매를 제거하고 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 원하는 생성물, 즉, 헥실게르만에틸비스(2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)인덴)을 11.0g (61 %)의 수율(순도 95%)로 분리하였다.

<563> <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<564> 7.50-7.14 (m, 14H, arom-H), 6.75 (s, br, 2H, olefin-H indene), 3.63, 3.50 (each s, each 1H, SiC-H), 2.06, 2.02 (each s, each 3H, CH<sub>3</sub>), 1.36, 1.33 (each s, each 9H, *tert*-butyl), 1.23-1.07 (m, 16H, aliph-H), 0.79-0.71 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.65-0.50 (m, 4H, aliph-H).

<565> **실시예 11 :** 디-n-헥실게르만에틸비스(2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)-인덴)지르코늄 디클로라이드의 제조

<566> 실온에서 6.3 g (8.2 m몰)의 디-n-헥실게르만에틸비스(2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)인덴)을 80 mL의 디에틸 에테르에 넣고, 6.6 mL의 n-부틸리튬 용액 (톨루엔 2.5 M)을 첨가하였다. 이러한 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 이 온도에서 밤새 교반하였다. 0°C로 냉각시킨 다음, 1.9 g (8.2 m몰)의 지르코늄 테트라클로라이드를 조금씩 첨가하였다. 20 mL의 디에틸 에테르의 첨가 후에, 이 혼합물을 실온까지 가열하고, 그 다음에 이 온도에서 두시간 동안 교반하였다. 형성된 침전물을 G3 소결 유리 필터를 통해 분리하고 10 mL의 디에틸 에테르로 한차례 세척하였다. 그 다음에 잔류물을 오일 펌프 진공에서 건조시켰다. 라세믹 : 메소 비율이 20 : 1 보다 큰 원하는 생성물을 3.6g (47%)의 수율로 얻었다.

<567> <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<568> 7.74-7.03 (in, 16H, arom-H), 2.23 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.92-1.40 (m, 20 H, aliph-H), 1.36 (s, 18H, *tert*-butyl), 0.94 (t, 6H, CH<sub>3</sub>).

<569> **실시예 12:** 사이클로헥실(메틸)실란디일비스(2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)인덴)의 제조

<570> 실온에서 4.0 g (15.2 m몰)의 2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)-1-인덴을 68 mL의 톨루엔에 넣고, 4 mL의 THF와 6.5 mL의 n-부틸리튬 (톨루엔 2.5 M)을 연이어 첨가하였다. 이러한 첨가가 완료된 후에 이 혼합물을 80°C까지 가열하고 이 온도에서 한시간 동안 교반하였다. 40°C까지 냉각되도록 한 다음, 5.8 mL(20.7 m몰)의 사이클로헥실(메틸)디클로로실란을 천천히 방울지게 첨가하였다. 이 첨가 후에, 이 반응 용액을 60°C에서 세시간 동안 그리고 그 다음에는 실온에서 밤새 교반하였다. 50 mL의 물을 첨가하고 형성된 상들(phases)을 분리하였다. 유기 상을 25 mL의 물로 세척하고 수상을 전체 20 mL의 톨루엔으로 두차례 추출하였다. 결합 유기 상을 황산마그네슘에 의해 건조시켰다. 황산마그네슘을 분리한 후에 용매를 제거하고 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 원하는 생성물, 즉, 사이클로헥실(메틸)실란디일비스(2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)인덴)을 2.35g (48%)의 수율(순도 97%)로 분리하였다.

<571> <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<572> 7.45-7.02 (m, 14H, arom-H), 6.76 (s, 1H, olefin-H indene), 3.61 (s, 1 H, SiC-H), 3.50 (s, 2H, benzyl-H), 2.21 , 2.06 (each s, each 3H, CH<sub>3</sub>), 1.81-1.23 (m, 11H, aliph-H), 1.38, 1.37 (each s, each 9H, *tert*-butyl), 0.18 (s, 3H, Me).

<573> **실시예 13:** 사이클로헥실(메틸)실란디일비스(2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)인덴)지르코늄 디클로라이드의 제조

<574> 실온에서 7.0 g (10.8 m몰)의 사이클로헥실(메틸)실란디일비스(2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)인덴)을 70 mL의 디에틸 에테르에 넣고, 8.6 mL의 n-부틸리튬 용액 (톨루엔 2.5 M)을 첨가하였다. 이러한 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 0°C 까지 냉각시킨 다음 2.51 g (10.8 m몰)의 지르코늄 테트라클로라이드를 조금씩 첨가하였다. 이 용액을 실온에서 두시간 동안 교반하였다. 형성된 침전물을 G3 소결 유리 필터를 통한 여과에 의해 분리하고 6 mL의 디에틸 에테르로 두차례 세척하였다. 그 다음에 잔류물을 오일 펌프 진공에서 건조시키고, 라세믹 : 메소 비율이 20 : 1 보다 큰 원하는 생성물을 4.66g (53%)의 수율로 얻었다.

- <575>  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):
- <576> 7.40-6.97 (m, 16H, arom-H), 2.22 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.19-1.46 (m, 11 H, aliph-H), 1.32 (s, 18H, *tert*-butyl), 1.27 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).
- <577> **실시예 14:** (2-메틸-4-(4'-터트-부틸페닐)-1-인덴)디메틸클로로-실란의 제조
- <578> 실온에서 20 g (76 m물)의 2-메틸-4-(4'-터트-부틸페닐)-1-인덴을 160 mL의 톨루엔에 넣고, 5.0 mL의 DME와 28.4 mL의 n-부틸리튬 용액 (톨루엔 2.68 M)을 방울지게 첨가하였다. 이러한 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 80°C까지 가열하고 이 온도에서 한시간동안 교반하였다. 그 다음에 27.7 mL(229 m물)의 디메틸시클로로실란과 -40°C까지 냉각된 260 mL의 THF의 용액에 천천히 첨가하였다. 이 혼합물을 실온까지 따뜻하게 되게 하고 밤새 교반하였다. 용매를 오일 펌프 진공에서 제거하고, 잔류물을 100 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 녹지 않는 리튬 클로라이드를 G4 유리 필터를 통해 여과시켰다. 용매를 오일 펌프 진공에서 제거하였다. 원하는 생성물을 24.8g (98%)의 수율로 얻었다.
- <579>  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):
- <580> 7.3-7.0 (m, 7H, arom-H), 6.7 (s, 1H, olefin-H-indene) 3.5 (s, 1H, H-indene), 2.1 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.3 (s, 9H, *tert*-butyl), 0.3, 0.05 (each s, each 3H,  $\text{CH}_3\text{-Si}$ ).
- <581> **실시예 15:** 디메틸실란디일(2-메틸-4-(4'-터트-부틸페닐)-1-인덴)(2-이소프로필-4-(4'-터트-부틸페닐)-1-인덴)의 제조
- <582> 실온에서 16.8 g (57.7 m물)의 2-이소프로필-4-(4'-터트-부틸페닐)-1-인덴을 131 mL의 톨루엔에 넣고, 5.0 mL의 THF와 21.5 mL의 n-부틸리튬 용액 (톨루엔 2.68 M)을 연이어 첨가하였다. 이러한 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 80°C까지 가열하고 이 온도에서 한시간동안 교반하였다. 그 다음에 실온까지 냉각되도록 하였다. 그 결과로 얻은 용액을 20.5 g (57.7 m물)의 (2-메틸-4-(4'-터트-부틸페닐)-1-인덴)디메틸클로로실란과 246 mL의 톨루엔의 용액에 한시간에 걸쳐 방울지게 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 그 다음에 60 mL의 물을 첨가하고 형성된 상들(phases)을 분리하였다. 유기 상을 100 mL의 물로 세척하고 결합 유기 상을 전체 100 mL의 톨루엔으로 두차례 추출하였다. 결합 유기상들을 황산마그네슘에 의해 건조시켰다. 황산마그네슘을 여과 분리한 후에 용매를 제거하고 잔류물을 오일 펌프 진공에서 건조시켰다. 원하는 생성물을 31.6g (90%)의 수율(순도 90%)로 분리하였다.
- <583>  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):
- <584> 7.51-7.1 (m, 14H, arom-H), 6.71, 6.62 (each s, each 1H, olefin-H-indene), 3.35, 3.31 (each s, each 2H,  $\text{CH}_2\text{-H}$ ), 2.65 (m, 1H, CH-isopropyl), 2.41 (s, 3H  $\text{CH}_3\text{-H}$ ), 1.35, 1.33 (each s, each 9H, *tert*-butyl), 1.15 (d, 6H, isopropyl- $\text{CH}_3$ ), 0.2, 0.0 (each d, each 3H,  $\text{SiCH}_3$ ).
- <585> **실시예 16:** 디메틸실란디일(2-메틸-4-(4'-터트-부틸페닐)인덴)(2-이소프로필-4-(4'-터트-부틸페닐)인덴)지르코늄 디클로라이드의 제조
- <586> 실온에서 36.6 g (60 m물)의 디메틸실란디일(2-메틸-4-(4'-터트-부틸페닐)-1-인덴)(2-이소프로필-4-(4'-터트-부틸페닐)-1-인덴)을 366 mL의 디에틸 에테르에 넣고, 44.9 mL의 n-부틸리튬 용액 (톨루엔 2.68 M)을 연이어 첨가하였다. 이러한 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 이 온도에서 밤새 교반하였다. 그 다음에 0°C 까지 냉각되고, 14.0 g (60 m물)의 지르코늄 테트라클로라이드를 조금씩 첨가하였다. 이 혼합물을 실온까지 따뜻하게 되게 하고, 이 온도에서 또 두시간동안 교반하였다. 형성된 침전물을 G3 소결 유리 필터를 통한 여과에 의해 분리하고 두차례의 50 mL 테트라하이드로푸란과 한차례의 70 mL 펜탄으로 세척하였다. 잔류물을 오일 펌프 진공에서 건조시키고, 라세믹 : 메소 비율이 약 1 : 1 인 생성물을 23.5g (50%)의 수율로 얻었다. 프로필렌 중합에 적합한 촉매를 얻기 위해서는 이성질체들을 부가 단계에서 분리하여야 한다.
- <587>  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):
- <588> 7.7-6.9 (m, 14H, arom-H), 3.26 (m, 1H, CH-isopropyl), 2.23 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 (s, 18H, *tert*-butyl),

1.33, 1.32 (each s, each 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.08, 1.03 (each d, each 3H, isopropyl-CH<sub>3</sub>).

<589>

**실시예 17a:** 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조

<590>

실온에서 22.4 g의 실리카 (Grace XP02107, 180°C와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조됨, LOD < 0.5 중량%이고 LOI = 2.6 중량%임)와 112 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션: Albemarle Corporation)의 30 중량% 용액 57 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30°C를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 반시간동안 교반한 다음 가열하고 4시간동안 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 다음에 용매를 여과에 의해 분리하였다. 잔류물을 두차례의 112 mL 톨루엔 및 세차례의 112 mL 이소헥산으로 세척하고 진공 상태에서 일정 무게(constant weight)까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 36.2g의 수율로 얻었다.

<591>

**실시예 17b:** 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조

<592>

실온에서 29.0 g의 실리카 (Grace XP02107, 90°C와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조됨, LOD = 0.9 중량%이고 LOI = 2.6 중량%임)와 145 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 73 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30°C를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 반시간동안 교반한 다음 가열하고 4시간동안 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 다음에 용매를 여과에 의해 분리하였다. 잔류물을 두차례의 145 mL 톨루엔 및 세차례의 145 mL 이소헥산으로 세척하고 진공 상태에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 53.7g의 수율로 얻었다.

<593>

**실시예 17c:** 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조

<594>

실온에서 28.1 g의 실리카 (Grace XP02107, 아르곤으로 5차례 비워져 퍼지됨, LOD > 2중량%임)와 140 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션: 알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 71 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30°C를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 반시간동안 교반한 다음 가열하고 4시간동안 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 다음에 용매를 여과에 의해 분리하였다. 잔류물을 두차례의 140 mL 톨루엔 및 세차례의 140 mL 이소헥산으로 세척하고 진공 상태에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 49.8g의 수율로 얻었다. 실시예 17a 및 17b와 비교해 볼 때, MAO를 첨가하는 동안 더 격렬한 반응이 관찰될 수 있다. 얻어진 메틸알루미늄옥산 처리 실리카는 많은 양의 작은 입자들(조각들)을 나타냈다.

<595>

**실시예 18a:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

<596>

실시예 17a에서 제조된 17.5 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면(a smooth surface)을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크(separate flask)에서 313 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.9 mL 그리고 톨루엔 44 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 붉은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분 내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라(spatula)로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치(rest)시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지(nitrogen purge)로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 17.1 g의 수율로 얻었다.

<597>

**실시예 18b:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

<598>

실시예 17b에서 제조된 17.0 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 265 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.2 mL 그리고 톨루엔 40 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 붉은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 16.2g의 수율로 얻었다.

<599>

**실시예 18c:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

- <600> 실시예 17c에서 제조된 15.4 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 251 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인테닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.0 mL 그리고 톨루엔 36 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 붉은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이프를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 20.1 g의 수율로 얻었다.
- <601> **비교예 19:** 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조
- <602> 실온에서 8.3 g의 실리카 (Grace XP02107, 180°C와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조됨, LOD < 0.5 중량%이고 LOI = 2.6 중량%임)와 41 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 20.9 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30°C를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 반시간동안 교반하였다. 용매를 여과하여 제거하고, MAO 처리 실리카를 질소 스트림에서 건조시켰다.
- <603> **비교예 20:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조
- <604> 비교예 19에서 제조된 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 239 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인테닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 3.9 mL 그리고 톨루엔 34 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 붉은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이프를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 14.5g의 수율로 얻었다.
- <605> **비교예 21:** 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조
- <606> 실온에서 19.7 g의 실리카 (Grace XP02107, 180°C와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조됨, LOD < 0.5 중량%이고 LOI = 2.6 중량%임)와 98 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 20 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30°C를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 반시간동안 교반한 다음 가열하고 4시간동안 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 다음에 용매를 여과에 의해 분리하였다. 잔류물을 두차례의 100 mL 톨루엔 및 세차례의 100 mL 이소헥산으로 세척하고 진공 상태에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 24.3g의 수율로 얻었다.
- <607> **비교예 22:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조
- <608> 비교예 21에서 제조된 10.3 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 243 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인테닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 16.4 mL 그리고 톨루엔 34 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 붉은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이프를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 스트림에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 14.4g의 수율로 얻었다.
- <609> **비교예 23:** 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조
- <610> 실온에서 16.0 g의 실리카 (Grace XP02107, 180°C와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조됨, LOD < 0.5 중량%이고 LOI = 2.6 중량%임)와 80 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 16.3 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30°C를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 두시간동안 교반하였다. 용매를 여과하여 제거하고 MAO 처리 실리카를 질소 스트림에서 건조시켰다.



- <611> **비교예 24:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조
- <612> 비교예 23에서 제조된 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 464 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인테닐)지르코늄디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 31.6 mL 그리고 톨루엔 65 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 붉은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 26.5g의 수율로 얻었다.
- <613> **비교예 25:** 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조
- <614> 실온에서 9.8 g의 실리카 (Grace XPO2107, 180°C와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조됨, LOD < 0.5 중량%이고 LOI = 2.6 중량%임)와 49 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 10.0 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30°C를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 두시간동안 교반하였다. 용매를 여과하여 제거하고, 75 mL의 이소헥산으로 세차례 세척하고 질소 스트림에서 건조시켰다.
- <615> **비교예 26:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조
- <616> 비교예 25에서 제조된 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 283 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인테닐)지르코늄디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 19.3 mL 그리고 톨루엔 40 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 붉은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 16.6g의 수율로 얻었다.
- <617> **비교예 27:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조
- <618> 실시예 17a에서 제조된 13.1 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 80 mL의 톨루엔에 현탁시켰다. 세퍼레이트 플라스크에서 234 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인테닐)지르코늄디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 3.8 mL 그리고 톨루엔 20 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 붉은 색의 용액을 얻은 다음 메틸알루미늄옥산 처리 실리카 현탁액에 첨가하였다. 메탈로센 플라스크를 20 mL의 톨루엔으로 행구었다. 이 촉매 혼합물을 실온에서 두시간동안 교반하였다. 그 다음에 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 140 mL의 이소헥산으로 세차례 세척하고 질소 스트림에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 14.0g의 수율로 얻었다.
- <619> **비교예 28:** 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조
- <620> 실온에서 21.0 g의 실리카 (Grace XPO2107, 180°C와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조됨, LOD < 0.5 중량%이고 LOI = 2.6 중량%임)와 105 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 62.5 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30°C를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 두시간동안 교반하였다. 용매를 여과하여 제거하고, 잔류물을 두차례의 100 mL 톨루엔과 세차례의 100 mL 이소헥산으로 세척한 다음 진공 상태에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 MAO 처리 실리카를 30.9g의 수율로 얻었다.
- <621> **비교예 29:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조
- <622> 비교예 28에서 제조된 12.2 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 41 mL의 톨루엔에 현탁시켰다. 세퍼레이트 플라스크에서 240 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인테닐)지르코늄디클로라이드를, 41 mL의 톨루엔과 혼합하였다. 메탈로센 현탁액을 5분동안 교반한 다음 메틸알루미늄옥산 처리 실리카 현탁액에 첨가하였다. 메탈로센 플라스크를 5 mL의 톨루엔으로 행구었다. 이 촉매 혼합물을 실온에서 두시간동안 교반하였다. 그 다음에 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 115 mL의 이소헥산으로 세차례 세척하고 질소 스트림에서 일정 중량까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 14.9g의 수율로 얻었다.

- <623> **비교예 30:** 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조
- <624> 실온에서 28.3 g의 실리카 (Grace XP02107, 180℃와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조됨, LOD < 0.5 중량%이고 LOI = 2.6 중량%임)와 141 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 84.5 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30℃를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 반시간동안 교반한 다음 가열하고 4시간동안 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 다음에 용매를 여과에 의해 분리하였다. 잔류물을 두차례의 280 mL 톨루엔 및 세차례의 280 mL 이소헥산으로 세척하고 진공 상태에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 41.8g의 수율로 얻었다.
- <625> **비교예 31:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조
- <626> 실시예 30에서 제조된 11.5 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 69 mL의 톨루엔에 현탁시켰다. 세퍼레이트 플라스크에서 231 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄디클로라이드를, 20 mL의 톨루엔과 혼합하였다. 메탈로센 현탁액을 5분동안 교반한 다음 메틸알루미늄옥산 처리 실리카 현탁액에 첨가하였다. 메탈로센 플라스크를 5 mL의 톨루엔으로 행구었다. 이 촉매 혼합물을 실온에서 두시간동안 교반하였다. 그 다음에 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 115 mL의 이소헥산으로 세차례 세척하고 질소 스트림에서 일정 중량까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 11.4g의 수율로 얻었다.
- <627> **비교예 32:** 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조
- <628> 실온에서 25.0 g의 실리카 (Grace XP02107, 180℃와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조됨, LOD < 0.5 중량%이고 LOI = 2.6 중량%임)와 250 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 80.0 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30℃를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 반시간동안 교반한 다음 가열하고 4시간동안 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 다음에 용매를 여과에 의해 분리하였다. 잔류물을 두차례의 250 mL 톨루엔 및 세차례의 250 mL 이소헥산으로 세척하고 진공 상태에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 42.1g의 수율로 얻었다.
- <629> **비교예 33:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조
- <630> 실시예 32에서 제조된 11.8 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 34 mL의 톨루엔에 현탁시키고, 얼음조(ice bath)로 0℃까지 냉각시켰다. 세퍼레이트 플라스크에서 203 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 34 mL의 톨루엔과 혼합하고 마찬가지로 0℃까지 냉각시켰다. 메탈로센 현탁액을 5분동안 교반한 다음 메틸알루미늄옥산 처리 실리카 현탁액에 첨가하였다. 이 촉매 혼합물을 0℃에서 두시간동안 교반하였다. 그 다음에 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 120 mL의 이소헥산으로 세차례 세척하고 질소 스트림에서 일정 중량까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 11.4g의 수율로 얻었다.
- <631> **실시예 34:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조
- <632> 실시예 17a에서 제조된 16.5 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 296 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.8 mL 그리고 톨루엔 40 mL와 혼합하였다.
- <633> 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 붉은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정지시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 50 mL 이소헥산으로 세차례 세척하고 진공 상태에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 18.5g의 수율로 얻었다.
- <634> **실시예 35:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조
- <635> 실시예 17a에서 제조된 12.7 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 228 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 3.7 mL 그리고 톨루엔 33 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 붉은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카에 첨가하였다. 이 혼합물을 모든 고체 입자들이 동일한 색을 나타낼 때까지 스파툴라로 완전히 휘저었다. 그 다음에

이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 스트림에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 13.8g의 수율로 얻었다.

**<636> 실시예 36: 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조**

**<637>** 실온에서 30.3 g의 실리카 (Grace XP02107, 180℃와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조됨, LOD < 0.5 중량%이고 LOI = 2.6 중량%임)와 156 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 79 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30℃를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 반시간동안 교반한 다음 가열하고 1시간동안 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 다음에 용매를 여과에 의해 분리하였다. 잔류물을 두차례의 155 mL 톨루엔 및 세차례의 155 mL 이소헥산으로 세척하고 진공 상태에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 55.0g의 수율로 얻었다.

**<638> 실시예 37: 피담지 메탈로센 촉매의 제조**

**<639>** 실시예 36에서 제조된 16.5 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 262 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.2 mL 그리고 톨루엔 37 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 붉은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파틀라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 17.0g의 수율로 얻었다.

**<640> 실시예 38: 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조**

**<641>** 실온에서 29.0 g의 실리카 (Grace XP02107, 180℃와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조됨, LOD < 0.5 중량%이고 LOI = 2.6 중량%임)와 145 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 62.1 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30℃를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 반시간동안 교반한 다음 가열하고 4시간동안 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 다음에 용매를 여과에 의해 분리하였다. 잔류물을 두차례의 145 mL 톨루엔 및 세차례의 145 mL 이소헥산으로 세척하고 진공 상태에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 49.8g의 수율로 얻었다.

**<642> 실시예 39: 피담지 메탈로센 촉매의 제조**

**<643>** 실시예 38에서 제조된 16.5 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다.

**<644>** 세퍼레이트 플라스크에서 277 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 6.5 mL 그리고 톨루엔 40 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 붉은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파틀라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다.

**<645>** 자유 유동 분말인 촉매를 17.2g의 수율로 얻었다.

**<646> 실시예 40: 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조**

**<647>** 실온에서 29.2 g의 스프레이-건조 실리카(평균 입자 직경: 20 마이크로미터; 비표면적: 310 m<sup>2</sup>/g; 공극 부피: 1.5 ml/g; 180℃와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조됨, LOD < 0.3 중량% 이고 LOI = 2.5 중량%임)와 146 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 74 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30℃를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 반시간 동안 교반한 다음 가열하고 4시간동안 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 다음에 용매를 여과에 의해 분리하였다. 잔류물을 두차례의 150 mL 톨루엔 및 세차례의 150 mL 이소헥산으로 세척하고 진공 상태에서 일정 무게까지 건

조시켰다. 자유 유동 분말인 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 53.2g의 수율로 얻었다.

**<648> 실시예 41:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

**<649>** 실시예 40에서 제조된 14.9 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다.

**<650>** 세퍼레이트 플라스크에서 236 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인덴일)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 3.8 mL 그리고 톨루엔 34 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 붉은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 스트림에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 14.7g의 수율로 얻었다.

**<651> 실시예 42:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

**<652>** 실험 공장(pilot plant)에서 20 kg의 피담지 촉매를 실시예 17a 및 실시예 18a에 따라 제조하였다.

**<653> 실시예 43:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

**<654>** 실시예 17a에서 제조된 12.7 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 303 mg의 rac-디메틸실란디일(2-메틸-4-(4'-터트-부틸페닐)인덴일)(2-이소프로필-4-(4'-터트-부틸-페닐)인덴일)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 3.7 mL 그리고 톨루엔 32 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 14.4g의 수율로 얻었다.

**<655> 실시예 44:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

**<656>** 실시예 17a에서 제조된 16.7 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 320 mg의 rac-디메틸실란디일(2-메틸-4-(4'-터트-부틸페닐)인덴일)(2-이소프로필-4-(4'-터트-부틸-페닐)인덴일)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.8 mL 그리고 톨루엔 42 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 스트림에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 18.2g의 수율로 얻었다.

**<657> 실시예 45:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

**<658>** 실시예 17a에서 제조된 14.3 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 205 mg의 rac-디메틸실란디일(2-메틸-4-(4'-터트-부틸페닐)인덴일)(2-이소프로필-4-(4'-터트-부틸-페닐)인덴일)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.1 mL 그리고 톨루엔 35 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 스트림에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 15.6g의 수율로 얻었다.

**<659> 비교예 46:** 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조

**<660>** 실리카 8.4 g, 톨루엔 42 mL 그리고 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 8.6 mL



를 사용하여 비교예 19에 따라 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 제조하였다.

**<661> 비교예 47: 피담지 메탈로센 촉매의 제조**

**<662>** 비교예 46에서 제조된 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 259 mg의 디메틸실란디일(2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)인데닐)(2-이소프로필-4-(4'-tert-부틸-페닐)인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 16.6 mL 그리고 톨루엔 34 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파틀라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 14.6g의 수율로 얻었다.

**<663> 비교예 48: 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조**

**<664>** 실리카 8.4 g, 톨루엔 42 mL 그리고 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 21.3 mL를 사용하여 비교예 19에 따라 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 제조하였다.

**<665> 비교예 49: 피담지 메탈로센 촉매의 제조**

**<666>** 비교예 48에서 제조된 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 259 mg의 디메틸실란디일(2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)인데닐)(2-이소프로필-4-(4'-tert-부틸-페닐)인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 3.9 mL 그리고 톨루엔 34 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파틀라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 13.6g의 수율로 얻었다.

**<667> 비교예 50: 피담지 메탈로센 촉매의 제조**

**<668>** 비교예 30에서 제조된 11.8 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 71 mL의 톨루엔에 현탁시켰다. 세퍼레이트 플라스크에서 247 mg의 rac-디메틸실란디일(2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)인데닐)(2-이소프로필-4-(4'-tert-부틸-페닐)인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 20 mL의 톨루엔과 혼합하였다. 메탈로센 현탁액을 5분동안 교반한 다음 메틸알루미늄옥산 처리 실리카 현탁액에 첨가하였다. 메탈로센 플라스크를 5 mL의 톨루엔으로 행구었다. 이 촉매 혼합물을 실온에서 두시간동안 교반하였다. 그 다음에 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 120 mL의 이소헥산으로 세차례 세척하고 질소 스트림에서 일정 중량까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 12.6g의 수율로 얻었다.

**<669> 실시예 51: 피담지 메탈로센 촉매의 제조**

**<670>** 실시예 17a에서 제조된 9.02 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 133 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 2.6 mL 그리고 톨루엔 23 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파틀라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 스트림에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 9.8g의 수율로 얻었다.

**<671> 비교예 52: 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조**

**<672>** 실리카 10.25 g, 톨루엔 51 mL 그리고 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 10.4 mL를 사용하여 비교예 19에 따라 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 제조하였다.

**<673> 비교예 53: 피담지 메탈로센 촉매의 제조**

**<674>** 비교예 52에서 제조된 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 244 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 20.2 mL 그리고 톨루엔 42 mL와 혼합하였다.

이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 붉은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 17.2g의 수율로 얻었다.

<675> **실시예 54:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

<676> 실시예 17a에서 제조된 14.2 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 322 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.1 mL 그리고 톨루엔 35 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 스트림에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 15.3g의 수율로 얻었다

<677> **비교예 55:** 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조

<678> 실리카 8.5 g, 톨루엔 43 mL 그리고 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 8.7 mL를 사용하여 비교예 19에 따라 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 제조하였다.

<679> **비교예 56:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

<680> 비교예 55에서 제조된 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 312 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 16.8 mL 그리고 톨루엔 35 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 14.3g의 수율로 얻었다.

<681> **실시예 57:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

<682> 실시예 17a에서 제조된 13.1 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 330 mg의 rac-사이클로헥실(메틸)실란디일비스(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 3.8 mL 그리고 톨루엔 33 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 14.9g의 수율로 얻었다.

<683> **비교예 58:** 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조

<684> 실리카 9.3 g, 톨루엔 47 mL 그리고 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 9.5 mL를 사용하여 비교예 19에 따라 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 제조하였다.

<685> **비교예 59:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

<686> 비교예 58에서 제조된 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 376 mg의 rac-사이클로헥실(메틸)실란디일비스(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 18.3 mL 그리고 톨루엔 38 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매

를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 16.2g의 수율로 얻었다.

**<687> 실시예 60:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

**<688>** 실시예 17a에서 제조된 12.9 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 298 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)인테닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 5.4 mL 그리고 톨루엔 33 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 스트림에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 14.3g의 수율로 얻었다.

**<689> 실시예 61:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

**<690>** 실시예 38에서 제조된 14.6 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 314 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)인테닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 5.8 mL 그리고 톨루엔 42 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 40°C까지 가열하고 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 스트림에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 15.6g의 수율로 얻었다.

**<691> 비교예 62:** 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조

**<692>** 실리카 7.6 g, 톨루엔 38 mL 그리고 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 7.7 mL를 사용하여 비교예 19에 따라 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 제조하였다.

**<693> 비교예 63:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

**<694>** 비교예 62에서 제조된 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 285 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)인테닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 15.0 mL 그리고 톨루엔 31 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 13.2g의 수율로 얻었다.

**<695> 실시예 64:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

**<696>** 실시예 17a에서 제조된 14.4 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 394 mg의 rac-디-n-헥실실란디일비스(2-메틸-4-(4'-터트-부틸페닐)-인테닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.1 mL 그리고 톨루엔 36 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 스트림에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 17.1g의 수율로 얻었다.

**<697> 비교예 65:** 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조

**<698>** 실리카 10.8 g, 톨루엔 54 mL 그리고 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 11.0 mL를 사용하여 비교예 19에 따라 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 제조하였다.

**<699> 비교예 66:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

**<700>** 비교예 65에서 제조된 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에

넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 476 mg의 rac-디-n-헥실실란디일비스(2-메틸-4-(4'-터트-부틸페닐)-인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 21.3 mL 그리고 톨루엔 44 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 17.9g의 수율로 얻었다.

<701> **실시예 67:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

<702> 실시예 17a에서 제조된 12.9 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 372 mg의 rac-디-n-헥실게르만에틸비스(2-메틸-4-(4'-터트-부틸페닐)-인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 3.4 mL 그리고 톨루엔 33 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 스트립에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 14.8g의 수율로 얻었다.

<703> **비교예 68:** 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조

<704> 실리카 8.8 g, 톨루엔 44 mL 그리고 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 8.9 mL를 사용하여 비교예 19에 따라 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 제조하였다.

<705> **비교예 69:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

<706> 비교예 68에서 제조된 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 405 mg의 rac-디-n-헥실게르만에틸비스(2-메틸-4-(4'-터트-부틸페닐)-인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 17.3 mL 그리고 톨루엔 36 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 14.3g의 수율로 얻었다.

<707> **실시예 70:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

<708> 223 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 3.6 mL에 용해시켰다. 이 용액을 11 mL의 톨루엔으로 희석시키고 및 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 그 다음에 이 용액을 교반하면서 실시예 17a에서 제조된 12.4 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카에 첨가하였다. 합침 용액의 부피는 담체 물질의 공극 부피의 125%이었다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 또 다시 5~10 분동안 교반한 다음 한시간 동안 정치시켰다. 이 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 12.9g의 수율로 얻었다.

<709> **실시예 71:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

<710> 231 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 3.7mL에 용해시켰다. 이 용액을 14.5 mL의 톨루엔으로 희석시키고 및 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 그 다음에 이 용액을 교반하면서 실시예 17a에서 제조된 12.9 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카에 첨가하였다. 합침 용액의 부피는 담체 물질의 공극 부피의 150%이었다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 또 다시 5~10 분동안 교반한 다음 한시간 동안 정치시켰다. 이 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 13.3g의 수율로 얻었다.

<711> **실시예 72:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

<712> 224 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 3.6 mL에 용해시켰다. 이 용액을 19.9 mL의 톨루엔으로 희석시키고 및 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 그 다음에 이 용액을 교반하면서 실시예 17a에서 제조된 12.5 g의 메틸알



루미녹산 처리 실리카에 첨가하였다. 함침 용액의 부피는 담체 물질의 공극 부피의 200%이었다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 또 다시 5~10 분동안 교반한 다음 한시간 동안 정치시켰다. 이 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 13.5g의 수율로 얻었다.

<713> **실시예 73:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

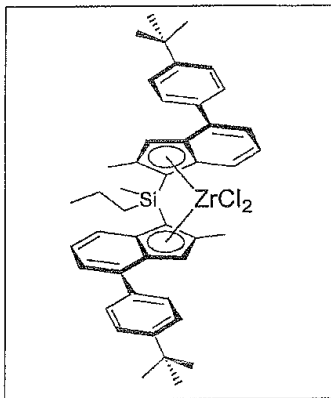
<714> 233 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인덴일)지르코늄 디클로라이드를 메틸알루미녹산과 톨루엔 (알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 3.7 mL에 용해시켰다. 이 용액을 26.7 mL의 톨루엔으로 희석시키고 및 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 그 다음에 이 용액을 교반하면서 실시예 17a에서 제조된 13.0 g의 메틸알루미녹산 처리 실리카에 첨가하였다. 함침 용액의 부피는 담체 물질의 공극 부피의 250%이었다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 또 다시 5~10 분동안 교반한 다음 한시간 동안 정치시켰다. 이 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 14.0g의 수율로 얻었다.

<715> **실시예 74:** 메틸알루미녹산 처리 실리카의 제조

<716> 실온에서 263 g의 실리카 (Grace XP02107, 180°C와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조되고, LOD < 0.5 중량%이고 LOI = 2.6 중량%)와 1300 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 메틸알루미녹산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 670 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30°C를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 반시간동안 교반한 다음 가열하고 4시간동안 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 다음에 용매를 여과에 의해 분리하였다. 잔류물을 두차례의 1300 mL 톨루엔 및 세차례의 1300 mL 이소헥산으로 세척하고 진공 상태에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 메틸알루미녹산 처리 실리카를 471g의 수율로 얻었다.

<717> **실시예 75:**

<718> a) 메탈로센 화합물 메틸(n-프로필)실란디일-비스-(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)인덴일)지르코늄디클로라이드의 제조



<719>

<720> 5 g (19 mmol)의 4-(4'-터트-부틸-페닐)-2-메틸-1H-인덴을 250 ml 플라스크에서 50 ml 톨루엔과 5 ml THF에 용해시켰다. 7.6 ml (1 eq.) n-부틸 리튬(톨루엔 2.6M)을 실온에서 첨가하고, 이 용액을 80°C에서 1시간 동안 교반하였다. 45°C까지 냉각시킨 후에, 1.5 g (0.5 eq.) 메틸(n-프로필)(디클로로)실란을 첨가하고 60°C에서 3시간 동안 교반을 계속하였다. 7.6 ml (리간드에 대해 2 eq.)의 n-부틸 리튬(톨루엔 2.6M)을 첨가하고 이 용액을 80°C에서 1시간동안 교반하였다. 실온까지 냉각시킨 후에, 2.2 g (리간드에 대해 0.5 eq.)의 지르코늄 테트라클로라이드를 첨가하고 이 혼합물을 45°C에서 2시간 동안 교반하였다. 리튬 클로라이드를 여과 및 각각 5 ml 톨루엔을 사용하는 두차례의 세척으로 제거하였다. 1.2 : 1 의 라세믹/메조 비율을 갖는 (양적으로) 미정제 복합물을 얻기 위해 여과액을 진공에서 농축시켰다. 헵탄으로의 분별결정화는 13 : 1 보다 큰 라세믹/메조 비율을 갖는 복합물(complex)을 500 mg (0.65 mmol, 7%)의 수율로 얻었다.

<721> <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.63, 7.56, 7.43, 7.35, 7.09 (5×m, 14H, aromatic), 6.98 (s, 2H, indenyl-H), 2.23 (s, 6H, indenyl-CH<sub>3</sub>), 1.91 - 1.82 (m, 4H, aliphatic), 1.31 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.27 (m, 5H, (H<sub>3</sub>C)Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)) ppm.

<722> b) 피담지 메탈로센 촉매의 제조

<723> 실시예 74에서 제조된 15.3 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 329 mg의 메틸(n-프로필)실란디일-비스-(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 5.8 mL 그리고 톨루엔 35 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 15.8 g의 수율로 얻었다.

<724> **실시예 76:**

<725> a) 메탈로센 화합물 디에틸실란디일비스(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄 디클로라이드의 제조

<726> a1) 비스[4-(4'-터트-부틸-페닐)-2-메틸-1H-인덴-1-일(y1)]-디에틸실란의 제조:

<727> 52.5 g (200 mmol)의 4-(4'-터트-부틸-페닐)-2-메틸-1H-인덴을 525 mL의 톨루엔과 53 mL의 THF에 용해시켰다. 그 다음에 80 mL (200 mmol)의 n-부틸리튬 용액 (톨루엔 2.5 M)을 실온에서 첨가하고, 이 혼합물을 80°C에서 1시간 동안 교반하였다. 40°C까지 냉각시킨 후에 15.7 g (100 mmol)의 디클로로디에틸실란을 첨가하였다. 이 혼합물을 60°C에서 12시간동안 교반하였다. 실온까지 냉각시킨 후에 100 mL의 물을 첨가하고 층들(layers)을 분리하였다. 유기층을 125 mL의 물로 세척하고, 액상층을 전체 150 mL의 톨루엔으로 두차례 추출하였다. 결합 유기층(the combined organic layers)을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 황산마그네슘의 분리 후에, 용매를 진공에서 제거하여 63g의 유리같은(glassy) 갈색 고체를 얻었다.

<728> 컬럼 크로마토그래피(실리카, 용리액: 헵탄 / 디클로로메탄 9:1)에 의한 정제로 15.2 g (25 mmol, 25 %)의 비스[4-(4'-터트-부틸-페닐)-2-메틸-1H-인덴-1일]-디에틸-실란을 얻었다.

<729> <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<730> δ = 7.53-7.03 (m, 14H, arom-H), 6.72 (s, 1H, olefin-H), 6.67 (s, 1 H, olefin-H), 3.73 (s, 1H, -CH), 3.59 (s, 1H, -CH), 2.05, 2.01 (2×s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 9H, t-Bu), 1.35 (s, 9H, tert-Bu), 1.03 (t, J=7.7 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>), 0.91-0.71 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-) ppm.

<731> a2) 디에틸실란디일비스(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)-인데닐) 지르코늄 디클로라이드의 제조:

<732> 15.2 g (25 mmol)의 비스[4-(4'-터트-부틸-페닐)-2-메틸-1H-인덴-1일]-디에틸-실란을 150 mL의 톨루엔과 15 mL의 THF에 용해시켰다. 그 다음에 20 mL (50 mmol)의 n-부틸리튬 용액 (톨루엔 2.5 M)을 실온에서 첨가하고, 이 혼합물을 80°C에서 1시간동안 교반하였다. 0°C까지 냉각시킨 후에 5.83 g (25 mmol)의 지르코늄 테트라클로라이드를 조금씩 첨가하였다. 이 현탁액을 실온에서 2시간 동안 교반하고, 고형 복합물을 G3 소결 유리 필터를 통해 여과하여 분리하고 각각 5 mL의 차가운 톨루엔으로 두차례 세척하였다. 이 복합물을 전체 200 mL의 뜨거운 톨루엔으로 추출하고, 여과액을 진공에서 전체 50mL로 농축시켰다. 실온에서 밤새 결정화하고, G3 소결 유리 필터로 여과하고 진공에서 건조시켜 밝은 갈색 분말인 3.97 g (5.16 mmol, 21 %)의 rac-디에틸실란디일비스(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)-인데닐) 지르코늄 디클로라이드(라세믹/메조 > 50:1)를 얻었다.

<733> <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<734> δ = 7.69-7.01 (m, 14H, arom-H), 6.99 (s, 2H, arom-H), 2.24 (s, 6H, rac-CH<sub>3</sub>), 1.51- 1.41 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.32 (s, 18H, tert-Bu), 1.07 (t, J=6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

<735> b) 피답지 메탈로센 촉매의 제조

<736> 실시예 74에서 제조된 17.5 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 378 mg의 rac-디에틸실란디일비스(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)인 데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.6 mL 그리고 톨루엔 40 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유 색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리

고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 18.3 g의 수율로 얻었다.

<737> **실시예 77:**

<738> a) 메탈로센 화합물 디에틸실란디일-비스-(2-이소-프로필-4-(4'-터트-부틸-페닐)-인데닐)지르코늄디클로라이드의 제조

<739> a1) 비스[4-(4'-터트-부틸-페닐)-2-이소-프로필-1H-인덴-1-일]-디에틸실란의 제조:

<740> 58.1 g (200 m몰)의 4-(4'-터트-부틸-페닐)-2-이소-프로필-1H-인덴을 580 ml의 톨루엔과 58 mL의 THF에 용해시켰다. 그 다음에 80 ml (200 m몰)의 n-부틸리튬 용액 (톨루엔 2.5 M)을 실온에서 첨가하고, 이 혼합물을 80℃에서 1시간동안 교반하였다. 40℃까지 냉각시킨 후에, 15.7 g (100 m몰)의 디클로로디에틸실란을 첨가하였다. 이 혼합물을 60℃에서 12시간 동안 교반하였다. 실온까지 냉각시킨 후에, 100 mL의 물을 첨가하고 층들을 분리하였다. 유기층을 125 mL의 물로 세척하고, 액상층을 전체 150 mL의 톨루엔으로 두차례 추출하였다. 결합 유기층들을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 황산마그네슘의 분리 후에, 용매를 진공에서 제거하여 66g의 유리같은 갈색 고체를 얻었다.

<741> 컬럼 크로마토그래피(실리카, 용리액: 헵탄 / 디클로로메탄 9:1)에 의한 정제로 11.3 g (17 m몰, 17 %)의 비스[4-(4'-터트-부틸-페닐)-2-이소-프로필-1H-인덴-1-일]-디에틸-실란을 얻었다.

<742> <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<743> δ = 7.49-7.01 (m, 14H, arom-H), 6.77 (s, 1H, olefin-H), 6.72 (s, 1H, olefin-H), 3.81 (s, 1H, -CH), 3.69 (s, 1H, -CH), 2.33, 2.27 (2×m, 2H, -iPr-CH-), 1.37 (s, 18H, t-Bu), 1.30-0.71 (m, 22H, Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, iPr-CH<sub>3</sub>) ppm.

<744> a2) 디에틸실란디일-비스-(2-이소-프로필-4-(4'-터트-부틸-페닐)-인데닐)-지르코늄 디클로라이드의 제조

<745> 11.3 g (17 m몰)의 비스-[4-(4-터트-부틸-페닐)-2-이소-프로필-1H-인덴-1-일]-디에틸-실란을 250 ml 플라스크에서 113 ml의 디에틸 에테르에 용해시켰다. 13.6 ml의 n-부틸 리튬 (톨루엔 2.5 M)을 실온에서 첨가하고, 이 용액을 밤새 교반하였다. 그 다음에 4 g (17 m몰)의 지르코늄 테트라클로라이드를 첨가하고 실온에서 5시간동안 계속 교반하였다. 이 현탁액을 여과하고 고형물을 각기 15 ml의 디에틸 에테르로 두차례 세척하였다. 이를 건조하여 1.6 : 1의 라세믹/메조 비율을 갖는 8.93g의 미정제 복합물을 얻었다. 톨루엔을 사용한 추출과 분별결정화에 의해 밝은 노란색 분말인 3.11 g (3.8 m몰, 22 %)의 순수한 라세믹 복합물(라세믹/메조 > 50:1)을 얻었다.

<746> <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<747> δ = 7.76-7.11 (m, 14H, arom-H), 6.81 (s, 2H, arom-H), 2.84-2.71 (m, 2H, iPr-CH-), 1.47-1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.35 (s, 18H, tert-Bu), 1.15-0.96 (m, 12H, iPr-CH<sub>3</sub>) ppm.

<748> b) 피담지 메탈로센 촉매의 제조

<749> 실시예 74에서 제조된 13.7 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 319 mg의 rac-디에틸실란디일-비스(2-이소-프로필-4-(4'-터트-부틸-페닐)인데닐)-지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 3.6 mL 그리고 톨루엔 32 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 붉은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스카틀라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 14.0 g의 수율로 얻었다.

<750> **실시예 78:**

<751> a) 메탈로센 화합물 디메틸실란디일-비스-(2-이소-프로필-4-(4'-터트-부틸-페닐)인데닐)지르코늄디클로라이드의 제조

<752> a1) 디메틸비스(4-(4'-터트-부틸-페닐)-2-이소-프로필-1H-인덴-1-일)실란의 제조

<753> 실온에서 20.0 g (68.9 mmol)의 4-(4'-tert-부틸-페닐)-2-이소-프로필-1H-인덴을 318 mL의 톨루엔과 18 mL의 THF에 넣은 다음 27.6 mL의 n-부틸리튬 용액 (톨루엔 2.5 M)을 연이어 첨가하였다. 이러한 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 80°C까지 가열하고 이 온도에서 세시간동안 교반하였다. 40°C로 냉각시킨 다음, 4.45 g (34.5 mmol)의 디메틸디클로로실란을 천천히 방울지게 첨가하였다. 첨가 후에, 이 반응 용액을 60°C에서 세시간동안 교반한 다음 실온에서 밤새 교반하였다. 120 mL의 물을 첨가한 후에 형성된 상들을 분리하였다. 유기 상(organic phase)을 100 mL의 물로 세척하고, 수상(aqueous phase)을 전체 200 mL의 톨루엔으로 세차해 추출하였다. 결합 유기상들을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 황산마그네슘의 분리 후에, 용매를 제거하고 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 원하는 생성물을 16.5g (75%)의 수율로 분리하였다.

<754> <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<755> δ = 7.51-7.02 (m, 14H, arom-H), 6.76 (s, 2H, olefin-H), 3.41 (s, 2H, -CH), 2.80-2.71 (m, 2H, -CH-), 1.38 (s, 18H, t-Bu), 1.07 (d, J=7.1 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>), - 0.18 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

<756> a2) 디메틸실란디일-비스(2-이소-프로필-4-(4'-tert-부틸-페닐)-인덴)지르코늄 디클로라이드의 제조

<757> 6.8 g (10.7 mmol)의 디메틸비스(4-(4'-tert-부틸-페닐)-2-이소-프로필-1H-인덴-1-일)실란을 60 mL의 순수한 톨루엔 및 3 mL의 순수한 THF에 넣었다. 9.0 mL의 n-부틸리튬 용액 (톨루엔 2.5 M)을 실온에서 첨가하였다. 이러한 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 80°C에서 한시간동안 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 다음, 2.49 g (10.7 mmol)의 지르코늄 테트라클로라이드를 조금씩 첨가하였다. 첨가가 완료된 후에, 이 반응 혼합물을 50°C에서 한시간 동안 교반하였다. 이 혼합물을 실온으로 냉각시키고 G3 소결 유리 필터로 여과하였다. 잔류물을 진공에서 건조시켜 3.9 g의 오렌지색 분말을 얻었다. 이 분말을 톨루엔/THF을 사용한 분별결정화로 정제하여 1.0g의 디메틸실란디일-비스-(2-이소-프로필-4-(4'-tert-부틸페닐)-인덴)지르코늄 디클로라이드의 순수한 라세믹 이성질체를 얻었다.

<758> <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<759> δ = 7.57-7.05 (m, 14H, arom-H), 6.98 (s, 2H, arom-H), 3.22-3.17 (m, 2H, -CH), 1.34 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 18H, t-Bu), 1.10 (d, J=7.0 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

<760> b) 피담지 메탈로센 촉매의 제조

<761> 실시예 74에서 제조된 16.4 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 365 mg의 rac-디메틸실란디일-비스(2-이소프로필-4-(4'-tert-부틸-페닐)인덴)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.4 mL 그리고 톨루엔 40 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파틀라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정지시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 16.9 g의 수율로 얻었다.

<762> 실시예 79: 피담지 메탈로센 촉매의 제조

<763> 실시예 74에서 제조된 15.6 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다.

<764> 세퍼레이트 플라스크에서 167 mg의 rac-디메틸실란디일(2-메틸-4-(4'-tert-부틸-페닐)인덴)(2-이소-프로필-4-(4'-tert-부틸-페닐)인덴)지르코늄 디클로라이드 그리고 175 mg의 rac-사이클로헥실(메틸)실란디일비스(2-메틸-4-(4'-tert-부틸-페닐)인덴)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.0 mL 그리고 톨루엔 35 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 붉은 자주색 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파틀라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정지시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 15.6 g의 수율로 얻었다.



<765> **실시예 80:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

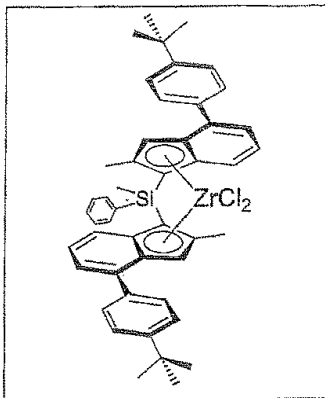
<766> 실시예 74에서 제조된 15.8 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 169 mg의 rac-디메틸실란디일(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)인덴yl)(2-이소-프로필-4-(4'-터트-부틸-페닐)인덴yl)지르코늄 디클로라이드와 105 mg의 rac-디메틸실란디일-비스-(2-메틸인덴yl)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.1 mL 그리고 톨루엔 36 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 연분홍색 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 16.0 g의 수율로 얻었다.

<767> **실시예 81:** 피담지 메탈로센 촉매의 제조

<768> 실시예 74에서 제조된 18.2 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 219 mg의 rac-사이클로헥실(메틸)실란디일-비스-(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)인덴yl)지르코늄 디클로라이드와 121 mg의 rac-디메틸실란디일-비스-(2-메틸인덴yl)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.7 mL 그리고 톨루엔 40 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 자주색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 18.9g의 수율로 얻었다.

<769> **실시예 82:**

<770> a) 메탈로센 화합물 (메틸)(페닐)-실란디일-비스-(2-메틸-4-(4'-터트-부틸-페닐)인덴yl)-지르코늄디클로라이드의 제조



<771>

<772> 10 g (38 mmol)의 4-(4'-터트-부틸-페닐)-2-메틸-1H-인덴을 170 ml의 톨루엔과 10 ml의 THF에 용해시켰다. 16 ml (1.05 eq.)의 n-부틸 리튬 (톨루엔 2.6M)을 실온에서 첨가하고, 이 용액을 80°C에서 1시간동안 교반하였다. 45°C까지 냉각시킨 후에 3.64 g (0.5 eq.)의 (메틸)(페닐)디클로로 실란을 첨가하고 60°C에서 17시간동안 교반을 계속하였다(리간드의 GC-수율: 93 %). 용매를 진공에서 제거하고 남아있는 오일을 200 ml의 디에틸 에테르에 용해시켰다. 16 ml (1.05 eq.)의 n-부틸 리튬 (톨루엔 2.6M)을 실온에서 첨가하고 이 용액을 실온에서 12시간동안 교반하였다. 그 다음에 4.71 g (리간드에 대해 0.5 eq.)의 지르코늄 테트라클로라이드를 첨가하고 이 혼합물을 실온에서 4시간동안 교반하였다. 이 복합물을 여과에 의해 분리하고, 15 ml의 디에틸 에테르로 세척하여 리튬 클로라이드와 함께 5.18 g의 라세믹 복합물(라세믹/메조 = 18:1)를 얻었다. 이 복합물은 디클로로 메탄으로 추출하고, 용매를 진공에서 제거하여 4.01 g (인덴에 대해 26 %, 5 mmol)의 밝은 노란색 분말(라세믹/메조 > 135:1)을 얻었다.

<773> <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.58 - 6.83 (m, 21H, aromatic, indenyl-H), 2.53, 2.34, 1.95 (3×s, 6H,

indenyl-CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<774> b) 피담지 메탈로센 촉매의 제조**

**<775>** 실시예 74에서 제조된 13.5 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 325 mg의 rac-(메틸)(페닐)실란디일-비스-(2-메틸-4-(4'-tert-부틸-페닐)인덴일)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 3.8 mL 그리고 톨루엔 33 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 짙은 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 스트림에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 15.7g의 수율로 얻었다.

**<776> 실시예 83:**

**<777> 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 제조**

**<778>** 실온에서 33.4 g의 실리카 (Grace XP02107, 180°C와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조됨, LOD < 0.5 중량%이고 LOI = 2.6 중량%임)와 160 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 84.3 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30°C를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 반시간동안 교반한 다음 가열하고 4시간동안 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 다음에 용매를 여과에 의해 분리하였다. 잔류물을 두차례의 160 mL 톨루엔 및 세차례의 160 mL 이소헥산으로 세척하고 진공 상태에서 일정 무게로 건조시켰다. 자유 유동 분말인 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 60.8g의 수율로 얻었다.

**<779> 실시예 84:**

**<780> 메틸알루미늄옥산을 사용한 피담지 메탈로센 촉매의 제조**

**<781>** 실시예 83에서 제조된 19.1 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 303 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인덴일)지르코늄 디클로라이드, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.9 mL 그리고 톨루엔 42.8 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 오렌지색 색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 17.7g의 수율로 얻었다.

**<782> 실시예 84b:**

**<783> 메틸알루미늄옥산/알루미늄 알킬 혼합물들을 사용하는 상이한 시리즈의 피담지 메탈로센 촉매들의 제조**

**<784>** 실시예 84에서 설명한 바와 같이, 실시예 83에서 제조된 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 사용하였다. 세퍼레이트 플라스크에서 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인덴일)지르코늄 디클로라이드 톨루엔과 혼합하였다. 실시예 84와 달리, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액을 사용하는 대신에, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액과 헵탄과 알루미늄 알킬의 10 중량% 용액의 혼합물을 사용하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 오렌지색의 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 얻었다.

**<785>** 일련의 상이한 촉매 변형물들(versions)을 제조하기 위해, 혼합물에서의 메틸알루미늄옥산 / 알루미늄 알킬의 분자 비율을 변화시키고(10:1, 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:5 및 1:10), 사용된 알루미늄 알킬의 유형을 변화시킨다 (트리이소부틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리메틸알루미늄). 실시예 84에서 제조된 촉매(표 7, 중합 실시예 P109)에 있어서의 촉매 생산성과 비교할 때, 모든 합성된 촉매 변형물들이 더 낮은 촉매 생산성을 나타낸다. 하나의 예로서, 메틸알루미늄옥산과 트리이소부틸알루미늄의 1:1 몰 혼합물을 사용하여 제조된 촉매는 13,800 g

PP/g 촉매×h 의 생산성을 나타내었다.

**<786> 비교예 85:**

**<787> 메틸알루미늄옥산 대신에 트리이소부틸알루미늄을 사용하는 피담지 메탈로센 촉매의 제조**

**<788>** 실시예 83에서 제조된 15.29 g의 메틸알루미늄옥산 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 236 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 헵탄(아크조 노벨: Akzo Nobel)과 트리이소부틸알루미늄의 10 중량% 용액 51.1 mL 그리고 톨루엔 10 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 오렌지색 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 15.5g의 수율로 얻었다.

**<789> 비교예 86:**

**<790> 메틸알루미늄옥산/트리이소부틸알루미늄 처리 실리카의 제조**

**<791>** 실온에서 16.71 g의 실리카 (Grace XPO2107, 180°C와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조되고, LOD < 0.5 중량%이고 LOI = 2.6 중량%)와 83 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 21.1 mL 그리고 트리이소부틸알루미늄과 헵탄 (아크조 노벨)의 25 중량% 용액 112.6 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30°C를 넘지 않아야 한다. 이 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 반시간동안 교반한 다음 가열하고 4시간동안 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 다음에 용매를 여과로 분리하였다. 잔류물을 두차례의 85 mL 톨루엔 및 세차례의 85 mL 이소헥산으로 세척하고 진공 상태에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 메틸알루미늄옥산/트리이소부틸알루미늄 처리 실리카를 25.4g의 수율로 얻었다.

**<792> 비교예 87:**

**<793> 메틸알루미늄옥산을 사용하는 피담지 메탈로센 촉매의 제조**

**<794>** 비교예 86에서 제조된 14.57 g의 메틸알루미늄옥산/트리이소부틸알루미늄 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 277 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.5 mL 그리고 톨루엔 39 mL와 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 오렌지색 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산/트리이소부틸알루미늄 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 14.27g의 수율로 얻었다.

**<795> 비교예 88:**

**<796> 트리이소부틸알루미늄을 사용하는 피담지 메탈로센 촉매의 제조**

**<797>** 비교예 86에서 제조된 10.91 g의 메틸알루미늄옥산/트리이소부틸알루미늄 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 208 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 헵탄(알드리히: Aldrich)과 트리이소부틸알루미늄의 25 중량% 용액 15 mL 그리고 톨루엔 15 mL와 실온에서 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 오렌지색 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 메틸알루미늄옥산/트리이소부틸알루미늄 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정치시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 12.27g의 수율로 얻었다.

**<798> 비교예 89:**

**<799> 트리이소부틸알루미늄 처리 실리카의 제조**

- <800> 실온에서 20.84 g의 실리카 (Grace XP02107, 180℃와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조되고, LOD < 0.5 중량%이고 LOI = 2.6 중량%임)와 85 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 트리아소부틸알루미늄과 헵탄 (아크조 노벨)의 25 중량% 용액 328.0 mL를 실온에서 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30℃를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 반시간동안 교반한 다음 가열하고 4시간동안 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 다음에 용매를 여과에 의해 분리하였다. 잔류물을 두차례의 100 mL 톨루엔 및 세차례의 100 mL 이소헥산으로 세척하고 진공 상태에서 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 트리아소부틸알루미늄 처리 실리카를 25.31g의 수율로 얻었다.
- <801> **비교예 90:**
- <802> 메틸알루미늄옥산을 사용하는 피담지 메탈로센 촉매의 제조
- <803> 비교예 89에서 제조된 10.7 g의 트리아소부틸알루미늄 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 254 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 4.1 mL 그리고 톨루엔 37 mL와 실온에서 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 오렌지색 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 트리아소부틸알루미늄 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정지시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 24.81g의 수율로 얻었다.
- <804> **비교예 91:**
- <805> 트리아소부틸알루미늄을 사용하는 피담지 메탈로센 촉매의 제조
- <806> 비교예 89에서 제조된 12.47 g의 트리아소부틸알루미늄 처리 실리카를 평활 표면을 갖는 하나의 컬럼으로서의 소결 유리 필터에 넣었다. 세퍼레이트 플라스크에서 297 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알드리히)과 트리아소부틸알루미늄의 25 중량% 용액 21.4 mL 그리고 톨루엔 10 mL와 실온에서 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 오렌지색 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 트리아소부틸알루미늄 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정지시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 13.57g의 수율로 얻었다.
- <807> **비교예 92:**
- <808> 트리아소부틸알루미늄/메틸알루미늄옥산을 사용하는 피담지 메탈로센 촉매의 제조
- <809> 실온에서 22.0 g의 실리카 (Grace XP02107, 180℃와 1 밀리바아에서 16시간동안 건조되고, LOD < 0.5 중량%이고 LOI = 2.6 중량%임)와 110 mL의 톨루엔의 교반된 현탁액에 트리아소부틸알루미늄과 헵탄 (아크조 노벨)의 25 중량% 용액 148.0 mL를 그리고 뒤이어서 메틸알루미늄옥산과 톨루엔(알베마를레 코포레이션)의 30 중량% 용액 27.8 mL를 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안에 온도는 30℃를 넘지 않아야 한다. 첨가가 완료된 후에, 이 혼합물을 실온에서 반시간동안 교반한 다음 가열하고 4시간동안 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 다음에 용매를 여과에 의해 분리하였다. 잔류물을 두차례의 100 mL 톨루엔 및 세차례의 100 mL 이소헥산으로 세척하고 진공 상태에서 일정 무게까지 건조시켰다. 세퍼레이트 플라스크에서 634 mg의 rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를, 톨루엔(알베마를레 코포레이션)과 메틸알루미늄옥산의 30 중량% 용액 10.3 mL 그리고 톨루엔 90 mL와 실온에서 혼합하였다. 이 슬러리를 실온에서 한시간동안 교반하여 오렌지색 용액을 얻었다. 그 다음에 이 용액을 트리아소부틸알루미늄/메틸알루미늄옥산 처리 실리카의 상부에 조심스럽게 첨가하고, 약 30분내에 천천히 여과하였다. 유색 용액의 표면이 실리카의 상부에 도달할 때, 여과 공정을 멈추고 필터 케이크를 스파툴라로 조심스럽게 그리고 완전히 휘저었다. 그 다음에 이 촉매를 한시간 동안 정지시켰다. 잔류 용매를 여과하여 제거하고, 촉매를 질소 퍼지로 일정 무게까지 건조시켰다. 자유 유동 분말인 촉매를 40.0g의 수율로 얻었다.
- <810> **중합 과정 A**
- <811> 나선형 교반기가 구비되고 물기없고 질소퍼지된 5 dm<sup>3</sup> 오토클레이브를 원하는 100 g의 메탈로센 중합체 시드 베



드(seed bed), 1 cm<sup>3</sup>의 트리이소부틸알루미늄 (헵탄의 10 중량% 용액) 및 1500 cm<sup>3</sup>의 액체 프로필렌으로 충전시켰다. 이 혼합물을 20℃에서 적어도 5분 동안 교반하였다(교반기 속도 200 rpm). 그 다음에 5 cm<sup>3</sup>의 화이트 오일(white oil)에 현탁된, 약 70 - 100 mg의 피담지 메탈로센 촉매를 1500 cm<sup>3</sup>의 액체 프로필렌과 함께 주입하였다. 반응장치를 11분내에 내부 온도 65℃까지 가열하였다. 중합 반응을 65℃에서 60분동안 진행되게 하였다. 모노머를 방출하고 반응장치를 냉각시켜서 중합반응을 멈추었다. 중합체를 배출하고 감압하에 건조시켰다.

<812> **중합 과정 B (물 중량 조절제로 수소 사용)**

<813> 나선형 교반기가 구비되고 물기없고 질소퍼지된 5 dm<sup>3</sup> 오토클레이브를 원하는 100 g의 메탈로센 중합체 시드 베드, 1 cm<sup>3</sup>의 트리이소부틸알루미늄 (헵탄의 10중량% 용액), 24.3 m몰의 수소 및 1500 cm<sup>3</sup>의 액체 프로필렌으로 충전시켰다. 이 혼합물을 20℃에서 적어도 5분 동안 교반하였다(교반기 속도 200 rpm). 그 다음에 5 cm<sup>3</sup>의 화이트 오일에 현탁된, 약 40 - 70 mg의 피담지 메탈로센 촉매를 1500 cm<sup>3</sup>의 액체 프로필렌과 함께 주입하였다. 반응장치를 11분내에 내부 온도 65℃까지 가열하였다. 중합 반응을 65℃에서 60분동안 진행되게 하였다. 모노머를 방출하고 반응장치를 냉각시켜서 중합반응을 멈추었다. 중합체를 배출하고 건조시켰다.

<814> **중합 과정 C (프로필렌/에틸렌 공중합)**

<815> 나선형 교반기가 구비되고 물기없고 질소퍼지된 5 dm<sup>3</sup> 오토클레이브를 0.049 g의 수소, 1 cm<sup>3</sup>의 트리이소부틸알루미늄 (헵탄의 25 중량% 용액) 및 1500 cm<sup>3</sup>의 액체 프로필렌으로 충전시켰다. 이 혼합물을 20℃에서 적어도 5분 동안 교반하였다(교반기 속도 200 rpm). 그 다음에 5 cm<sup>3</sup>의 화이트 오일에 현탁된 50 mg의 각 메탈로센 촉매 (표 4 참조)를 1500 cm<sup>3</sup>의 액체 프로필렌과 함께 주입하였다. 오토클레이브를 11분내에 내부 온도 65℃까지 가열하였다. 중합 반응을 65℃에서 60분동안 진행되게 하였다. 에틸렌 첨가는 오토클레이브로의 촉매 주입 후에 시작되고, 가열 단계(heating up phase)와 중합 시간 동안 일정한 속도로 계속되었다. 모노머를 방출하고 반응장치를 냉각시켜서 중합반응을 멈추었다. 생산된 공중합체를 80℃에서 감압하에 건조시켰다(첨가된 코-모노머 양과 공중합 결과는 표 4 및 5에 요약되어 있음).

**【표 1】**

<816> 중합 결과 (중합 과정 A)

중합 실시예	피담지 촉매	생산성 [g PP/g 촉매×h]
P 1	실시예 18a	8,700
P 2	실시예 18b	7,600
P 3	실시예 18c	1,900
P 4	비교예 20	3,800
P 5	비교예 22	4,200
P 6	비교예 24	4,500
P 7	비교예 26	4,400
P 8	비교예 27	4,700
P 9	비교예 29	3,300
P 10	비교예 31	7,400
P 11	비교예 33	7,200
P 12	실시예 34	8,700
P 13	실시예 35	7,900
P 14	실시예 37	7,700
P 15	실시예 39	8,900
P 16	실시예 41	8,900
P 17	실시예 42	7,500
P 18	실시예 43	5,300
P 19	실시예 44	4,400
P 20	실시예 45	4,800
P 21	비교예 47	3,100

P 22	비교예 49	3,800
P 23	비교예 50	3,400
P 24	실시예 51	7,500
P 25	비교예 53	4,600
P 26	실시예 54	6,300
P 27	비교예 56	2,600
P 28	실시예 57	9,300
P 29	비교예 59	4,200
P 30	실시예 60	9,800
P 31	실시예 61	10,300
P 32	비교예 63	4,700
P 33	실시예 64	11,400
P 34	비교예 66	5,100
P 35	실시예 67	10,900
P 36	비교예 69	4,900
P 37	실시예 70	7800
P 38	실시예 71	8700
P 39	실시예 72	7800
P 40	실시예 73	7600

**【표 2】**

<817> 물 중량 조절제로 수소를 사용한 중합 결과 (중합 과정 B)

중합 실시예	피담지 촉매	생산성 [g PP/g 촉매×h]
P 41	실시예 18a	18,000
P 42	실시예 18b	16,600
P 43	실시예 18c	3,400
P 44	비교예 20	6,100
P 45	비교예 22	7,200
P 46	비교예 24	8,100
P 47	비교예 26	8,000
P 48	비교예 27	8,800
P 49	비교예 29	5,900
P 50	비교예 31	11,900
P 51	비교예 33	13,000
P 52	실시예 34	17,600
P 53	실시예 35	16,000
P 54	실시예 37	15,700
P 55	실시예 39	18,100
P 56	실시예 41	17,500
P 57	실시예 42	16,500
P 58	실시예 43	22,400
P 59	실시예 44	16,500
P 60	실시예 45	18,400
P 61	비교예 47	12,600
P 62	비교예 49	15,300
P 63	비교예 50	15,900
P 64	실시예 51	11,700
P 65	비교예 53	6,900
P 66	실시예 54	11,200
P 67	비교예 56	5,100
P 68	실시예 57	21,600
P 69	비교예 59	7,700
P 70	실시예 60	24,100

P 71	실시예 61	22,900
P 72	비교예 63	8,400
P 73	실시예 64	24,700
P 74	비교예 66	9,100
P 75	실시예 67	23,000
P 76	비교예 69	8,600
P 77	실시예 70	15,600
P 78	실시예 71	16,700
P 79	실시예 72	15,900
P 80	실시예 73	15,100

**【표 3】**

<818> 중합체 특성

중합 실시예	중합체 m.p. [℃]	MFR [g/10 분]	M <sub>w</sub> [kg/몰]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	크실렌 가용물 [중량%]
P 1	145	4.6	272	2.9	1.0
P 18	156	1.8	404	3.1	1.0
P 24	147	14	193	2.7	1.2
P 26	150	0.15	856	2.7	1.1
P 28	150	0.18	1020	3.3	1.3
P 30	151	0.30	920	3.2	0.9
P 33	153	0.16	768	3.0	1.2
P 35	151	0.21	870	3.0	1.1
P 41	-	65	-	-	-
P 58	157	35	-	-	-
P 64	-	30	200	2.8	-
P 66	-	5.8	-	-	-
P 68	152	3.7	-	-	-
P 70	-	4.3	-	-	-
P 73	152	7.6	-	-	-
P 74	-	6.8	-	-	-

<819> \* - = 측정되지 않음

**【표 4】**

<820> 중합 과정 C: 공-중합 조건 및 촉매 생산성

중합 실시예	실시예로부터 피담지 촉매	첨가된 코모노머 [g 에틸렌]	촉매 생산성 [g 공중합체/g 촉매×h]
P 81	57	25	23,900
P 82	57	50	25,100
P 83	43	30	20,600
P 84	43	60	22,100
P 85	43	300	22,000
P 86	18a	25	20,900

**【표 5】**

<821> 중합 과정 C : 공-중합체 특성들

중합 실시예	에틸렌 함량 [중량%]	중합체 m.p. [°C]	MFR [dg/분]
P 81	2.0	145	10
P 82	3.5	138	35
P 83	2.5	150	20
P 84	4.8	135	5
P 85	25.5	T <sub>g</sub> = -41	0.5
P 86	1.8	140	100

<822> 중합 실시예 P 87

<823> 중합 실시예 P 85를 반복하되, 30 mg의 촉매 및 0.05 Ndm<sup>3</sup> 수소를 사용하였고, 중합 시간은 90분이었으며, 촉매의 첨가후 60분이 경과할 때까지 코모노머의 첨가를 시작하지 않았는데, 즉, 에틸렌의 양을 중합 시간의 남은 30분동안 오토클레이브로 투입하지 않았다. 300g 대신 단지 200g의 에틸렌을 첨가하였다.

<824> 분리된 임팩트 공중합체는 10 dg/분(min)의 MFR을 가졌다. 중합체가 분류되었고(fractionated), 공중합체 러버 부분(17 중량%)이 -53°C의 T<sub>g</sub>를 그리고 41.5 중량%의 에틸렌 함량을 나타낸 반면, 단일중합체 부분(83 중량%)은 155°C의 용융점을 나타냈다. 0.05 중량%의 스테아르산 칼슘(calcium stearate), 0.1 %의 아이르가녹스(Irganox) 1010 및 0.1 %의 아이르가포스(Irgafos) 168이 첨가된 중합체를 사용하여 주입몰딩부(injection molded parts)를 만들었으며, 우수한 응력 백화 양태(stress whitening behavior)를 나타내었다.

<825> 중합 실시예 P 88

<826> 중합 실시예 P 87을 반복하되, 200 g 대신, 단지 90 g의 에틸렌을 첨가하였다.

<827> 분리된 임팩트 공중합체는 14 dg/분(min)의 MFR을 가졌다. 중합체가 분류되었고, 공중합체 러버 부분(25 중량%)이 -29°C의 T<sub>g</sub>를 그리고 15.2 중량%의 에틸렌 함량을 나타낸 반면, 단일중합체 부분(75 중량%)은 156°C의 용융점을 나타냈다. 0.25 중량%의 밀리아드(Miliad) 3988, 0.05 중량%의 스테아르산 칼슘, 0.1 중량%의 아이르가녹스(Irganox) 1010 및 0.1 중량%의 아이르가포스(Irgafos) 168이 첨가된 중합체를 사용하여 주입몰딩부를 만들었으며, 우수한 강성, 투명성 및 저온 충격 강도의 결합을 나타내었다.

<828> 중합 실시예 P 89

<829> 중합 실시예 P 87을 반복하되, 200 g 대신, 단지 60 g의 에틸렌을 첨가하였다.

<830> 분리된 임팩트 공중합체는 18 dg/분(min)의 MFR을 가졌다. 중합체가 분류되었고, 공중합체 러버 부분(19 중량%)이 -10°C의 T<sub>g</sub>를 그리고 12.2 중량%의 에틸렌 함량을 나타낸 반면, 단일중합체 부분(81 중량%)은 155°C의 용융점을 나타냈다. 0.20 중량%의 밀리아드(Miliad) 3988, 0.05 중량%의 스테아르산 칼슘, 0.1 중량%의 아이르가녹스(Irganox) 1010 및 0.1 중량%의 아이르가포스(Irgafos) 168이 첨가된 중합체를 사용하여 주입몰딩부를 만들었으며, 우수한 강성, 투명성 및 0°C에서의 충격 강도의 결합을 나타내었다.

<831> 중합 실시예 P 90

<832> 중합 실시예 P 87을 반복하였다. 그러나, 코모노머의 첨가를 다음과 같은 방식으로 수행하였다.: 촉매의 첨가 후에 그리고 중합 시간의 처음 60분 동안, 30g의 에틸렌을 첨가하고, 중합 시간의 남은 30분 동안 추가적으로 120g의 에틸렌을 첨가하였다.

<833> 분리된 랜덤 임팩트 공중합체는 8 dg/분(min)의 MFR을 가졌다. 중합체가 분류되었고, 공중합체 러버 부분(16 중량%)이 -40°C의 T<sub>g</sub>를 그리고 22.5 중량%의 에틸렌 함량을 나타낸 반면, 랜덤 중합체 부분(84 중량%)은 147°C의 용융점과 2.5 중량%의 에틸렌 함량을 나타냈다. 0.22 중량%의 밀리아드(Miliad) 3988, 0.05 중량%의 스테아르산 칼슘, 0.1 중량%의 아이르가녹스(Irganox) 1010 및 0.1 중량%의 아이르가포스(Irgafos) 168이 첨가된 중합체를 사용하여 주입몰딩부를 만들었으며, 우수한 강성, 투명성 및 -30°C에서의 저온 충격 강도의 결합을 나타내었다.

<834> 중합 실시예 P91-P100



<835> 실시예 75~82, 84 그리고 비교예 85의 피담지 메탈로센 촉매들을 중합 과정 A에 따라 중합시켰다. 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

**【표 6】**

<836> 중합 결과 (중합 과정 A)

중합 실시예	피담지 촉매	생산성 [g PP/g 촉매×h]
P 91	실시예 75	9,300
P 92	실시예 76	9,500
P 93	실시예 77	n.m.
P 94	실시예 78	n.m.
P 95	실시예 79	7,200
P 96	실시예 80	8,000
P 97	실시예 81	11,700
P 98	실시예 82	10,800
P 99	실시예 84	9,000
P 100	비교예 85	5,400

<837> 중합 실시예 P101 - P110

<838> 실시예 75~82, 84 그리고 비교예 85의 피담지 메탈로센 촉매들을 중합 과정 B에 따라 물 중량 조절제로서 수소를 사용하여 중합시켰다. 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

**【표 7】**

<839> 중합 결과 (수소를 사용한 중합 과정 B)

중합 실시예	피담지 촉매	생산성 [g PP/g 촉매×h]
P 101	실시예 75	21,500
P 102	실시예 76	23,200
P 103	실시예 77	n.m.
P 104	실시예 78	n.m.
P 105	실시예 79	22,800
P 106	실시예 80	24,500
P 107	실시예 81	36,400
P 108	실시예 82	30,100
P 109	실시예 84	17,500
P 110	비교예 85	10,700

**【표 8】**

<840> 중합 실시예들 P91~P110 에서 만들어진 중합체들의 특성

중합 실시예	중합체 m.p. [°C]	MFR [g/10 분]	M <sub>w</sub> [kg/몰]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
P 91	149	0.04	865	3.2
P 92	151	0.25	965	3.3
P 93	152	29	276	3.0
P 94	153	25	328	3.4
P 95	152	0.1	674	3.5
P 96	153	4.4	250	2.6

P 97	151	1.3	758	3.4
P 98	153	0.7	782	3.0
P 101	151	3.7	295	3.7
P 102	151	4.0	286	2.5
P 103	152	155	104	3.0
P 104	152	167	98	2.4
P 105	154	4.6	316	3.9
P 106	154	38	133	2.3
P 107	150	2.6	359	3.3
P 108	153	1.7	410	2.9
P 110	145	91	146	2.2

<841> 두 개의 상이한 메탈로센들이 사용되는 촉매들(실시에 79, 80 및 81)은 이러한 메탈로센들 중 단 하나의 유형만이 사용되는 비교예들의 촉매들보다 더 높은 생산성을 나타냄을 언급하여야 하겠다(표 9의 계산 참조). 놀라운 결과로서, 활성 성분들 사이에 상승적인 상호작용이 있을 것이다. 높은 활성 메탈로센을 사용하는 것보다 더 높은 활성을 가져오는, 높은 활성 메탈로센을 낮은 활성 메탈로센과 혼합함에 의한 그러한 생산성 향상은, 이전에는 전혀 몰랐던 것이다.

<842> 또한, 실시에 79, 80 및 81의 촉매들을 사용하여 제조된 중합체들의 성능 프로파일들은, 독립적으로 사용된 각 유형의 메탈로센들에 의해 제조된 중합체들의 혼합물의 예상되는 성능 프로파일을 나타내지 않는다. 중합 실시예 P95, P96, P97, P105, P106 및 P107에서 제조된 중합체들의 특성들은, 촉매상에 담지된 두 개의 상이한 메탈로센들의 현재까지 알려지지 않은 상호작용에 의해서만 설명될 수 있는, 예상하지 못한 특성들을 나타낸다.

**【표 9】**

<843> 두 개의 상이한 메탈로센들을 함유하는 촉매들을 사용함에 따른 생산성 증가

실 시 예	실시에 로부 터의 MC	MC 로딩 [ μ 몰/g MAO 처리 실리카]	MAO 로딩 [ml/ μ 몰 MC]	생산성 [gPP/g촉매×h]		MC 로딩에 따른 생산성		MC 로딩에 따른 예상 생산성	
				w/o	w	w/o	w	w/o	w
				H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
57	13	31.25	0.091	9,300	21,600	298	691		
51	7	30.98	0.091	7,500	11,700	242	378		
43	16	31.07	0.092	5,300	22,400	171	721		
79	16/13	13.94+13.92 =27.86	0.100	7,200	22,800	<b>258</b>	<b>818</b>	<b>234</b>	<b>706</b>
80	16/7	13.93+13.96 =27.89	0.101	8,000	24,500	<b>287</b>	<b>878</b>	<b>207</b>	<b>549</b>
81	13/7	14.93+13.97 =28.90	0.097	11,700	36,400	<b>405</b>	<b>1,260</b>	<b>271</b>	<b>540</b>
						A	B	C	D

<844> MC = 메탈로센 화합물,

- <845> MAO = 메틸알루미늄옥산
- <846> \* MC 로딩에 따른 예상 생산성 = (실시예 57, 51 및 43의 생산성들과 실시예 79, 80 및 81에 사용된 촉매들의 상응하는 MC 로딩들을 사용하여 계산된) 사용된 메탈로센의 불가능한 것으로 여겨졌던(precluded) 부가적 생산성 기여
- <847> 컬럼 A의 컬럼 C와의 비교 그리고 컬럼 B의 컬럼 D와의 비교는, 모든 경우에 실험적으로 밝혀진 생산성 A와 B가 계산된 예상 생산성 C와 D 보다 더 높았음을 나타내며, 올레핀들의 중합에서 실시예 79, 80 및 81에 사용된 메탈로센 화합물 혼합물들의 상승적인 상호 작용을 시사한다.
- <848> **비교예 87 내지 92의 촉매들을 사용한 중합 시험**
- <849> 비교예 (CE) 87, 88, 90, 91 및 92의 촉매들은 중합 과정 B를 사용하여 중합되었다. 생산성들은 단지 2,000 (CE 87), 2,700 (CE 88), 280 (CE 90), 440 (CE 91) 그리고 1,000g PP/g 촉매×h (CE 92)이었다.
- <850> 상술한 설명이 많은 특정사항들을 포함하고 있기는 하나, 이 특정사항들은 본 발명의 범위의 제한이 아닌, 단지 그 바람직한 실시예들의 예시들로 해석되어야 한다. 이 분야의 통상의 지식을 가진 자들은, 본 명세서에 첨부된 특허청구범위에 의해 정의되는 본 발명의 범위 및 정신내에서 다른 많은 실시예들을 구상할 수 있을 것이다.