

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08F 4/643 C08F 10/0	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2002년07월 18일 10-0339461 2002년05월22일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문제출일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원일자 (81) 지정국	10-1997-0700633 1997년01월30일 1997년01월30일 PCT/US1995/09578 1995년07월28일 국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 일본 대한민국 스리랑카 라이베리아 리투아니아 라트비아 마다가스카르 몽고 AP ARIPO특허 : 케냐 말라위 수단 스와질랜드 우간다 말라위 EA 유라시아특허 : 아르메니아 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드	(65) 공개번호 (43) 공개일자 (87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자
(30) 우선권 주장	08/285,380 1994년08월03일 미국(US) 08/474,948 1995년06월07일 미국(US)	
(73) 특허권자	엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드	
(72) 발명자	미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200 알저 존 플렉서 주니어	
(74) 대리인	미국 텍사스주 77586 씨브룩 레이크사이드 #902 1901 김영, 김창세, 장성구	

심사관 : 손창호

(54) 지지된이온촉매조성물

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 올레핀계 불포화 단량체의 첨가 반응(예: 중합)에 유용한 촉매 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 특히 지지된 화합물을 올레핀계 불포화 단량체의 슬러리 또는 기체상 중합법 등에 이용하는 배위 중합 공정에 특히 유용하고, 본 발명은 이들 공정 자체이다. 촉매 조성물은 메탈로센 양이온 촉매, 음이온 활성제 및 금속 산화물 지지체를 포함한다.

배경기술

<2> 올레핀계 불포화 단량체의 배위 중합은 공지되어 있고, 현대 사회에 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 에틸렌 프로필렌 고무 등의 물질의 탄성중합체 및 플라스틱 조성물의 대량 생산을 이끌어 왔다. 초기 연구자들은 전이 금속 화합물을 알루미늄 알킬 등의 활성제와 함께 이용하였고, 후에 이러한 작업을 계속 개발하여 벌키 리간드-함유(예: η^5 -사이클로펜타디에닐) 전이 금속("메탈로센")을 알킬 알루미늄 등의 활성제와 함께 사용하였다. 최근 개발에 의해 비-배위 음이온에 의해 활성화된 메탈로센 양이온으로 구성된 이온 촉매의 효능이 제시되었다(유럽 특허 제 277,004 호 및 미국 특허 제 5,198,401 호 참조). 이들 참조문헌은 안전한 이온 촉매를 생성하기 위해 음이온 전구체 의한 메탈로센 화합물의 양성자화에 대하여 기재하고 있다.

<3> 선행 기술의 이온 촉매는 중합 공정시 단량체 공급 스트림 또는 재순환 유체 스트림에 존재하는 촉매 유독성에 대한 감수성 정도가 상당히 다양하고, 전형적으로 보유된 습기 또는 극성 하이드록실 그룹 중 하나 또는 둘다를 갖는 불활성 산화물 지지체와 함께 사용하기 위한 문제점이 남아 있음이 제시되었다. 이에 따라, 유독성 스캐빈징 화합물(예: 알킬 알루미늄 또는 알루미늄 산화물)을 용액 중합법에 사용하고, 금속 산화물 지지체 내부 또는 위에 보유된 극성 그룹을 제거하거나 중성화시키기 위해 공정이 개발되었다. 하기의 문헌을 참조하는데, 예를 들면 미국 특허 제 5,153,157 호는 IIIA족 금속 스캐빈저 화합물에 대하여 기술하였고, WO-A-91/09882 호, WO-A-94/00500 호 및 WO-A-94/03506 호는 유사한 화합물을 이용한 지지 기법에 대하여 기술하였고, 미국 특허 제 5,206,197 호는 이온 촉매 시스템이 금속 하이드로카빌을 포함하고 지지될 수 있는, 스티렌의 향상된 중합법을 기술하였다.

- <4> 크로메이트 또는 디크로메이트 구조, 즉 $-\text{Cr}(-\text{O}-\text{M})_2$ 또는 $(-\text{M}-\text{O}-\text{Cr}-)(\text{O})(-\text{Cr}-\text{O}-\text{M}-)$ 을 생성하는 것으로 제안된, 크로모센과 금속(M)산화물의 반응을 기본으로 하는 지지된 촉매는 임의의 용액, 슬러리 또는 기체상의 통상의 공정에 의한 선형 폴리에틸렌에 특히 유용한 것으로 밝혀진 지지된 메탈로센 촉매의 공지된 부류이기도 하다. 예로써 문헌["Supproted Chromium Catalysts for Ethylene Polymerization", McDaniel, Advances in Catalysis 1985, 33, 47-97]을 참조한다. 실리카는 예로써 알루미늄 포스페이트에 비해 반응성이 낮으므로 덜 바람직한 지지체이고, 전형적으로 다른 활성제가 필요없고, 메탈로센의 금속 중심은 옥소 결합($-\text{O}-$)을 통해 지지 금속/메탈로이드에 공유결합된다.
- <5> 또한, 미국 특허 제 5,427,991 호 및 이에 동등한 WO-A-제 93/11172 호는, 메탈로센 화합물과 함께 사용될 경우 금속 산화물 지지체상에 물리적으로 흡착된 이온 촉매를 용액 또는 슬러리 중합에 사용할 때 경험하게 되는 촉매의 탈착 문제를 방지하는 다가음이온 활성제를 제조하기 위한 지지체와 비-배위 음이온 활성제와의 화학 결합에 대하여 기술하고 있다. 지지체는 불활성 단량체, 올리고머 중합체 또는 금속 산화물 지지체의 코어 성분이고, 이는 화학 결합된 비-배위 음이온을 혼입하기 위해 제조된다. 금속 산화물로부터 다가음이온 활성제를 제조(도 8)하는 것에 대한 교시는 하이드록실화된 실리카 표면과 실란 커플링제의 반응을 부가하였고, 여기서 실란 커플링제의 적어도 일부는 화학 결합된 아릴리튬 그룹을 형성하기 위해 리튬화될 수 있는 할로아릴 잔기를 함유한다. 이들은 후속적으로 벌기한 메탈로이드 전구체 트리스퍼플루오로페닐보론($\text{B}(\text{pfp})_3$)으로 처리되고, 디메틸아닐리늄 하이드로클로라이드($[\text{DMAH}]^+[\text{Cl}]^-$)와 이온교환 반응시켜 공유 결합된 활성제 그룹 $[\text{DMAH}]^+[(\text{pfp})_3\text{B}]^-$ 를 갖는 실리카 표면을 제조한다. 실시예는 하이드로카빌 지지체 기재의 다가이온 촉매 시스템을 사용하여 배치 오토클레이브 반응기에서 폴리프로필렌의 벌크 중합반응을 예시한다.
- <6> 추가로 과생성으로부터의 반응기 불안정성, 중합 장치 표면의 오염, 및 산업적 스케일에서 효과적인 중합체 생산에 적합하지 않은 불량한 형태의 중합체 입자의 원하지 않는 제조를 이끄는 중합 공정시 문제점들에 영향을 받지 않는, 지지체상의 이온 촉매 시스템의 제조 및 지지 촉매를 밝혀낼 필요성에 대해 논의되어야 한다.

<7> 발명의 개시

- <8> 본 발명은 상술된 요구 및 앞으로 논의될 다른 문제점을 해결하는 것이고, 이는 금속 산화물의 산소 원자를 통해 표면에 직접 공유결합되는 금속 산화물 지지체를 포함함을 특징으로 하는 전이 금속 촉매 조성물이다. 또한, 본 발명은 통상의 적합한 중합 조건하에 배위 또는 탄소양이온 중합에 의해 본 발명의 촉매 조성물을 하나 이상의 중합성 단량체와 접촉시킴을 포함함을 특징으로 하는 중합 공정을 포함한다. 본 발명은 루이스 산 벌기 촉매 음이온 원을, 바람직하게는 루이스 염기의 존재하에, 지지체의 하이드록실 그룹과 반응시켜, 적절한 전이 금속 화합물과 배합될 경우 이를 양성자화시키는 지지체 결합된 음이온을 제조하고, 전이 금속 양이온 및 지지체 결합된 음이온을 포함하는 이온 촉매 시스템을 형성한다.

발명의 상세한 설명

- <9> 상술된 본 발명의 촉매 조성물은 일반적으로 하기 화학식 1로 표시된다:

화학식 1



- <11> 상기 식에서, $[L_n L' m M' R']^+$ 은 촉매 활성 전이 금속 양이온이고, $[LA-O-M''-]^-$ 은 금속 산화물 지지체 결합된 활성제 음이온이다. 상기 화학식 1에서 더욱 상세하게, L_n 은 M' 에 공유결합된 하나 이상의 리간드(n 은 d^0-10 이고, 여기서 d^0 은 M' 의 최고 산화 상태이다)이고, L'_m 은 M' 에 공유 결합을 갖는 중성, 비산화 리간드이고(전형적으로 m 은 0 내지 3이다), M' 는 4, 5, 6, 9 또는 10족 전이 금속이고, R' 는 중합성 단량체 또는 매크로단량체가 배위중합을 위해 삽입될 수 있는 M' 에 σ 결합을 갖는 리간드이고, LA 는 음이온 활성제를 형성할 수 있는 루이스 산이고, O 는 산소이고, M'' 는 금속/금속 산화물의 메탈로이드 지지체이다.

- <12> 본 발명의 금속 산화물 지지체는 pK_a 값이 무정형 실리카에서 관찰된 값 이하, 즉 약 11 이하를 나타내는 표면 하이드록실 그룹을 갖는 모든 금속/메탈로이드 산화물을 포함한다. 본 발명의 구성시, LA 를 사용한 바람직한 방법에 의한 공유 결합된 음이온 활성제는 실라놀 그룹(이는 루이스 염기로서 작용한다)과 함께 공유 작체를 형성할 수 있도록 선택되고, 이에 따라 금속 산화물 지지체의 금속/메탈로이드에 결합된 이극성(쯔비터이온) 브뢴스테드(Bronsted) 산 구조를 형성한다. 따라서 탈수 처리 방법후 하이드록실 그룹을 보유하는 통상적으로 공지된 모든 실리카 지지 물질은 본 발명에 따라 적합할 것이다. 유용성 때문에, 실리카 및 금속 산화물 함유 실리카 기재의 지지체(예: 실리카-알루미늄) 모두는 바람직하다. 실리카 입자, 겔 및 유리 비드가 가장 전형적이다.

- <13> 이들 금속 산화물 조성물은 추가로 Al, K, Mg, Na, Si, Ti 및 Zr 등의 다른 금속의 산화물을 함유할 수 있고, 바람직하게 열 및/또는 화학적 수단에 의해 처리되어 물 및 유리 산소를 제거할 수 있어야 한다. 전형적으로 이러한 처리는 가열된 오븐중 진공에서, 가열된 유동층에서 또는 오가노실란, 실록산, 알킬 알루미늄 화합물 등의 탈수제에 의해서이다. 이러한 처리 정도는 보유된 습기 및 산소가 가능한한 많이 제거되지만, 화학적으로 상당량의 하이드록실 작용기가 보유되도록 해야한다. 따라서, 수시간동안 800°C 까지 또는 지지 물질이 분해되기전 시점까지 이상 하소시키는 것이 허용되고, 만일 지지된 음이온

활성제의 적재량을 증가시키고자 할 경우, 보단 단시간 동안 낮은 하소 온도가 적합하다. 금속 산화물이 실리카일 경우, 0.1밀리몰 내지 3.0밀리몰 활성제/g SiO₂에 이르는 적재량이 전형적으로 적합하고, 예를 들면 200 내지 800℃로 하소 온도를 변화시킴으로써 달성될 수 있다. 하소 온도 및 시간과 다양한 표면적의 실리카의 하이드록실 함량간의 관계가 기술되어 있는 쯔랄레브(Zhuralev) 등의 문헌 [Langmuir 1987, vol. 3, 316]을 참조한다.

<14> 또한 본 발명에서 부착 자리로서 유용한 하이드록실 그룹의 테일러링(tailoring)은 LA를 첨가하기 전에 화학양론적 양 미만의 화학 탈수제를 사용한 예비처리에 의해 달성될 수 있다. 바람직하게, 사용된 탈수제는 모자라는 정도로 사용될 것이고, 실라놀 그룹과 반응성이 있는 단일 리간드를 갖거나(예: (CH₃)₄SiCl), 또는 가수분해 가능하여, 전이 금속 촉매 화합물과 결합 활성제와의 임시적 반응에 의한 간섭을 최소화한다. 400℃ 미만의 하소 온도가 사용될 경우, 이작용성 커플링제(예: (CH₃)₃SiCl₂)는 좀더 완화된 하소 조건하에 존재하는 실라놀 그룹의 수소결합 쌍을 깨닫기 위해 사용될 수 있다. 본 발명의 촉매 지지체상의 실라놀 그룹의 개질에 효과적이기도한 실리카 중합체 충전제용 실란 커플링제의 효과를 논의하기 위해 문헌 "Investigation of Quantitative SiOH Determination by the Silane Treatment of Disperse Silica", 고르스키(Gorski) 등의 문헌 [Journ. of Colloid and Interface Science, Vol. 126, No. 2, Dec. 1988]을 참조한다. 유사하게, 전이 금속 화합물과 반응하기 위해 요구되는 화학양론적 양을 초과하는 LA를 사용하여 촉매 제조 또는 후속적 중합을 위해 상당히 해로운 영향 없이 초과량의 실라놀 그룹을 중성화한다.

<15> 본 발명의 루이스 산(LA)으로서 작용하는 활성제 음이온 중성 전구체는 하이드록실 그룹 산소 원자의 유용한 전자쌍을 수용하고, 전이 금속 화합물 또는 하기와 같이 제 2 양성자 수용체를 실라놀 그룹 양성자에 의해 양성자화함을 용이하게 하는데 충분한 산도의 모든 비-배위 음이온 전구체를 포함한다. 본 발명의 루이스 산(LA)로서 작용하는 바람직한 활성제 음이온 중성 전구체는 비-가수분해성 리간드에 의한 강 루이스 산이고, 이들중 하나 이상은 전자-구인성이고, 이러한 루이스 산은 디메틸 지르코넨(비사이클로펜타디에닐 지르코늄 디메틸), 예로써 트리스 퍼플루오로페닐 보론으로부터 음이온 단편을 구인하는 것으로 공지되어 있다. 따라서 이들 전구체는 금속 산화물의 하이드록실 그룹(실라놀 그룹 양성자)에 의해 양성자화될 수 있는 어떤 반응성 리간드도 포함하지 않아야 한다. 예를 들면, 쉽게 수성 매체에서 가수분해되는, 알킬, 할로, 알콕시, 및/또는 아미도 리간드를 갖는 임의의 13족 원소 기재의 루이스 산은 적합하지 않다. LA의 하나 이상의 리간드는, 예를 들면 트리스퍼플루오로페닐보론과 같이, 요구되는 산도를 달성하기 위해 충분한 전자-구인성을 가져야 한다. LA용 전형적인 금속/메탈로이드 중심은 붕소, 알루미늄, 안티몬, 비소, 인 및 갈륨을 포함한다. 가장 바람직하게, LA는 루이스 산도가 AlCl₃의 산도 이상이 되기에 충분한 전자-구인성의 리간드 보체와 함께 13족 메탈로이드 중심을 포함하는 중성 화합물이다. 예로는 트리스퍼플루오로페닐보론, 트리스(3,5,-디(트리플루오로메틸)페닐)보론, 트리스(디-t-부틸메틸실릴)퍼플루오로페닐보론 및 기타 매우 불소화된 트리스릴보론 화합물이 포함된다.

<16> 추가로, 촉매 활성 전이 금속 화합물의 입체적으로 제한된 안정화 리간드(양성자화 반응 또는 알킬화 반응 동안 양성자 또는 알킬 그룹에 의해 구인하거나 대체되지 않는다) 뿐만 아니라 지지 표면의 입체적 제한이 존재하기 때문에, 본 발명의 활성제 음이온은 불안정하게 남아있는 동안 통상의 용액 용액 이온 배위 조건하에 전이 금속에 배위할 수 있는 음이온을 포함한다. "불안정한"이란 용어는 중합 조건하에 음이온 단지 느슨하게 촉매 활성 자리에 배위되어 있어 단량체 첨가시 중합성 단량체에 의해 대체됨을 허용하는 것을 의미하는 당해 분야에 인식된 용어이다. 본 발명의 전형적인 배위 음이온의 루이스 산 전구체의 예는 Al(OSi(C₆H₅)₃)₃ 또는 Al(OSi(O-t-부틸)₃)₃과 같은 벌키한 알루미늄 실록사이드를 포함하고, 이는 일반적으로 Al(O(SiR'¹)₃)₃ 또는 Al(OSi(O-R'¹)₃)₃로 표시되고, 각각의 R'¹는 동일하거나 상이한 탄소 수 4이상의 벌키한 치환체이고, 예로써 3급-부틸 또는 보다 큰 분자량의 분지된 지방족, 방향족, 지방족 치환된 방향족 등이다.

<17> 모든 촉매 활성 전이 금속 화합물은 본 발명에 따라 적합하고, 이러한 화합물이 지지체 결합된 음이온 활성제에 의해 촉매적으로 활성화될 경우 통상의 지글러-나타(Ziegler-Natta) 배위 중합에 유용한 공지된 전이 금속 화합물 및 배위 중합에 유용한 것으로 공지된 유사한 메탈로센 화합물을 포함한다. 이들은 전형적으로 금속이 이의 최고 산화 수를 가질 경우인 d⁰ 산화상태의 전이 금속 화합물이고, 이 경우 하나 이상의 금속 리간드는 지지체 결합된 음이온 활성제에 의해 양성자화될 수 있고, 특히 이러한 리간드는 수화물, 알킬 및 실릴을 포함한다. 양성자화될 수 있는 리간드 및 이들을 포함하는 전이 금속 화합물은 당해 기본 분야에 기술된 것들을 포함할 수 있다[유럽 특허 제 277,003 호, 유럽 특허 제 277,004 호 및 미국 특허 제 5,198,401 호 참조]. 이들 화합물의 합성은 공개된 문헌으로부터 공지되어 있다. 또한, 금속 리간드가 표준 조건하에 양성자화될 수 없는 할로겐 잔기(예를 들면, 비스-사이클로펜타디에닐 지르코늄 디클로라이드)를 포함할 경우, 이들은 리튬 또는 알루미늄 수화물 또는 알킬, 알킬알 루옥산, 그리나드 시약 등의 오가노금속 화합물과의 공지된 알킬화 반응을 통해 전환될 수 있다. 활성 음이온 화합물을 첨가하기 전에 디할로-치환된 메탈로센 화합물과 오가노알루미늄 화합물의 반응에 대한 유럽 특허-A1-0 570 982 호를 참조한다.

<18> 양성자화를 통해 구인되어 전이 금속 양이온을 형성할 수 있는 하나 이상의 리간드를 포함하거나 포함하도록 알킬화될 수 있는 메탈로센 화합물에 대한 추가의 설명은, 예를 들면 유럽 특허 제 0 129 368 호, 미국 특허 제 4,871,705 호, 제 4,937,299 호, 제 5,324,800 호, 유럽 특허 제 0 418 044 호, 유럽 특허 제 0 591 756 호, WO-A-제 92/00333 호 및 WO-A-제 94/01471 호 등의 특허 문헌에 제시되어 있다. 이러한 메탈로센 화합물은 모노-, 비스- 또는 트리스-사이클로펜타디에닐 치환된 4, 5, 6, 9 또는 10족 전이 금속 화합물로서 본 발명에 대해 기술되어 있고, 여기서 사이클로펜타디에닐 치환체는 자체적으로 하나 이상의 그룹에 의해 치환될 수 있고, 서로 가교화될 수 있거나 헤테로원자를 통해 전이 금속에 가교화될 수 있다. 사이클로펜타디에닐 치환체 및 가교 요소들의 크기 및 성분은 본 발명의 이온 촉매 시스템의 제조에 제한되지 않지만, 원하는 중합 활성 및 중합 특성을 증진시키기 위해 문헌에 기술된 방법으로 선택되어야 한다. 바람직하게, 사이클로펜타디에닐(또는 치환된 사이클로펜타디에닐, 예로써 인데닐 또는 치환된 인데닐) 환은, 서로 가교화된 경우, 2 위치에서 저급 알킬-치환된 (C₁-C₆)이고, 또한 알

킬, 사이클로알킬, 아릴, 알킬아릴 및/또는 아릴알킬 치환체를 포함하고, 융합 또는 펜던트 환 구조의 하나로서 후자는 다중-환 구조를 포함하고, 예를 들면 미국 특허 제 5,278,264 호 및 제 5,304,614 호의 구조이다. 이러한 치환체는 각각 본질적으로 하이드로카빌 특성을 가져야 하고, 전형적으로 30개 까지의 탄소 원자를 함유하지만, 1 내지 3개 이하의 수소/탄소원자가 아닌 원자 (예: N, S, O, P Si)를 함유할 수 있다.

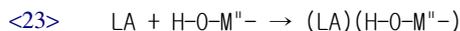
<19> 선형 폴리에틸렌 또는 에틸렌-함유 공중합체 제조를 위해 적합한 메탈로센 화합물(여기서 공중합체는 둘 이상의 상이한 단량체를 포함한다)은 본질적으로 문헌에 공지된 임의의 화합물이고, 유럽 특허원 제 277,004 호, WO-A- 92/00333 호 및 미국 특허 제 5,198,401 호, 제 5,001,205 호, 제 5,324,800 호, 제 5,308,816 호 및 제 5,304,614 호를 특정 목록화를 위해 참조한다. 이소택틱 또는 신디오택틱 폴리프로필렌을 제조하고 이들을 합성하기 위해 사용하는 메탈로센 화합물의 선택은 당해 분야에 공지되어 있고, 특정 참조문은 특허 문헌 및 학술 문헌, 예를 들면 문헌[Journal of Organometallic Chemistry 369, 359-370(1989)] 모두에 제시될 수 있다. 전형적인 촉매는 입체강성 비대칭, 키랄 또는 가교화된 키랄 메탈로센이다. 예를 들면, 미국 특허 4,892,851 호, 미국 특허 제 5,017,714 호, 미국 특허 제 5,296,434 호, 미국 특허 제 5,278,264 호, WO-A-(PCT/US92/10066) WO-A-93/19103, 유럽 특허-A2-0 577 581 호, 유럽 특허-A1-0 578 838 호 및 학술 문헌 ["The Influence of Aromatic Substituents on the Polymerization Behavior of Bridged Zirconocene Catalysts", Spaleck, W., 등, Organometallics 1994, 13, 954-963], 및 ["ansa-Zirconocene Polymerization Catalysts with Annelated Ring Ligands-Effects on Catalytic Activity and Polymer Chain Lengths", Brinzingler, H., 등, Organometallics 1994, 13, 964-970] 및 본원에 언급된 자료를 참조한다. 상기 많은 설명들이 알루목산 활성제에 의한 촉매 시스템에 관한 것이지만, 상동의 메탈로센 화합물은 활성 배위 촉매 시스템을 위해 본 발명의 지지된 활성제 음이온과 함께 유용할 것이고, 금속의 하나 이상의 할로겐 함유 리간드(발생할 경우)는 양성자화될 수 있는 리간드에 의해, 예를 들면 상술된 바와 같이 알킬화 반응을 통해 대체되고, 또다른 것은 에텐 그룹 -C=C-가 삽입되는 그룹, 예를 들면 수화물, 알킬 또는 덜 효과적인 실릴 그룹이다.

<20> 비제한적인 메탈로센 화합물의 예로는 펜타메틸사이클로펜타디에닐티타늄 이소프로파이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐트리벤질 티타늄, 디메틸실릴테트라메틸사이클로펜타디에닐-3급-부틸아미도 티타늄 디클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐 티타늄 트리메틸, 디메틸실릴테트라메틸사이클로펜타디에닐-3급-부틸아미도 지르코늄 디메틸, 디메틸실릴테트라메틸사이클로펜타디에닐-도데실아미도 하프늄 디하이드리드, 디메틸실릴테트라메틸사이클로펜타디에닐-도데실아미도 하프늄 디메틸 등의 모노사이클로펜타디에닐 화합물, 비스(1,3-부틸, 메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디메틸, 펜타메틸사이클로펜타디에닐-사이클로펜타디에닐 지르코늄 디메틸 등의 비가교화된 비사이클로펜타디에닐 화합물; 디메틸실릴비스(테트라하이드로인덴)지르코늄 디클로라이드 등의 가교화된 비스-사이클로펜타디에닐 화합물; 디메틸실릴비스인덴 지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴비스인덴 하프늄 디메틸, 디메틸실릴비스(2-메틸벤즈인덴)지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴비스(2-메틸벤즈인덴)지르코늄 디메틸 등의 가교화된 비스인덴 화합물; 및 미국 특허 제 5,324,800 호 및 유럽 특허원 제 0 591 756 호에 목록화되고 기술된 바와 같은 추가의 모노-, 비스- 및 트리스사이클로펜타디에닐 화합물이 포함된다.

<21> 통상의 지글러-나타 전이 금속 화합물의 예는 테트라벤질 지르코늄, 테트라 비스(트리메틸실릴메틸) 지르코늄, 옥소트리스(트리메틸실릴메틸)바나듐, 테트라벤질 하프늄, 테트라벤질 티타늄, 비스(헥사메틸 디실라지도)디메틸 티타늄, 트리스(트리메틸 실릴 메틸)니오븀 디클로라이드, 트리스(트리메틸실릴메틸)탄탈럼 디클로라이드를 포함한다. 배위 중합을 위한 이러한 조성물의 중요한 특색은 양성자화에 의해 제거가능한 리간드이고, 이 리간드 내부로 에텐(올레핀계) 그룹이 삽입되는 것이다. 이러한 특색은 전이 금속 화합물의 양성자화 및 동시적인 본 발명의 이온 촉매 조성물의 생성을 가능하게 한다.

<22> 본 발명의 지지된 이온 촉매 조성물은, 예를 들면 루이스 산-염기 착체를 형성하는 루이스 산으로서, 루이스 산-염기 하이드록실 그룹 착체로부터 양성자에 의해 전이 금속 화합물을 양성자화할 때 적합한 반대 음이온으로서 작용할 수 있는 것을 선택하여 제조될 수 있다. 이 반응 순서는 하기 반응식 2 및 3에 의해 표시될 수 있다:

반응식 2



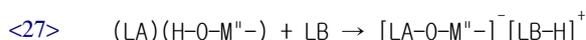
반응식 3



<25> 여기서, L_n , L'_m , M' , R' , LA , O 및 M^n 는 화학식 1에서 정의된 바와 같고, H는 수소이고, R은 양성자화에 의해 구인가능한 리간드이다. 반응은 전형적으로 하이드로카빌 용액(헥산, 톨루엔 등)에서 주위 온도 및 압력하에 수행되고, 지지된 촉매는 예를 들면 여과에 의해 분리될 수 있다.

<26> 제조 공정의 바람직한 양태는 반응식 2 및 반응식 3의 반응을 용이하게 하기 위해 추가로 제 2 양성자 수용체(LB)를 첨가하는 것이다. 이 반응은 하기 화학 반응식 3a 및 4에 의해 표시된다.

반응식 3a



반응식 4



- <29> 여기서, 모든 부호는 상기 정의된 바와 같다. 반응은 본질적으로 상술된 바와 같이 수행될 수 있다. LB는 반응식 3a에서와 같이 지지된 음이온 활성제 $[LA-O-M]^-$ 와 함께 암모늄 염을 형성하는 디메틸아닐린 등의 브뢴스테드 염기이다. LB의 다른 예는 디메틸아닐린, 디페닐메틸아민, 트리부틸아민, 디페닐메틸아민, 트리페닐포스핀, 및 트리메틸포스파이트이다.
- <30> 반응식 3a의 생성물은 명백히 공유 결합이고, 따라서 WO 91/09882에 기술된 바와 같은 물리적으로 지지된(즉, 흡착된) 이온 중으로부터의 조성물과 크게 상이하다. 이는 활성 촉매가 개개의 성분 LA 및 LB를 제거할 것 같은 용매로 수회 세척한 후에도 수득되는 것을 관찰함으로써 강력히 제안되고, 고체 상태 NMR 결과에 의해 한정적으로 입증된다. 상세히, 반응식 3a 및 4의 생성물중 바람직한 결합 구조의 존재 및 반응식 4 및 물리적 흡착 중(상술됨)의 생성물 사이의 구조적 차이는 고체 상태의 매직 앵글 스피닝(Magic Angle Spinning) ^{11}B NMR 분광법에 의해 제시되었다. 하기 실시예 22를 비교한다.
- <31> 본 발명의 촉매의 ^{11}B 스펙트럼은 -6.6ppm에서 단일 피크로 구성된 반면 WO 91/09882의 실시예 14에서의 교시에 따라 제조된 촉매의 ^{11}B 스펙트럼은 -17ppm에서의 단일 피크에 의해 특징지어졌다. ^{11}B 화학적 자리 옮김에서의 차이는 지지체로의 공유 결합을 함유한 이온 중 및 당해분야의 숙련가에게 공지된 원칙에 따르고, 문헌[Kidd, R.G., NMR of Newly Accessible Nuclei; Laszlo, P., Ed.; Academic Press: New York, 1983; Vol; 2, pp 49-77]에 의해 설명된 바와 같은 물리적으로 지지된 이온 종간의 차이와 일치한다. 따라서, 이러한 특허의 교시에 따라 제조된 촉매 중은 WO 91/09882 호에 청구된 촉매와 구별된다.
- <32> 본 발명의 촉매가 활성 촉매를 생성해야 할 경우, 몇몇 제한점이 LB에 부여되어야 한다: (a) LB는 (3a)에 제시된 바와 같이 양성자를 제거하기에 충분히 강한 브뢴스테드 염기이어야 하고, (b) LB는 이의 공액산이 본 발명의 전이 금속 화합물을 양성자와 시킬수 없을 정도로 강하지 않고, 따라서 이의 pK_bH^+ 가 RH에 비해 보다 적은 브뢴스테드 염기이고, (c) $[LA-O-M]^- [LB-H]^+$ 착체는 동력학적으로 접근가능한 양성자를 가져야하고, (d) LB는 충분히 불량한 루이스 염기이므로(및/또는 충분히 입체적으로 부피가 크다) 양이온 금속 중심에서 비어있는 배위 자리에 대해 중합성 단량체와 실제로 경쟁할 수 없어야 한다. 조건(a)는 어느 정도 LA의 루이스 산도에 의존하고, 이는 (LA)(H-O-M⁻) 착체의 브뢴스테드 산도를 결정하기 때문임을 주지해야 한다. 활성 촉매를 유도하지 않는 강력한 LB의 예로는 퍼플루오로(트리부틸)아민(충분히 강하지 않은 브뢴스테드 염기), "양성자 스폰지" 1,9-N,N,N,N-테트라메틸-1,8-나프탈렌 디아민(양성자화된 형태는 $L_9L'_9M'R'R'$ 과 반응하지 않는다), 및 퀴놀린(금속 중심, M'에 배위하는 양호한 루이스 염기)이다.
- <33> 이들 제조 방법은 다수의 반응 생성물을 생성한다. LA와 LB의 반응으로 인해 금속 산화물 지지체에 공유결합된 활성 음이온 전구체 중의 거의 모두를 갖는 고정화된 활성제 전구체 조성물인 중간체 반응 생성물이 고수율(>95%)로 수득된다. 기술된 임의의 메탈로센 화합물과의 후속 반응으로 인해 고정화된 전이 금속 촉매 조성물의 유사한 백분율이 생성된다. 일한 순도를 확실히 하기 위해, 각각의 반응후 충분한 세척은 바람직한 결합 구조를 형성하는데 반응되지 않는 LA, LB 또는 전이 금속 조성물의 제거에 적절함을 당해분야의 숙련가에게 명백할 것이다.
- <34> 반응을 개선하거나 용이하게 하기 위해, RH가 반응 용매로부터 쉽게 분리될 수 있는 기체이도록 R은 선택될 수 있다. 따라서, R이 -H 또는 -CH₃일 경우, 양쪽 제조 방법하에 양성자에 의해 각각 수소 또는 메탄 기체가 생성된다.
- <35> 본 발명의 촉매는 배위 중합 조건하에 중합가능한 것으로 통상적으로 공지된 불포화 단량체의 배위 중합에 유용하다. 이러한 조건은 또한 공지되어 있고, 용액 중합, 슬러리 중합 및 저압 기체상 중합을 포함한다. 본 발명의 지지된 촉매는 고정층, 이동층, 유체층, 또는 단일, 시리즈 또는 평행 반응기에서 수행되는 슬러리 공정을 사용하는 공지된 작동 양식에 특히 유용하다.
- <36> 단독중합체 및 다른 알파-올레핀 단량체, 알파-올레핀 및/또는 비공액된 디올레핀(예: C₃-C₂₀ 올레핀/디올레핀)과의 공중합체 둘다를 포함하는 고분자량 및 초고분자량의 폴리에틸렌을 포함하는 선형 폴리에틸렌에 에틸렌 및 임의로 다른 단량체를 저압(전형적으로 <50bar)하에 20 내지 250°C의 전형적인 온도에서 헥탄 또는 톨루엔 등의 용매에 의해 슬러리화된 본 발명의 촉매와 함께 반응 용기에 첨가함으로써 제조된다. 중합 열은 전형적으로 냉각에 의해 제거된다. 중합체는 반응 희석제에 일반적으로 불용성인 과립으로서 형성된다. 중합의 종결은 일반적으로 말단 올레핀 불포화를 생성하는 베타 수화물 제거를 통해서나 쇠 말단 포화를 생성하는 수소 또는 알루미늄 알킬 등의 쇠종결제의 첨가에 의해 일어난다. 중합체를 여과하거나 원심분리하고, 세척하고, 건조시키고, 즉 슬러리 반응시킬 수 있다. 지지된 바와 같이, 쇠종결제는 쇠 말단 불포화를 보유하고자 한다면 피해야 한다. 기체 상 중합은 예를 들면 2000 내지 3000kPa 및 60 내지 160°C에서 작동되는 연속 유동층 기체상 반응기에서, 반응 개질제로서의 수소(100-200ppm), C₄-C₈ 공단량체 공급 스트림(0.5-1.2물%) 및 C₂ 공급 스트림(25-35물%)를 사용하여 수행될 수 있다. 미국 특허 제 4,543,399 호, 제 4,588,790 호, 제 5,028,670 호 및 1993년 4월 26일자로 출원된 공개특허인 미국 연속 특허원 제 08/053,067 호를 참조한다.
- <37> 전형적으로 폴리프로필렌은 상기 선형 폴리에틸렌에 대해 기술된 바와 같이 본질적으로 제조될 수 있다. 반응 희석제는 종종 액체 프로필렌 단량체로 구성되고, 여기에 지지된 이온 촉매가 슬러리화된다. 다른 단량체, 전형적으로 저급 알파-올레핀(예: C₂-C₁₀) 및/또는 비공액된 디올레핀은 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 공중합체 중 하나가 제조될 경우 반응 희석제 또는 용매내로 도입될 수 있다. 모든 선형 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리올레핀 중합체를 위한 중합 반응은 적절한 반응기, 예를 들면 배치, 연속 유동, 평행 또는 시리즈 반응기에서 수행될 수 있다.
- <38> 고분자량이고 결정도가 낮은 에틸렌- α -올레핀(-디올레핀) 엘라스토머는 본 발명의 촉매가 현탁되는 중합 희석제로서, 중합성이고 중합성이 아닌, 다른 단량체와 함께 α -올레핀 또는 혼합물을 사용하

여 에틸렌 기체를 슬러리내로 도입함으로써 본 발명의 촉매를 사용하여 제조될 수 있다. 전형적인 에틸렌 압력은 10 내지 1000psig(60-6895kPa)이고, 중합 희석 온도는 전형적으로 -10 내지 100°C이다. 공정은 교반 탱크 반응기, 또는 시리즈나 평행으로 작동하는 하나 이상의 반응기에서 수행될 수 있다. 전해질 제거는 당해분야의 통상의 지식에 따라 수행될 수 있거나, 하나 이상의 고정층 또는 충전 칼럼 반응기(하기 참조)를 사용한 공정을 방지하고자할 경우 사용될 수 있다. 바람직한 전이 금속 화합물의 일반적인 공정 조건 및 선택에 대한 미국 특허 제 5,001,205 호의 일반 개시를 참조하는데, 여기서 전이 금속상에 할로겐화물 리간드를 가진 경우 본 발명의 이온 촉매 조성물에 의한 유용성을 위해 상술된 바와 같이 알릴화되어야 한다.

- <39> 본 발명의 지지된 촉매의 예비 중합은 또한 통상의 교시에 따른 전형적인 슬러리 또는 기체상 반응 공정에서 중합체 입자 형태의 조절을 위해 사용될 수 있다. 예를 들면 이는 C₂-C₆ 알파-올레핀을 제한된 시간 동안 예비-중합시킴으로써 달성될 수 있고, 예를 들면 에틸렌은 -15 내지 30°C에서 약 250psig(1724kPa)의 에틸렌 압력하에 75분 동안 지지된 촉매와 접촉되어 분자량 30,000 내지 150,000의 폴리에틸렌 지지체 상에 중합체 피막을 수득한다. 이어서 예비-중합된 촉매는 상기 언급된 중합 공정에 사용하기에 유용하다. 유사한 방법에서, 미리 중합된 열가소성 중합체로 피복된 지지체상의 활성화된 촉매는 이들 중합 공정에 이용될 수 있다.
- <40> 또한, 공급 스트림, 용매 또는 희석제를 통해 도입될 수 있는 중합 유독성분의 작용은 유독성분을 제거하거나 중화시켜 방지하는 것이 적합하다. 예를 들면, 단량체 공급 스트림 또는 반응 희석제는 중합 반응 동안 적합한 스캐빈징 제제를 사용해 예비처리될 수 있거나 처리될 수 있다. 전형적으로 이들은 상기 지지된 제 5,153,157 호 및 W0-A-91/09882 호 및 W0-A-94/03506 호, 및 W0-A-93/14132 호의 13족 오가노금속 화합물을 사용하는 바와 같은, 공정에 사용된 오가노금속 화합물일 것이다. 스캐빈징 제제는 색전달제로서 작용하는 경향이 있어 말단 포화를 생성할 수 있으므로 말단 불포화를 보유하고자 할 경우, 스캐빈징 제제의 양은 최소화되거나 중합 반응 동안 함께 방지되는 것이 바람직하다.
- <41> 상술된 이들 외에 다른 올레핀계 불포화 단량체는 본 발명에 따른 촉매를 사용하여 예를 들면 스티렌, 알킬-치환된 스티렌, 에틸리덴 노르보넨, 노르보나디엔, 디사이클로펜타디엔, 사이클로펜, 및 다른 알파 올레핀 불포화 및 변형된 기하학적 사이클릭 올레핀, 이소부틸렌, 이소프렌, 부타디엔, 비닐 에테르, 비닐 카바졸 등을 배위 또는 탄소양이온 중합법중 하나에 의해 중합시킴으로써 중합될 수 있다. 또한, 고급 알파-올레핀 단량체로 혼입되는 본 발명의 촉매 활성화 전이 금속 기재 촉매의 능력때문에, 100mer 유닛 이상까지의 알파-올레핀 거대단량체는 또한 공중합에 의해 혼입될 수도 있다. 생성된 중합체는 단독중합체 또는 하나 이상의 단량체의 공중합체일 수 있고, 당해 분야의 통상의 지식에 따른 메탈로센 양이온 전구체 및 단량체의 선택에 좌우되는 인지된 임의의 tacticity 형태일 수 있다. 하기 문헌을 참조한다: 비배위 상용성 음이온에 의해 활성화된 단일 η⁵-사이클로펜타디에닐 메탈로센 화합물에 의한 신디오택틱 비닐 방향족 중합체의 제조에 관한 미국 특허 제 5,066,741 호 및 제 5,206,197 호; 저온 조건하에 입체건조성 메탈로센을 비배위 음이온과 사용하여 이소택틱 및 신디오택틱 폴리프로필렌을 제조하는 방법에 대한 미국 특허 제 5,278,265 호 및 제 5,304,523 호; 및 촉매로서 특정 메탈로센 화합물을 사용한 사이클릭 올레핀 함유 공중합체의 제조에 관한 미국 특허 제 5,324,801 호이고, 이들 각각은 본 발명에 따라 활성화될 수 있다.
- <42> 본 발명의 중요한 산업적 장점은 기술된 특정 구조로부터 초래될 수 있다. 하이드록실 그룹은 인접한 금속 산화물 분자사이의 공간에 기인하여 금속 산화물 표면에 균일하게 고정되므로, 촉매는 표면에 균일하게 분포하는 경향이 있다. 따라서, 중합은 전체 표면(외부 및 공극 내부)에서 비교적 균일하게 발생되고, 초과된 중합이 국부적 과열을 유도하는 "열점"에 의한 심각한 난점은 방지될 것이다. "열점"을 제공하는 조속한 촉매의 분절화는 쉽게 방지될 수 있고, 고효율 촉매가 전통적으로 직면해온 미세물의 생성 및 지지체상의 촉매의 비균일한 흡착도 쉽게 최소화된다. 또한, 용매, 희석제 또는 단량체의 유체 유동에 기인한 탈착은 거의 제거되어 중합은 지지체에 보유하고, 세정동안 잠재적으로 오염 및 휴지기간을 유도하는 반응기, 파이프 등의 벽으로 전달되지 않는다. 이러한 고정된 지지 시스템에 의해 금속 산화물 고정층 장치를 사용하여 거의 잔여 촉매 또는 회분이 없는 탄화수소 가용성 중합체의 제조가 용이한데, 이는 고정층으로부터 촉매의 제거에 기인하는 촉매 용매내로의 상당량의 유입없이 단량체는 공급되고 중합체는 용매중 제거될 수 있기 때문이다.
- <43> 본 발명의 촉매 시스템에 의해 제조되는 알파-올레핀 기재의 중합체는 분자량, 공단량체 혼입 수준(포함될 경우) 및 이들의 통상적이고 공지된 용도를 위한 복잡분산도("MWD")에 따라 유용성을 갖는다. 따라서, 용융가공 및 후속적인 압출 및/또는 열성형의 공지된 방법에 의한 필름, 섬유 및 성형성 열가소체는 전형적인 적용분야이다. 상기에서, 통상적으로 공지된 바와 같은 가공 보조제, 안정화제, 안료, 충전제 등의 첨가제를 포함하는 것은 유용할 수 있다. 하나 또는 양쪽 축으로 배향된 필름, 및 탄화수소 점착부가제 수지 등의 다른 성분에 의해 개질된 필름을 포함하는 고밀도 폴리에틸렌 및 이소택틱 폴리프로필렌 필름이 상세한 예이다.
- <44> 추가로, 다른 열가소성 성분을 다소의 양으로 포함하는 것은 다양한 중합체 블렌드 및 조성물용으로 공지된 바와 같이 유용할 것이다. 따라서, 극성 엔지니어링 수지 또는 공가황성 엘라스토머 블렌드의 충격 개질(전형적으로 디올레핀 공단량체를 함유하고/하거나 추가로 극성 단량체의 유리 라디칼 그라프팅 등에 의해 유도될 경우)에 대한 본 발명의 엘라스토머 폴리올레핀의 사용은 적합하다. 바람직한 유도 공정을 위해 W0-A-93/12148 호 및 동등한 미국 특허 제 5,424,367 호를 참조한다.
- <45> 유효성 오일 첨가제 조성물은 비닐리덴 말단 불포화를 갖는 저분자량의 알파-올레핀 공중합체가 본 발명의 지지된 촉매와 함께 제조될 경우 유용하게 제조될 수 있다. 예를 들면, 저분자량의 에틸렌-프로필렌 또는 에틸렌 부텐은 150 내지 180°C의 전형적인 온도 및 10 내지 20bar의 압력에서 슬러리 배위 조건하에 제조될 수 있다. 전형적인 에틸렌 기체는 프로필렌 및/또는 1-부텐(예: 프로판 또는 부탄)을 함유하거나 이로 구성된 액체 스트림으로 주입된다. 이 스트림은 에틸렌 첨가 전 또는 후 비점 근처까지 가열되고, 지지된 촉매를 함유하는 고정층 또는 충전된 칼럼 반응기내로 도입된다. 촉매는 전이 금속 반응성 비의 혼성을 치환하기 위해 저 중합을 갖도록 선택된 것이다. 예를 들면, 지지된 촉매는 하기 실시 예 5에 따라 제조될 수 있고, 1,1-디메틸-실릴-가교화된 비스(4,5,6,7-테트라-하이드로인덴일)지르코늄

디메틸은 전이 금속 화합물로서 사용된다. 저분자량(수평균분자량(M_n)이 10,000 미만)이고 말단 비닐리덴 불포화를 갖는 에틸렌-부텐 또는 에틸렌 프로필렌 공중합체를 함유한 용출 스트림은 질소 퍼징에 의해 용매가 제거될 수 있다.

- <46> 생성된 공중합체는 예를 들면 220°C까지 승온된 교반 탱크에서 미분탄된 말레산 무수물을 용융 가공함으로써 유도될 수 있다. 60°C로 냉각함으로써 중결될 수 있다. 생성된 액체 생성물은 미반응된 말레산 무수물이 제거된다. 반응 생성물의 후속 반응으로서 이미드화는 상기 반응 생성물 및 테트라에틸렌 펜타민등의 폴리아민의 광유 용액에서 수행될 수 있다. 생성된 질소 함유, 저분자량, 오일 가용성 반응 생성물은 분산제로서 윤활 오일 조성물에 적합하다. 1992년 12월 17일자로 출원된 공개특허인 미국 연속 특허인 제 07/992,192 호 및 제 07/992,690 호의 개시 내용 및 저분자량 알파-올레핀 중합체 및 적합한 촉매에 관한 추가의 정보를 위해 이에 목록화된 문서를 참조한다.
- <47> 오일 용해를 허용하기에 충분히 낮은 결정도(예: <40% 결정도)를 갖는 고분자량 (10,000< M_n <300,000)의 알파-올레핀/디올레핀 공중합체 제조에 적합한 촉매를 이용함을 제외하고 유사한 방법에서, 다작용성 점도 개질성 윤활 오일 첨가제가 생성될 수 있다. 미국 특허 제 4,749,505 호, 제 4,772,406 호 및 WO-A-93/12148 호에서 윤활 오일 개질제 및 윤활 오일 조성물에 대한 설명을 참조한다. 적합한 전이 금속 촉매는 실시예 1에 따라 지지된 하나 이상의 비스(사이클로펜타디에닐)하프늄 디메틸, 비스(테트라하이드로인데닐)하프늄 디메틸, 에틸렌-비스(테트라하이드로인데닐)하프늄 디메틸 및 디메틸실라닐렌-비스(테트라하이드로인데닐) 하프늄 디메틸, 비스(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디메틸, 에틸렌-비스(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디메틸 및 디메틸실라닐렌-비스(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디메틸이다. 미국 특허 제 5,001,205 호 및 5,198,401 호를 참조한다.
- <48> 본 발명의 지지된 이온 촉매 조성물은 배위 또는 카보음이온 중합에 상기 기술된 바와 같이 개별적으로 또는 중합체 블렌드를 제조하기 위해 혼합되어 사용될 수 있다. 단량체의 선택에 의해, 배위 중합체 블렌드 및 탄소양이온 중합체의 블렌드 또는 둘 모두는 개별적 촉매 조성물을 사용하는 조건과 유사한 중합 조건하에 제조될 수 있다. 혼합된 촉매 시스템에 의해 제조된 중합체로부터 유용한 개선된 가공 및 다른 통상의 장점을 위해 증가된 MWD를 갖는 중합체가 달성될 수 있다.
- <49> 전이 금속 화합물을 첨가하기 전에 본 발명의 중간체 종을 형성하는 실리카 지지된 음이온 활성제는 추가로 사용되어 다른 공지된 구별되는 촉매 양이온의 촉매 특성을 향상시킨다. 예로는 로듐 등의 9족 금속을 기본으로 하는 수소첨가 촉매, 예로써 $[Rh(\text{디엔})PPh_3]^{+}$ 및 $[Rh(\text{디포스})]^{+}$; 니켈을 기본으로 하는 등의 올레핀 이량체화 촉매, 예로써 $[Ni(L)_4H]^{+}$; 로듐 메탈로센을 기본으로 하는 메타크릴레이트 이량체화 촉매, 예로써 $[CpRh(L)(\text{알킬})]^{+}$; 및 코발트 메탈로센 등의 전이 금속 올레핀 중합 촉매, 예로써 $[CpCo(L)(\text{알킬})]^{+}$ 이 포함된다. 선행된 표준 화학 부호는 일정한 치환 약자에 의해 사용된다: Ph는 페닐이고, L은 공유 리간드이고, Cp는 사이클로펜타디엔이다. 사용하기 바람직한 방법은 루이스 산(LA)을 고정화된 실리카를 갖는 고정층 또는 이온 교환 칼럼과 반응시키고, 이어서 고정화된 반응 생성물과의 이온 교환 반응을 위해 용액중 구별되는 촉매 양이온의 염을 도입하는 것이다. 고정층 또는 이온 교환수지 칼럼은 수행되는 방법에 적합한 반응 매체에 단량체 반응물을 도입하기에 유용하다. 문헌["Comparison of Migratory Aptitudes of Hydrides and Alkyl Groups in β -Migration Insertion Reactions of $Cp^*(P(OMe)_3Rh(C_2H_4)R)^+$ (R=H, $-CH_2CH_3$)", M. Brookhart and D.M. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 8719-8720(1988)]를 참조한다.

- <50> 하기 실시예는 선행 논의를 예시하기 위해 제시된다. 실시예 4, 6, 8, 13, 15 및 16(중합)의 결과는 세가지 분리되고 동일한 수행의 평균값이다. 모든 부분, 비율 및 백분율은 별도의 지시가 없는 한 중량에 의한 것이다. 본 실시예는 본 발명의 일정 양태를 지지하지만, 이들은 특정 관점으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 이들 실시예에서, 임의의 약자가 설명을 용이하게 하기 위해 사용된다. 이들은 다음을 포함한다: Me = 메틸, Et = 에틸, Bu = 부틸, Ph = 페닐, Cp = 사이클로펜타디에닐, Cp^* = 펜타메틸 사이클로펜타디에닐, Ind = 인데닐, Ti = 티타늄, Hf = 하프늄, Zr = 지르코늄, 및 Si = 실리콘. "Davison 948, 800°C에서 하소됨"은 800°C에서 무수 N_2 흐름하에 8 내지 24시간 동안 하소되어 1g의 실리카당 2 내지 5밀리몰의 하이드록실 함량이 달성되는, 그레이스 데이비스 인코포레이티드의 시판되는 실리카 지지 제품을 의미한다.

실시예

- <51> 실시예 1-촉매 A의 제조

- <52> 500ml 환저 플라스크중 2.002g의 실리카(Davison 948, 800°C에서 하소됨)를 150ml의 무수 톨루엔 중에 25°C에서 질소하에 자기 교반기로 교반하며 슬러리화하고, 이어서 0.513g의 트리사퍼플루오로페닐보론(LA)을 소분량으로 첨가(고형으로서)하였다. 반응물을 30간 교반한 후, 지지된 활성제를 진공 여과에 의해 분리시키고 50ml의 무수 톨루엔으로 3회 세척하고, 진공에서 간단히 건조시킨다. 지지된 활성제를 톨루엔(150ml)에 재슬러리화하고 0.323g의 사이클로펜타디에닐(펜타메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디메틸을 고형으로서 첨가하여 무색의 슬러리를 제공하였다. 교반을 30분간 계속하고, 이어서 지지된 촉매를 여과를 통해 분리시키고, 50ml의 톨루엔으로 3회 세척하였다. 촉매를 진공하에 하룻밤 건조시켜 1.89g의 완성된 촉매를 완성 촉매 그램당 전이 금속 0.53밀리몰의 적재량으로 수득하였다.

- <53> 실시예 2-슬러리-상 에틸렌 중합

- <54> 중합은 기계 교반기, 온도 조절용 외부 수 자켓, 격막 주입구 및 무수 질소와 에틸렌의 조절 공급기가 장착된 1ℓ 오토클레이브에서 슬러리 상으로 수행된다. 반응기를 건조하고, 115°C에서 철저히 탈

기시킨다. 헥산(400cc)을 희석제로 첨가하고, 0.2cc의 헵탄 중 25중량% 트리에틸알루미늄 용액을 가스 밀착 주사기를 사용해 스캐빈저로서 첨가한다. 반응기에 75psig(5.17bar)의 에틸렌을 60℃에서 투입한다. 10cc 스테인레스 스틸 펌프에 0.2g의 촉매 A를 투입하고, 탭잠금 고정에 의해 반응기에 고착시킨다. 이어서 촉매를 반응기내에 도입한다. 60℃ 및 75psig(5.17bar)에서 반응 용기를 유지시키면서 30분간 중합을 계속한다. 반응은 급속 냉각 및 분기(噴氣)에 의해 중단된다. 이후 중합체를 회수한다. 특정 중합 활성도는 실시예 4에 실행된 바와 같이 계산된다.

<55> 실시예 3-촉매 B의 제조

<56> 1ℓ 환저 플라스크중 50.0g의 실리카(Davison 948, 800℃에서 하소됨)를 350ml의 무수 톨루엔중 25℃에서 질소하에 자기 교반기로 교반하며 슬러리화하고, 0.90ml의 디에틸아닐린(LB)을 주사기를 통해 첨가하였다. 5분간 계속 교반하고, 이때 2.8g의 트리스퍼플루오로페닐보론(LA)을 소분량으로 첨가(고형으로서)하였다. 반응물을 30간 교반한 후, 지지된 활성제를 진공 여과에 의해 단리시키고 100ml의 무수 톨루엔으로 3회 세척하였다. 지지된 활성제를 톨루엔(350ml)에 재슬러리화하고 2.38g의 사이클로펜타디에닐(1,3-부틸메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디메틸을 톨루엔 용액으로서(약 10ml 톨루엔) 첨가하였다. 첨가후 30초이내에 기체 발생이 관찰되었고, 반응물은 담황색이 되었다. 교반을 45분간 계속하고, 이어서 지지된 촉매를 여과를 통해 단리시키고, 100ml의 톨루엔으로 3회 세척하였다. 촉매를 진공하에 하룻밤 건조시켜 54.3g의 완성된 촉매를 완성 촉매 그램당 전이 금속 0.11밀리몰의 적재량으로 수득하였다.

<57> 실시예 4-슬러리-상 에틸렌-헥센 중합

<58> 중합은 기계 교반기, 온도 조절용 외부 수 자켓, 격막 주입구 및 무수 질소와 에틸렌의 조절 공급기가 장착된 1ℓ 오토클레이브에서 슬러리 상으로 수행되었다. 반응기를 건조하고, 115℃에서 철저히 탈기시켰다. 헥산(400cc)을 희석제로 첨가하고, 0.2cc의 헵탄 중 25중량% 트리에틸알루미늄 용액을 가스 밀착 주사기를 사용해 스캐빈저로서 첨가하였다. 반응기에 75psig(5.17bar)의 에틸렌을 60℃에서 투입하였다. 10cc 스테인레스 스틸 펌프에 0.2g의 촉매 B를 투입하고, 탭잠금 고정에 의해 반응기에 고착시켰다. 이어서 촉매를 반응기내에 도입한다. 60℃ 및 75psig(5.17bar)에서 반응 용기를 유지시키면서 30분간 중합을 계속하였다. 반응은 급속 냉각 및 분기에 의해 중단되었다. 17.0g의 에틸렌-헥센 공중합체가 회수되었다. 폴리에틸렌은 중량 평균 분자량이 131,500이고, 수평균 분자량이 53,000이고, 분자량 분포가 2.5이고, 7.5중량%의 헥센을 함유하였다. 특이 중합 활성도는 중합체 수율을 촉매중 함유된 전이 금속의 총중량 및 시간(hr)과 단량체 절대 압력(atm)으로 나누어 계산되었다. 실시예 4의 경우, 특이 활성도는 하기와 같이 계산되었다:

$$\begin{aligned} \text{특이 활성도} &= \frac{17.0 \text{ g PE}}{.00198 \text{ g Zr} \times 0.50 \text{ h} \times 5.10 \text{ atm}} \\ &= 3370 \text{ g PE/g Zr-h-atm} \\ &= 307 \text{ g PE/mmol Zr-h-atm.} \end{aligned}$$

<60> 본 실시예는 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)를 제조하기 위해 1-헥센을 혼입함을 입증하였다.

<61> 실시예 5-촉매 C의 제조

<62> 0.640g의 트리스퍼플루오로페닐보론을 8.0ml의 톨루엔에 용해시키고, 0.20ml의 디에틸아닐린을 교반하에 첨가하여 핑크색 용액을 제공하였다. 이 용액을 100ml 환저 플라스크에서 질소하에 25℃에서 30ml의 무수 톨루엔중 1.00g의 실리카(Davison 948, 180℃에서 16시간 동안 진공하에 하소됨)의 슬러리에 자기 교반기로 교반하면서 핑크색이 선명히 지속될 때까지 적가하였다(6.0ml). 용액을 여과하여 핑크색 여액 및 백색 고형분(지지된 활성제)을 제공하였다. 이어서 지지된 활성제를 톨루엔(10ml)중 재슬러리화하고, 0.236g의 디메틸지르코노센을 고형으로서 첨가하였다. 기체 발생이 관찰되었고, 반응물은 황색이 되었다. 교반을 15분간 계속한후, 지지된 촉매를 여과를 통해 단리시키고, 5ml의 톨루엔으로 3회 세척하였다. 촉매를 진공하에 1시간 동안 건조시켜 1.25g의 완성된 촉매를 완성 촉매 그램당 전이 금속 0.76밀리몰의 적재량으로 수득하였다.

<63> 본 실시예는 높은 하이드록실 농도의 실리카를 사용하여 활성 중합 촉매를 제조할 수 있음을 입증하였을 뿐만 아니라, 하이드록실 그룹이 (핑크색으로 착색된) 루이스 산 염기 착체 $\text{PhEt}_2\text{N}:\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 에 의해 "적정"되어 적재를 최적화하는 대안의 제조 방법을 입증하였다.

<64> 실시예 6-촉매 C를 사용한 슬러리-상 에틸렌 중합

<65> 중합은 실시예 2와 같이 수행되었다. 중합 자료는 표 1에 요약되었다. 본 실시예는 본 발명의 촉매에 의한 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)의 제조를 입증하였다.

<66> 실시예 7-촉매 D의 제조

<67> 이 촉매는 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{HfMe}_2$ 가 (1,3-BuMeCp) $_2\text{ZrMe}_2$ 로 치환되고 각각의 시약이 다음의 양: 5.00g의 실리카(Davison 948, 800℃에서 하소됨); 0.40ml의 디에틸아닐린; 1.28g의 트리스퍼플루오로페닐보론; 및 1.09g의 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{HfMe}_2$ 로 사용되고 이에따라 조정된 양의 용매를 사용함을 제외하고 실시예 3의 방법에 따라 제조되어 완성된 촉매의 그램 당 0.28밀리몰의 전이 금속 적재량을 수득하였다. 본 실시예는 본 발명의 반응성이 적은(Zr에 비해) Hf-Me 결합을 양성자화시켜 본 발명의 활성 촉매를 제공함을 입증하였다.

- <68> 실시예 8-촉매 D를 사용한 슬러리-상 에틸렌-헥센 중합
- <69> 중합은 45ml의 헥센이 사용됨을 제외하고 실시예 4와 같이 수행되었다. 중합 자료는 표 1에 요약되었다. 본 실시예는 매우 저밀도 공중합체(VLDPE; 높은 헥센 혼입)를 제조하기 위한 가교화된 메탈로센의 용도를 입증하였다.
- <70> 실시예 9-촉매 D를 사용한 벌크-상 프로필렌 중합
- <71> 중합은 기계 교반기, 온도 조절용 외부 수 자켓, 격막 주입구 및 무수 질소와 프로필렌의 조절 공급기가 장착된 1ℓ 오토클레이브에서 슬러리 상으로 수행되었다. 반응기를 건조하고, 115℃에서 철저히 탈기시켰다. 프로필렌(400ml)을 스키퍼로써 첨가된 0.2cc의 헵탄 중 25중량% 트리에틸알루미늄 용액과 함께 가스 밀착 주사기를 사용해 첨가하였다. 이어서 촉매를 톨루엔 슬러리(10mg/ml)로서 반응기내로 도입하였다. 초기에 3ml가 도입되고, 15분 후 추가의 2ml가 도입되었다. 반응 용기를 60℃에서 유지시켜면서 45분간 중합을 계속하였다. 반응은 급속 냉각 및 분기에 의해 중단되었다. 중합 자료는 표 1에 요약되었다. 특히 중합 활성도는 중합체 수율을 촉매중 함유된 전이 금속의 총중량 및 시간(hr)으로 나누어 계산되었다. 본 실시예는 이소택틱 폴리프로필렌(i-PP)을 제조하기 위한 키랄 가교화된 메탈로센의 용도를 입증하였다.
- <72> 실시예 10-촉매 E의 제조
- <73> 이 촉매는 $\text{Me}_5\text{CpTiMe}_3$ 가 (1,3-BuMeCp) $_2\text{ZrMe}_2$ 로 치환되고 각각의 시약이 다음의 양: 1.00g의 실리카(Davison 948, 800℃에서 하소됨); 0.0184ml의 디에틸아닐린; 0.58g의 트리스퍼플루오로페닐보론; 및 0.026g의 $\text{Me}_5\text{CpTiMe}_3$ 으로 사용되고 이에따라 조정된 양의 용매를 사용함을 제외하고 실시예 3의 방법에 따라 제조되어 완성된 촉매의 그램 당 0.10밀리몰의 전이 금속 적재량을 수득하였다. 본 실시예는 모노사이클로펜타디에닐 티타늄 화합물의 제조를 입증하였다.
- <74> 실시예 11-촉매 E를 사용한 슬러리-상 에틸렌 중합
- <75> 중합은 실시예 2와 같이 수행되었다. 중합 자료는 표 1에 요약되었다.
- <76> 실시예 12-촉매 F의 제조
- <77> 이 촉매는 $\text{CpCp}^*\text{ZrMe}_2$ 가 (1,3-BuMeCp) $_2\text{ZrMe}_2$ 로 치환되고 각각의 시약이 다음의 양: 1.00g의 실리카(Davison 948, 800℃에서 하소됨); 0.080ml의 디에틸아닐린; 0.256g의 트리스퍼플루오로페닐보론; 및 0.161g의 $\text{CpCp}^*\text{ZrMe}_2$ 으로 사용되고, 이에따라 조정된 양의 용매를 사용함을 제외하고 실시예 3의 방법에 따라 제조되어 완성된 촉매의 그램 당 0.34밀리몰의 전이 금속 적재량을 수득하였다.
- <78> 실시예 13-촉매 F를 사용한 슬러리-상 에틸렌 중합
- <79> 중합은 실시예 2와 같이 수행되었다. 중합 자료는 표 1에 요약되었다.
- <80> 실시예 14-촉매 G의 제조
- <81> 이 촉매는 각각의 시약이 다음의 양: 1.00g의 실리카(Davison 948, 800℃에서 하소됨); 0.016ml의 디에틸아닐린; 0.051g의 트리스퍼플루오로페닐보론; 및 0.032g의 $\text{CpCp}^*\text{ZrMe}_2$ 으로 사용되고 이에따라 조정된 양의 용매를 사용함을 제외하고 실시예 12의 방법에 따라 제조되어 완성된 촉매의 그램 당 0.09밀리몰의 전이 금속 적재량을 수득하였다.
- <82> 실시예 15-촉매 G를 사용한 슬러리-상 에틸렌 중합
- <83> 중합은 실시예 2와 같이 수행되었다. 중합 자료는 표 1에 요약되었다. 실시예 12 내지 15는 LA 및 LB의 양에 의해서라기 보다는 금속 산화물 지지체의 하이드록실 함량에 의해 지지된 활성제(및 이온 촉매)의 최대 적재량이 결정됨을 입증하였다. 초과량(전체 하이드록실 그룹 농도에 비해)의 루이스 산, 제 2 양성자 수용체 및 촉매 F(실시예 12)중 전이 금속 화합물의 첨가는 F(실시예 13) 대 G(실시예 15)의 중합 활성도를 크게 증가시키지 않았고, 이는 본 발명에서 예측된 바와 같이 G, 및 F를 제조하기 위해 사용된 실라카에 대한 계산된 하이드록실 그룹에 비해 LA 및 LB의 화학양론적 적재량을 갖는다.
- <84> 실시예 16-촉매 H의 제조
- <85> 이 촉매는 $(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{HfMe}_2$ 가 (1,3-BuMeCp) $_2\text{ZrMe}_2$ 로 치환되고 각각의 시약이 다음의 양: 5.00g의 실리카(Davison 948, 800℃에서 하소됨); 0.393g의 트리부틸아민(LB); 1.075g의 트리스퍼플루오로페닐보론; 및 0.542g의 $(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{HfMe}_2$ 로 사용되고 이에따라 조정된 양의 용매를 사용함을 제외하고 실시예 3의 방법에 따라 제조되어 완성된 촉매의 그램 당 0.2밀리몰의 전이 금속 적재량을 수득하였다.
- <86> 실시예 17-촉매 H를 사용한 슬러리-상 에틸렌-헥센 중합
- <87> 이 중합은 45ml 헥센을 사용함을 제외하고, 실시예 4와 같이 수행되었다. 중합 자료는 표 1에 요약되었고, 이는 치환된 아닐린에 의해 제조된 촉매 이상의 활성을 갖는 촉매로 알킬 아민을 유도함을 입증하였고, 따라서 화학 결합 활성제 음이온의 보다 덜 산성인(디에틸아닐린에 비해) 트리부틸암모늄 염을 사용하여 양성자화시켜 본 발명의 활성 촉매를 수득함을 입증하였다.

[표 1]

<88>

실시예 번호	메탈로센	중합체	축매 양(g)	중합체 수율(g)	특이 활성도	GPC M _w	MWD	헥센 (중량%)
4	(1,3-BuMeCp) ₂ ZrMe ₂	LLDPE	0.200	17.0	85	131K	2.49	7.5%
6	Cp ₂ ZrMe ₂	HDPE	0.200	18.2	201	228K	2.6	n/a
8	Me ₂ Si(Ind) ₂ HfMe ₂	VLDPE	0.200	44.5	312	142K	4.2	45.0%
9	Me ₂ Si(Ind) ₂ HfMe ₂	i-PP	0.050	20.4	2900	269K	3.3	n/a
11	Me ₅ CpTiMe ₃	HDPE	0.385	11.7	119	-	-	n/a
13	Cp(Me ₅ Cp)ZrMe ₂	HDPE	0.030	20.2	785	261K	2.9	n/a
15	Cp(Me ₅ Cp)ZrMe ₂	HDPE	0.200	31.6	675	282K	3.1	n/a
17	(Me ₄ Cp) ₂ HfMe ₂	LLDPE	0.150	38.0	585	230K	2.6	8.5

<89>

실시예 18-축매 I의 제조

<90>

1000ml 환저 플라스크중 25.01g의 실리카(Davison 948, 800℃에서 하소됨)를 400ml의 무수 톨루엔중에 25℃에서 질소하에 자기 교반기로 교반하며 슬러리화하고, 1.56g의 디에틸알릴린 및 5.38g의 트리 스피플루오로페닐보론을 첨가하였다. 반응물을 30간 교반한 후, 지지된 활성제를 진공 여과에 의해 단리시키고 100ml의 무수 톨루엔으로 3회 세척하였다. 지지된 활성제를 톨루엔(400ml)에 재슬러리화하고 2.71g의 비스(테트라메틸사이클로펜타디에닐)하프늄 디메틸을 고품분으로 첨가하여 황색계-오렌지색 슬러리를 제공하고, 이는 한시간이 지나면 적색계 오렌지로 어두워진다. 이어서 불연속적으로 교반하고, 지지된 축매를 여과를 통해 단리시키고, 100ml의 펜탄으로 1회 세척하였다. 축매를 진공하에 12시간 동안 건조시켜 31.16g의 완성된 축매를 수득하였다.

<91>

실시예 19-축매 J의 제조

<92>

1000ml 환저 플라스크중 25.009g의 실리카(Davison 948, 800℃에서 하소됨)를 400ml의 무수 톨루엔중에 25℃에서 질소하에 자기 교반기로 교반하며 슬러리화하고, 1.58g의 디에틸알릴린 및 5.38g의 트리 스피플루오로페닐보론을 첨가하였다. 반응물을 30분간 교반한 후, 지지된 활성제를 진공 여과에 의해 단리시키고 100ml의 무수 톨루엔으로 3회 세척하였고, 진공하에 간단히 건조시켰다. 지지된 활성제를 톨루엔(400ml)에 재슬러리화하고 3.59g의 비스(테트라메틸사이클로펜타디에닐)하프늄 디메틸을 고품으로 첨가하여 황색계-오렌지색 슬러리를 제공하고, 이는 70분이 지나면 적색계 오렌지로 어두워졌다. 이어서 불연속적으로 교반하고, 지지된 축매를 여과를 통해 단리시키고, 100ml의 톨루엔으로 4회, 100ml의 펜탄으로 1회 세척하였다. 축매를 진공하에 2.5시간 동안 건조시키고, 350ml의 펜탄중에 슬러리화하였다. 슬러리에 250ml의 펜탄중 4.55g의 폴리파라메틸스티렌(M_w=M_n=2000) ("PMS")를 첨가하였고, 이후 펜탄을 회전 증발기를 사용해 진공에서 제거하여(교반에 반대로) 35.02g의 완성된 축매를 수득하였고, 완성된 축매는 폴리파라메틸스티렌으로 피복되었다.

<93>

실시예 20-축매 K의 제조

<94>

축매는 실리카 25.03g, 디에틸알릴린 1.58g, 트리 스피플루오로페닐보론 5.37g, 비스(테트라메틸사이클로펜타디에닐)하프늄 디메틸 2.71g; 폴리(파라메틸스티렌) 4.5g, 완성되고 피복된 축매 35.0g를 사용함을 제외하고 축매 J와 동일하게 제조되었다.

<95>

기체 상 중합 실시예

<96>

상기 지지된 축매 I, J 및 K 각각의 샘플을 후술되는 바와 같이 에틸렌/1-헥센 공중합 연구에 사용하였다. 300psig(20.7bar)의 전체 압력, 145°F(62.8℃) 반응 온도 및 0.7ft/s(21cm/s)의 사이클 기체 속도에서 작동하는 연속 유동층 기체-상 반응기는 축매 효율, 혼합 능력 및 1-헥센 등의 분자량 수용성 공단량체를 결정하기 위해 사용되었다. 트리에틸 알루미늄(이소펜탄 중 1중량%) 용액은 1cm³/h의 속도에서 스캐빈저로서 반응기내에 공급되었다. 공정 자료는 표 2에 요약되었다. 3개 이상의 층이 턴오버(turnover)된 후 중합체 샘플을 수거하여 분석하였다.

[표 2]

축매 예비 실시예	I	J	K
내부 피복재	없음	폴리(PMS)	폴리(PMS)
mmol TM ¹ 축매	.173	.154	.199
wt% Hf	3.09	2.74	3.54
공정 자료			
H ₂ 농도 (ppm)	53	60	82
C ₆ /C ₄ 농도 (mol%)	0.62	0.64	0.40
C ₂ 농도 (mol%)	39.8	40.2	25.4
H ₂ /C ₂ 비율 (X 10 ⁴)	1.3	1.5	3.6
C ₆ /C ₂ 비율	0.016	0.016	0.016
반응기 온도 (°F/°C)	146 / 63.3	145 / 62.8	145 / 62.8
평균 층 중량 (g)	438	440	430
생성 (g/h)	145	153	171
체류 시간 (h)	3.0	2.9	2.5
생성도 (g/g) - MB ²	763	1021	2084
생성도 (g/g) - XRF ³	771	815	1483
NCE ⁴ (g/g X h X atm) MB ²	31	43	160
NCE ⁴ (g/g X hr X atm) XRF ³	31	35	114
NCE ⁴ (g/mmol TM X hr X atm) XRF ³	5.4	5.4	22.7
전체 층 턴오버	4.1	5.2	7.6
중합체 자료			
MI (ASTM D 1238)	1.06	1.27	9.97
밀도 (g/cm)	.9189	0.9148	0.9164
1 TM = 전이 금속 2 MB = 물질 균형 3 XRF = X-선 형광법 4 NCE = 규격화된 축매 효능			

<98> 실시예 21-대안의 제조 방법

<99> 상기 반응식 2, 3, 3a 및 4는 ¹¹B 고형 상태 매직 앵글 스피닝 NMR(상기 언급됨)에 의해 측정될 경우 기술된 바와 같이 본질적으로 정량적이다(즉, 시약은 본질적으로 지시된 생성물 중을 생성한다).

<100> 초기에 0.153g의 트리스퍼플루오로페닐보론, 0.175g의 디에틸아닐린 및 0.322g의 CpCp*ZrMe₂는 톨루엔 중 함께 용해시키고, 이어서 200ml의 무수 톨루엔 중 3.01g의 실리카(Davison 948, 800°C에서 하소됨) 슬러리에 25°C에서 질소하에 자기 교반기로 교반하며 500ml 환저 플라스크에서 첨가하였다. 반응물을 30분 동안 교반하고, 지시된 활성제를 진공 여과에 의해 단리하고 50ml의 무수 톨루엔으로 3회 세척하였다. 축매를 이어서 진공에서 하룻밤 건조시키고, 완성된 축매 그램당 0.29밀리몰의 전이 금속 적재량으로 3.47g의 완성된 축매를 수득하였다. 이 물질을 상기와 같이 NMR에 의해 평가하고 측정된 결과 붕소 함유 중의 혼합물을 함유하였다.

<101> 중합은 실시예 4와 같이 수행되었다. 특히 활성도는 130g PE/밀리몰 Zr-h-atm으로 계산되었다. 중합체는 중량평균 분자량이 69,600이고, 수평균 분자량이 7300이고, 분자량 분포(MWD)가 9.5이고, 헥센 8.0중량%를 함유하였다.

<102> 낮은 M_w 및 넓은 MWD는 관찰된 중합 활성도가 본 발명의 단일 축매 활성 중에만 기인한 것이 아님을 제안한다. 중합 활성도는 부분적으로 이들 제조 공정으로부터 생성된 참여된 다른 축매 활성 중의

압력에 기인한다. $\text{CpCp}^*\text{ZrMe}_2$ 와 트리스퍼플루오로페닐 보론의 반응에 의한 활성 이온 촉매 $[\text{CpCp}^*\text{ZrMe}]^+[\text{Me}(\text{pfp})_3\text{B}]^-$ 의 생성은 공지되어 있다. 추가로, 이 종은 지지체의 극성 작용기와의 상호작용에 기인하여 큰 부피의 방향족 용매로 세척한 후에도 실리카로부터 쉽게 제거되지 않는 것으로 기대된다. 메탄을 유리시키는 실리카 상에 $\text{CpCp}^*\text{ZrMe}_2$ 와 하이드록실 그룹의 반응을 통한 화학적 결합된 전이 금속 종의 생성도 공지되어 있다.

<103> 실시예 22-비교 실시예 및 NMR 분광법

<104> 비교 촉매는 WO 91/09882 호에 기술된 절차에 따라, 사용된 5.0g의 트리에틸알루미늄 처리된 실리카, 0.160g의 N,N-디메틸알루미늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보론 및 0.080g Cp_2HfMe_2 , 및 동일한 백분율에 의해 증가된 양의 용매에 의해 제조되었다. 본 발명의 촉매는 5.00g의 실리카, 0.179g의 디에틸알릴린, 0.614g의 트리스퍼플루오로페닐보론 및 0.406g의 Cp_2HfMe_2 가 동일한 백분율에 의해 증가된 양의 용매와 함께 사용됨을 제외하고 실시예 1에서와 같이 제조되었다. 고속 매직 앵글 스피닝 ^{11}B NMR 분광법이 128.39MHz으로 조정된 브루커(Bruker) MSL-400 분광계상에서 수행되었다. 샘플은 질소 대기하에 5 또는 7mm o.d. 공기-밀착 원통형 지르코니아 로터내로 적재되었고, 5 내지 8kHz의 속도로 회전되었다. 스펙트럼은 원-펄스 여기(one-pulse excitation)를 사용하여 취득되었다. 모든 ^{11}B 화학 자리 옮김은 보락스, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 최고-차폐 공명에 비교 측정되었고, 이에 대하여 화학 전이는 Et_2OBF_3 에 비해 화학적 자리 옮김이 2.0ppm이고, Et_2OBF_3 에 대하여 본원에 보고되어 있다. 모든 스펙트럼은 S/N 비를 증가하기 위해 적용된 25Hz의 라인확장 인자를 갖는다.

<105> 본 발명을 특정 양태로 나타내는 하기 청구의 범위에서, 각각의 하기 독립 양태에 대한 각각의 종속 양태는 청구된 본 발명의 범주내에 다른 작동성 양태를 나타내기 위해 다른 종속 양태의 하나 이상의 제한점을 갖고 실행될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

쉽게 가수분해가능한 리간드를 갖지 않는 루이스 산으로부터 유도되고 금속 산화물의 산소 원자를 통해 지지체 표면에 직접 공유결합되는 반대 음이온을 갖는 금속 산화물 지지체를 포함하고, 상기 음이온에 촉매 활성 전이 금속 화합물이 이온 결합된 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 금속 산화물이 실리카를 포함하는 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 음이온이 상기 전이 금속 화합물의 전이 금속 원자를 향해 비-배워된 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 전이 금속 화합물이 4, 5, 6, 9 및 10족 금속으로 구성된 그룹중 하나 이상의 전이 금속을 포함하는 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 전이 금속 화합물이 메탈로센인 조성물.

청구항 6

제 4 항에 있어서,
상기 전이 금속이 4족 금속 Ti, Zr 또는 Hf중 하나 이상인 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 전이 금속 화합물이 모노사이클로펜타디에닐 리간드 함유 화합물인 조성물.

청구항 8

쉽게 가수분해가능한 리간드를 갖지 않는 루이스 산으로부터 유도되고 금속 산화물의 산소 원자를 통해 지지체 표면에 직접 공유결합되는 반대 음이온을 갖는 금속 산화물 지지체를 포함하고 상기 음이온에 촉매 활성 전이 금속 화합물이 이온 결합된 촉매 조성물과, 배위 중합에 의해 중합가능한 하나 이상의 단량체를 적합한 중합 조건하에 접촉시키는 것을 포함함을 특징으로 하는 중합 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
상기 접촉을 슬러리 중합 조건하에서 액체 희석제의 존재하에 수행하는 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,
상기 접촉을 기체 상 중합의 조건하에서 기체 상 반응기에서 수행하는 방법.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항중 어느 한 항에 있어서,
상기 단량체가 알파-올레핀, 사이클릭 올레핀, 비공액 디올레핀, 아세틸렌계 불포화 단량체, 올레핀계 불포화 방향족 단량체 및 C_{20} - C_{100} 거대단량체로 구성된 그룹중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 12

제 8 항 내지 제 10 항중 어느 한 항에 있어서,
상기 단량체가 에틸렌 및 C_2 - C_{20} 알파 올레핀으로 구성된 그룹중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 13

제 8 항 내지 제 10 항중 어느 한 항에 있어서,
상기 단량체가 프로필렌을 포함하는 방법.

청구항 14

금속 산화물 지지체 및 금속 산화물의 산소 원자를 통해 금속 산화물 지지체에 직접 공유결합된 하나 이상의 활성제 음이온 전구체 종을 포함하는 촉매 활성제 조성물.

청구항 15

금속 산화물의 산소 원자가 루이스 염기이고, 루이스 산이 다수의 비-가수분해성 리간드를 가지되, 이중 하나 이상이 전자-구인성인 금속 산화물 지지체를 이루는 루이스 산-염기 착체.

요약

본 발명은 금속 산화물의 산소 원자를 통해 직접적으로 표면에 공유결합된 금속 산화물 지지체 및 촉매 활성 전이 금속 양이온 화합물에 이온결합된 활성제 음이온을 포함하는, 에틸렌계 및 아세틸렌계 불포화 단량체의 첨가 반응에 적합한 촉매 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 트리스퍼플루오로페닐 보론 등의 루이스 산을 실리카 지지체의 잔여 실라놀 그룹과의 반응시키고, 바람직하게는 이어서 디에틸아닐린 등의 루이스 염기와 반응시켜, 적합한 전이 금속 화합물과 배합될 경우 이를 양성자화시켜 이온 촉매 시스템을 형성하는 실리카 결합 음이온 활성제를 제조함으로써 예시되는 본 발명의 조성물을 제조하기 위한 공정을 포함한다.