



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월16일
(11) 등록번호 10-2603362
(24) 등록일자 2023년11월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/16 (2006.01) C08F 210/14 (2006.01)
C08F 4/02 (2006.01) C08F 4/646 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 210/16 (2013.01)
C08F 210/14 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7004722
- (22) 출원일자(국제) 2018년08월02일
심사청구일자 2021년07월02일
- (85) 번역문제출일자 2020년02월18일
- (65) 공개번호 10-2020-0037807
- (43) 공개일자 2020년04월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/070973
- (87) 국제공개번호 WO 2019/025530
국제공개일자 2019년02월07일
- (30) 우선권주장
17184406.1 2017년08월02일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2010527398 A
KR1020160140783 A
US20120010375 A1
WO2013151863 A1

- (73) 특허권자
토탈에너지스 원테크 벨지움
벨기에 비-7181 세네페 존 인더스트리엘르 씨
- (72) 발명자
시리에즈 비르지니
벨기에 1410 워털루 아브뉴 드 라 갈락시 47
벨레 알렉상드르
벨기에 1490 꾸르-생-페띠엔 뤼 비탈 까스 2에이
방돔프 오렐리앙
벨기에 7070 미그놀 뤼 데 콤바망뜨 30
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 박인섭

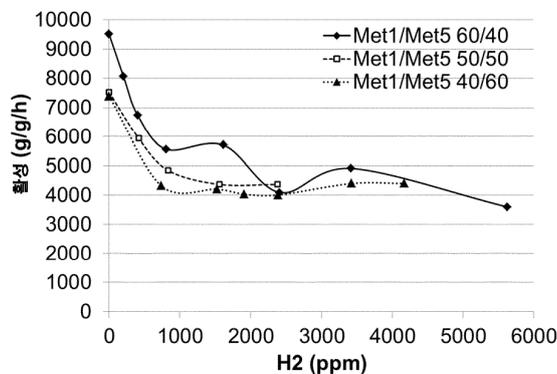
(54) 발명의 명칭 이중 촉매 조성물

(57) 요약

본 발명은 2개의 테트라하이드로인데닐 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 성분 A로서, 각 기는 비치환되거나 치환되는, 촉매 성분 A; 치환되거나 비치환된 사이클로펜타디에닐 기 및 비치환되거나 비치환된 플루오레닐 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 성분 B; 선택적 활성제; 선택적 지지체; 및 선

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



택적 공촉매를 포함하는 촉매 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 상기 조성물을 사용하는 중합 공정에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 상기 촉매 조성물에 의해 적어도 부분적으로 촉매화된 올레핀 폴리머, 및 상기 올레핀 폴리머를 포함하는 물품에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

- C08F 4/025* (2013.01)
 - C08F 4/6465* (2013.01)
 - C08F 4/65904* (2013.01)
 - C08F 4/65908* (2013.01)
 - C08F 4/65912* (2013.01)
 - C08F 4/65916* (2013.01)
 - C08F 4/65927* (2013.01)
 - C08F 2500/12* (2013.01)
-

명세서

청구범위

청구항 1

2개의 테트라하이드로인데닐 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 성분 A로서, 각 기는 비치환되거나 치환되는, 촉매 성분 A;

치환되거나 비치환된 사이클로펜타디에닐 기 및 치환되거나 비치환된 플루오레닐 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 성분 B;

선택적 활성제; 선택적 지지체; 및 선택적 공촉매를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매 성분 B의 브릿징된 메탈로센 화합물이 적어도 하나의 알케닐, 사이클로알케닐, 또는 사이클로알케닐알킬 치환체를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 촉매 성분 B의 브릿징된 메탈로센 화합물이 브릿지 상에 적어도 하나의 알케닐, 사이클로알케닐, 또는 사이클로알케닐알킬 치환체를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 촉매 성분 B가 C, Si, Ge, 또는 B 브릿징 원자를 함유하는 촉매 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 활성제가 알루미늄 화합물, 유기붕소 또는 유기보레이트 화합물, 이온화 이온성 화합물, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 활성제가 메틸 알루미늄인 촉매 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 촉매 조성물이 공촉매를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 촉매 조성물이 유기알루미늄 공촉매를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 촉매 조성물이 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 디소부틸알루미늄 하이드라이드, 디에틸알루미늄 에톡사이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 및 이들의 임의의 조합을 포함하는 균으로부터 선택된 유기알루미늄 공촉매를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 지지체가 고체 산화물을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 고체 산화물은 티타네이트화된 실리카, 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 실리카-코팅된 알루미늄, 알루미늄 포스페이트, 알루미늄노포스페이트, 헤테로폴리텅스테이트, 티타니아, 지르코니아, 마그네시

아, 보리아, 산화 아연, 이의 혼합 산화물, 또는 이들의 임의의 혼합물을 포함하는 촉매 조성물.

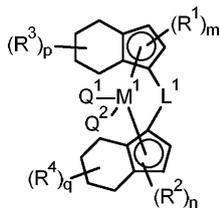
청구항 12

제1항에 있어서, 알루미늄산 황성제; 및 티타네이트화된 실리카 또는 실리카 고체 지지체; 및 선택적 공촉매를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 촉매 성분 A가 하기 화학식 I의 브릿징된 메탈로센 촉매를 포함하는 촉매 조성물:

[화학식 I]



[상기 식에서, R¹, R², R³ 및 R⁴ 각각은 독립적으로 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알케닐알킬, 아릴, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로젠, Si(R¹⁰)₃, 헤테로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, 각 R¹⁰은 독립적으로 수소, 알킬, 또는 알케닐이며; m, n, p, q는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3, 또는 4로부터 선택된 정수이며;

L¹은 -[CR⁸R⁹]_h-, SiR⁸R⁹, GeR⁸R⁹, 또는 BR⁸이며; 여기서, h는 1, 2, 또는 3으로부터 선택된 정수이며; R⁸ 및 R⁹ 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알케닐알킬, 아릴, 아미노알킬, 및 아릴알킬을 포함하는 군으로부터 선택되거나; R⁸ 및 R⁹는 여기에 부착된 원자와 함께 사이클로알킬, 사이클로알케닐 또는 헤테로사이클릴을 형성하며;

M¹은 지르코늄, 티타늄, hafnium, 및 바나듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속이며;

Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 할로젠, 알킬, -N(R¹¹)₂, 알콕시, 사이클로알콕시, 아르알콕시, 사이클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 아르알킬, 및 헤테로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R¹¹은 수소 또는 알킬임].

청구항 14

제13항에 있어서, M¹은 지르코늄인 촉매 조성물.

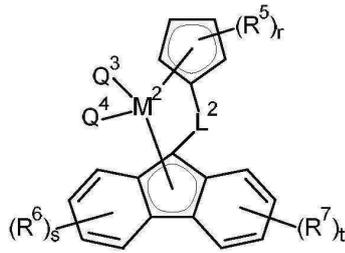
청구항 15

제1항에 있어서, 촉매 성분 A가 -[CR⁸R⁹]_h- 브릿징 기를 함유하며; 여기서, h는 1, 2, 또는 3으로부터 선택된 정수이며; R⁸ 및 R⁹ 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알케닐알킬, 아릴, 아미노알킬, 및 아릴알킬을 포함하는 군으로부터 선택되거나; R⁸ 및 R⁹는 여기에 부착된 원자와 함께 사이클로알킬, 사이클로알케닐 또는 헤테로사이클릴을 형성하는 촉매 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 촉매 성분 B가 하기 화학식 II의 브릿징된 메탈로센 촉매를 포함하는 촉매 조성물:

[화학식 II]



[상기 식에서, R⁵, R⁶, 및 R⁷ 각각은 독립적으로 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알케닐알킬, 아릴, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로젠, Si(R¹⁰)₃, 헤테로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, 각 R¹⁰은 독립적으로 수소, 알킬, 또는 알케닐이며; r, s, t는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3, 또는 4로부터 선택된 정수이며;

L²는 -[CR⁸R⁹]_h-, SiR⁸R⁹, GeR⁸R⁹, 또는 BR⁸이며; 여기서, h는 1, 2, 또는 3으로부터 선택된 정수이며; R⁸ 및 R⁹ 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알케닐알킬, 아릴, 아미노알킬, 및 아릴알킬을 포함하는 군으로부터 선택되거나; R⁸ 및 R⁹는 여기에 부착된 원자와 함께 사이클로알킬, 사이클로알케닐 또는 헤테로사이클릴을 형성하며;

M²는 지르코늄, 티타늄, 하프늄, 및 바나듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속이며;

Q³ 및 Q⁴는 각각 독립적으로 할로젠, 알킬, -N(R¹¹)₂, 알콕시, 사이클로알콕시, 아르알콕시, 사이클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 아르알킬, 및 헤테로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R¹¹은 수소 또는 알킬임].

청구항 17

제16항에 있어서, M²는 지르코늄인 촉매 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 촉매 조성물을, 올레핀 모노머, 선택적으로 수소, 및 선택적으로 하나 이상의 올레핀 코모노머와 접촉시키는 단계; 및 적어도 하나의 촉매 조성물, 및 선택적 수소의 존재 하에서, 모노머와 선택적으로 하나 이상의 올레핀 코모노머를 중합하여 폴리올레핀을 수득하는 단계를 포함하는, 올레핀 중합 방법.

청구항 19

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 촉매 조성물에 의해 적어도 부분적으로 촉매화된 올레핀 폴리머.

청구항 20

제19항에 따른 올레핀 폴리머를 포함하는 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 이중 촉매, 특히, 중합 반응을 위한 이중 사이트 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리머 분야에서, 일정한 기계적 성질 개선은 의무사항이다. 지난 몇 년 동안 캐스케이드 반응기와 조합된 메탈

로센 촉매를 사용하여 맞춤형 바이모달 수지를 제조하는 것이 달성되었다. 그러나, 다수의 반응기의 요건은 건설 및 운용 둘 모두에 대한 비용 증가를 초래하는데, 이는 단일 반응기에서 이중-사이트 촉매를 이용하여 극복될 수 있다.

[0003] 종래 기술에서, 첫 번째 명백한 전략은 다수의 별도 촉매 주입이었다. 이러한 공정이 높은 유연성을 나타내었지만, 몇 가지 단점이 강조될 수 있으며, 다수의 촉매 주입은 비용 증가를 초래하며, 폴리머 균질성은 달성하기 어려웠다.

[0004] 이에 따라, 단일 반응기에서 이중-사이트 촉매를 사용하는 전략은 양호한 대안인 것으로 보였다. 그러나, 이러한 기술은 이종화(heterogenization), 및 더욱 중요하게는 활성화를 적절히 조절하는 것에 어려움을 겪는다. 이는 통상적으로, 다른 구조가 비활성으로 보이는 동안에 지배 구조를 초래하는 이종화 공정 동안 메탈로센의 상이한 거동과 관련이 있을 수 있다. 또한, 문헌의 몇몇 실시예에서, 일부 조합은 반응성이 부족하거나, 특정 조건 또는 특정 공정에서만 작동한다. 본 발명의 과제는 이러한 단점을 피하기 위해 메탈로센의 올바른 조합을 발견하는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에 따라, 본 발명의 목적은 상기 언급된 단점을 피하는 신규한 이중 촉매를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 제1 양태에서, 본 발명은

[0007] 인데닐 또는 테트라하이드로인데닐로부터 독립적으로 선택된 2개의 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 성분 A로서, 각 기는 비치환되거나 치환된, 촉매 성분 A;

[0008] 치환되거나 비치환된 사이클로펜타디에닐 기 및 치환되거나 비치환된 플루오레닐 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 성분 B;

[0009] 선택적 활성제; 선택적 지지체; 및 선택적 공촉매를 포함하는 촉매 조성물을 제공한다.

[0010] 바람직한 제1 양태에서, 본 발명은

[0011] 2개의 테트라하이드로인데닐 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 성분 A로서, 각 기는 비치환되거나 치환되는, 촉매 성분 A;

[0012] 치환되거나 비치환된 사이클로펜타디에닐 기 및 치환되거나 비치환된 플루오레닐 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 성분 B;

[0013] 선택적 활성제; 선택적 지지체; 및 선택적 공촉매를 포함하는 촉매 조성물을 제공한다.

[0014] 제2 양태에서, 본 발명은 제1 양태 또는 바람직한 제1 양태에 따른 적어도 하나의 촉매 조성물을, 올레핀 모노머, 선택적으로 수소, 및 선택적으로 하나 이상의 올레핀 코모노머와 접촉시키는 단계; 및 적어도 하나의 촉매 조성물, 및 선택적 수소의 존재 하에서, 모노머와 선택적으로 하나 이상의 올레핀 코모노머를 중합시켜, 폴리올레핀을 수득하는 단계를 포함하는, 올레핀 중합 공정을 제공한다.

[0015] 제3 양태에서, 본 발명은 제1 양태 또는 바람직한 제1 양태에 따른 적어도 하나의 촉매 조성물에 의해 적어도 부분적으로 촉매화되거나, 본 발명의 제2 양태에 따른 공정에 의해 생성된 올레핀 폴리머를 제공한다.

[0016] 본 발명은 또한, 제3 양태에 따른 올레핀 폴리머를 포함하는 물품을 포함한다.

[0017] 본 발명은 단일 담체 상에 2개의 메탈로센 활성 사이트를 갖는 촉매 입자를 의미하는 이중 촉매를 포함하는 조성물을 제공한다. 예를 들어, 촉매 "A"는 코모노머 없이 짧은 사슬을 생성할 수 있는 반면, 촉매 "B"는 고농도의 코모노머와 함께 더 긴 사슬을 생성할 수 있다. 촉매 조성물은 단일 반응기 공정(슬러리 루프 및/또는 가스상)에서 또는 심지어 멀티모달 공정에서 사용될 수 있다.

[0018] 본 발명은 상기 언급된 전략의 단점을 극복한다. 이러한 촉매 조성물은 예를 들어, 넓은 분자량 분포, 기계적 성질을 개선시키기 위한 이상적인 코모노머 도입 및 다른 시스템에 비해 높은 활성을 갖는 에틸렌-코폴리머를 생성시키기 위해 사용될 수 있다. 폴리머가 생성된 후에, 이는 필름 제품, 캡 및 마개, 회전성형

(rotomoulding), 그래스 얀(grass yarn) 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는, 다양한 물품으로 형성될 수 있다.

[0019] 독립항 및 종속항은 본 발명의 구체적이고 바람직한 특징을 기술한다. 종속항으로부터의 특징은 독립항 또는 다른 종속항의 특징과 적절히 조합될 수 있다.

[0020] 본 발명은 이제 하기에서 추가로 기술될 것이다. 하기 구절에서, 본 발명의 상이한 양태는 더욱 상세히 정의된다. 이와 같이 정의된 각 양태는 달리 상반되게 명백하게 명시하지 않는 한, 임의의 다른 양태 또는 양태들과 조합될 수 있다. 특히, 바람직하거나 유리한 것으로 명시된 임의의 특징 또는 기술은 바람직하거나 유리한 것으로 명시된 임의의 다른 특징 또는 기술과 조합될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 수소 농도의 함수로서 상이한 촉매 조성물 Met1/Met5의 활성을 플롯팅한 그래프를 나타낸다.
- 도 2는 촉매 조성물 Met1/Met5를 사용하여 수득된 폴리머의 분자량 분포(분자량의 로그값) 및 CH₃/CH₂ 비를 플롯팅한 그래프를 나타낸다.
- 도 3은 수소 농도의 함수로서 촉매 조성물 Met4/Met5의 활성을 플롯팅한 그래프를 나타낸다.
- 도 4는 촉매 조성물 Met4/Met5를 사용하여 생성된 폴리머에 대한 수소 농도의 함수로서 용융 지수를 플롯팅한 그래프를 나타낸다.
- 도 5는 실시예 6 중합을 통해 촉매 조성물 Met4/Met5를 사용하여 수득된 폴리머의 분자량 분포(분자량의 로그값) 및 CH₃/CH₂ 비를 플롯팅한 그래프를 나타낸다.
- 도 6은 비교예 7 중합을 통해 촉매 조성물 Met6/Met5를 사용하여 수득된 폴리머의 분자량 분포(분자량의 로그값) 및 CH₃/CH₂ 비를 플롯팅한 그래프를 나타낸다.
- 도 7은 실시예 8 중합을 통해 촉매 조성물 Met1/Met5를 사용하여 수득된 폴리머의 분자량 분포(분자량의 로그값) 및 CH₃/CH₂ 비를 플롯팅한 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명에 포함되는 본 화합물, 공정, 물품, 및 용도가 기술되기 전에, 이러한 화합물, 공정, 물품, 및 용도가 물론 다양할 수 있기 때문에, 본 발명은 기술되는 특정 화합물, 공정, 물품, 및 용도로 제한되지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다. 또한, 본 발명의 범위가 첨부된 청구범위에 의해서만 제한될 것이기 때문에, 본원에서 사용되는 용어는 제한적인 것으로 의도되지 않는다는 것이 이해되어야 할 것이다.
- [0023] 달리 규정하지 않는 한, 기술 용어 및 과학 용어를 포함하는, 본 발명을 개시하는 데 사용되는 모든 용어는 본 발명이 속하는 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 바와 같은 의미를 갖는다. 추가 지침에 의해, 본 설명에서 사용되는 용어에 대한 정의는 본 발명의 교시를 더 잘 이해하기 위해 포함된다. 본 발명의 화합물, 공정, 물품, 및 용도를 기술할 때, 사용되는 용어는, 문맥이 달리 명시하지 않는 한, 하기 정의에 따라 해석될 것이다.
- [0024] 본원에서 사용되는 단수 형태 "a", "an", 및 "the"는 문맥이 달리 명백하게 명시하지 않는 한, 단수 및 복수의 지시 대상 둘 모두를 포함한다. 일 예로서, "수지(a resin)"는 하나의 수지 또는 하나 초과와 수지를 의미한다.
- [0025] 본원에서 사용되는 용어 "포함하는(comprising)", "포함하다(comprises, comprised of)"는 "포함하는(including)", "포함하다(includes)" 또는 "함유하는(containing)", "함유하다(contains)"와 동의어이고, 포괄적이거나 개방 종결어이며, 추가적인, 기술되지 않은 구성원, 구성요소, 또는 방법 단계를 배제하지 않는다. 용어 "포함하는(comprising)", "포함하다(comprises, comprised of)"는 또한 용어 "~로 이루어진(consisting of)"을 포함한다.
- [0026] 종료점에 의한 수치 범위의 기술은 모든 정수, 및 적절한 경우, 그 범위 내에 포함된 분수(예를 들어, 1 내지 5는 예를 들어, 다수의 구성요소를 언급할 때, 1, 2, 3, 4를 포함할 수 있고, 또한, 예를 들어, 측정치를 언급할 때, 1.5, 2, 2.75 및 3.80을 포함할 수 있음)를 포함한다. 종료점의 기술은 또한, 종료점 값 자체를 포함한다(예를 들어, 1.0 내지 5.0은 1.0 및 5.0 둘 모두를 포함함). 본원에 기술된 임의의 수치 범위는 그 범위 내에 포함된 모든 하위-범위를 포함하도록 의도된다.

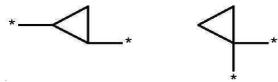
- [0027] 본 명세서 전반에 걸쳐, "일 구현예" 또는 "구현예"에 대한 언급은 그러한 구현예와 관련하여 기술된 특정 특성, 구조 또는 특징이 본 발명의 적어도 하나의 구현예에 포함된다는 것을 의미한다. 이에 따라, 본 명세서 전반에 걸쳐 다양한 위치에서 "일 구현예에서" 또는 "구현예에서"라는 문구의 등장은 반드시 모두 동일한 구현예를 지칭하는 것은 아니지만, 그러할 수도 있다. 또한, 특정 특성, 구조 또는 특징은 하나 이상의 구현예에서, 본 개시로부터 당업자에게 명백한 바와 같이, 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다. 또한, 본원에 기술된 일부 구현예는 다른 구현예에 포함된 일부 특성을 포함하지만 다른 특성은 포함하지 않는 반면, 상이한 구현예의 특성의 조합은 본 발명의 범위 내에 속하며, 당업자에 의해 이해될 바와 같이, 상이한 구현예를 형성하는 것으로 하고자 한다. 예를 들어, 하기 청구범위 및 기술에서, 임의의 구현예는 임의의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0028] 본원에서 용어 "치환된"이 사용될 때마다, "치환된"을 사용한 표현에서 명시된 원자의 정상 원자가를 초과하지 않는다면, 명시된 원자 상의 하나 이상의 수소 원자는 명시된 기로부터의 선택으로 대체되며, 치환이 화학적으로 안정한 화합물, 즉, 반응 혼합물로부터의 단리를 견뎌내기에 충분히 견고한 화합물을 생성하는 것으로 나타냄을 의미한다. 인데닐, 테트라하이드로인데닐, 사이클로펜타디에닐 및 플루오레닐 기에 대한 바람직한 치환체는 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 아릴, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로젠, $\text{Si}(\text{R}^{10})_3$, 헤테로알킬을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있으며; 여기서, 각 R^{10} 은 독립적으로 수소, 알킬, 또는 알케닐이다. 바람직하게는 테트라하이드로인데닐, 사이클로펜타디에닐 및 플루오레닐 기에 대한 치환체는 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 아릴, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로젠, $\text{Si}(\text{R}^{10})_3$, 헤테로알킬을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있으며; 여기서, 각 R^{10} 은 독립적으로 수소, 알킬, 또는 알케닐이다.
- [0029] 기 또는 기의 일부로서 용어 "할로" 또는 "할로젠"은 플루오로, 클로로, 브로모, 요오도에 대한 총칭이다.
- [0030] 기 또는 기의 일부로서 용어 "알킬"은 화학식 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 의 하이드로카르빌 기를 지칭하며, 여기서, n은 1 이상의 수이다. 알킬 기는 선형 또는 분지형일 수 있고, 본원에 명시된 바와 같이 치환될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다. 본원에서 아래첨자가 탄소 원자 다음에 사용될 때, 아래첨자는 명명된 기가 함유할 수 있는 탄소 원자의 수를 지칭한다. 예를 들어, 기 또는 기의 일부로서, 용어 " C_{1-20} 알킬"은 화학식 $\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ 의 하이드로카르빌 기를 지칭하며, 여기서, n은 1 내지 20 범위의 수이다. 이에 따라, 예를 들어, " C_{1-8} 알킬"은 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 모든 선형 또는 분지형 알킬 기를 포함하고, 따라서 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 부틸 및 이의 이성질체(예를 들어, n-부틸, i-부틸 및 t-부틸); 펜틸 및 이의 이성질체, 헥실 및 이의 이성질체 등을 포함한다. "치환된 알킬"은 임의의 이용 가능한 부착점에서 하나 이상의 치환체(들)(예를 들어, 1 내지 3개의 치환체(들), 예를 들어, 1, 2 또는 3개의 치환체(들))로 치환된 알킬 기를 지칭한다.
- [0031] 접미사 "엔"이 알킬 기와 함께 사용되는, 즉 "알킬렌"의 경우, 이는 다른 기의 부착점으로서 2개의 단일 결합을 갖는 본원에 규정된 바와 같은 알킬 기를 의미하는 것으로 의도된다. 또한 "알칸디일" 자체로서 또는 다른 치환체의 일부로서 지칭되는 본원에서 사용되는 용어 "알킬렌"은 2가인, 즉, 2개의 다른 기에 대한 부착을 위해 2개의 단일 결합을 갖는 알킬 기를 지칭한다. 알킬렌 기는 선형 또는 분지형일 수 있고, 본원에 명시된 바와 같이 치환될 수 있다. 알킬렌 기의 비제한적인 예는 메틸렌($\text{-CH}_2\text{-}$), 에틸렌($\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 메틸메틸렌($\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$), 1-메틸-에틸렌($\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-}$), n-프로필렌($\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 2-메틸프로필렌($\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-}$), 3-메틸프로필렌($\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$), n-부틸렌($\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 2-메틸부틸렌($\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 4-메틸부틸렌($\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$), 펜틸렌 및 이의 사슬 이성질체, 헥실렌 및 이의 사슬 이성질체를 포함한다.
- [0032] 기 또는 기의 일부로서, 용어 "알케닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는, 선형 또는 분지형일 수 있는 불포화된 하이드로카르빌 기를 지칭한다. 일반적으로, 본 발명의 알케닐 기는 3 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 10개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 8개의 탄소 원자를 포함한다. 본원에서 아래첨자가 탄소 원자 다음에 사용될 때, 아래첨자는 명명된 기가 함유할 수 있는 탄소 원자의 수를 지칭한다. C_{3-20} 알케닐 기의 예에는 에테닐, 2-프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 2-펜테닐 및 이의 이성질체, 2-헥세닐 및 이의 이성질체, 2,4-펜타디에닐 등이 있다.
- [0033] 기 또는 기의 일부로서, 용어 "알콕시" 또는 "알킬옥시"는 화학식 -OR^b 를 갖는 기를 지칭하며, 여기서, R^b 는 본

원에서 상기 규정된 바와 같은 알킬이다. 적합한 알콕시의 비제한적인 예는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, 2차-부톡시, 3차-부톡시, 펜틸옥시 및 헥실옥시를 포함한다.

[0034] 기 또는 기의 일부로서, 용어 "사이클로알킬"은 환형 알킬 기, 즉, 1개 이상의 환형 구조를 가지고 3 내지 20개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 3 내지 10개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 3 내지 8개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 일가, 포화된 하이드로카르빌 기를 지칭한다. 사이클로알킬은 모노사이클릭, 바이사이클릭 기 또는 트라이사이클릭을 포함하는, 1개 이상의 고리를 함유하는 모든 포화된 탄화수소 기를 포함한다. 다중-고리 사이클로알킬의 추가 고리는 하나 이상의 스피로 원자를 통해 융합되고/되거나, 브릿징되고/되거나 연결될 수 있다. 본원에서 아래첨자가 탄소 원자 다음에 사용될 때, 아래첨자는 명명된 기가 함유할 수 있는 탄소 원자의 수를 지칭한다. 예를 들어, 용어 "C₃₋₂₀사이클로알킬", 3 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 환형 알킬 기. 예를 들어, 용어 "C₃₋₁₀사이클로알킬", 3 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 환형 알킬 기. 예를 들어, 용어 "C₃₋₈사이클로알킬", 3 내지 8개의 탄소 원자를 포함하는 환형 알킬 기. 예를 들어, 용어 "C₃₋₆사이클로알킬", 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 환형 알킬 기. C₃₋₁₂사이클로알킬 기의 예는 아다만틸, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 바이사이클 [2.2.1]헵탄-2-일, (1S,4R)-노르보르난-2-일, (1R,4R)-노르보르난-2-일, (1S,4S)-노르보르난-2-일, (1R,4S)-노르보르난-2-일을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0035] 접미사 "엔"이 사이클로알킬 기와 함께 사용되는, 즉 사이클로알킬렌의 경우, 이는 다른 기에 대한 부착점으로서 2개의 단일 결합을 갖는 본원에 규정된 바와 같은 사이클로알킬 기를 의미하는 것으로 의도된다. "사이클로알킬렌"의 비제한적인 예는 1,2-사이클로프로필렌, 1,1-사이클로프로필렌, 1,1-사이클로부틸렌, 1,2-사이클로부틸렌, 1,3-사이클로펜틸렌, 1,1-사이클로펜틸렌, 및 1,4-사이클로헥실렌을 포함한다.

[0036] 알킬렌 또는 사이클로알킬렌 기가 존재하는 경우에, 부분을 형성하는 분자 구조에 대한 연결성은 공통 탄소 원자 또는 상이한 탄소 원자를 통해 이루어질 수 있다. 이러한 본 발명의 별표 명명법을 적용하는 것을 예시하기 위해, C₃알킬렌 기는 예를 들어, ^{*}-CH₂CH₂CH₂-^{*}, ^{*}-CH(-CH₂CH₃)-^{*} 또는 ^{*}-CH₂CH(-CH₃)-^{*}일 수 있다. 마찬가지로, C₃



사이클로알킬렌 기는 일 수 있다.

[0037] 기 또는 기의 일부로서, 용어 "사이클로알케닐"은 적어도 하나의 불포화 사이트(대개, 1 내지 3, 바람직하게는 1), 즉, 탄소-탄소, sp² 이중 결합을 가지고, 바람직하게는 5 내지 20개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 5 내지 10개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 5 내지 8개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 5 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 비-방향족 환형 알케닐 기를 지칭한다. 사이클로알케닐은 모노사이클릭, 바이사이클릭, 또는 트라이사이클릭 기를 포함하는 1개 이상의 고리를 함유하는 모든 불포화된 탄화수소 기를 포함한다. 추가 고리는 하나 이상의 스피로 원자를 통해 융합되고/되거나, 브릿징되고/되거나 연결될 수 있다. 본원에서 아래첨자가 탄소 원자 다음에 사용될 때, 아래첨자는 명명된 기가 함유할 수 있는 탄소 원자의 수를 지칭한다. 예를 들어, 용어 "C₅₋₂₀사이클로알케닐", 5 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 환형 알케닐 기. 예를 들어, 용어 "C₅₋₁₀사이클로알케닐", 5 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 환형 알케닐 기. 예를 들어, 용어 "C₅₋₈사이클로알케닐", 5 내지 8개의 탄소 원자를 포함하는 환형 알케닐 기. 예를 들어, 용어 "C₅₋₆사이클로알킬", 5 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 환형 알케닐 기. 예는 사이클로펜테닐(-C₅H₇), 사이클로펜테닐프로필렌, 메틸사이클로헥세닐렌 및 사이클로헥세닐(-C₆H₉)을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 이중 결합은 시스 또는 트랜스 구성으로 존재할 수 있다.

[0038] 기 또는 기의 일부로서, 용어 "사이클로알케닐알킬"은 본원에 규정된 바와 같은 알킬을 의미하며, 여기서, 적어도 하나의 수소 원자는 본원에 규정된 바와 같은 적어도 하나의 사이클로알케닐에 의해 대체된다.

[0039] 기 또는 기의 일부로서, 용어 "사이클로알콕시"는 화학식 -OR^h를 갖는 기를 지칭하며, 여기서, R^h는 본원에서 상기 규정된 바와 같은 사이클로알킬이다.

[0040] 기 또는 기의 일부로서, 용어 "아릴"은 통상적으로 6 내지 20개의 원자; 바람직하게는 6 내지 10개를 함유하는, 단일 고리(즉, 페닐) 또는 함께 융합된(예를 들어, 나프틸) 또는 공유 결합된, 다수의 방향족 고리를 갖는 다중

불포화된, 방향족 하이드로카르빌 기를 지칭하며, 여기서, 적어도 하나의 고리는 방향족이다. 방향족 고리는 선택적으로 여기에 융합된 하나 내지 두 개의 추가적인 고리(사이클로알킬, 헤테로사이클릴 또는 헤테로아릴)를 포함할 수 있다. 적합한 아릴의 예는 C₆₋₂₀아릴, 바람직하게는 C₆₋₁₀아릴, 더욱 바람직하게는 C₆₋₈아릴을 포함한다. 아릴의 비제한적인 예는 페닐, 바이페닐릴, 바이페닐레닐, 또는 1- 또는 2-나프타넬릴; 1-, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-테트라릴닐(또한, "1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌"으로서 공지됨); 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-아줄레닐, 4-, 5-, 6- 또는 7-인덴닐; 4- 또는 5-인다닐; 5-, 6-, 7- 또는 8-테트라하이드로나프틸; 1,2,3,4-테트라하이드로나프틸; 및 1,4-디하이드로나프틸; 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-피레닐을 포함한다. "치환된 아릴"은 임의의 이용 가능한 부착점에서, 하나 이상의 치환체(들)(예를 들어, 1, 2 또는 3개의 치환체(들), 또는 1 내지 2개의 치환체(들))를 갖는 아릴 기를 지칭한다.

[0041] 기 또는 기의 일부로서, 용어 "아릴옥시"는 화학식 -OR^k를 갖는 기를 지칭하며, 여기서, R^k는 본원에서 상기 규정된 바와 같은 아릴이다.

[0042] 기 또는 기의 일부로서, 용어 "아릴알킬"은 본원에 규정된 바와 같은 알킬을 의미하며, 여기서, 적어도 하나의 수소 원자는 본원에 규정된 바와 같은 적어도 하나의 아릴에 의해 대체된다. 아릴알킬 기의 비제한적인 예는 벤질, 페닐메틸, 디벤질메틸, 메틸페닐메틸, 3-(2-나프틸)-부틸 등을 포함한다.

[0043] 기 또는 기의 일부로서 용어 "알킬아릴"은 본원에 규정된 바와 같은 아릴을 의미하며, 여기서, 적어도 하나의 수소 원자는 본원에 규정된 바와 같은 적어도 하나의 알킬에 의해 대체된다. 알킬아릴 기의 비제한적인 예는 *n*-CH₃-R^k-를 포함하며, 여기서, R^k는 본원에서 상기 규정된 바와 같은 아릴이다.

[0044] 기 또는 기의 일부로서 용어 "아릴알킬옥시" 또는 "아르알콕시"는 화학식 -O-R^a-R^k를 갖는 기를 지칭하며, 여기서, R^k는 아릴이며, R^a는 본원에서 상기 규정된 바와 같은 알킬렌이다.

[0045] 기 또는 기의 일부로서 용어 "헤테로알킬"은 비환형 알킬을 지칭하며, 여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 O, Si, S, B, 및 P를 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자에 의해 대체되며, 단, 상기 사슬은 2개의 인접한 헤테로원자를 함유하지 않을 수 있다. 이는 상기 비환형 알킬의 하나 이상의 -CH₃이 예를 들어, -OH에 의해 대체될 수 있고/있거나 상기 비환형 알킬의 하나 이상의 -CR₂-가 O, Si, S, B, 및 P에 의해 대체될 수 있음을 의미한다.

[0046] 기 또는 기의 일부로서 용어 "아미노알킬"은 기 -R^j-NR^kR^l을 지칭하며, 여기서, R^j는 알킬렌이며, R^k는 수소 또는 본원에 규정된 바와 같은 알킬이며, R^l은 수소 또는 본원에 규정된 바와 같은 알킬이다.

[0047] 기 또는 기의 일부로서 용어 "헤테로사이클릴"은 적어도 하나의 탄소 원자-함유 고리에서 적어도 하나의 헤테로원자를 갖는 비-방향족, 완전 포화된 또는 부분적으로 불포화된 환형 기(예를 들어, 3 내지 7원 모노사이클릭, 7 내지 11원 바이사이클릭, 또는 총 3 내지 10개의 고리 원자를 함유함)를 지칭한다. 헤테로원자를 함유하는 헤테로사이클릭 기의 각 고리는 N, S, Si, Ge로부터 선택된 1, 2, 3, 또는 4개의 헤테로원자를 가질 수 있으며, 여기서, 질소 및 황 헤테로원자는 선택적으로 산화될 수 있으며, 질소 헤테로원자는 선택적으로 4차화될 수 있다. 헤테로사이클릭 기는 고리 또는 고리 시스템의 임의의 헤테로원자 또는 탄소 원자에 부착될 수 있으며, 여기서, 원자가는 허용된다. 다중-고리 헤테로사이클의 고리는 하나 이상의 스피로 원자를 통해 융합되고/되거나, 브릿징되고/되거나, 연결될 수 있다.

[0048] 비제한적인 예시적 헤테로사이클릭 기는 아지리디닐, 옥시라닐, 티이라닐, 피페리디닐, 아제티디닐, 2-이미다졸리닐, 피라졸리디닐, 이미다졸리디닐, 이속사졸리닐, 옥사졸리디닐, 이속사졸리디닐, 티아졸리디닐, 이소티아졸리디닐, 피페리디닐, 숙신이미딜, 3H-인돌릴, 인돌리닐, 이소인돌리닐, 2H-피롤릴, 1-피롤리닐, 2-피롤리닐, 3-피롤리닐, 피롤리디닐, 4H-퀴놀리지닐, 2-옥소피페라지닐, 피페라지닐, 호모피페라지닐, 2-피라졸리닐, 3-피라졸리닐, 테트라하이드로-2H-피라닐, 2H-피라닐, 4H-피라닐, 3,4-디하이드로-2H-피라닐, 옥세타닐, 티에타닐, 3-디옥솔라닐, 1,4-디옥사닐, 2,5-디옥스이미다졸리디닐, 2-옥소피페리디닐, 2-옥소피롤로디닐, 인돌리닐, 테트라하이드로피라닐, 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로티오펜, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라하이드로이소퀴놀린-1-일, 테트라하이드로이소퀴놀린-2-일, 테트라하이드로이소퀴놀린-3-일, 테트라하이드로이소퀴놀린-4-일, 티오모르폴린-4-일, 티오모르폴린-4-일설폭사이드, 티오모르폴린-4-일설포, 1,3-디옥솔라닐, 1,4-옥사티아닐, 1,4-디티아닐, 1,3,5-트리옥사닐, 1H-피롤리지닐, 테트라하이드로-1,1-디옥소

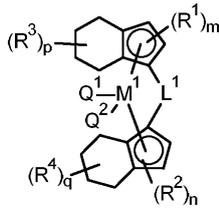
티오페닐, N-포르밀피페라지닐, 및 모르폴린-4-일을 포함한다.

- [0049] 본 발명에서 사용될 때마다, 용어 "화합물" 또는 유사한 용어는 일반 화학식 I 및/또는 II의 화합물 및 이하에 규정되는 바와 같은 이의 모든 다형체 및 결정상, 및 이의 이성질체(광학적, 기하학적 및 호변 이성질체를 포함함)를 포함하는 이의 임의의 하위그룹을 포함함을 의미한다.
- [0050] 화학식 I 및/또는 II의 화합물 또는 이의 임의의 하위그룹은 알케닐 기를 포함할 수 있고, 기하학적 시스/트랜스(또는 Z/E) 이성질체는 본원에 포함된다. 구조 이성질체가 낮은 에너지 장벽을 통해 상호 전환할 수 있는 경우에, 호변 이성질성('호변이성')이 일어날 수 있다. 이는 예를 들어, 케토 기를 함유하는 화학식 I의 화합물에서의 양성자 호변이성(tautomerism), 또는 소위, 방향족 모이어티를 함유하는 화합물에서 원자가 호변이성의 형태를 취할 수 있다. 이는 단일 화합물이 하나 초과 타입의 이성질체를 나타낼 수 있다.
- [0051] 시스/트랜스 이성질체는 당업자에게 널리 공지된 통상적인 기술, 예를 들어, 크로마토그래피 및 분별 결정화에 의해 분리될 수 있다.
- [0052] 본 발명의 조성물, 공정, 폴리머, 물품, 및 용도의 바람직한 기술(특성) 및 구현에는 본원의 하기에 기술된다. 이와 같이 규정된 본 발명의 각 기술 및 구현에는 명백하게 상반되게 명시되지 않는 한, 임의의 다른 기술 및/또는 구현예와 조합될 수 있다. 특히, 바람직하거나 유리한 것으로서 명시된 임의의 특성은 바람직하거나 유리한 것으로서 명시된 임의의 다른 특성 또는 기술과 조합될 수 있다. 여기서, 본 발명은 특히, 임의의 다른 양태 및/또는 구현예와, 하기에 넘버링된 기술 및 구현예 중 임의의 하나, 또는 하나 이상과의 조합에 의해 이해된다.
- [0053] 1. 인데닐 또는 테트라하이드로인데닐로부터 독립적으로 선택된 2개의 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 성분 A로서, 각 기는 비치환되거나 치환된, 촉매 성분 A;
- [0054] 치환되거나 비치환된 사이클로펜타디에닐 기 및 치환되거나 비치환된 플루오레닐 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 성분 B;
- [0055] 선택적 활성제; 선택적 지지체; 및 선택적 공촉매를 포함하는, 촉매 조성물.
- [0056] 2. 2개의 테트라하이드로인데닐 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 성분 A로서, 각 기는 비치환되거나 치환되는, 촉매 성분 A;
- [0057] 치환되거나 비치환된 사이클로펜타디에닐 기 및 치환되거나 비치환된 플루오레닐 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 성분 B;
- [0058] 선택적 활성제; 선택적 지지체; 및 선택적 공촉매를 포함하는 촉매 조성물.
- [0059] 3. 2개의 테트라하이드로인데닐 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 성분 A로서, 각 기는 비치환되거나 치환되는, 촉매 성분 A;
- [0060] 치환되거나 비치환된 사이클로펜타디에닐 기 및 치환되거나 비치환된 플루오레닐 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 성분 B;
- [0061] 활성제; 지지체; 및 선택적 공촉매를 포함하는 촉매 조성물.
- [0062] 4. 기술 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 촉매 성분 B의 브릿징된 메탈로센 화합물이 적어도 하나의 알케닐, 사이클로알케닐, 또는 사이클로알케닐알킬 치환체, 바람직하게는 적어도 하나의 C₃₋₂₀알케닐, C₅₋₂₀사이클로알케닐, 또는 C₆₋₂₀사이클로알케닐알킬 치환체, 더욱 바람직하게는 적어도 하나의 C₃₋₈알케닐, C₅₋₈사이클로알케닐, 또는 C₆₋₈사이클로알케닐알킬 치환체를 포함하는 조성물.
- [0063] 5. 기술 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 촉매 성분 B의 브릿징된 메탈로센 화합물이 브릿지 상에 적어도 하나의 알케닐, 사이클로알케닐, 또는 사이클로알케닐알킬 치환체; 바람직하게는 적어도 하나의 C₃₋₂₀알케닐, C₅₋₂₀사이클로알케닐, 또는 C₆₋₂₀사이클로알케닐알킬 치환체, 더욱 바람직하게는 적어도 하나의 C₃₋₈알케닐, C₅₋₈사이클로알케닐, 또는 C₆₋₈사이클로알케닐알킬 치환체를 포함하는 조성물.
- [0064] 6. 기술 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 촉매 성분 B가 C, Si, B 또는 Ge 브릿징 원자를 함유하는 조성물.
- [0065] 7. 기술 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 활성제가 알루미늄 화합물, 유기붕소 또는 유기보레이트 화합물, 이

온화 이온성 화합물, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 바람직하게는 활성제가 알루미늄 산 화합물을 포함하는 조성물.

- [0066] 8. 기술 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 활성제가 하기 화학식 V 또는 화학식 VI의 적어도 하나의 알루미늄 화합물을 포함하는 조성물:
- [0067] [화학식 V]
- [0068] $R^a-(Al(R^a)-O)_x-AlR_2^a$ (올리고머, 선형 알루미늄 산의 경우)
- [0069] [화학식 VI]
- [0070] $(-Al(R^a)-O)_y$ (올리고머, 환형 알루미늄 산의 경우)
- [0071] [상기 식에서, x는 1 내지 40, 및 바람직하게는 10 내지 20이며;
- [0072] y는 3 내지 40, 및 바람직하게는 3 내지 20이며;
- [0073] 각 R^a 는 독립적으로 C₁₋₈알킬로부터 선택되고, 바람직하게는 메틸임].
- [0074] 9. 기술 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, 활성제가 메틸 알루미늄 산인 조성물.
- [0075] 10. 기술 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 촉매 조성물이 공촉매를 포함하는 조성물.
- [0076] 11. 기술 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 촉매 조성물이 유기알루미늄 공촉매를 포함하는 조성물.
- [0077] 12. 기술 1 내지 11 중 어느 하나에 있어서, 촉매 조성물이 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드, 디에틸알루미늄 에톡사이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 및 이들의 임의의 조합을 포함하는 군으로부터 선택된 유기알루미늄 공촉매를 포함하는 조성물.
- [0078] 13. 기술 1 내지 12 중 어느 하나에 있어서, 지지체가 고체 산화물, 바람직하게는 고체 무기 산화물을 포함하며, 바람직하게는 고체 산화물이 티타네이트화된 실리카, 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 실리카-코팅된 알루미늄, 알루미늄 포스페이트, 알루미늄노포스페이트, 헥테로폴리팅스테이트, 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 보리아, 산화 아연, 이의 혼합 산화물, 또는 이들의 임의의 혼합물; 바람직하게는 실리카, 티타네이트화된 실리카, 플루오라이드로 처리된 실리카, 실리카-알루미늄, 플루오라이드로 처리된 알루미늄, 셀페이트화된 알루미늄, 플루오라이드로 처리된 실리카-알루미늄, 셀페이트화된 실리카-알루미늄, 실리카-코팅된 알루미늄, 플루오라이드로 처리된 실리카, 셀페이트화된 실리카-코팅된 알루미늄, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 조성물.
- [0079] 14. 기술 1 내지 13 중 어느 하나에 있어서, 지지체가 최대 50 μm , 바람직하게는 최대 40 μm , 바람직하게는 최대 30 μm 의 D50을 갖는 조성물. D50은 입자의 50 중량%가 D50보다 더 작은 크기를 갖는 입자 크기로서 규정된다. 입자 크기는 말번(Malvern) 타입 분석기 상에서 레이저 회절 분석에 의해 측정될 수 있다.
- [0080] 15. 기술 1 내지 14 중 어느 하나에 있어서, 알루미늄 산 활성제; 및 티타네이트화된 실리카 또는 실리카 고체 지지체; 및 선택적 공촉매를 포함하는 조성물.
- [0081] 16. 기술 1 내지 15 중 어느 하나에 있어서, 촉매 성분 A 대 촉매 성분 B의 중량비가 1:9 내지 약 9:1의 범위에 있으며, 바람직하게는 촉매 성분 A 대 촉매 성분 B의 중량비가 1:5 내지 약 5:1, 바람직하게는 1:4 내지 4:1의 범위에 있는 조성물.
- [0082] 17. 기술 1 내지 16 중 어느 하나에 있어서, 촉매 성분 A가 하기 화학식 I의 브릿징된 메탈로센 촉매를 포함하는 조성물:

[0083] [화학식 I]



[0084]

[0085] [상기 식에서, R¹, R², R³ 및 R⁴ 각각은 독립적으로 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알케닐알킬, 아릴, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로젠, Si(R¹⁰)₃, 및 헤테로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, 각 R¹⁰은 독립적으로 수소, 알킬, 또는 알케닐이며; m, n, p, q는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3, 또는 4로부터 선택된 정수이며;

[0086] L¹은 -[CR⁸R⁹]_h-, SiR⁸R⁹, GeR⁸R⁹, 또는 BR⁸이며; 여기서, h는 1, 2, 또는 3으로부터 선택된 정수이며; R⁸ 및 R⁹ 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알케닐알킬, 아릴, 아미노알킬, 및 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나; R⁸ 및 R⁹는 여기에 부착된 원자와 함께 사이클로알킬, 사이클로알케닐 또는 헤테로사이클릴을 형성하며;

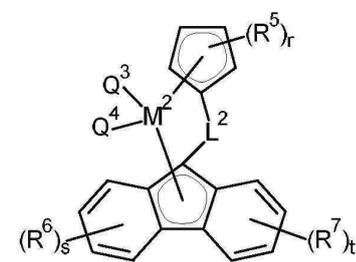
[0087] M¹은 지르코늄, 티타늄, 하프늄, 및 바나듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속이고; 바람직하게는 지르코늄이며;

[0088] Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 할로젠, 알킬, -N(R¹¹)₂, 알콕시, 사이클로알콕시, 아르알콕시, 사이클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 아르알킬, 및 헤테로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R¹¹은 수소 또는 알킬임.

[0089] 18. 기술 1 내지 17 중 어느 하나에 있어서, 촉매 성분 A는 -[CR⁸R⁹]_h- 브릿징 기를 함유하며; 여기서, h는 1, 2, 또는 3; 바람직하게는 1 또는 2, 바람직하게는 2로부터 선택된 정수이며; R⁸ 및 R⁹ 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알케닐알킬, 아릴, 아미노알킬, 및 아릴알킬, 바람직하게는 수소를 포함하는 군으로부터 선택되거나; R⁸ 및 R⁹는 여기에 부착된 원자와 함께 사이클로알킬, 사이클로알케닐 또는 헤테로사이클릴을 형성하는 조성물.

[0090] 19. 기술 1 내지 18 중 어느 하나에 대해, 촉매 성분 B가 하기 화학식 II의 브릿징된 메탈로센 촉매를 포함하는 조성물:

[0091] [화학식 II]



[0092]

[0093] [상기 식에서, R⁵, R⁶, 및 R⁷ 각각은 독립적으로 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알케닐알킬, 아릴, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로젠, Si(R¹⁰)₃, 및 헤테로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, 각 R¹⁰은 독립적으로 수소, 알킬, 또는 알케닐이며; r, s, t는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3, 또는 4로부터 선택된 정수이며;

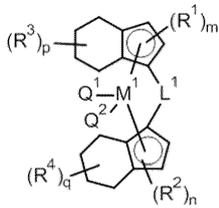
[0094] L^2 는 $-(CR^8R^9)_h-$, SiR^8R^9 , GeR^8R^9 , 또는 BR^8 이며; 여기서, h는 1, 2, 또는 3으로부터 선택된 정수이며; R^8 및 R^9 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알케닐알킬, 아릴, 아미노알킬, 및 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나; R^8 및 R^9 는 여기에 부착된 원자와 함께 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 또는 헤테로사이클릴을 형성하며;

[0095] M^2 는 지르코늄, 티타늄, 하프늄, 및 바나듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속이고; 바람직하게는 지르코늄이며;

[0096] Q^3 및 Q^4 는 각각 독립적으로 할로젠, 알킬, $-N(R^{11})_2$, 알콕시, 사이클로알콕시, 아르알콕시, 사이클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 아르알킬, 및 헤테로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R^{11} 은 수소 또는 알킬임].

[0097] 20. 기술 1 내지 19 중 어느 하나에 있어서, 촉매 성분 A가 하기 화학식 I의 브릿징된 메탈로센 촉매를 포함하는 조성물:

[0098] [화학식 I]



[0099] [상기 식에서,

[0101] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 각각은 독립적으로 C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 알케닐, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{5-20} 사이클로알케닐, C_{6-20} 사이클로알케닐알킬, C_{6-20} 아릴, C_{1-20} 알콕시, C_{7-20} 알킬아릴, C_{7-20} 아릴알킬, 할로젠, $Si(R^{10})_3$, 및 헤테로 C_{1-12} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, 각 R^{10} 은 독립적으로 수소, C_{1-20} 알킬, 또는 C_{3-20} 알케닐이며; m, n, p, q는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3, 또는 4로부터 선택된 정수이며;

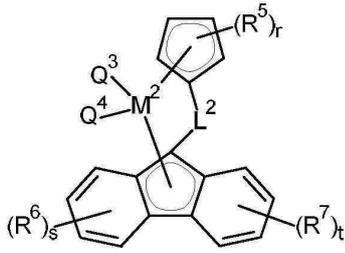
[0102] L^1 은 $-(CR^8R^9)_h-$, SiR^8R^9 , GeR^8R^9 , 또는 BR^8 이며; 여기서, h는 1, 2, 또는 3으로부터 선택된 정수이며; R^8 및 R^9 각각은 독립적으로 수소, C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 알케닐, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{5-20} 사이클로알케닐, C_{6-20} 사이클로알케닐알킬, C_{6-12} 아릴, 아미노 C_{1-6} 알킬, 및 C_7-C_{20} 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나; R^8 및 R^9 는 여기에 부착된 원자와 함께 C_{3-20} 사이클로알킬, C_{5-20} 사이클로알케닐 또는 헤테로사이클릴을 형성하며; 바람직하게는 L^1 은 $-(CR^8R^9)_h-$ 이며;

[0103] M^1 은 지르코늄, 티타늄, 하프늄, 및 바나듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속이고; 바람직하게는 지르코늄이며;

[0104] Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, $-N(R^{11})_2$, C_{1-20} 알콕시, C_{3-20} 사이클로알콕시, C_{7-20} 아르알콕시, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴, C_{7-20} 아르알킬, 및 헤테로 C_{1-20} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R^{11} 은 수소 또는 C_{1-20} 알킬임].

[0105] 21. 기술 1 내지 20 중 어느 하나에 있어서, 촉매 성분 B가 하기 화학식 II의 브릿징된 메탈로센 촉매를 포함하는 조성물:

[0106] [화학식 II]



[0107]

[0108] [상기 식에서, R^5 , R^6 , 및 R^7 각각은 독립적으로 C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 알케닐, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{5-20} 사이클로알케닐, C_{6-20} 사이클로알케닐알킬, C_{6-20} 아릴, C_{1-20} 알콕시, C_{7-20} 알킬아릴, C_{7-20} 아릴알킬, 할로젠, $Si(R^{10})_3$, 및 헤테로 C_{1-20} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, 각 R^{10} 은 독립적으로 수소, C_{1-20} 알킬, 또는 C_{3-20} 알케닐이며; r , s , t 는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3, 또는 4로부터 선택된 정수이며;

[0109] L^2 는 $-[CR^8R^9]_h-$, SiR^8R^9 , GeR^8R^9 , 또는 BR^8 이며; 여기서, h 는 1, 2, 또는 3으로부터 선택된 정수이며; R^8 및 R^9 각각은 독립적으로 수소, C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 알케닐, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{5-20} 사이클로알케닐, C_{6-20} 사이클로알케닐알킬, C_{6-12} 아릴, 아미노 C_{1-6} 알킬, 및 C_7-C_{20} 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나; R^8 및 R^9 는 여기에 부착된 원자와 함께 C_{3-20} 사이클로알킬, C_{5-20} 사이클로알케닐 또는 헤테로사이클릴을 형성하며;

[0110] M^2 는 지르코늄, 티타늄, hafnium, 및 바나듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속이고; 바람직하게는 지르코늄이며;

[0111] Q^3 및 Q^4 는 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, $-N(R^{11})_2$, C_{1-20} 알콕시, C_{3-20} 사이클로알콕시, C_{7-20} 아르알콕시, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴, C_{7-20} 아르알킬, 및 헤테로 C_{1-20} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R^{11} 은 수소 또는 C_{1-20} 알킬임].

[0112] 22. 기술 17 내지 21 중 어느 하나에 있어서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 각각은 독립적으로 C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{5-8} 사이클로알케닐, C_{6-8} 사이클로알케닐알킬, C_{6-12} 아릴, C_{1-8} 알콕시, C_{7-12} 알킬아릴, C_{7-12} 아릴알킬, 할로젠, $Si(R^{10})_3$, 및 헤테로 C_{1-8} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, 각 R^{10} 은 독립적으로 수소, C_{1-8} 알킬, 또는 C_{3-8} 알케닐이며; m , n , p , q 는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3, 또는 4로부터 선택된 정수이며;

[0113] L^1 은 $-[CR^8R^9]_h-$, SiR^8R^9 , GeR^8R^9 , 또는 BR^8 이며; 여기서, h 는 1, 2, 또는 3으로부터 선택된 정수이며; R^8 및 R^9 각각은 독립적으로 수소, C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{5-8} 사이클로알케닐, C_{6-8} 사이클로알케닐알킬, C_{6-12} 아릴, 아미노 C_{1-6} 알킬, 및 C_7-C_{12} 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나; R^8 및 R^9 는 여기에 부착된 원자와 함께 C_{3-8} 사이클로알킬, C_{5-8} 사이클로알케닐 또는 헤테로사이클릴을 형성하며; 바람직하게는 L^1 은 $-[CR^8R^9]_h-$ 이고 n 은 1 또는 2이며;

[0114] M^1 은 지르코늄, 티타늄, hafnium, 및 바나듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속이고; 바람직하게는 지르코늄이며;

[0115] Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-8} 알킬, $-N(R^{11})_2$, C_{1-8} 알콕시, C_{3-8} 사이클로알콕시, C_{7-12} 아르알콕시, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{6-12} 아릴, C_{7-12} 알킬아릴, C_{7-12} 아르알킬, 및 헤테로 C_{1-8} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R^{11} 은 수소 또는 C_{1-8} 알킬인 조성물.

- [0116] 23. 기술 17 내지 22 중 어느 하나에 있어서, R^5 , R^6 , 및 R^7 각각은 독립적으로 C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{5-8} 사이클로알케닐, C_{6-8} 사이클로알케닐알킬, C_{6-12} 아릴, C_{1-8} 알콕시, C_{7-12} 알킬아릴, C_{7-12} 아릴알킬, 할로젠, $Si(R^{10})_3$, 및 헤테로 C_{1-8} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, 각 R^{10} 은 독립적으로 수소, C_{1-8} 알킬, 또는 C_{3-8} 알케닐이며; r, s, t는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3, 또는 4로부터 선택된 정수이며;
- [0117] L^2 는 $-[CR^8R^9]_h-$, SiR^8R^9 , GeR^8R^9 , 또는 BR^8 이며; 여기서, h는 1, 2, 또는 3으로부터 선택된 정수이며; R^8 및 R^9 각각은 독립적으로 수소, C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{5-8} 사이클로알케닐, C_{6-8} 사이클로알케닐알킬, C_{6-12} 아릴, 아미노 C_{1-6} 알킬, 및 C_7-C_{12} 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나; R^8 및 R^9 는 여기에 부착된 원자와 함께 C_{3-8} 사이클로알킬, C_{5-8} 사이클로알케닐 또는 헤테로사이클릴을 형성하며;
- [0118] M^2 는 지르코늄, 티타늄, 하프늄, 및 바나듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속이고; 바람직하게는 지르코늄이며;
- [0119] Q^3 및 Q^4 는 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-8} 알킬, $-N(R^{11})_2$, C_{1-8} 알콕시, C_{3-8} 사이클로알콕시, C_{7-12} 아르알콕시, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{6-12} 아릴, C_{7-12} 알킬아릴, C_{7-12} 아르알킬, 및 헤테로 C_{1-8} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R^{11} 은 수소 또는 C_{1-8} 알킬인 조성물.
- [0120] 24. 기술 17 내지 23 중 어느 하나에 있어서,
- [0121] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 각각은 독립적으로 C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{6-12} 아릴, 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택되며; m, n, p, q는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3, 또는 4로부터 선택된 정수; 바람직하게는 0, 1, 2, 또는 3, 바람직하게는 0, 1, 또는 2; 바람직하게는 0, 또는 1이며;
- [0122] L^1 은 $-[CR^8R^9]_h-$, 또는 SiR^8R^9 이며; 여기서, h는 1 또는 2로부터 선택된 정수이며; R^8 및 R^9 각각은 독립적으로 수소, C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 사이클로알킬; C_{5-8} 사이클로알케닐, C_{6-8} 사이클로알케닐알킬, 및 C_{6-12} 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되며; 바람직하게는 L^1 은 $-[CR^8R^9]_h-$ 이고 n은 1 또는 2이고, R^8 및 R^9 각각은 독립적으로 수소, 및 C_{1-8} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 바람직하게는 L^1 은 $-[CR^8R^9]_h-$ 이고 n은 2이고, R^8 및 R^9 각각은 독립적으로 선택된 수소이며;
- [0123] M^1 은 지르코늄, 또는 하프늄으로부터 선택된 전이 금속; 및 바람직하게는 지르코늄; 및
- [0124] Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-8} 알킬, $-N(R^{11})_2$, C_{6-12} 아릴, 및 C_{7-12} 아르알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R^{11} 은 수소 또는 C_{1-8} 알킬이며, 바람직하게는 Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 Cl, F, Br, I, 메틸, 벤질, 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된 조성물.
- [0125] 25. 기술 17 내지 24 중 어느 하나에 있어서, R^5 , R^6 , 및 R^7 각각은 독립적으로 C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{6-12} 아릴, 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택되며; r, s, t가 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3, 또는 4로부터 선택된 정수; 바람직하게는 0, 1, 2, 또는 3, 바람직하게는 0, 1, 또는 2; 바람직하게는 0, 또는 1이며;
- [0126] L^2 가 $-[CR^8R^9]_h-$, 또는 SiR^8R^9 이며; 여기서, h는 1 또는 2로부터 선택된 정수이며; R^8 및 R^9 각각은 독립적으로 수소, C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 사이클로알킬; C_{5-8} 사이클로알케닐, C_{6-8} 사이클로알케닐알킬, 및 C_{6-12} 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되며;
- [0127] M^2 가 지르코늄, 또는 하프늄으로부터 선택된 전이 금속; 및 바람직하게는 지르코늄;

- [0128] Q^3 및 Q^4 가 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-8} 알킬, $-N(R^{11})_2$, C_{6-12} 아릴, 및 C_{7-12} 아르알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R^{11} 은 수소 또는 C_{1-8} 알킬이며, 바람직하게는 Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 Cl, F, Br, I, 메틸, 벤질, 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된 조성물.
- [0129] 26. 기술 1 내지 25 중 어느 하나에 따른 촉매 조성물을 올레핀 모노머, 선택적으로 수소, 및 선택적으로 하나 이상의 올레핀 코모노머와 접촉시키는 단계; 및 적어도 하나의 촉매 조성물, 및 선택적 수소의 존재 하에서, 모노머와 선택적으로 하나 이상의 올레핀 코모노머를 중합하여, 폴리올레핀을 수득하는 단계를 포함하는, 올레핀 중합 공정.
- [0130] 27. 기술 26에 있어서, 공정이 하나 이상의 배치 반응기, 슬러리 반응기, 가스상 반응기, 용액 반응기, 고압 반응기, 관형 반응기, 오토클레이브 반응기, 또는 이들의 조합에서 수행되는 공정.
- [0131] 28. 기술 26 또는 27에 있어서, 올레핀 모노머가 에틸렌이며, 올레핀 코모노머가 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 3-메틸-1-부텐, 이소부틸렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-헵텐, 2-헵텐, 3-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 스티렌, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 공정.
- [0132] 29. 기술 26 또는 27에 있어서, 올레핀 모노머가 프로필렌이며, 올레핀 코모노머가 에틸렌, 1-부텐, 2-부텐, 3-메틸-1-부텐, 이소부틸렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-헵텐, 2-헵텐, 3-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 스티렌, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 공정.
- [0133] 30. 기술 1 내지 25 중 어느 하나에 따른 적어도 하나의 촉매 조성물에 의해 적어도 부분적으로 촉매화되거나, 기술 26 내지 29 중 어느 하나에 따른 공정에 의해 생성된 올레핀 폴리머.
- [0134] 31. 기술 30에 있어서, 상기 올레핀 폴리머가 폴리에틸렌인 올레핀 폴리머.
- [0135] 32. 기술 30에 있어서, 상기 올레핀 폴리머가 폴리프로필렌인 올레핀 폴리머.
- [0136] 33. 기술 30 내지 32 중 어느 하나에 따른 올레핀 폴리머를 포함하는 물품.
- [0137] 본 발명은
- [0138] 인데닐 또는 테트라하이드로인데닐로부터 독립적으로 선택된 2개의 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 성분 A로서, 각 기는 비치환되거나 치환되며; 바람직하게는 촉매 성분 A는 2개의 테트라하이드로인데닐 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하고, 각 기는 비치환되거나 치환되는, 촉매 성분 A;
- [0139] 치환되거나 비치환된 사이클로펜타디에닐 기 및 치환되거나 비치환된 플루오레닐 기를 갖는 브릿징된 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 성분 B;
- [0140] 선택적 활성제; 선택적 지지체; 및 선택적 공촉매를 포함하는, 촉매 조성물을 제공한다.
- [0141] 본원에서 사용되는 용어 "촉매"는 반응 속도의 변화를 야기하는 물질을 지칭한다. 본 발명에서, 이는 특히 중합, 바람직하게는 올레핀을 폴리올레핀으로 중합하기 위해 적합한 촉매에 적용 가능하다.
- [0142] 용어 "메탈로센 촉매"는 본원에서 하나 이상의 리간드에 결합된 금속 원자를 포함하는 임의의 전이 금속 착물을 기술하기 위해 사용된다. 메탈로센 촉매는 주기율표 IV족 전이 금속의 화합물, 예를 들어, 티타늄, 지르코늄, 하프늄 등이고, 금속 화합물 및 사이클로펜타디에닐, 인데닐, 테트라하이드로인데닐, 플루오레닐 또는 이들의 유도체의 하나 또는 두 개의 기로 구성된 리간드를 갖는 배위 구조를 갖는다. 메탈로센은 단일 금속 사이트를 포함하는데, 이는 폴리머의 분지 및 분자량 분포를 보다 잘 조절할 수 있게 한다. 모노머는 금속과 폴리머의 성장하는 사슬 사이에 삽입된다. 구체적으로, 본 발명에 있어서, 촉매는 "브릿징된 메탈로센 촉매"이어야 한다.
- [0143] 일 구현예에서, 브릿징된 메탈로센 촉매는 촉매 A에 대해 하기 화학식 III, 및 촉매 B에 대해 하기 화학식 IV로 표현될 수 있다:
- [0144] [화학식 III]
- [0145] $L^1(Ar^1)_2M^1Q^1Q^2$
- [0146] [화학식 IV]

- [0147] $L^2(Ar^2)(Ar^3)M^2Q^3Q^4$
- [0148] [상기 식에서, 각 Ar^1 은 독립적으로, 각각이 독립적으로 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 아릴, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로젠, $Si(R^{10})_3$, 헤테로알킬로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환된, 인데닐 또는 테트라하이드로인데닐이며; 여기서, 각 R^{10} 은 독립적으로 수소, 알킬, 또는 알케닐이다. 각 인데닐 또는 테트라하이드로인데닐 성분은 융합된 고리 중 어느 하나의 하나 이상의 위치에서 서로 동일한 방식으로 또는 상이하게 치환될 수 있다. 각 치환체는 독립적으로 선택될 수 있다. 바람직하게는 각 Ar^1 은 각각 독립적으로 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 아릴, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로젠, $Si(R^{10})_3$, 헤테로알킬로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환된 테트라하이드로인데닐이며; 여기서, 각 R^{10} 은 독립적으로 수소, 알킬, 또는 알케닐이며;
- [0149] Ar^2 는 각각 독립적으로 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 또는 사이클로알케닐알킬, 아릴, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로젠, $Si(R^{10})_3$, 헤테로알킬로 이루어진 군으로부터 선택된, 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환된 사이클로펜타디에닐이며; 여기서, 각 R^{10} 은 독립적으로 수소, 알킬, 또는 알케닐이며;
- [0150] Ar^3 은 각각 독립적으로 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 또는 사이클로알케닐알킬, 아릴, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로젠, $Si(R^{10})_3$, 헤테로알킬로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환된 플루오레닐이며; 여기서, 각 R^{10} 은 독립적으로 수소, 알킬, 또는 알케닐이며;
- [0151] M^1 및 M^2 각각은 지르코늄, 하프늄, 티타늄, 및 바나듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속이고; 바람직하게는 지르코늄이며;
- [0152] Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 할로젠, 알킬, $-N(R^{11})_2$, 알콕시, 사이클로알콕시, 아르알콕시, 사이클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 아르알킬, 및 헤테로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R^{11} 은 수소 또는 알킬이며;
- [0153] Q^3 및 Q^4 는 각각 독립적으로 할로젠, 알킬, $-N(R^{11})_2$, 알콕시, 사이클로알콕시, 아르알콕시, 사이클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 아르알킬, 및 헤테로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R^{11} 은 수소 또는 알킬이며;
- [0154] L^1 은 바람직하게는 $-[CR^8R^9]_h-$, SiR^8R^9 , GeR^8R^9 , 또는 BR^8 로부터 선택된, 2개의 Ar^1 기를 브릿징하는 2가 기 또는 모이어티이며; 여기서, h는 1, 2, 또는 3으로부터 선택된 정수이며; R^8 및 R^9 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알케닐알킬, 아릴, 아미노알킬, 및 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나; R^8 및 R^9 는 여기에 부착된 원자와 함께 사이클로알킬, 사이클로알케닐 또는 헤테로사이클릴을 형성하며; 바람직하게는 L^1 은 $-[CR^8R^9]_h-$ 이며;
- [0155] L^2 는 바람직하게는 $-[CR^8R^9]_h-$, SiR^8R^9 , GeR^8R^9 , 또는 BR^8 로부터 선택된, Ar^2 및 Ar^3 기를 브릿징하는 2가 기 또는 모이어티이며; 여기서, h는 1, 2, 또는 3으로부터 선택된 정수이며; R^8 및 R^9 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알케닐알킬, 아릴, 아미노알킬, 및 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나; R^8 및 R^9 는 여기에 부착된 원자와 함께 사이클로알킬, 사이클로알케닐 또는 헤테로사이클릴을 형성함].
- [0156] 일부 구현예에서, 각 Ar^1 은 각각 독립적으로 C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 알케닐, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{5-20} 사이클로알케닐, C_{6-20} 사이클로알케닐알킬, C_{6-20} 아릴, C_{1-20} 알콕시, C_{7-20} 알킬아릴, C_{7-20} 아릴알킬, 할로젠, $Si(R^{10})_3$, 및 헤테로 C_{1-12} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환된 테트라하이드로인데닐이며; 여기서, 각

R^{10} 은 독립적으로 수소, C_{1-20} 알킬, 또는 C_{3-20} 알케닐이다. 바람직하게는 각 Ar^1 은 각각 독립적으로 C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{5-8} 사이클로알케닐, C_{6-8} 사이클로알케닐알킬, C_{6-12} 아릴, C_{1-8} 알콕시, C_{7-12} 알킬아릴, C_{7-12} 아릴알킬, 할로젠, $Si(R^{10})_3$, 및 헤테로 C_{1-8} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환된 테트라하이드로인덴에닐이며, 여기서, 각 R^{10} 은 독립적으로 수소, C_{1-8} 알킬, 또는 C_{3-8} 알케닐이다. 바람직하게는 각 Ar^1 은 각각 독립적으로 C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{6-12} 아릴, 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환된 테트라하이드로인덴에닐이다.

[0157] 일부 구현예에서, Ar^2 는 각각 독립적으로 C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 알케닐, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{5-20} 사이클로알케닐, C_{6-20} 사이클로알케닐알킬, C_{6-20} 아릴, C_{1-20} 알콕시, C_{7-20} 알킬아릴, C_{7-20} 아릴알킬, 할로젠, $Si(R^{10})_3$, 및 헤테로 C_{1-12} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택된, 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환된, 사이클로펜타디에닐이며; 여기서, 각 R^{10} 은 독립적으로 수소, C_{1-20} 알킬, 또는 C_{3-20} 알케닐이다. 바람직하게는 Ar^2 는 각각 독립적으로 C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{5-8} 사이클로알케닐, C_{6-8} 사이클로알케닐알킬, C_{6-12} 아릴, C_{1-8} 알콕시, C_{7-12} 알킬아릴, C_{7-12} 아릴알킬, 할로젠, $Si(R^{10})_3$, 및 헤테로 C_{1-8} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택된, 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환된, 사이클로펜타디에닐이며; 여기서, 각 R^{10} 은 독립적으로 수소, C_{1-8} 알킬, 또는 C_{3-8} 알케닐이다. 바람직하게는 Ar^2 는 각각 독립적으로 C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{6-12} 아릴, 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택된, 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환된 사이클로펜타디에닐이다.

[0158] 일부 구현예에서, Ar^3 은 각각 독립적으로 C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 알케닐, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{5-20} 사이클로알케닐, C_{6-20} 사이클로알케닐알킬, C_{6-20} 아릴, C_{1-20} 알콕시, C_{7-20} 알킬아릴, C_{7-20} 아릴알킬, 할로젠, $Si(R^{10})_3$, 및 헤테로 C_{1-12} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택된, 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환된 플루오레닐이며; 여기서, 각 R^{10} 은 독립적으로 수소, C_{1-20} 알킬, 또는 C_{3-20} 알케닐이다. 바람직하게는 Ar^3 은 각각 독립적으로 C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{5-8} 사이클로알케닐, C_{6-8} 사이클로알케닐알킬, C_{6-12} 아릴, C_{1-8} 알콕시, C_{7-12} 알킬아릴, C_{7-12} 아릴알킬, 할로젠, $Si(R^{10})_3$, 및 헤테로 C_{1-8} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택된, 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환된, 플루오레닐이며; 여기서, 각 R^{10} 은 독립적으로 수소, C_{1-8} 알킬, 또는 C_{3-8} 알케닐이다. 바람직하게는 Ar^3 은 각각 독립적으로 C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{6-12} 아릴, 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택된, 하나 이상의 치환체로 선택적으로 치환된, 플루오레닐이다.

[0159] 일부 구현예에서, L^1 은 $-[CR^8R^9]_h-$, SiR^8R^9 , GeR^8R^9 , 또는 BR^8 이며; 여기서, h는 1, 2, 또는 3으로부터 선택된 정수이며; R^8 및 R^9 각각은 독립적으로 수소, C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 알케닐, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{5-20} 사이클로알케닐, C_{6-20} 사이클로알케닐알킬, C_{6-12} 아릴, 및 C_{7-20} 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나; R^8 및 R^9 는 여기에 부착된 원자와 함께 C_{3-20} 사이클로알킬, C_{5-20} 사이클로알케닐 또는 헤테로사이클릴을 형성한다; 바람직하게는 L^1 은 $-[CR^8R^9]_h-$, SiR^8R^9 , GeR^8R^9 , 또는 BR^8 이며; 여기서, h는 1, 2, 또는 3으로부터 선택된 정수이며; R^8 및 R^9 각각은 독립적으로 수소, C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{5-8} 사이클로알케닐, C_{6-8} 사이클로알케닐알킬, C_{6-12} 아릴, 및 C_{7-12} 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나; R^8 및 R^9 는 여기에 부착된 원자와 함께 C_{3-8} 사이클로알킬, C_{5-8} 사이클로알케닐 또는 헤테로사이클릴을 형성한다. 바람직하게는 L^1 은 $-[CR^8R^9]_h-$, 또는 SiR^8R^9 이며; 여기서, h는 1 또는 2로부터 선택된 정수이며; R^8 및 R^9 각각은 독립적으로 수소, C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 사이클로알킬,

C₅₋₈사이클로알케닐, C₆₋₈사이클로알케닐알킬, 및 C₆₋₁₂아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는 L¹은 $-\text{[CR}^8\text{R}^9\text{]}_h^-$ 이며; h는 1 또는 2로부터 선택된 정수이며; R⁸ 및 R⁹ 각각은 독립적으로 수소, C₁₋₈알킬, 바람직하게는 수소로 이루어진 군으로부터 선택된다.

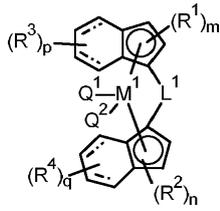
[0160] 일부 구현예에서, Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀알킬, $-\text{N}(\text{R}^{11})_2$, C₁₋₂₀알콕시, C₃₋₂₀사이클로알콕시, C₇₋₂₀아르알콕시, C₃₋₂₀사이클로알킬, C₆₋₂₀아릴, C₇₋₂₀알킬아릴, C₇₋₂₀아르알킬, 및 헤테로C₁₋₂₀알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R¹¹은 수소 또는 C₁₋₂₀알킬이다. 바람직하게는 Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₈알킬, $-\text{N}(\text{R}^{11})_2$, C₁₋₈알콕시, C₃₋₈사이클로알콕시, C₇₋₁₂아르알콕시, C₃₋₈사이클로알킬, C₆₋₁₂아릴, C₇₋₁₂알킬아릴, C₇₋₁₂아르알킬, 및 헤테로C₁₋₈알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R¹¹은 수소 또는 C₁₋₈알킬이다. 바람직하게는 Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₈알킬, $-\text{N}(\text{R}^{11})_2$, C₆₋₁₂아릴, 및 C₇₋₁₂아르알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R¹¹은 수소 또는 C₁₋₈알킬이며, 바람직하게는 Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 Cl, F, Br, I, 메틸, 벤질, 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0161] 일부 구현예에서, L²는 $-\text{[CR}^8\text{R}^9\text{]}_h^-$, SiR⁸R⁹, GeR⁸R⁹, 또는 BR⁸이며; 여기서, h는 1, 2, 또는 3으로부터 선택된 정수이며; R⁸ 및 R⁹ 각각은 독립적으로 수소, C₁₋₂₀알킬, C₃₋₂₀알케닐, C₃₋₂₀사이클로알킬, C₅₋₂₀사이클로알케닐, C₆₋₂₀사이클로알케닐알킬, C₆₋₁₂아릴, 및 C₇₋₂₀아릴알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나; R⁸ 및 R⁹는 여기에 부착된 원자와 함께 C₃₋₂₀사이클로알킬, C₅₋₂₀사이클로알케닐 또는 헤테로사이클릴을 형성한다. 바람직하게는 L²는 $-\text{[CR}^8\text{R}^9\text{]}_h^-$, SiR⁸R⁹, GeR⁸R⁹, 또는 BR⁸이며; 여기서, h는 1, 2, 또는 3으로부터 선택된 정수이며; R⁸ 및 R⁹ 각각은 독립적으로 수소, C₁₋₈알킬, C₃₋₈알케닐, C₃₋₈사이클로알킬, C₅₋₈사이클로알케닐, C₆₋₈사이클로알케닐알킬, C₆₋₁₂아릴, 및 C₇₋₁₂아릴알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나; R⁸ 및 R⁹는 여기에 부착된 원자와 함께 C₃₋₈사이클로알킬, C₅₋₈사이클로알케닐 또는 헤테로사이클릴을 형성한다. 바람직하게는 L²는 $-\text{[CR}^8\text{R}^9\text{]}_h^-$, 또는 SiR⁸R⁹이며; 여기서, h는 1 또는 2로부터 선택된 정수이며; R⁸ 및 R⁹ 각각은 독립적으로 수소, C₁₋₈알킬, C₃₋₈알케닐, C₃₋₈사이클로알킬, C₅₋₈사이클로알케닐, C₆₋₈사이클로알케닐알킬, 및 C₆₋₁₂아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0162] 일부 구현예에서, Q³ 및 Q⁴는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀알킬, $-\text{N}(\text{R}^{11})_2$, C₁₋₂₀알콕시, C₃₋₂₀사이클로알콕시, C₇₋₂₀아르알콕시, C₃₋₂₀사이클로알킬, C₆₋₂₀아릴, C₇₋₂₀알킬아릴, C₇₋₂₀아르알킬, 및 헤테로C₁₋₂₀알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R¹¹은 수소 또는 C₁₋₂₀알킬이다. 바람직하게는 Q³ 및 Q⁴는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₈알킬, $-\text{N}(\text{R}^{11})_2$, C₁₋₈알콕시, C₃₋₈사이클로알콕시, C₇₋₁₂아르알콕시, C₃₋₈사이클로알킬, C₆₋₁₂아릴, C₇₋₁₂알킬아릴, C₇₋₁₂아르알킬, 및 헤테로C₁₋₈알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R¹¹은 수소 또는 C₁₋₈알킬이다. 바람직하게는 Q³ 및 Q⁴는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₈알킬, $-\text{N}(\text{R}^{11})_2$, C₆₋₁₂아릴, 및 C₇₋₁₂아르알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서, R¹¹은 수소 또는 C₁₋₈알킬이며, 바람직하게는 Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 Cl, F, Br, I, 메틸, 벤질, 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된다.

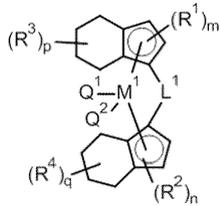
[0163] 일부 바람직한 구현예에서, 촉매 성분 A는 하기 화학식 1I의 브릿징된 메탈로센 촉매를 포함하며, 더욱 바람직하게는 촉매 성분 A는 하기 화학식 I의 브릿징된 메탈로센 촉매를 포함한다:

[0164] [화학식 11]



[0165]

[0166] [화학식 I]



[0167]

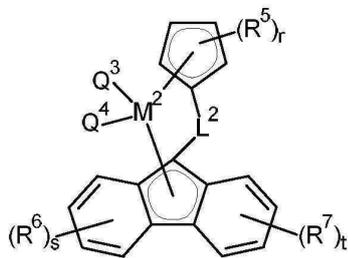
[0168] [상기 식에서, 각 점선은 선택적 이중 결합을 나타내며,

[0169] R^1, R^2, R^3 및 $R^4, m, n, p, q, L^1, M^1, Q^1$ 및 Q^2 각각은 상기 본원에서 및 기술에서 규정된 것과 동일한 의미를 가짐].

[0170] 브릿징된 메탈로센 촉매 성분은 2개의 입체-이성질체 형태, 즉, 라세미 형태 및 메소 형태로 나타날 수 있다. 일부 바람직한 구현예에서, 촉매 성분 A는 라세미 브릿징된 비스-테트라하이드로인덴일 메탈로센 화합물, 바람직하게는 화학식 I의 화합물이다.

[0171] 일부 바람직한 구현예에서, 촉매 성분 B는 하기 화학식 II의 브릿징된 메탈로센 촉매를 포함한다:

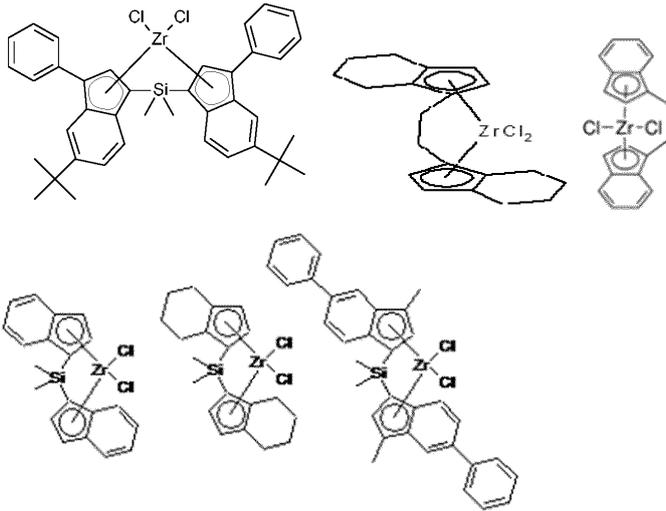
[0172] [화학식 II]



[0173]

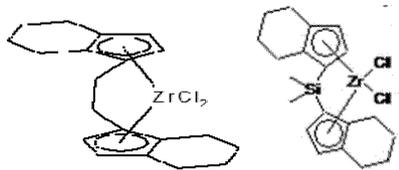
[0174] [상기 식에서, $R^5, R^6, R^7, r, s, t, L^2, M^2, Q^3$ 및 Q^4 각각은 상기 본원에서 및 기술에서 정의된 것과 동일한 의미를 가짐].

[0175] 촉매 A의 비제한적인 예는 하기에 나타낸다:



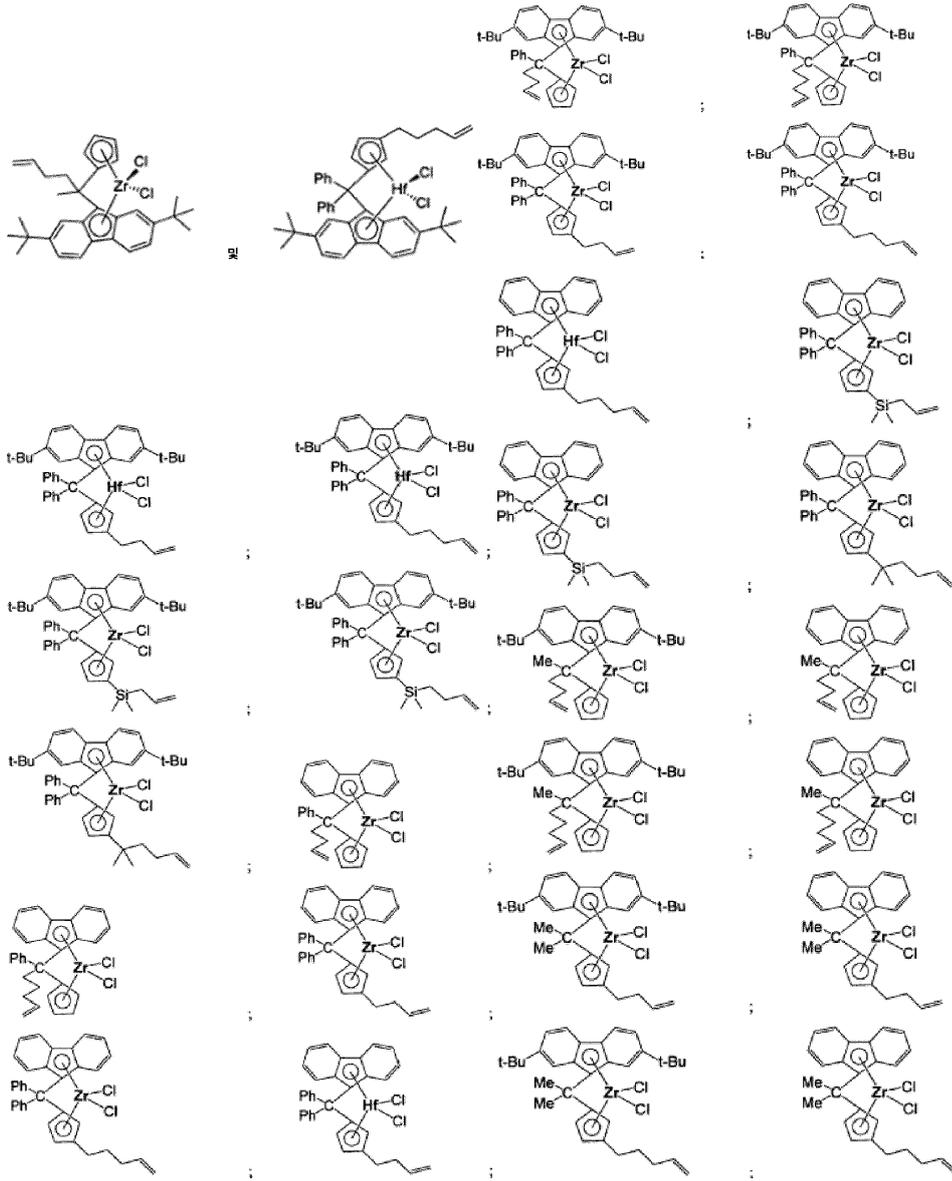
[0176]

[0177] 촉매 A의 바람직한 예는 하기에 나타낸다:

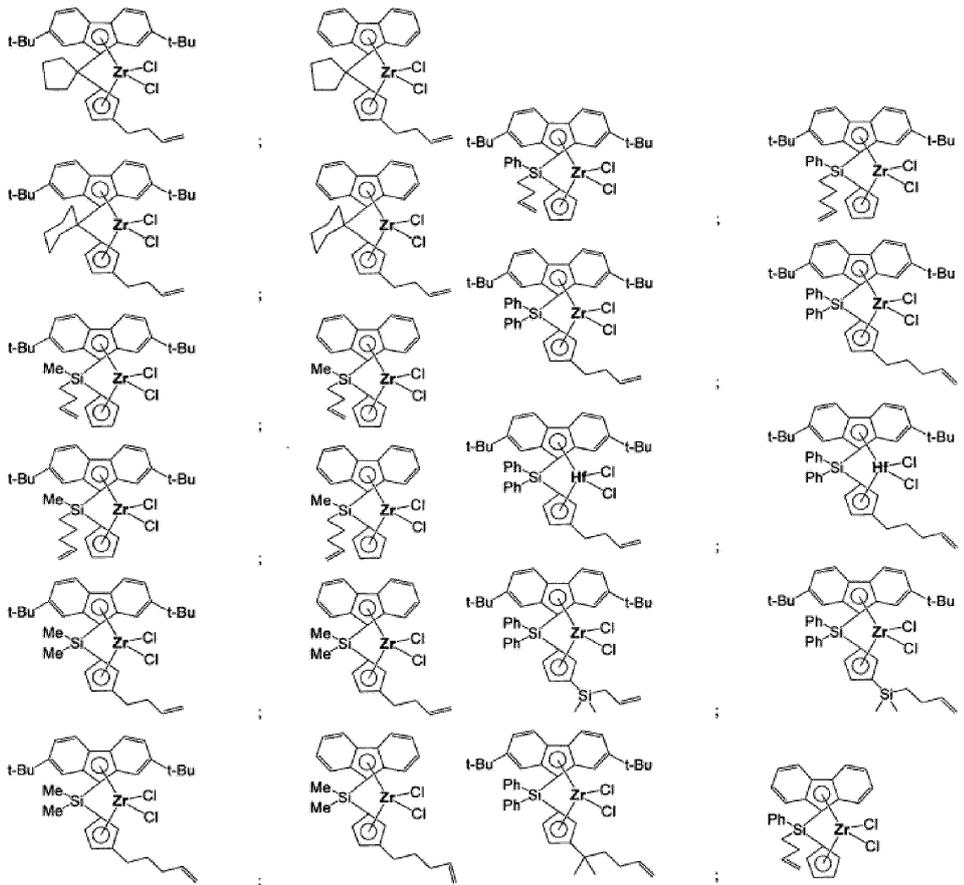


[0178]

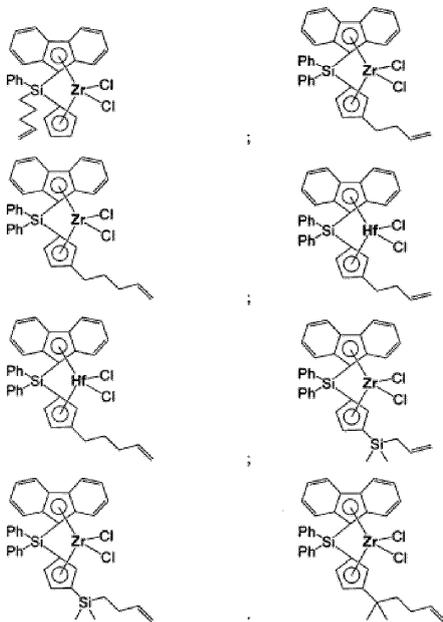
[0179] 촉매 B의 비제한적인 예는 하기에 나타낸다:



[0180]



[0181]



[0182]

[0183] 본원에서 조성물을 위한 브릿징된 메탈로센 촉매는 바람직하게는 고체 지지체 상에 제공된다.

[0184] 지지체는 불활성 유기 또는 무기 고체일 수 있으며, 이는 통상적인 브릿징된 메탈로센 촉매의 임의의 성분과 화학적으로 비반응적이다. 지지된 촉매에 적합한 지지체 물질은 고체 무기 산화물, 예를 들어, 실리카, 알루미나, 산화 마그네슘, 산화 티타늄, 산화 토티륨뿐만 아니라, 실리카와 하나 이상의 2족 또는 13족 금속 산화물의 혼합 산화물, 예를 들어, 실리카-마그네시아 및 실리카-알루미나 혼합 산화물을 포함한다. 실리카, 알루미나, 및 실리카와 하나 이상의 2족 또는 13족 금속 산화물의 혼합 산화물은 바람직한 지지체 물질이다. 이러한 혼합 산화물의 바람직한 예에는 실리카-알루미나가 있다. 예를 들어, 고체 산화물은 티타네이트화된 실리카, 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 실리카-코팅된 알루미나, 알루미늄 포스페이트, 알루미늄노포스페이트, 헤테로폴리팅스테이트, 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 보리아, 산화 아연, 이의 혼합 산화물, 또는 이들의 임의의

혼합물, 바람직하게는 실리카, 티타네이트화된 실리카, 플루오라이드로 처리된 실리카, 실리카-알루미나, 플루오라이드로 처리된 알루미나, 설페이트화된 알루미나, 플루오라이드로 처리된 실리카-알루미나, 설페이트화된 실리카-알루미나, 실리카-코팅된 알루미나, 플루오라이드로 처리된 실리카, 설페이트화된 실리카-코팅된 알루미나, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 티타네이트화된 실리카, 또는 실리카 화합물이 가장 바람직하다. 바람직한 구현예에서, 브릿징된 메탈로센 촉매는 고체 지지체, 바람직하게는 티타네이트화된 실리카 지지체, 또는 실리카 지지체 상에 제공된다. 지지체는 과립형, 응집형, 흙드형 또는 다른 형태일 수 있다.

[0185] 일부 구현예에서, 브릿징된 메탈로센 촉매의 지지체는 다공성 지지체, 및 바람직하게는 다공성 티타네이트화된 실리카, 또는 200 내지 900 m²/g을 포함하는 표면적을 갖는 실리카 지지체이다. 다른 구현예에서, 중합 촉매의 지지체는 다공성 지지체, 및 바람직하게는 다공성 티타네이트화된 실리카, 또는 0.5 내지 4 ml/g을 포함하는 평균 기공 부피를 갖는 실리카 지지체이다. 또 다른 구현예에서, 중합 촉매의 지지체는 다공성 지지체, 및 바람직하게는 다공성 티타네이트화된 실리카, 또는 50 내지 300 Å, 및 바람직하게는 75 내지 220 Å을 포함하는 평균 기공 직경을 갖는 실리카 지지체이다.

[0186] 일부 구현예에서, 지지체는 최대 150 μm, 바람직하게는 최대 100 μm, 바람직하게는 최대 75 μm, 바람직하게는 최대 50 μm, 바람직하게는 최대 40 μm, 바람직하게는 최대 30 μm의 D50을 갖는다. D50은 입자의 50 중량%가 D50보다 작은 크기를 갖는 입자 크기로서 규정된다. 입자 크기의 측정은 국제 표준 ISO 13320:2009("입자 크기 분석-레이저 회절 방법(Particle size analysis-Laser diffraction methods)")에 따라 이루어질 수 있다. 예를 들어, D50은 시빙(sieving)에 의해, BET 표면 측정에 의해, 또는 레이저 회절 분석에 의해 측정될 수 있다. 예를 들어, 말번 기기의 레이저 회절 시스템이 유리하게 사용될 수 있다. 입자 크기는 말번 타입 분석기 상에서 레이저 회절 분석에 의해 측정될 수 있다. 입자 크기는 사이클로헥산 중 현탁액에 지지된 촉매를 넣은 후에, 말번 타입 분석기 상에서 레이저 회절 분석에 의해 측정될 수 있다. 적합한 말번 시스템은 Malvern 2000, Malvern MasterSizer(예를 들어, Mastersizer S), Malvern 2600 및 Malvern 3600 시리즈를 포함한다. 이러한 기기는 이의 작업 매뉴얼과 함께, ISO 13320 스탠다드 내에 명시된 요건을 충족하거나 심지어 초과한다. Malvern MasterSizer(예를 들어, Mastersizer S)는 또한, 적절한 광학 수단을 이용하여, 미(Mie) 이론을 적용함으로써, 예를 들어, 8 μm 미만의 평균 입자 크기에 대하여, 범위의 하단을 향해 D50을 더욱 정확하게 측정할 수 있기 때문에 유용할 수 있다.

[0187] 바람직하게는 브릿징된 메탈로센 촉매는 활성제에 의해 활성화된다. 활성제는 알루미늄-함유 활성제, 붕소-함유 활성제, 또는 불화 활성제와 같은 이러한 목적으로 공지된 임의의 활성제일 수 있다. 알루미늄-함유 활성제는 알루미늄, 알킬 알루미늄, 루이스산 및/또는 불화 촉매 지지체를 포함할 수 있다.

[0188] 일부 구현예에서, 알루미늄은 브릿징된 메탈로센 촉매를 위한 활성제로서 사용된다. 알루미늄은 중합 반응 동안 촉매의 활성을 개선시키기 위해 촉매와 함께 사용될 수 있다.

[0189] 본원에서 사용되는 용어 "알루미늄" 및 "알루미늄산"은 상호교체 가능하게 사용되고, 브릿징된 메탈로센 촉매를 활성화시킬 수 있는 물질을 지칭한다. 일부 구현예에서, 알루미늄은 올리고머 선형 및/또는 환형 알킬 알루미늄산을 포함한다. 추가 구현예에서, 알루미늄은 하기 화학식 V 또는 화학식 VI을 갖는다:

[0190] [화학식 V]

[0191] R^a-(Al(R^a)-O)_x-AlR^a₂, 올리고머, 선형 알루미늄산의 경우

[0192] [화학식 VI]

[0193] (-Al(R^a)-O)_y, 올리고머, 환형 알루미늄산의 경우

[0194] [상기 식에서, x는 1 내지 40, 및 바람직하게는 10 내지 20이며;

[0195] y는 3 내지 40, 및 바람직하게는 3 내지 20이며;

[0196] 각 R^a는 독립적으로 C₁₋₈알킬로부터 선택되고, 바람직하게는 메틸임]. 바람직한 구현예에서, 알루미늄산은 메틸알루미늄산(MAO)이다.

[0197] 조성물은 공촉매를 포함할 수 있다. 화학식 AlR^b_x로 표현되는 하나 이상의 알루미늄알킬은 추가적인 공촉매로서

사용될 수 있으며, 여기서, 각 R^b 는 동일하거나 상이하고, 할로겐으로부터 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 알킬 기로부터 선택되며, x는 1 내지 3이다. 비제한적인 예에는 트리-에틸 알루미늄(TEAL), 트리-이소-부틸 알루미늄(TIBAL), 트리-메틸 알루미늄(TMA), 및 메틸-메틸-에틸 알루미늄(MMEAL)이 있다. 트리알킬알루미늄이 특히 적합하며, 트리이소부틸알루미늄(TIBAL) 및 트리에틸알루미늄(TEAL)이 가장 바람직하다.

- [0198] 바람직한 구현예에서, 촉매 성분 A 대 촉매 성분 B의 중량비는 1:9 내지 9:1, 바람직하게는 1:5 내지 5:1, 바람직하게는 1:4 내지 4:1의 범위에 있다.
- [0199] 촉매 조성물은 적어도 하나의 모노머를 적어도 하나의 촉매 조성물과 접촉시키는 것을 포함하는, 폴리머의 제조 공정에서 특히 유용할 수 있다. 바람직하게는 상기 폴리머는 폴리올레핀이며, 바람직하게는 상기 모노머는 알파-올레핀이다.
- [0200] 이에 따라, 본 발명의 촉매 조성물은 폴리올레핀의 제조에서 사용하기에 특히 적합하다. 본 발명은 또한, 올레핀 중합에서의 촉매 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0201] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 촉매 조성물을, 올레핀 모노머, 선택적으로 수소, 및 선택적으로 하나 이상의 올레핀 코모노머와 접촉시키는 단계; 및 적어도 하나의 촉매 조성물, 및 선택적 수소의 존재 하에 모노머와 선택적으로 하나 이상의 올레핀 코모노머를 중합시켜, 폴리올레핀을 수득하는 단계를 포함하는, 올레핀 중합 공정을 포함한다.
- [0202] 본원에서 용어 "올레핀"은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는, 탄소 및 수소를 포함하는 분자를 지칭한다. 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 올레핀은 본원에서 모노-불포화 탄화수소로서 나타내고, 화학식 C_nH_{2n} 을 가지며, 여기서, n은 적어도 2이다. "알파-올레핀", "1-알켄" 또는 "말단 올레핀"은 본원에서 동의어로서 사용되고, 1차 또는 알파(α) 위치에서 이중 결합을 갖는 올레핀 또는 알켄을 나타낸다.
- [0203] 본 출원 전반에 걸쳐, 용어 "올레핀 폴리머", "폴리올레핀" 및 "폴리올레핀 폴리머"는 동의어로 사용될 수 있다.
- [0204] 적합한 중합은 알파-올레핀의 호모중합, 또는 알파-올레핀과 적어도 하나의 다른 알파-올레핀 코모노머의 공중합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0205] 본원에서 사용되는 용어 "코모노머"는 알파-올레핀 모노머와 중합하기에 적합한 올레핀 코모노머를 지칭한다. 코모노머는 존재하는 경우에, 올레핀 모노머와 상이하고, 올레핀 모노머와의 공중합에 적합하도록 선택된다. 코모노머는 지방족 C_2-C_{20} 알파-올레핀을 포함할 수 있지만, 이로 제한되지 않는다. 적합한 지방족 C_3-C_{20} 알파-올레핀의 예는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 및 1-에이코센을 포함한다. 적합한 코모노머의 추가 예에는 비닐 아세테이트($H_3C-C(=O)O-CH=CH_2$) 또는 비닐 알코올("HO-CH=CH₂")이 있다. 제조될 수 있는 적합한 올레핀 코폴리머의 예는 프로필렌과 에틸렌의 랜덤 코폴리머, 프로필렌과 1-부텐의 랜덤 코폴리머, 프로필렌과 에틸렌의 이중상 코폴리머, 에틸렌-부텐 코폴리머, 에틸렌-헥센 코폴리머, 에틸렌-옥텐 코폴리머, 에틸렌과 비닐 아세테이트(EVA)의 코폴리머, 에틸렌과 비닐 알코올(EVOH)의 코폴리머일 수 있다.
- [0206] 일부 구현예에서, 올레핀 모노머는 에틸렌이며, 올레핀 코모노머는 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 3-메틸-1-부텐, 이소부틸렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-헵텐, 2-헵텐, 3-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 스티렌, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0207] 일부 구현예에서, 올레핀 모노머는 프로필렌이며, 올레핀 코모노머는 에틸렌, 1-부텐, 2-부텐, 3-메틸-1-부텐, 이소부틸렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-헵텐, 2-헵텐, 3-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 스티렌, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0208] 폴리올레핀은 벌크, 가스, 용액 및/또는 슬러리 상으로 제조될 수 있다. 이러한 공정은 하나 이상의 배치 반응기, 슬러리 반응기, 기상 반응기, 용액 반응기, 고압 반응기, 관형 반응기, 오토클레이브 반응기, 또는 이들의 조합에서 수행될 수 있다.
- [0209] 본원에서 사용되는 용어 "슬러리" 또는 "중합 슬러리" 또는 "폴리머 슬러리"는 실질적으로 적어도 폴리머 고체 및 액체 상을 포함하는 다상 조성물을 지칭하며, 액체 상은 연속 상이다. 고체는 촉매 및 중합된 모노머를 포함할 수 있다.

- [0210] 일부 구현예에서, 액체 상은 희석제를 포함한다. 본원에서 사용되는 용어 "희석제"는 합성된 폴리올레핀을 용해시키지 않는 임의의 유기 희석제를 지칭한다. 본원에서 사용되는 용어 "희석제"는 액체 상태, 실온에서의 액체, 및 바람직하게는 루프 반응기 내의 압력 조건 하에서 액체인 희석제를 지칭한다. 적합한 희석제는 탄화수소 희석제, 예를 들어, 지방족, 지환족 및 방향족 탄화수소 용매, 또는 이러한 용매의 할로겐화된 버전을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 바람직한 용매는 C₁₂ 또는 그 이하의 직쇄 또는 분지쇄, 포화 탄화수소, C₆ 내지 C₉ 포화 지환족 또는 방향족 탄화수소 또는 C₂ 내지 C₆ 할로겐화 탄화수소이다. 용매의 비제한적인 예시적 예는 부탄, 이소부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 메틸 사이클로펜탄, 메틸 사이클로헥산, 이소옥탄, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 클로로포름, 클로로벤젠, 테트라클로로에틸렌, 디클로로에탄, 및 트리클로로에탄, 바람직하게는 이소부탄 또는 헥산이다.
- [0211] 중합은 또한, 가스 상 조건 하에서, 가스 상으로 수행될 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "가스 상 조건"은 하나 이상의 가스 상 올레핀을 중합하여 이로부터 폴리머를 생성하기에 적합한 온도 및 압력을 지칭한다.
- [0212] 중합 단계는 넓은 온도 범위에 걸쳐 수행될 수 있다. 특정 구현예에서, 중합 단계는 20°C 내지 125°C, 바람직하게는 60°C 내지 110°C, 더욱 바람직하게는 75°C 내지 100°C 및 가장 바람직하게는 78°C 내지 98°C의 온도에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 온도 범위는 75°C 내지 100°C 및 가장 바람직하게는 78°C 내지 98°C 범위 내에 속할 수 있다. 상기 온도는 중합 조건의 보다 일반항에 속할 수 있다.
- [0213] 특정 구현예에서, 슬러리 조건에서, 중합 단계는 약 20 bar 내지 약 100 bar, 바람직하게는 약 30 bar 내지 약 50 bar, 및 더욱 바람직하게는 약 37 bar 내지 약 45 bar의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 압력은 중합 조건의 보다 일반항에 속할 수 있다.
- [0214] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 적어도 하나의 조성물에 의해 적어도 부분적으로 촉매화되거나 본 발명에 따른 공정에 의해 생성된 폴리머를 포함한다.
- [0215] 본 발명은 또한, 폴리머, 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같은 공정에 의해 생성된 올레핀 폴리머를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 올레핀 폴리머는 폴리에틸렌이다. 일부 구현예에서, 상기 올레핀 폴리머는 폴리프로필렌이다.
- [0216] 폴리머가 생성된 후에, 이는 막 제품, 캡 및 마개, 회전성형, 그래스 얀 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는, 다양한 물품으로 형성될 수 있다.
- [0217] 이에 따라, 본 발명은 또한, 본원에 정의된 바와 같은 폴리머; 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같은, 또는 본원에 정의된 바와 같은 공정에 따라 수득된 폴리올레핀을 포함하는 물품을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 물품은 막 제품, 캡 및 마개, 회전성형, 그래스 얀, 파이프 등이다.
- [0218] 본 발명은 이제 본 발명의 특정 구현예의 하기 비제한적인 예시에 의해 예시될 것이다.
- [0219] **실시예**
- [0220] **시험 방법**
- [0221] 폴리올레핀의 밀도를 23°C의 온도에서 스탠다드 ISO 1183-1:2012 방법 A의 방법에 따라 측정하였다.
- [0222] 용융 유량 MI2를 190°C 및 2.16 kg의 하중 하에서, ISO 1133:1997, 조건 D에 따라 측정하였다.
- [0223] 분자량 (M_n(수 평균 분자량), M_w(중량 평균 분자량) 및 분자량 분포 d(M_w/M_n), 및 d'(M_z/M_w)를 크기 배제 크로마토그래피(SEC) 및 특히, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정하였다. 간단하게, Polymer Char로부터의 GPC-IR5를 사용하였다: 10 mg 폴리머 샘플을 160°C에서 1시간 동안 10 mL의 트리클로로벤젠에 용해시켰다. 주입량: 약 400 μL, 자동 샘플 제조 및 주입 온도: 160°C. 컬럼 온도: 145°C. 검출기 온도: 160°C. 2개의 Shodex AT-806MS(Showa Denko) 및 하나의 Styragel HT6E(Waters) 컬럼을 1 mL/분의 유량으로 이용하였다. 검출기: 적외선 검출기(2800 내지 3000 cm⁻¹). 보정: 좁은 폴리스티렌(PS) 표준물(시판). 용리된 폴리머의 각 분획 i의 분자량 M_i의 계산은 마크-후윙크(Mark-Houwink) 관계식(log₁₀(M_{FE}) = 0.965909 × log₁₀(M_{PS}) - 0.28264)(M_{FE} = 1000에서의 저분자량 말단에서 컷 오프(cut off))을 기초로 한다.
- [0224] 분자량/성질 관계를 설정하는 데 사용되는 분자량 평균은 수 평균(M_n), 중량 평균(M_w) 및 z 평균(M_z)

분자량이다. 이러한 평균은 하기 식에 의해 정의되고, 계산된 M_i 로부터 결정된다:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i W_i / M_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i h_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i^2}{\sum_i h_i M_i}$$

[0225]

[0226]

여기에서, N_i 및 W_i 는 각각, 분자량 M_i 를 갖는 분자의 수 및 중량이다. 각 경우의 세 번째 표현(가장 오른쪽)은 SEC 크로마토그램으로부터 이러한 평균을 얻는 방법을 규정한다. h_i 는 i 차 용리 분획에서 SEC 곡선의 높이(기준선으로부터)이며, M_i 는 이러한 증분에서 용리하는 종의 분자량이다.

[0227]

레올로지 장쇄 분지 지수 g_{rheo} 를 WO 2008/113680호에 기술된 바와 같이, 하기 수학적식에 따라 측정하였다:

$$g_{rheo}(PE) = \frac{M_w(SEC)}{M_w(\eta_o, MWD, SCB)}$$

[0228]

[0229]

[상기 식에서, $M_w(SEC)$ 는 kDa로 표현되는, 크기 배제 크로마토그래피로부터 취득된 중량 평균 분자량이며; $M_w(\eta_o, MWD, SCB)$ 는 또한, kDa로 표현된, 하기 식에 따라 결정됨]:

$$M_w(\eta_o, MWD, SCB) = \exp(1.7789 + 0.199769 \ln M_n + 0.209026 (\ln \eta_o) + 0.955 (\ln \rho) - 0.007561 (\ln M_z) (\ln \eta_o) + 0.02355 (\ln M_z)^2)$$

[0230]

[0231]

[상기 식에서, Pa.s의 0 전단 점도 η_0 는 주파수 범위를 10^{-4} s^{-1} 이하의 값까지 확장하기 위해 그리고 각 주파수 (angular frequency)(rad/s) 및 전단률의 동가성(equivalence)을 일반적으로 추정하여, 크리프 실험과 조합된 주파수 스위프 실험으로부터 취득되며; 0 전단 점도 η_0 는 선형 점탄성 도메인에서 ARES-G2 장비(TA Instruments에 의해 제작됨)의 진동 전단 레올로지에 의해 취득된, 190°C의 온도에서 Carreau-Yasuda 유동 곡선 ($\eta - \dot{\gamma}$)에 맞추어 추정되며; 여기서, 원 주파수(circular frequency)(ω , rad/s)는 0.05 내지 0.1 rad/s부터 250 내지 500 rad/s, 통상적으로, 0.1 내지 250 rad/s까지 다양하며, 전단 변형률은 통상적으로, 10%임]. 실제로, 크리프 실험은, 1200초 후, 전체 변형률이 20% 미만이 되도록 응력 수준의 질소 분위기 하에서, 190°C의 온도에서 수행되며; 여기서, 사용되는 장비는 TA instruments에 의해 제작된 AR-G2이다.

[0232]

전체 코모노머 함량, 특히, 에틸렌 폴리머의 총 중량에 대한 1-헥센(중량% C6) 및 코모노머 함량에 대한 길이 1의 시퀀스에서의 헥센 코모노머의 몰 분율은 에틸렌 기반 폴리올레핀의 ^{13}C NMR 분석의 최신 기술에 따라, ^{13}C NMR 분석에 의해 결정된다.

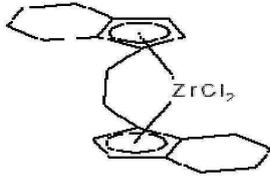
[0233]

^{13}C NMR 분석을, 스펙트럼의 신호 강도가 샘플에서 기여 탄소 원자의 총 수에 직접적으로 비례하는 조건 하에서 수행하였다. 이러한 조건은 당업자에게 널리 공지되어 있고, 예를 들어, 충분한 완화 시간(relaxation time) 등을 포함한다. 실제로, 신호의 강도는 이의 적분, 즉, 해당 면적으로부터 취득된다. 데이터를 130°C의 온도에서, 스펙트럼 당 수백 내지 십이 수천 스캔까지의 양성자 해리(proton decoupling)를 이용하여 수집하였다. 130°C에서 충분한 양의 폴리머를 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB 99% 분광 등급)에 용해시키고, 가끔 교반하여 샘플을 균질화시킨 다음, 내부 표준물로서 역할을 하는 HMDS와 함께, 헥사데카벤젠(C_6D_6 , 분광 등급) 및 소량의 헥사메틸디실록산(HMDS, 99.5+ %)을 첨가하여 샘플을 제조하였다. 예를 들어, 약 200 내지 600 mg의 폴리머를 2.0 mL의 TCB에 용해시킨 다음, 0.5 mL의 C_6D_6 및 2 내지 3 방울의 HMDS를 첨가하였다. 화학적 이동은 2.03 ppm의 값으로 할당된, 내부 표준물 HMDS의 신호를 기준으로 한다. ^{13}C NMR 관찰 신호는 관련된 코모노머 및 해당 문헌에 따라 할당된다. 하기 비포괄적인 참조 문헌이 이용될 수 있다[G.J. Ray et al. in *Macromolecules*, vol 10, n° 4, 1977, p. 773-778 및 Y. D Zhang et al. in *Polymer Journal*, vol 35, n° 7, 2003, p. 551-559]. 에틸렌 폴리머의 총 중량에 대한 전체 코모노머 함량은 당업자에게 널리 알려진 방법인, 적절한 피크 면적 조합(peaks area combination)으로부터 결정된다.

[0234] **촉매의 구조:**

[0235] **1. 메탈로센 1**

[0236] [화학식 1]



[0237]

[0238] 디클로로[*rac*-에틸렌비스(4,5,6-테트라하이드로-1-인덴일)]지르코늄을 Boulder Scientific Company(CAS 100163-29-9)로부터 구매하였다.

[0239] **2. 메탈로센 2 비스(*n*BuCp)HfCl₂**

[0240] [화학식 2]

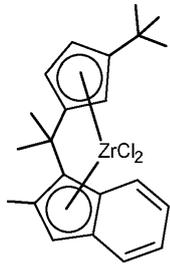


[0241]

[0242] 비스(*n*-부틸사이클로펜타디에닐)haf늄 디클로라이드를 Chemtura(CAS 85722-08-3)로부터 구매하였다.

[0243] **3. 메탈로센 3**

[0244] [화학식 3]



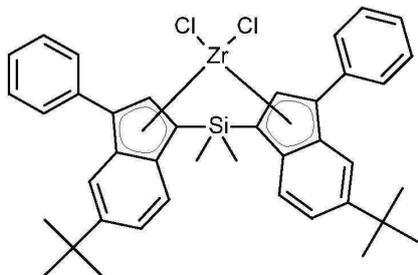
[0245]

[0246] 이러한 메탈로센을 US 6,376,418 B1호에 기술된 바와 같이 합성하였다.

[0247] **4. 메탈로센 4**

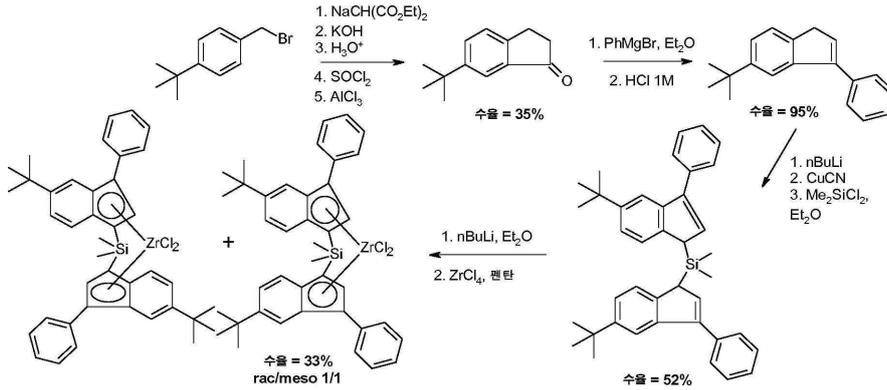
[0248] 메탈로센 4를 하기예 기술된 바와 같이 그리고 반응식 1에 나타낸 바와 같이 제조하였다. 달리 기술하지 않는 한, 모든 합성을 건조 용매를 사용하여 질소 분위기 하에서 수행하였다.

[0249] [화학식 4]



[0250]

[0251] [반응식 1]



[0252]

[0253] 단계 1:

[0254] 25 mL의 THF 중 3.52 g(0.022 mol)의 디에틸 말로네이트의 용액에, 0.88 g(오일 중 60%, 0.022 mol)의 나트륨 하이드라이드를 0°C에서 첨가하였다. 이러한 혼합물을 1시간 동안 환류시킨 후, 실온까지 냉각시켰다. 이후, 5 g(0.022 mol)의 4-tBu-벤질브로마이드를 첨가하고, 생성된 혼합물을 3시간 동안 환류시켰다. 침전물을 형성하였다(NaBr). 이러한 혼합물을 주위 온도까지 냉각시키고, 글래스 프리트(glass frit)(G2)을 통해 여과하였다. 침전물(NaBr)을 추가적으로, 3×5 mL의 THF로 세척하였다. 조합한 여액을 증발 건조시키고, 화합물을 추가 정제 없이 사용하였다.

[0255] 잔류물을 20 mL의 에탄올에 용해시키고, 2.5 mL의 물을 첨가한 후, 0°C에서 8 g의 칼륨 하이드록사이드를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 2시간 동안 환류시킨 후, 10 mL의 물을 첨가하였다. 에탄올을 감압 및 제어된 온도(최대 30°C) 하에서 증류시켰다. 생성된 수용액을 HCl로 pH 1까지 산성화시키고, 생성물을 에테르(3 × 100 mL)로 추출하였다. 조합한 유기 분획을 HCl 1 M(1 × 25 mL) 및 염수(1 × 25 mL)로 세척한 후, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 감압 하에 농축하고, 화합물을 추가 정제 없이 사용하였다.

[0256] 생성물을 160°C에서 2시간 동안 가열하여 탈카르복실화하였다(가스 발생이 관찰됨). 수득된 생성물을 30 mL의 디클로로메탄에 용해시키고, 30 mL의 SOCl₂를 첨가하였다. 혼합물을 3시간 동안 환류시킨 후, 증발 건조시켰다.

[0257] 잔류물을 12 mL의 건조 디클로로메탄에 용해시키고, 수득된 용액을 격렬하게 교반하면서, 0°C에서 1시간 동안 68 mL의 디클로로메탄 중 6.5 g(0.05 mol)의 AlCl₃의 현탁액에 적가하였다. 이후, 반응 혼합물을 3시간 동안 환류시키고, 주위 온도까지 냉각시키고, 250 cm³의 얼음에 붓고, DCM(3 × 50 mL)으로 추출하였다.

[0258] 유기층을 HCl 1 M 및 염수(각각 1 × 25 mL)로 세척하였다. 조합한 유기 분획을 MgSO₄ 상에서 건조시킨 후, 증발 건조시켰다. 생성물을 실리카(이소펜탄 중 1 내지 10% AcOEt) 상에서 여과함으로써 분리하였다. 원하는 생성물은 황색 오일(수율 = 35%)이었다.

[0259] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.35 (s, 9 H; CH₃); 2.72 (m, 2 H, CH₂-Ph); 3.10 (m, 2 H, CH₂-C=O); 7.44 (m, 1 H, CHar.); 7.67(m, 1 H, CHar.); 7.79 (m, 1 H, CHar.)

[0260] 단계 2:

[0261] 6-tBu-1-인다논(1 당량, 5.078 g)을 80 mL의 Et₂O에 용해시켰다. PhMgBr(1.1 당량, 10 mL, 3 M)을 0°C에서 적가하고, 용액을 2시간 동안 환류 하에서 가열한 후, 실온에서 밤새 교반하였다. 밤새 교반한 후에, 반응물을 50 mL의 1 M HCl로 서서히 켄칭시키고, 1시간 동안 교반하였다. 혼합물을 NaHCO₃의 포화 용액으로 중화시키고, 디에틸 에테르(x2)로 추출하였다. 조합한 유기층을 마그네슘 설페이트 상에서 건조시키고, 용매를 감압 하에 제거하였다. 생성물을 밝은 황색 오일(6.54 g, 95%)로서 분리하고, 정제 없이 사용하였다.

[0262] 단계 3:

[0263] 2 g(8 mmol)의 6-tBu-(페닐)-1-인덴을 50 mL의 디에틸 에테르에 도입하고, 5.3 mL의 n-부틸리튬(헥산 중 1.6 M)을 0°C에서 적가하였다. 이러한 첨가를 완료한 후에, 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 촉매량의 CuCN(5 mol%)을 첨가하고, 생성된 용액을 30분 동안 교반한 후, 0.49 mL의 (디메틸)디클로로실란(4 mmol)을 한번에 첨

가하였다. 이러한 첨가 후에, 반응 용액을 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 알루미나를 통해 여과하고, 용매를 진공 중에서 제거하였다. 생성물을 용리액으로서 헥산/DCM(9/1)으로 실리카 겔 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 오렌지색 분말을 수득하였다. 수율 = 52%.

[0264] $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : -0.15 (s, 6 H, CH_3Si); 1.35 (s, 18 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 3.69 (d, $J = 7$ Hz, 2 H, CH-Si); 6.32 (d, $J = 7$ Hz, 2 H, CH=); 7.30 (m, 2 H, CHar.); 7.35-7.48 (m, 8 H, CHar.); 7.61 (m, 4 H, CHar.); 7.70 (m, 2 H, CHar.)

[0265] **단계 4:**

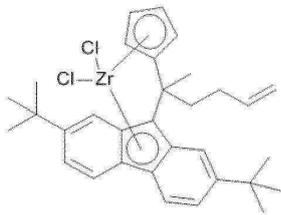
[0266] 글로브-박스에서, 0.43 g의 비스-인테닐 프로리간드를 플라스크에 도입하고, 20 mL의 디에틸 에테르를 첨가하였다. 0.54 mL의 *n*-부틸리튬 용액(헥산 중 1.6 M)을 실온에서 적가하였다. 이러한 첨가를 완료한 후에, 혼합물을 이러한 온도에서 밤새 교반하였다. 용매를 제거하고, 고형물을 펜탄으로 2회 세척한 후, 건조 펜탄(20 mL)을 첨가하였다. 0.181 g의 지르코늄 테트라클로라이드(1 당량)를 조금씩 첨가하였다. 용액을 실온에서 2일 동안 교반하였다. 형성된 침전물을 여과로 분리하고, 펜탄으로 2회 세척하였다. 용매를 제거하고, 생성된 오렌지색 고형물을 진공 하에서 건조시켰다(0.365 g). 원하는 착물을 1/1의 *rac/meso* 비율로 수득하였고, 중합 실험에서 그대로 사용하였다. 수율 = 33%.

[0267] $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 0.91 (s, 6 H, CH_3Si); 1.32 (s, 18 H, $\text{CH}_3\text{-C}$); 6.05 (s, 2 H, CHar.); 7.05-7.20 (m, 2 H, CHar.); 7.20-7.30 (m, 2 H, CHar.); 7.40 (m, 4 H, CHar.); 7.55 (m, 4 H, CHar.); 7.68 (s, 2 H, CHar.); 7.97 (m, 2 H, CHar.)

[0268] **5. 메탈로센 5 (부테닐)MeC(Cp)(2,7-tBu2-Flu)ZrCl2**

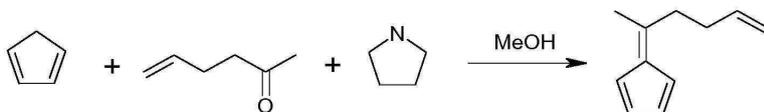
[0269] 메탈로센 5를 문헌[Journal of Organometallic Chemistry vol. 553, 1998, p. 205-220]에 기술된 합성에 따라, 하기에 기술된 바와 같이 제조하였다:

[0270] [화학식 5]



[0271]

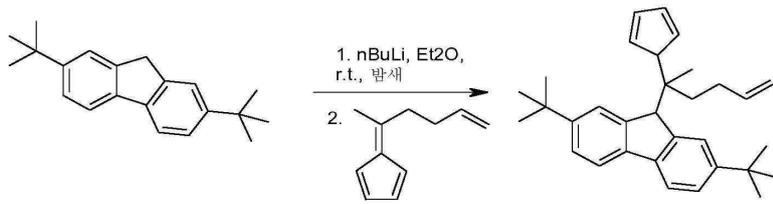
[0272] **단계 1:**



[0273]

[0274] 가스 유입 튜브 및 자기 교반 막대가 장착된 200 mL 3구 플라스크에 질소 하에서, 60 mL의 메탄올 중 2.5 당량의 새로 크래킹된 사이클로펜타디엔 및 1 당량의 5-헥센-2-온을 충전하였다. 이후, 2 당량의 피롤리딘을 0°C에서 적가하고, 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 반응물을 50 mL의 HCl 1 M으로 켄칭시키고, Et_2O (3 × 50 mL)로 추출하였다. 유기 분획을 MgSO_4 상에서 건조시키고, 용매를 감압 하에 제거하였다. 폴벤을 황색 오일로서 수득하고, 추가 정제 없이 사용하였다(수율 = 65%).

[0275] 단계 2:



[0276]

[0277] 3구 플라스크에서, 1 당량의 디-3차-부틸플루오렌을 질소의 흐름 하에서 첨가하고, 70 mL의 Et₂O에 용해시켰다. 1.1 당량의 n-BuLi(헥산 중 1.6 M)를 이러한 용액에 0°C에서 적가하고, 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 30 mL의 Et₂O에 용해된, 이전 단계에서 제조된 3.5 g의 플벤 용액을 적가하였다. 반응 혼합물을 밤새 교반하였다. 반응물을 물로 킨칭시키고, Et₂O(3 × 50 mL)로 추출하였다. 조합한 유기 분획을 MgSO₄ 상에서 건조시키고, 용매를 감압 하에 제거하였다. 생성물을 0°C에서 펜탄/MeOH에서 결정화시켜 백색 고형물(수율 = 85%)을 수득하였다.

[0278] 단계 3:

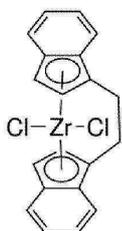


[0279]

[0280] 둥근 바닥 플라스크에서, 1 g의 리간드를 도입하고 40 mL의 Et₂O에서 용해시켰다. 2.1 당량의 nBuLi를 적가하고, 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 용매를 진공 하에서 제거하고, 40 mL의 건조 펜탄을 첨가하였다. 이후, 1 당량의 ZrCl₄를 실온에서 조금씩 첨가하였다. 반응물을 2일에 걸쳐 교반하고, 여과하였다. 생성된 침전물을 DCM에 희석시키고, 원심분리하여 리튬 클로라이드를 제거하였다. 용매를 진공 하에서 제거하여 분홍색-적색 분말(수율 = 70%)을 수득하였다.

[0281] ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ 1.34 (s, 9 H, CH₃ tBu); 1.36 (s, 9 H, CH₃ tBu); 2.30 (m, CH₂ alk); 2.43 (s, 3 H, CH₃); 2.55 (m, 1 H, CH₂ alk.); 2.65 (m, 1 H, CH₂ alk.); 3.25 (m, 1 H, CH₂ alk.); 5.13 (m; 1 H, CH 비닐); 5.18 (m; 1 H, CH비닐); 5.70 (m, 2 H, CHcp); 6.10 (m; 1 H, CH비닐); 6.29 (m, 2 H, CHcp); 7.55 (s, 1 H, CHflu), 7.63-7.68 (m, 2 H, CHflu); 7.72 (s, 1 H, CHflu); 8.00-8.04 (m, 2 H, CHflu)

[0282] 6. 메탈로센 6: EBI 촉매



[0283]

[0284] 디클로로[*rac*-에틸렌비스(1-인테닐)]지르코늄을 MCAT GmbH(CAS 100080-82-8)로부터 구매하였다.

[0285] 7. 지지된 촉매의 합성

[0286] 모든 촉매 및 공촉매 실험을 글로브 박스에서 질소 분위기 하에 수행하였다. Albemarle로부터의 톨루엔 중 메틸 알루미늄옥산(30 중량%)(MAO)을 활성제로서 사용하였다. PQ(PD12052)로부터의 티타네이트화된 실리카를 촉매 지지체로서 사용하였다(D50: 25 μm). 지지된 메탈로센 촉매를 하기 방법을 이용하여 2 단계로 제조하였다:

[0287] 1. 실리카 상에 MAO의 함침:

[0288] 10 그램의 건조 실리카(질소 하에, 450°C에서 6시간 동안 건조됨)를 기계적 교반기가 장착된 둥근 바닥 플라스크에 도입하고, 100 mL의 톨루엔을 첨가하여 슬러리를 형성하였다. MAO(21 mL)를 적하 깔대기로 적가하였다. 반응 혼합물을 110°C에서 4시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 글래스 프리트를 통해 여과하고, 분말을 건조 톨루엔(3 × 20 mL) 및 건조 펜탄(3 × 20 mL)으로 세척하였다. 분말을 감압 하에 밤새 건조시켜 자유롭게 흐르는 회색 분말을 수득하였다.

[0289] 2. 실리카/MAO 지지체 상에 메탈로센의 증착:

[0290] 실리카/MAO(10 g)를 질소 하에서 톨루엔(100 mL)에 현탁시켰다. 메탈로센 A 및 메탈로센 B(메탈로센의 총량 = 0.2 g)를 도입하고, 혼합물을 실온에서 2시간 교반하였다. 반응 혼합물을 글래스 프리트를 통해 여과하고, 분말을 건조 톨루엔(3 × 20 mL) 및 건조 펜탄(3 × 20 mL)으로 세척하였다. 분말을 감압 하에 밤새 건조시켜 자유롭게 흐르는 회색 분말을 수득하였다.

[0291] 제조된 촉매 조성물은 표 1에 나타낸다.

[0292] [표 1]

촉매 조성물	촉매 A : 촉매 B의 비율
Met 4/Met 2	1:1
Met 3/Met 1	1:1
Met 3/Met 2	1:4
Met 2/Met 5	4:1
Met 1/Met 5	1:1
Met 4/Met 5	1.5:1
Met 6/Met 5	1:1

[0293]

[0294] 8. 중합

[0295] 중합 반응을 교반기, 온도 조절기 및 에틸렌 및 수소의 공급을 위한 유입구가 장착된 132 mL 오토클레이브에서 수행하였다. 반응기를 1시간 동안 110°C에서 질소로 건조시킨 후, 40°C까지 냉각시켰다.

[0296] 모든 중합을 (달리 기술하지 않는 한) 표 2에 나타낸 조건 하에서 수행하였다. 반응기에 75 mL의 이소부탄, 1.6 mL의 1-헥센을 로딩하고, 800 ppm의 수소와 함께 23.8 bar의 에틸렌으로 가압하였다. 촉매(3.5 mg)를 첨가하였다. 촉매 현탁액 주입 시에 시작된 중합을 85°C에서 수행하고, 반응기 감압(reactor depressurization)에 의해 60분 후에 중지시켰다. 반응기를 개방 전에 질소로 플러싱하였다.

[0297] [표 2]

조건	단위	반응기
이소부탄(iC4)	L	0.075
트리이소부틸알루미늄 (TIBAL)	ppm	100
1-헥센	중량%*	2.44
수소	ppm	800**
온도	°C	85
에틸렌 압력	bar	23.8

[0298]

[0299] * iC4와 비교함

[0300] ** 에틸렌 공급물에서

[0301] 단일 촉매에 대한 결과는 표 3에 나타낸다.

[0302] [표 3]

[0303] 에틸렌과 단일 촉매의 중합

촉매	활성 (g/g/h)	M ₁₂ (g/10 분)	M _n (kDa)	M _w (kDa)	M _z (kDa)	M _w /M _n	M _z /M _w	Tm (°C)	밀도 g/cm ³	grho	중량% C6
Met 1	6477	1.0	29.1	77.4	154.7	2.7	2.0	121.0	0.936	0.77	3.1
Met 2	462	2.1	28.1	87.4	671.0	3.1	7.7	121.4	0.935	0.95	3.3
Met 3	3040	37.5	12.2	43.8	173.7	3.6	4.0	118.9	0.939	0.81	5.4
Met 4	2678	50.4	9.8	36.2	493.1	3.7	13.6	127.8	0.958	0.72	0.6
Met 5	4787	0.5	50.4	124.1	294.7	2.5	2.4	112.4	0.917	0.82	7.9
Met 6	7925	1.5	19.1	106.8	422.5	5.6	4.4	119.4	0.938	0.59	4.6

[0304]

[0305] 이중 촉매에 대한 결과는 표 4 및 표 5에 나타낸다.

[0306] [표 4]

[0307] 에틸렌과 이중 촉매의 중합

실시예	조성물	촉매비	활성 (g/g/h)	M _{l2} (g/10 분)	M _n (kDa)	M _w (kDa)	M _z (kDa)	M _w /M _n	M _z /M _w	T _m (°C)	밀도 g/cm ³	gr _{heo}	중량% C6
1(비교예)	Met4/Met2	1:1	740	17.5	11	43	674	3.9	15.6	126.6	0.954	-	2.8
2(비교예)	Met3/Met1	1:1	6307	1.2	27	75	143	2.8	2.0	123.9	0.940	0.75	3.2
3(비교예)	Met3/Met2	1:4	1362	3.0	15	65	208	4.4	3.2	122.0	0.942	0.80	2.8
4(비교예)	Met2/Met5	4:1	2590	0.1	46	188	562	4.1	3.0	119.1	0.933	0.76	2.8
5	Met1/Met5	1:1	7164	0.1	27	140	437	5.2	3.1	122.7	0.938	0.90	4.3
6	Met4/Met5	1.5:1	2320	0.1	26	157	560	6.1	3.6	119.9	0.934	0.79	5.4
7(비교예)	Met6/Met5	1:1	10881	0.2	26	119	344	4.5	2.9	122.1	0.935	0.88	3.9

[0308]

[0309] [표 5]

[0310] 에틸렌과 이중 촉매의 중합

실시예	조성물	촉매비	H ₂ (ppm)	활성 (g/g/h)	M _{l2} (g/10 분)	M _n (kDa)	M _w (kDa)	M _z (kDa)	M _w /M _n	M _z /M _w	T _m (°C)	밀도 g/cm ³	gr _{heo}
8	Met1/Met5	1:1	2500	4900	1.0	15	93	312	6.3	3.3	123.3	0.935	0.84

[0311]

[0312] 수소 농도의 함수로서의 활성은 또한, 상이한 비율의 Met1/Met5를 갖는 3개의 촉매 조성물에 대해 연구되었다. 중합 조건은, 수소 농도를 제외하고, 표 2에 나열된 것과 동일하였다. 결과는 도 1에 도시되어 있다.

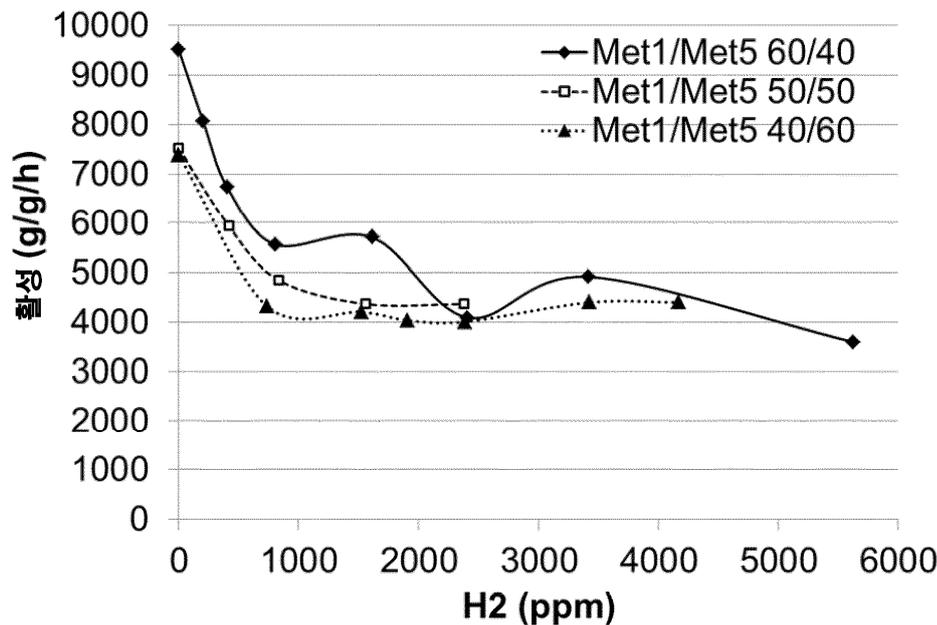
[0313] 수소 농도의 함수로서의 활성은 또한, 촉매 조성물 Met4/Met5 1.5:1 비율(60/40)에 대해 연구되었다. 중합 조건은, 표 2에 나열된 것과 동일하였다. 결과는 도 3에 도시되어 있다.

[0314] 수소 농도의 함수로서의 용융 흐름은 또한, 촉매 조성물 Met4/Met5 1.5:1 비율(60/40)에 대해 연구되었다. 중합 조건은, 수소 농도를 제외하고, 표 2에 나열된 것과 동일하였다. 결과는 도 4에 도시되어 있다.

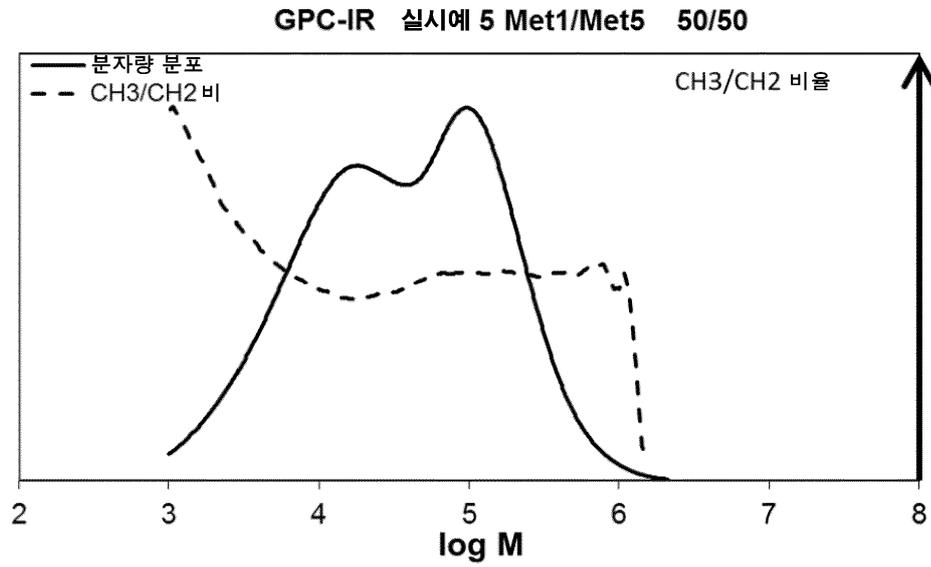
[0315] 지지된 이중 촉매의 여러 패밀리를 합성하고 상응하는 단일-사이트 촉매와 비교하였다. 중합 결과는 본 발명에 따른 촉매 조성물에 대한 폴리머 분자량 분포의 확대(broadening) 및 이들 대부분에 대한 활성 증가를 나타내었다. 또한, 폴리머 기계적 성질을 개선시키는, "인버스 코모노머" 도입은 조합 Met6/Met5를 사용한 비교예 7(도 6)과는 상반되게, 2개의 조합, 즉, Met1/Met5 및 Met4/Met5(실시예 5, 6 및 8)(GPC-IR 도 2, 도 5 및 도 7 참조, 중합 조건은 표 4 및 표 5에 나열된 것과 동일함)에 대해 관찰되었다.

도면

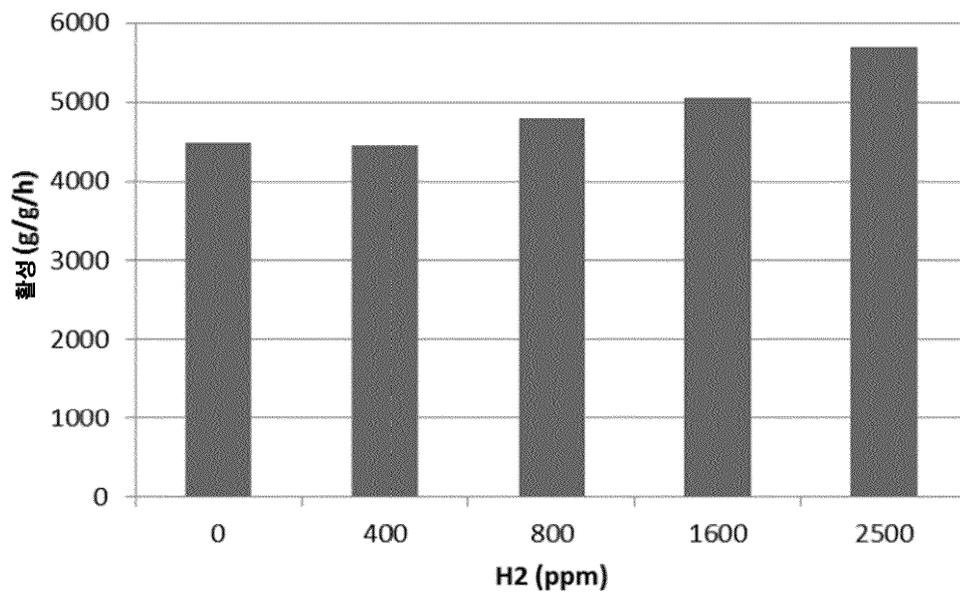
도면1



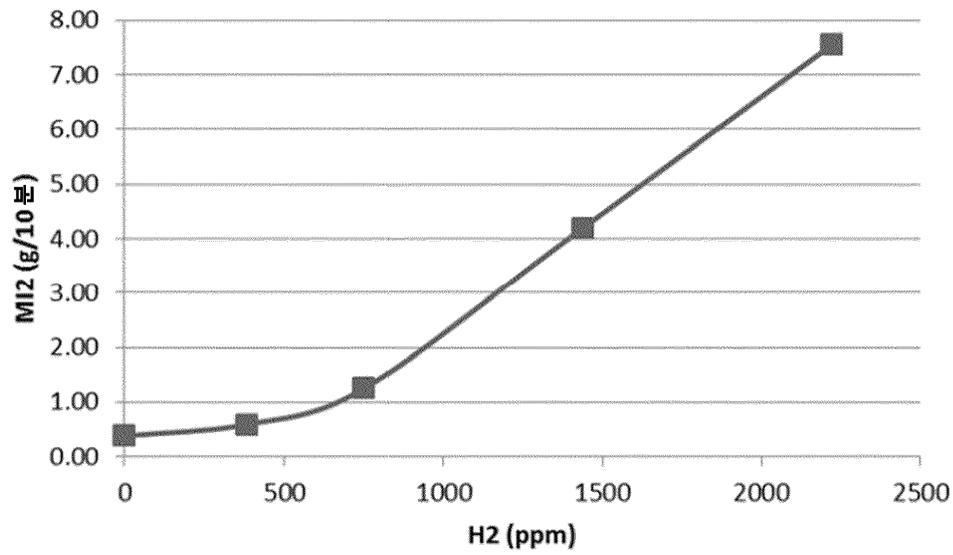
도면2



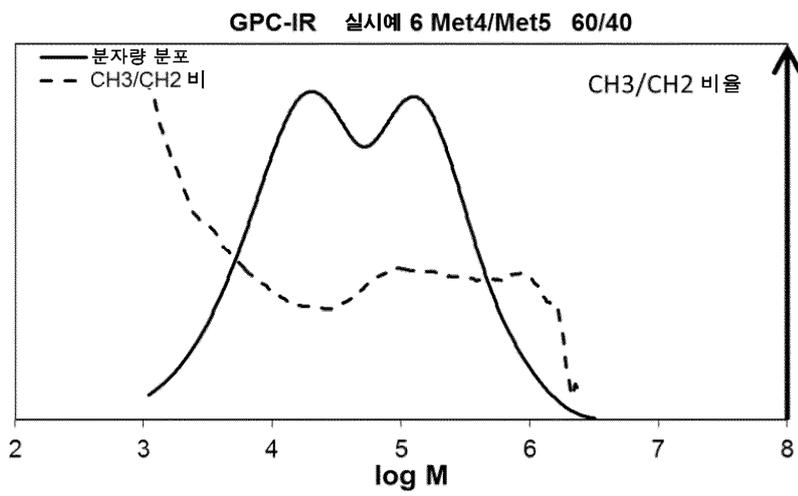
도면3



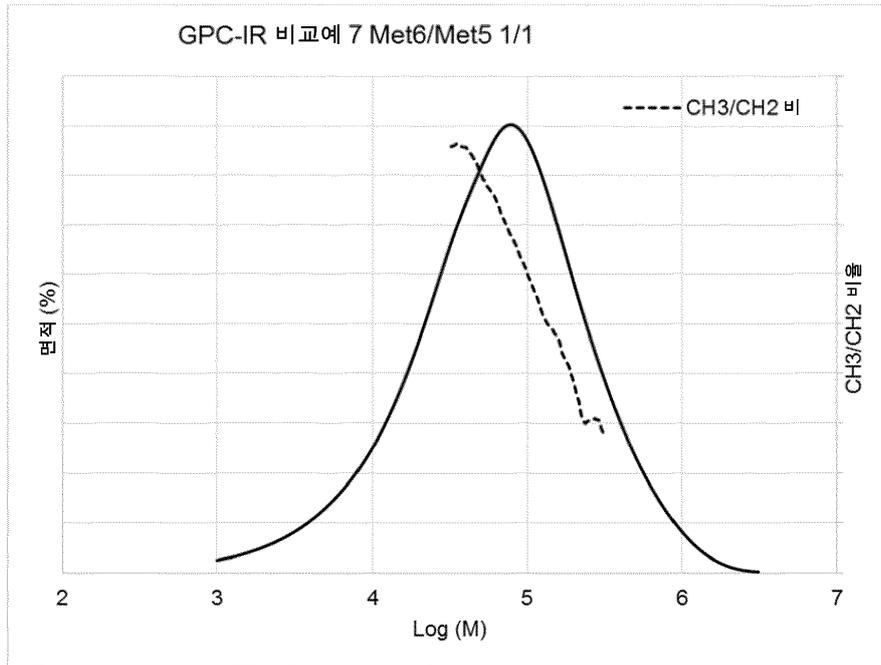
도면4



도면5



도면6



도면7

