



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0035165
(43) 공개일자 2012년04월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/6592 (2006.01) C08F 2/00 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7030664
- (22) 출원일자(국제) 2010년06월28일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2011년12월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2010/001842
- (87) 국제공개번호 WO 2011/002497
국제공개일자 2011년01월06일
- (30) 우선권주장
61/221,222 2009년06월29일 미국(US)

- (71) 출원인
세브론 필립스 케미컬 컴퍼니 엘피
미국, 텍사스 77380, 더 우드랜드스, 식스 파인스
드라이브 10001
- (72) 발명자
마시모, 알버트, 피.
미국, 오클라호마 74137, 톨사, 에스. 오스웨고
애비뉴 8628
머레이, 텍스 이.
미국, 오클라호마 74006, 바틀스빌, 프레리 하이
츠 드라이브 1206
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
강명구

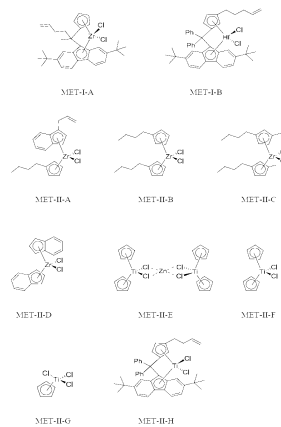
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 용융지수 감소 및 중합체 생성률 증가를 위한 이중 메탈로센 촉매시스템

(57) 요약

본 발명은 이중 촉매시스템 및 이들 이중 촉매시스템을 적용하는 중합공정을 제공한다. 개시된 중합공정은 더 높은 생성률로 올레핀 중합체를 생성하며, 이들 올레핀 중합체는 더 높은 분자량 및/또는 더 낮은 용융지수를 가질 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

양, 칭

미국, 오클라호마 74006, 바틀스빌, 몽로즈 드라이브 2917

세코라, 스티브 제이.

미국, 오클라호마 74006, 바틀스빌, 마르틴 레인 5932

제이야라트네, 쿠무디니 씨.

핀란드, 헬싱키 00930, 캉가스부오콘티에 넘버3에 이4

블리외, 윌리엄, 비.

미국, 오클라호마 74133, 톨사, 이 104째 플레이스 8731

딩, 에런

미국, 오클라호마 74006, 바틀스빌, 우드랜드 로드 5906

글래스, 게리 엘.

미국, 오클라호마 74029, 듀웨이, 엔 3980 로드 12600

솔렌버거, 알란 엘.

미국, 오클라호마 74006, 바틀스빌, 프레리 하이츠 드라이브 1209

심바루크, 테드 에이치.

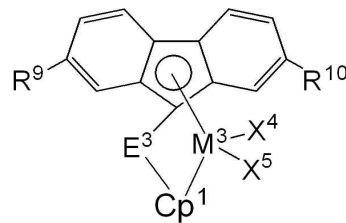
미국, 텍사스 77586, 시브룩, 피오 박스 823

특허청구의 범위

청구항 1

올레핀 중합체를 생성하는 중합 조건에서 촉매조성물을 올레핀 단량체 및 선택적으로 올레핀 공단량체와 접촉하는 단계를 포함하며, 상기 촉매조성물은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 및 활성화제-지지체, 및 유기알루미늄 화합물을 포함하며, 시간당 생성되는 올레핀 중합체 함량은 촉매성분 II 없이 동일 중합 조건에서 시간당 생성되는 올레핀 중합체보다 최소한 10% 많은, 올레핀 중합방법.

여기에서, 촉매성분 I은 식 (C)를 가지는 화합물, 식 (D)를 가지는 화합물, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며:



식 (C)는

이고; 여기에서:

M^3 은 Zr 또는 Hf;

X^4 및 X^5 는 독립적으로 F; Cl; Br; I; 메틸; 벤질; 페닐; H; BH_4 ; OBR_2 또는 SO_3R , 여기에서 R은 18개까지의 탄소원자들을 가지는 알킬 또는 아릴기; 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌옥시드기, 히드록아르빌아미노기, 또는 히드록아르빌실릴기;

E^3 은 다음에서 선택되는 다리연결기:

18개까지의 탄소원자들을 가지는 시클릭 또는 헤테로시클릭 다리연결기,

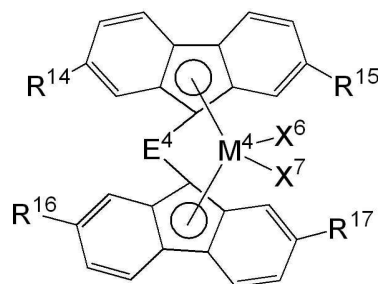
식 $>E^{3A}R^{7A}R^{8A}$ 를 가지는 다리연결기, 여기에서 E^{3A} 는 C 또는 Si, 및 R^{7A} 및 R^{8A} 는 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌기,

식 $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} , 및 R^{8C} 는 독립적으로 H 또는 10개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌기, 또는

식 $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , 및 R^{8E} 는 독립적으로 H 또는 10개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌기;

R^9 및 R^{10} 은 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌기; 및

Cp^1 은 시클로펜타디엔일 또는 인텐일기이며, Cp^1 의 임의 치환체는 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌 또는 히드록아르빌실릴기; 및



식 (D)는

이고; 여기에서:

M^4 는 Zr 또는 Hf;

X^6 및 X^7 은 독립적으로 F; Cl; Br; I; 메틸; 벤질; 페닐; H; BH_4 ; OBR_2 또는 SO_3R , 여기에서 R은 18개까지의 탄소원자들을 가지는 알킬 또는 아릴기; 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌옥시드기, 히드록아르빌아미노기, 또는 히드록아르빌실릴기;

E^4 는 다음에서 선택되는 다리연결기:

18개까지의 탄소원자들을 가지는 시클릭 또는 헤테로시클릭 다리연결기,

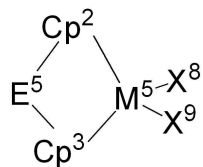
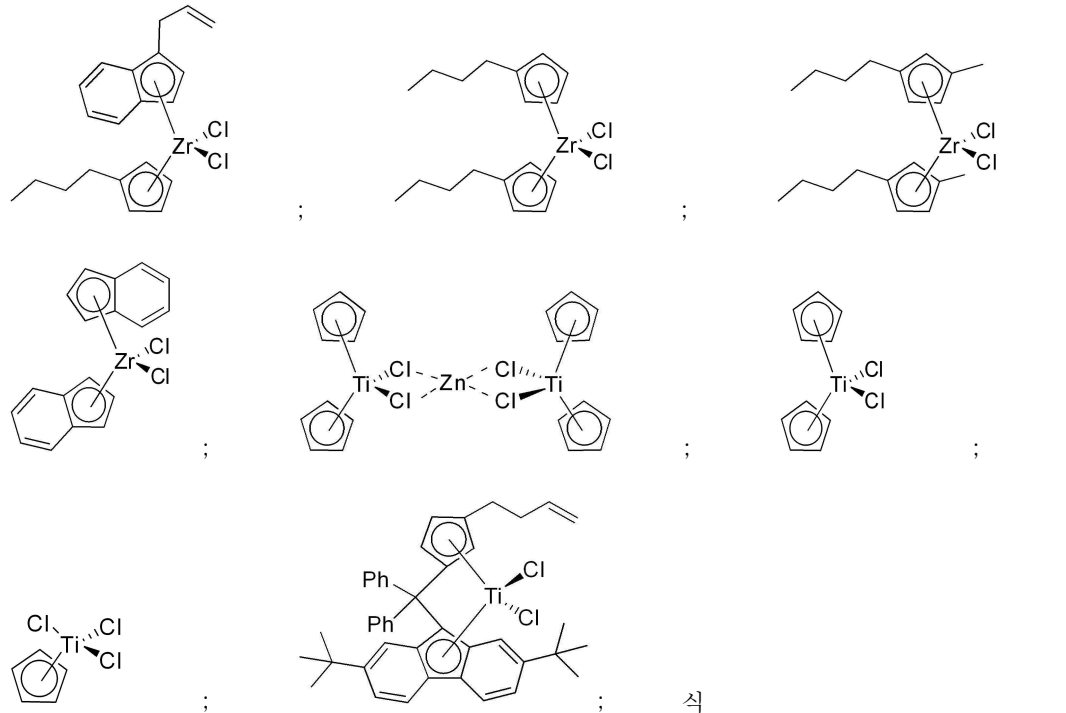
식 $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$ 를 가지는 다리연결기, 여기에서 E^{4A} 는 C 또는 Si, 및 R^{12A} 및 R^{13A} 는 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌기,

식 $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , 및 R^{13C} 는 독립적으로 H 또는 10개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌기, 또는

식 $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , 및 R^{13E} 는 독립적으로 H 또는 10개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌기;

R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌기이고; 및

촉매성분 II는 다음을 포함하고:



(E) 화합물; 또는 이들의 임의 조합, 여기에서:

M^5 는 Zr 또는 Hf;

X^8 및 X^9 는 독립적으로 F; Cl; Br; I; 메틸; 벤질; 페닐; H; BH_4 ; OBR_2 또는 SO_3R , 여기에서 R은 18개까지의 탄소원자들을 가지는 알킬 또는 아릴기; 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌옥시드기, 히드록아르빌아미노기, 또는 히드록아르빌실릴기;

Cp^2 및 Cp^3 은 독립적으로 시클로펜타디엔일 또는 인텐일, Cp^2 및 Cp^3 의 임의 치환체는 독립적으로H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기; 및

E^5 는 식 $-(CH_2)_n-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 n은 2 내지 8인 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 본 방법에 의해 시간당 생성되는 올레핀 중합체 함량은 촉매성분 II 없이 동일 중합 조건에서 시간당 생성되는 올레핀 중합체보다 약10% 내지 약 40% 많은, 올레핀 중합방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 본 방법에 의해 생성되는 올레핀 중합체의 중량-평균 분자량 (Mw)은 촉매성분 II 없이 동일 중합 조건에서 생성되는 올레핀 중합체의 중량-평균 분자량 (Mw)보다 최소한 10% 높고; 또는 본 방법에 의해 생성되는 올레핀 중합체의 용융지수 (MI)는 촉매성분 II 없이 동일 중합 조건에서 생성되는 올레핀 중합체의 용융지수 (MI) 보다 최소한 10% 낮고; 또는 본 방법에 의해 생성되는 올레핀 중합체의 고하중 용융지수 (HLMI)는 촉매성분 II 없이 동일 중합 조건에서 생성되는 올레핀 중합체의 고하중 용융지수 (HLMI) 보다 최소한 10% 낮고; 또는 이들의 임의 조합인, 올레핀 중합방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 본 방법에 의해 생성되는 올레핀 중합체의 용융지수는 약 0.1 내지 약5 g/10 분; 또는 본 방법에 의해 생성되는 올레핀 중합체의 밀도는 약 0.89 내지 약 0.94 g/cm³; 또는 양쪽 모두인, 올레핀 중합방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 촉매조성물에서 촉매성분 I 대 촉매성분 II의 몰비는 약 6:1 내지 약 75:1인, 올레핀 중합방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 중합은 수소 대 올레핀 단량체의 중량비가 약 10 ppm 내지 약 200 ppm 범위인 수소 존재에서 수행되는, 올레핀 중합방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 활성화제-지지체는 전자-끌기 음이온으로 처리된 고체산화물을 포함하고, 고체산화물은 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 실리카-코팅된 알루미늄, 알루미늄 포스페이트, 알루미늄노인산염, 헤테로폴리 텅스텐산염, 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 보리아, 산화 아연, 이들의 혼합된 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하고; 및 전자-끌기 음이온은 황산염, 중황산염, 불화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 불화황산염, 불화붕산염, 인산염, 불화인산염, 3불화아세트산염, 트리플레이트, 불화지르콘산염, 불화티탄산염, 인-텅스텐산염, 또는 이들의 임의 조합을 포함하는, 올레핀 중합방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 여기에서 활성화제-지지체는 불소화 알루미늄, 염소화 알루미늄, 브롬화 알루미늄, 황산화 알루미늄, 불소화 실리카-알루미늄, 염소화 실리카-알루미늄, 브롬화 실리카-알루미늄, 황산화 실리카-알루미늄, 불소화 실리카-지르코니아, 염소화 실리카-지르코니아, 브롬화 실리카-지르코니아, 황산화 실리카-지르코니아, 불소화 실리카-티타니아, 불소화 실리카-코팅된 알루미늄, 황산화 실리카-코팅된 알루미늄, 인산화 실리카-코팅된 알루미늄, 또는 이들의 임의 조합을 포함하는, 올레핀 중합방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 유기알루미늄 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 디소부틸알루미늄 수소화물, 디에틸알루미늄 에톡사이드, 디에틸알루미늄 염화물, 또는 이들의 임의 조합을 포함하는, 올레핀 중합

방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 촉매조성물은 알루미늄산 화합물, 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물, 이온화 이온성 화합물, 또는 이들의 임의 조합을 더욱 포함하는, 올레핀 중합방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 촉매성분 I은 식 (C)를 가지는 화합물을 포함하고, 여기에서:

X^4 및 X^5 는 독립적으로 F, Cl, Br, I, 벤질, 페닐, 또는 메틸;

E^3 은 다음에서 선택되는 다리연결기:

시클로펜틸 또는 시클로헥실기,

식 $>E^{3A}R^{7A}R^{8A}$ 를 가지는 다리연결기, 여기에서 E^{3A} 는 C 또는 Si, 및 R^{7A} 및 R^{8A} 는 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 에텐일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 헵텐일, 옥텐일, 노넨일, 데센일, 페닐, 톨릴, 또는 벤질,

식 $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$ 를 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} , 및 R^{8C} 는 독립적으로 H 또는 메틸, 또는

식 $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$ 를 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , 및 R^{8E} 는 독립적으로 H 또는 메틸; 및

R^9 및 R^{10} 은 독립적으로 H 또는 t-부틸인, 올레핀 중합방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 촉매성분 I은 식 (D)를 가지는 화합물을 포함하고, 여기에서:

X^6 및 X^7 은 독립적으로 F, Cl, Br, I, 벤질, 페닐, 또는 메틸;

E^4 는 다음에서 선택되는 다리연결기:

시클로펜틸 또는 시클로헥실기,

식 $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$ 를 가지는 다리연결기, 여기에서 E^{4A} 는 C 또는 Si, 및 R^{12A} 및 R^{13A} 는 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 에텐일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 헵텐일, 옥텐일, 노넨일, 데센일, 페닐, 톨릴,

식 $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$ 를 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , 및 R^{13C} 는 독립적으로 H 또는 메틸, 또는

식 $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$ 를 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , 및 R^{13E} 는 독립적으로 H 또는 메틸; 및

R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 독립적으로 H 또는 t-부틸인, 올레핀 중합방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 촉매조성물은 활성화제-지지체; 유기알루미늄 화합물; 식 (C) 또는 식 (D)를 가지는 단 하나의 화합물; 및 MET-II-A, MET-II-B, MET-II-C, MET-II-D, MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H, 또는 식 (E)를 가지는 화합물에서 선택되는 단 하나의 화합물을 포함하는, 올레핀 중합방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 본 방법은 회분식 반응기, 슬러리 반응기, 기체상 반응기, 용액 반응기, 고압 반응기, 관형 반응기, 오토클레이브 반응기, 또는 이들의 조합에서 수행되는, 올레핀 중합방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 올레핀 단량체는 에틸렌이고, 올레핀 공단량체는 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, 올레핀 중합방법.

청구항 16

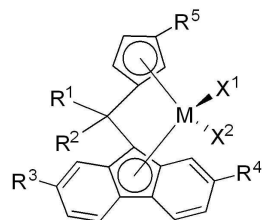
제1항의 방법에 의해 생성되는 올레핀 중합체.

청구항 17

제16항의 올레핀 중합체를 포함하는 물품.

청구항 18

올레핀 중합체를 생성하는 중합 조건에서 촉매조성물을 올레핀 단량체 및 선택적으로 올레핀 공단량체와 접촉하는 단계를 포함하며, 상기 촉매조성물은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 및 활성화제-지지체, 및 유기알루미늄 화합물을 포함하며, 시간당 생성되는 올레핀 중합체 함량은 촉매성분 II 없이 동일 중합 조건에서 시간당 생성되는 올레핀 중합체보다 최소한 10% 많고, 촉매조성물에서 촉매성분 I 대 촉매성분 II의 몰비는 약 8:1 내지 약 15:1이고, 촉매성분 I은 식 (A)를 가지는 메탈로센 화합물을 포함하고,



(A), 여기에서:

M은 Zr 또는 Hf;

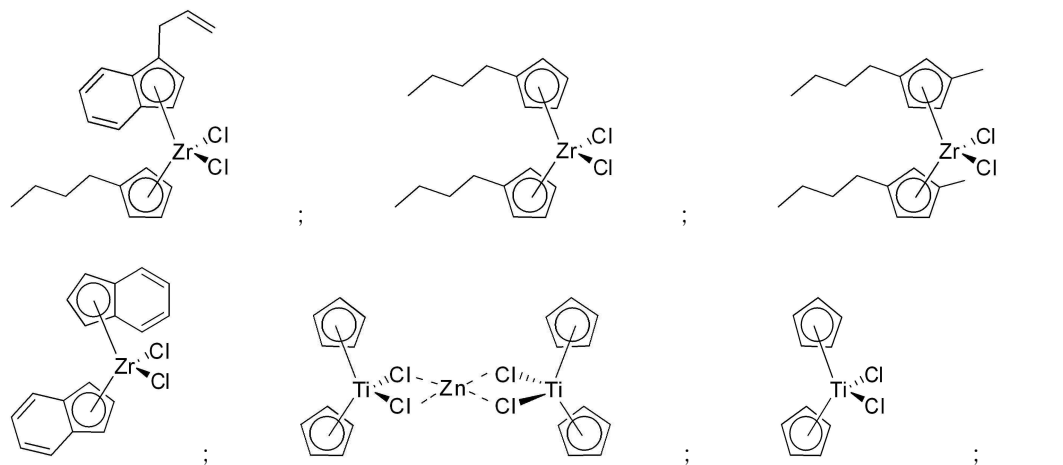
X¹ 및 X² 는 독립적으로 F, Cl, Br, I, 벤질, 페닐, 또는 메틸;

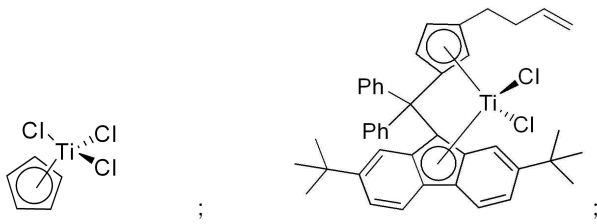
R¹ 및 R² 는 독립적으로 H 또는 12 탄소원자들까지를 가지는 알킬, 알켄일, 또는 아릴기;

R³ 및 R⁴ 는 독립적으로 H 또는 12 탄소원자들까지를 가지는 알킬기; 및

R⁵ 는 H 또는 12 탄소원자들까지를 가지는 알킬 또는 알켄일기이고,

촉매성분 II는 다음을 포함하고:





; 또는 이들의 임의 조합;

활성화제-지지체는 불소화 알루미늄, 염소화 알루미늄, 브롬화 알루미늄, 황산화 알루미늄, 불소화 실리카-알루미나, 염소화 실리카-알루미나, 브롬화 실리카-알루미나, 황산화 실리카-알루미나, 불소화 실리카-지르코니아, 염소화 실리카-지르코니아, 브롬화 실리카-지르코니아, 황산화 실리카-지르코니아, 불소화 실리카-티타니아, 불소화 실리카-코팅된 알루미늄, 황산화 실리카-코팅된 알루미늄, 인산화 실리카-코팅된 알루미늄, 또는 이들의 임의 조합을 포함하고; 및

유기알루미늄 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 디소부틸알루미늄 수소화물, 디에틸알루미늄 에톡시드, 디에틸알루미늄 염화물, 또는 이들의 임의 조합을 포함하는, 올레핀 중합방법.

청구항 19

제18항에 있어서, X^1 및 X^2 는 독립적으로 Cl, 벤질, 페닐, 또는 메틸;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 에틸, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 벤질, 또는 페닐;

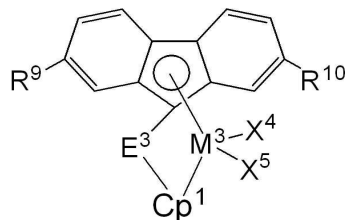
R^3 및 R^4 는 독립적으로 H 또는 t-부틸; 및

R^5 는 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 에틸, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 또는 헥센일인, 올레핀 중합방법.

청구항 20

올레핀 중합체를 생성하는 중합 조건에서 촉매조성물을 올레핀 단량체 및 선택적으로 올레핀 공단량체와 접촉하는 단계를 포함하며, 상기 촉매조성물은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 및 활성화제를 포함하며, 시간당 생성되는 올레핀 중합체 함량은 촉매성분 II 없이 동일 중합 조건에서 시간당 생성되는 올레핀 중합체보다 최소한 10% 많은, 올레핀 중합방법.

여기에서, 촉매성분 I은 식 (C)를 가지는 화합물, 식 (D)를 가지는 화합물, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며:



식 (C)는

이고; 여기에서:

M^3 은 Zr 또는 Hf;

X^4 및 X^5 는 독립적으로 F; Cl; Br; I; 메틸; 벤질; 페닐; H; BH_4 ; OBR_2 또는 SO_3R , 여기에서 R은 18개까지의 탄소원자들을 가지는 알킬 또는 아릴기; 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌옥시드기, 히드록아르빌아미노기, 또는 히드록아르빌실릴기;

E^3 은 다음에서 선택되는 다리연결기:

18개까지의 탄소원자들을 가지는 시클릭 또는 헤테로시클릭 다리연결기,

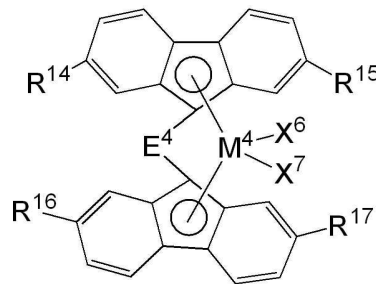
식 $>E^{3A}R^{7A}R^{8A}$ 를 가지는 다리연결기, 여기에서 E^{3A} 는 C 또는 Si, 및 R^{7A} 및 R^{8A} 는 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기,

식 $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} , 및 R^{8C} 는 독립적으로 H 또는 10개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기, 또는

식 $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , 및 R^{8E} 는 독립적으로 H 또는 10개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기;

R^9 및 R^{10} 은 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기; 및

Cp^1 은 시클로펜타디엔일 또는 인텐일기이며, Cp^1 의 임의 치환체는 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌 또는 히드로카르빌실릴기; 및



식 (D)는

이고; 여기에서:

M^4 는 Zr 또는 Hf;

X^6 및 X^7 은 독립적으로 F; Cl; Br; I; 메틸; 벤질; 페닐; H; BH_4 ; OBR_2 또는 SO_3R , 여기에서 R은 18개까지의 탄소원자들을 가지는 알킬 또는 아릴기; 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌옥시드기, 히드로카르빌아미노기, 또는 히드로카르빌실릴기;

E^4 는 다음에서 선택되는 다리연결기:

18개까지의 탄소원자들을 가지는 시클릭 또는 헤테로시클릭 다리연결기,

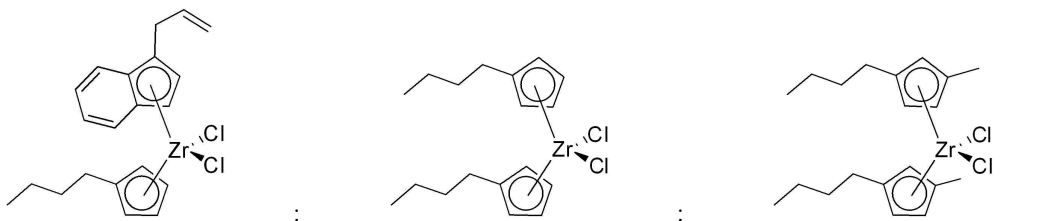
식 $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$ 를 가지는 다리연결기, 여기에서 E^{4A} 는 C 또는 Si, 및 R^{12A} 및 R^{13A} 는 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기,

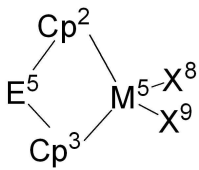
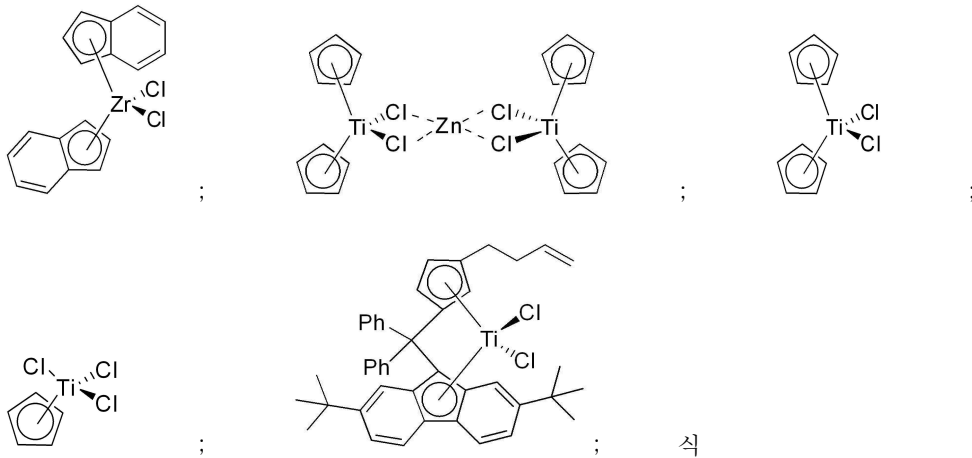
식 $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , 및 R^{13C} 는 독립적으로 H 또는 10개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기, 또는

식 $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , 및 R^{13E} 는 독립적으로 H 또는 10개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기;

R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기이고; 및

촉매성분 II는 다음을 포함하고:





(E) 화합물; 또는 이들의 임의 조합, 여기에서:

M^5 는 Zr 또는 Hf;

X^8 및 X^9 는 독립적으로 F; Cl; Br; I; 메틸; 벤질; 페닐; H; BH_4 ; OBR_2 또는 SO_3R , 여기에서 R은 18개까지의 탄소원자들을 가지는 알킬 또는 아릴기; 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌옥시드기, 히드록아르빌아미노기, 또는 히드록아르빌실릴기;

Cp^2 및 Cp^3 은 독립적으로 시클로펜타디엔일 또는 인덴일, Cp^2 및 Cp^3 의 임의 치환체는 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌기; 및

E^5 는 식 $-(CH_2)_n-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 n은 2 내지 8인 정수; 및

활성화제는 활성화제-지지체, 알루미늄옥산 화합물, 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물, 이온화 이온성 화합물, 또는 이들의 임의 조합을 포함한다.

명세서

기술분야

[0001] 관련 출원 상호 참조

[0002] 본 출원은 본원에 참조로 전체가 포함되는 2009.6.29자 출원된 미국 가출원 일련번호 제 61/221,222의 이익을 주장한다.

배경기술

[0003] 발명의 배경

[0004] 본 발명은 포괄적으로 올레핀 중합 촉매, 메탈로센 촉매조성물, 올레핀 중합 및 공중합 방법, 및 폴리올레핀에 관한 것이다. 소정의 촉매시스템 및 중합공정으로, 고분자량 또는 낮은 용융지수를 가지는 폴리올레핀 생성이 난해할 수 있다. 또한, 고분자량 또는 저용융지수 중합체가 생산되는 상황에서, 상업적 중합 반응기에서의 생성물은 때로는 낮을 수 밖에 없다.

[0005] 따라서, 고분자량 또는 저용융지수 중합체들이 상업적 실행가능한 생성물로 생성될 수 있는 메탈로센-기반의 촉매시스템을 이용하여 폴리올레핀을 생산하는 것이 유리할 수 있다. 따라서, 이러한 것들이 본 발명이 지향하는 목적이다.

발명의 내용

[0006] 발명의 요약

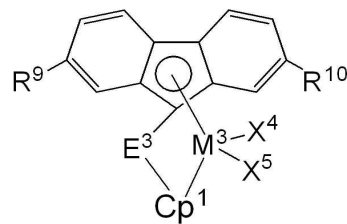
[0007] 본 발명은 개선된 생성물로 고분자량 및 저용융지수를 가지는 중합체 생성을 위하여 이중 촉매시스템을 적용하는 중합공정을 개시한다. 본 중합공정은:

[0008] 올레핀 중합체를 생성하는 중합 조건에서 촉매조성물을 올레핀 단량체 및 선택적으로 올레핀 공단량체와 접촉하는 단계를 포함하며, 여기에서 촉매조성물은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 및 활성화제를 포함한다.

[0009] 일 양태에서, 본 공정에 의해 시간당 생성되는 올레핀 중합체 함량은 촉매성분 II 없이 동일 중합 조건에서 시간당 생성되는 올레핀 중합체보다 최소한 10% 이상이다.

[0010] 다른 양태에서, 본 공정에 의해 생성되는 올레핀 중합체의 중량-평균 분자량 (Mw)은 촉매성분 II 없이 동일 중합 조건에서 생성되는 올레핀 중합체의 중량-평균 분자량 (Mw)보다 최소한 10% 이상이다.

[0011] 본 발명의 이들 및 기타 양태들에서, 촉매성분 I은 식 (C)를 가지는 메탈로센 화합물, 식 (D)를 가지는 메탈로센 화합물, 또는 이들의 임의 조합을 포함할 수 있다:



[0012] 식 (C)는 이고; 여기에서:

[0013] M³ 은 Zr 또는 Hf;

[0014] X⁴ 및 X⁵ 는 독립적으로 F; Cl; Br; I; 메틸; 벤질; 페닐; H; BH₄; OBR₂ 또는 SO₃R, 여기에서 R은 18개까지의 탄소원자들을 가지는 알킬 또는 아릴기; 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌옥시드기, 히드록아르빌아미노기, 또는 히드록아르빌실릴기;

[0015] E³ 은 다음에서 선택되는 다리연결기:

[0016] 18개까지의 탄소원자들을 가지는 시클릭 또는 헤테로시클릭 다리연결기,

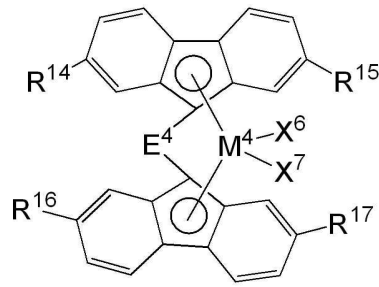
[0017] 식 >E^{3A}R^{7A}R^{8A}를 가지는 다리연결기, 여기에서 E^{3A}는 C 또는 Si, 및 R^{7A} 및 R^{8A}는 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌기,

[0018] 식 -CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-을 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, 및 R^{8C}는 독립적으로 H 또는 10개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌기, 또는

[0019] 식 -SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-을 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{7D}, R^{8D}, R^{7E}, 및 R^{8E}는 독립적으로 H 또는 10개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌기;

[0020] R⁹ 및 R¹⁰ 은 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌기; 및

[0021] Cp¹ 은 시클로펜타디엔일 또는 인텐일기이며, Cp¹의 임의 치환체는 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌 또는 히드록아르빌실릴기; 및



[0022] 식 (D)는

이고; 여기에서:

[0023] M^4 는 Zr 또는 Hf;

[0024] X^6 및 X^7 은 독립적으로 F; Cl; Br; I; 메틸; 벤질; 페닐; H; BH_4 ; OBR_2 또는 SO_3R , 여기에서 R은 18개까지의 탄소원자들을 가지는 알킬 또는 아릴기; 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드رو카르빌옥시드기, 히드رو카르빌아미노기, 또는 히드رو카르빌실릴기;

[0025] E^4 는 다음에서 선택되는 다리연결기:

[0026] 18개까지의 탄소원자들을 가지는 시클릭 또는 헤테로시클릭 다리연결기,

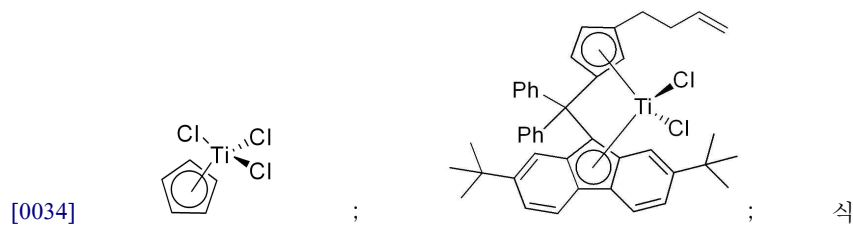
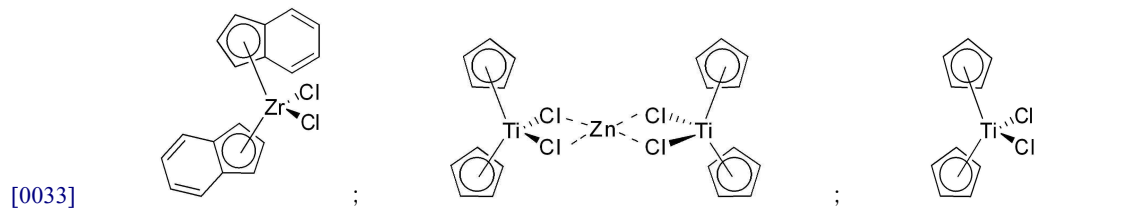
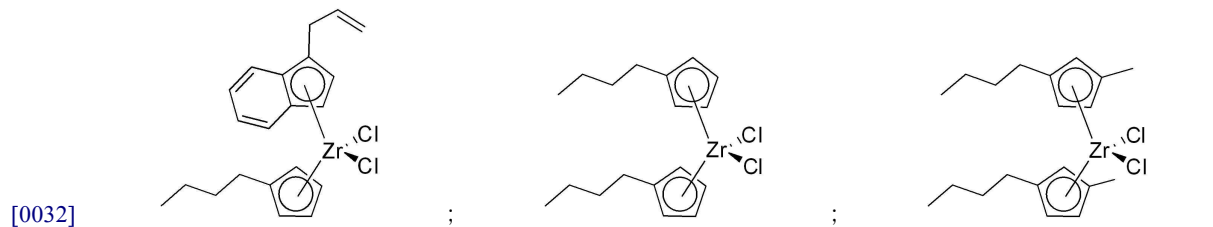
[0027] 식 $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$ 를 가지는 다리연결기, 여기에서 E^{4A} 는 C 또는 Si, 및 R^{12A} 및 R^{13A} 는 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드رو카르빌기,

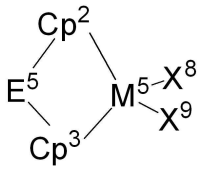
[0028] 식 $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , 및 R^{13C} 는 독립적으로 H 또는 10개까지의 탄소원자들을 가지는 히드رو카르빌기, 또는

[0029] 식 $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , 및 R^{13E} 는 독립적으로 H 또는 10개까지의 탄소원자들을 가지는 히드رو카르빌기;

[0030] R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드رو카르빌기이다.

[0031] 추가로, 촉매조성물은 다음 화합물들의 하나 또는 이상의 촉매성분 II를 포함한다:





[0035] (E) 화합물; 또는 이들의 임의 조합, 여기에서:

[0036] M^5 는 Zr 또는 Hf;

[0037] X^8 및 X^9 는 독립적으로 F; Cl; Br; I; 메틸; 벤질; 페닐; H; BH_4 ; OBR_2 또는 SO_3R , 여기에서 R은 18개까지의 탄소원자들을 가지는 알킬 또는 아릴기; 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌옥시드기, 히드로카르빌아미노기, 또는 히드로카르빌실릴기;

[0038] Cp^2 및 Cp^3 은 독립적으로 시클로펜타디엔일 또는 인텐일, Cp^2 및 Cp^3 의 임의 치환체는 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기; 및

[0039] E^5 는 식 $-(CH_2)_n-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 n은 2 내지 8인 정수이다.

[0040] 이들 촉매시스템을 이용한 올레핀 중합에서 생성되는 중합체인 동중중합체, 공중합체, 및 기타 등은 다양한 제조 물품 생산에 사용될 수 있다.

[0041] 정의

[0042] 본원에서 사용되는 용어를 더욱 명확하게 정의하기 위하여, 다음의 정의들이 제공된다. 참고문헌으로 본원에 포함되는 문헌에 제공되는 정의 또는 용법이 본원에서 제공되는 정의 또는 용법과 상충되는 경우, 본원에서 제공되는 정의 또는 용법이 적용된다.

[0043] "중합체"이라는 용어는 에틸렌을 포함하는 동중중합체, 공중합체, 삼중합체, 및 기타 등등을 포함하는 것으로 포괄적으로 사용된다. 공중합체는 올레핀 단량체 및 하나의 올레핀 공단량체에서 유도되고, 삼중합체는 올레핀 단량체 및 두 개의 올레핀 공단량체들로부터 유도된다. 따라서, "중합체"은 임의의 올레핀 단량체 및 본원에 개시된 공단량체(들)로부터 유도되는 공중합체, 삼중합체 등을 포괄한다. 유사하게, 에틸렌 중합체는 에틸렌 동중중합체, 에틸렌 공중합체, 에틸렌 삼중합체, 및 기타 등등을 포함할 수 있을 것이다. 예를들면, 에틸렌 공중합체와 같은 올레핀 공중합체는 에틸렌 및 1-부텐, 1-헥센, 또는 1-옥텐과 같은 공단량체에서 유도될 수 있다. 단량체 및 공단량체가 각각 에틸렌 및 1-헥센이면, 생성 중합체는 에틸렌/1-헥센 공중합체와 같이 구분될 수 있다.

[0044] 유사한 방식으로, "중합"이라는 용어의 범위는 동중중합, 공중합, 삼중합, 등을 포함한다. 따라서, 공중합체 생성을 위하여 공중합 공정은 하나의 올레핀 단량체 (예들들면, 에틸렌) 및 하나의 올레핀 공단량체 (예들들면, 1-헥센) 집축 단계를 포함할 수 있다.

[0045] 본원에서 수소는 중합 공정에서 사용되는 수소 (H_2), 또는 본원에 기재된 메탈로센 화합물들에 존재할 수 있는 수소 원자 (H)를 의미한다. 수소 원자로 표기될 때, 수소는 "H"으로 표시되고, 중합 과정에서 수소 사용을 개시하고자 할 때에는, 단순히 "수소"으로 언급된다.

[0046] "조촉매"이라는 용어는 촉매조성물 중 하나의 성분을 구성할 수 있는 유기알루미늄 화합물을 언급하기 위하여 포괄적으로 사용된다. 또한, "조촉매"이라는 용어는 본원에 개시된 바와 같이, 활성화제-지지체에 추가로 사용될 때, 알루미늄산, 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물, 및 이온화 이온성 화합물을 포함하는, 촉매조성물의 기타 성분들을 의미한다. "조촉매"이라는 용어는 화합물의 실제 기능 또는 화합물이 작동할 수 있는 화학적 기전에 관계없이 사용된다. 본원발명의 일 양태에서, "조촉매"이라는 용어는 메탈로센 화합물(들)과 촉매 조성물의 성분을 구별하기 위하여 사용된다.

[0047] 본원에서 "화학적-처리된 고체산화물", "활성화제-지지체", "처리된 고체 산화물 화합물", 및 기타 등의 용어들은 비교적 높은 다공도의 고체 무기 산화물을 나타내기 위하여 사용되는데, 이러한 고체 무기 산화물은 루이스 산 또는 브뢴스테드 산 거동을 보이며, 전자-끌기 성분, 전형적으로 음이온으로 처리되어 있으며, 하소된다. 전자-끌기 성분은 전형적으로 전자-끌기 음이온 공급원 화합물이다. 그러므로, 화학적-처리된 고체산화물 화합물은 적어도 하나의 전자-끌기 음이온 공급원 화합물과 적어도 하나의 고체산화물 화합물의, 하소된 집축 생성물을 포함한다. 전형적으로, 화학적-처리된 고체산화물은 적어도 하나의 산성 고체 산화물 화합물을

포함한다. "지지체" 및 "활성화제-지지체"이라는 용어는 이들 성분들이 불활성임을 의미하기 위하여 사용되는 것이 아니며, 이러한 성분들은 촉매 조성물의 불활성 성분으로서 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 활성화제-지지체는 화학적-처리된 고체산화물일 수 있다. 본원에 사용되는 바와 같이 "활성화제"이라는 용어는 메탈로센 성분을 올레핀 중합 촉매로 전환시키거나, 또는 메탈로센 성분 및 메탈로센 화합물이 리간드를 가지지 않은 경우 메탈로센에 활성화 리간드 (예를들면, 알킬, 수소화물)를 제공할 수 있는 성분의 접촉생성물을 올레핀 중합 촉매로 전환시킬 수 있는 물질을 포괄하여 언급한다. 본 용어는 실제 활성 기작과는 무관하게 사용된다. 예시적 활성화제들은 활성화제-지지체, 알루미늄옥산, 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물, 이온화 이온성 화합물, 및 기타 등등을 포함한다. 알루미늄옥산, 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물, 및 이온화 이온성 화합물은 활성화제-지지체가 없는 촉매조성물에 사용될 때 일반적으로 활성화제로 언급된다. 촉매조성물이 활성화제-지지체를 포함하면, 알루미늄옥산, 유기붕소 또는 유기붕산염, 및 이온화 이온성 물질들은 전형적으로 조촉매들로 언급된다.

[0048] "플루오로유기 붕소 화합물"이라는 용어는 본원에서 BY₃ 형태의 중성 화합물을 언급하는 통상의 의미로 사용된다. "플루오로유기 붕산염 화합물" 또한 [양이온]⁺[BY₄]⁻ 형태의 플루오로유기 붕소 화합물의 일가음이온 염을 언급하기 위한 통상의 의미를 가지는데, 여기에서 Y는 플루오르화 유기 그룹을 나타낸다. 이런 유형의 화합물들은 전형적으로 집합적으로 "유기붕소 또는 유기붕산염 화합물"으로 언급된다.

[0049] 본원에서 사용되는 "메탈로센"이라는 용어는 최소한 하나의 n³ 내지 n⁵-시클로알카디엔일-형 부분 (moiety)을 포함하는 화합물을 설명하며, 여기에서 n³ 내지 n⁵-시클로알카디엔일 부분들은 시클로펜타디엔일 리간드, 인텐일 리간드, 플루오렌일 리간드 등 및 이들의 부분적으로 포화된 또는 치환된 유도체들 또는 유사체들을 포함한다. 상기 리간드들에 대한 가능한 치환체들에는 수소가 포함되므로, 본 발명은 테트라히드로인텐일, 테트라히드로플루오렌일, 옥타히드로플루오렌일, 부분적으로 포화된 인텐일, 부분적으로 포화된 플루오렌일, 치환되고 부분적으로 포화된 인텐일, 치환되고 부분적으로 포화된 플루오렌일 등과 같은 부분적으로 포화된 리간드를 포함한다. 일부 문맥에서, 메탈로센은 간단히 "촉매"로서 언급되며, 거의 동일한 방식으로, 본원에서 사용되는 "조촉매"이라는 용어는 예를들면 유기알루미늄 화합물을 언급하기 위하여 사용된다.

[0050] "촉매조성물", "촉매혼합물", "촉매시스템" 등의 용어는 청구되는 촉매조성물/혼합물/시스템의 초기 성분들 접촉 또는 반응으로부터 생성된 실제 생성물 또는 조성물, 촉매 활성 부위의 성질, 또는 사전접촉 혼합물을 제조하기 위해 사용되는 조촉매, 메탈로센 화합물(들), 올레핀 단량체, 또는 활성화제 (예를들면, 활성화제-지지체)를 조합한 후의 운명(fate)에 따라 달라지지 않는다. 그러므로, "촉매조성물", "촉매혼합물", "촉매시스템" 등의 용어는 조성물의 본 양태에서기 출발성분들, 및 이들 본 양태에서기 출발성분들로부터 생성되는 임의의 생성물(들)을 포함하며, 이는 불균질 및 균질 촉매 시스템 또는 조성물 모두를 포함할 수 있다.

[0051] 본원에서 "접촉 생성물"이라는 용어는 성분들이 임의의 순서, 임의의 방식, 및 임의의 시간 동안 함께 접촉하는 조성물을 의미한다. 예를들면, 성분들은 블렌딩 또는 혼합되어 접촉될 수 있다. 또한, 임의 성분들의 접촉은 본원에 기술된 조성물의 임의의 기타 성분 존재 또는 부재에서 가능하다. 추가적인 물질 또는 성분들 조합은 임의의 적합한 방법에 의해 이루어질 수 있다. 또한, "접촉 생성물"이라는 용어는 혼합물, 블렌드, 용액, 슬러리, 반응생성물, 및 기타 등, 또는 이들의 조합을 포함한다. "접촉 생성물"은 반응생성물을 포함할 수 있지만, 각각의 성분들이 서로 반응할 필요는 없다. 유사하게, "접촉하는"이라는 용어는 블렌드, 혼합, 슬러리와, 용해, 반응, 처리, 또는 기타 일부 방식으로 접촉되는 물질을 언급하기 위하여 사용된다.

[0052] "사전접촉(precontacted)" 혼합물이라는 용어는 제 1 시기 동안 접촉되는 촉매 성분들의 제 1 혼합물을 설명하기 위하여 사용되는데, 제 1 혼합물은 이후 제 2 시기 동안 접촉되는 촉매 성분들의 "사후접촉(postcontacted)" 또는 제 2 혼합물을 형성하기 위해 사용된다. 전형적으로, 사전접촉 혼합물은 활성화제-지지체(들) 및 선택적인 추가적 유기알루미늄 화합물과 접촉되기 전의, 메탈로센 화합물 (하나 이상), 올레핀 단량체 (또는 단량체들), 및 유기알루미늄 화합물 (또는 화합물들)의 혼합물을 설명한다. 그러므로, 사전접촉이란 용어는 서로 접촉하기 위해 사용되는, 그러나 제 2의, 사후접촉 혼합물에 있는 성분들과 접촉하기 이전의 성분들을 설명한다. 따라서, 본 발명은 사전접촉 혼합물을 준비하는데 사용되는 성분 및 혼합물이 준비된 후의 성분들을 종종 구별할 수도 있다. 예를들면, 본원에 따르면, 사전접촉 유기알루미늄 화합물은 일단 메탈로센(들) 및 올레핀 단량체와 접촉되면, 사전접촉 혼합물을 제조하기 위하여 사용된 별개의 유기알루미늄 화합물과는 상이한 적어도 하나의 화학적 화합물, 제형, 또는 구조물을 형성할 수 있다. 이 경우에서, 사전접촉 유기알루미늄 화합물 또는 성분은 사전접촉 혼합물을 준비하기 위하여 사용되었던 유기알루미늄 화합물을 포함하는 것으로서 설명된다.

[0053] 추가로, 사전접촉 혼합물은 메탈로센 화합물(들) 및 유기알루미늄 화합물(들)의 혼합물이 활성화제-지지체(들)

과 접촉하기 전의 혼합물을 설명할 수 있다. 또한 이러한 사전접촉 혼합물은 메탈로센 화합물(들), 올레핀 단량체(들), 및 활성화제-지지체(들)의 혼합물이 유기알루미늄 조촉매 화합물 또는 화합물들과 접촉하기 전의 혼합물을 설명할 수 있다.

[0054] 유사하게, "사후접촉" 혼합물이라는 용어는 본원에서 제 2 시기 동안 접촉되는 촉매 성분들의 제 2 혼합물을 설명하기 위하여 사용되는데, 이 혼합물 중 하나의 구성요소는 제 1 시기 동안 접촉되었던 촉매 성분들의 "사전접촉" 또는 제 1 혼합물이다. 전형적으로, 본원에서 "사후접촉" 혼합물이라는 용어는, 사후접촉 혼합물을 제조하기 위하여 첨가되는 추가 성분들과 사후접촉 성분들의 일부분으로 된 사전접촉 혼합물을 접촉시켜 형성된, 메탈로센 화합물(들), 올레핀 단량체(들), 유기알루미늄 화합물(들), 및 활성화제-지지체(들)의 혼합물을 설명하기 위하여 사용된다. 때로는 활성화제-지지체는 화학적-처리된 고체산화물을 포함한다. 예를들면, 사후접촉 혼합물을 제조하기 위하여 첨가되는 추가 성분은 화학적-처리된 고체산화물이며, 선택적으로 본원에 설명된 바와 같이, 사전접촉 혼합물을 준비하기 위해 사용되는 유기알루미늄 화합물과 동일하거나 상이한 유기알루미늄 화합물을 포함할 수 있다. 따라서, 본 발명은 때때로 사후접촉 혼합물을 제조하기 위하여 사용되는 성분들과 사후접촉 혼합물이 제조된 후의 성분들을 구별할 수도 있다

[0055] 본원에 기재된 것들과 유사하거나 균등한 방법들, 장치들 및 물질들이 본 발명의 실시 또는 실험에서 사용될 수도 있으나, 전형적인 방법들, 장치들 및 물질들을 본원에서 기재된다.

[0056] 본원에 언급된 모든 공개문헌들 및 특허들은 설명 및 개시를 위해, 예를들면, 문헌들에 기재된 구성들 및 방법들의 설명 및 개시를 위해 참고문헌으로 포함되며, 이들은 본원에 기재된 발명과 결합하여 사용될 수 있다. 본원 전체에 걸쳐 논의된 문헌들은 오직 본원의 출원일 이전의 개시를 위하여만 제공된다.

[0057] 본원의 어떠한 것도 선행발명으로 인해 발명자가 이러한 개시를 선행할 수 없다는 것을 인정하는 것으로서 해석되어서는 안 된다.

[0058] 본원에 개시된 특정 화합물에 있어서, 제공되는 일반 또는 특정 구조는, 달리 명시되지 않는 한, 특정한 세트의 치환체들로부터 발생할 수 있는 모든 구조 이성질체, 위치 이성질체, 및 입체 이성질체를 포함한다. 유사하게, 달리 언급되지 않는 한, 일반 또는 특정 구조는 숙련가에 의해 인정되는 바에 따라, 모든 거울상 이성질체, 부분입체 이성질체, 및 그 외 다른 거울상이성질상 또는 라세미 형태의 광학 이성질체, 및 입체 이성질체의 혼합물들을 포함한다.

[0059] 출원인들은 본 발명에서 여러 유형의 범위들을 개시한다. 제한되지는 않지만, 원자들 개수 범위, 중량비 범위, 몰비 범위, 온도 범위, 기타 등을 포함한다. 출원인들이 임의 유형의 범위를 개시하고 청구할 때, 이러한 범위가 합리적으로 포괄하는 임의의 부-범위 및 이들에 포함되는 부-범위들의 조합을 포함한 개별적 각각의 가능한 수치를 개시하거나 청구할 의도이다. 예를들면, 출원인들이 소정 개수의 탄소원자들을 가지는 화학적 부분을 개시하고 청구할 때, 출원인들의 의도는, 본원 개시와 일관되는, 그 범위가 포함하는 각각의 가능한 개별적 수치를 개시하고 청구하는 것이다. 예를들면, 본원에서 사용되는 바와 같이, 부분이 C₁ 내지 C₁₂ 알킬기 또는 1 내지 12 탄소원자들을 가지는 알킬기가 개시되면, 이는 이들 두 수치 사이 임의의 범위 (예를들면, C₁ 내지 C₆ 알킬기)뿐 아니라, 알킬기가 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소원자들을 가지는 알킬기로부터 독립적으로 선택될 수 있는 부분을 언급하고, 또한 이들 두 수치들 사이 범위들의 임의의 조합 (예를들면, C₂ 내지 C₄ 및 C₆ 내지 C₈ 알킬기)을 포함한다.

[0060] 유사하게, 다른 대표적인 예는 본 발명의 일 양태에서 제공되는 촉매조성물에서의 촉매성분 I 대 촉매성분 II의 몰비이다. 촉매성분 I 대 촉매성분 II의 몰비가 약 7:1 내지 약 50:1로 개시되면, 출원인들의 의도는 몰비가 약 7:1, 약 8:1, 약 9:1, 약 10:1, 약 11:1, 약 12:1, 약 13:1, 약 14:1, 약 15:1, 약 16:1, 약 17:1, 약 18:1, 약 19:1, 약 20:1, 약 21:1, 약 22:1, 약 23:1, 약 24:1, 약 25:1, 약 26:1, 약 27:1, 약 28:1, 약 29:1, 약 30:1, 약 31:1, 약 32:1, 약 33:1, 약 34:1, 약 35:1, 약 36:1, 약 37:1, 약 38:1, 약 39:1, 약 40:1, 약 41:1, 약 42:1, 약 43:1, 약 44:1, 약 45:1, 약 46:1, 약 47:1, 약 48:1, 약 49:1, 또는 약 50:1일 수 있다는 것을 언급할 의도이다. 추가로, 몰비는 약 7:1 내지 약 50:1 사이 임의의 범위 내에 있을 수 있다 (예를들면, 몰비는 약 8:1 내지 약 15:1)일 수 있다는 것이며, 또한 약 7:1 내지 약 50:1 사이 범위들의 임의의 조합 (예를들면, 몰비는 약 7:1 내지 약 15:1 또는 약 20:1 내지 약 30:1)을 포함하는 것이다. 유사하게, 본원에 기재된 모든 기타 범위들도 이들 두 예와 비슷한 방식으로 해석되어야 한다.

[0061] 출원인들은 임의의 이러한 군의 임의의 개별적 멤버, 군 내 임의 부-범위 또는 부-범위의 조합을 단서로 제외하

거나 배제할 권리를 보유하는 것이며, 이는 범위 또는 임의 유사한 방식으로 청구될 수 있고, 어떠한 이유로 예를 들면, 출원인들이 본원 출원시에 인지하지 못하였던 참조로 인하여 출원인들은 개시된 완전한 표시보다 작게 청구할 수 있다. 또한, 출원인들은 임의의 개별적 치환체, 유사체, 화합물, 리간드, 구조체, 또는 이들의 기들, 또는 청구된 군의 임의의 멤버들을 단서로 제외하거나 배제할 권리를 보유하는 것이며, 어떠한 이유로 예를 들면, 출원인이 본원 출원시에 인지하지 못하였던 참조로 인하여 출원인들은 개시된 완전한 표시보다 작게 청구할 수 있다.

[0062] 용어들 "a," "an," "the" 기타 등은 복수적 대안을 포함하는 것이며, 예를 들면, 달리 특정되지 않는 한, 최소한 하나이다. 예를 들면, "활성화제-지지체," "유기알루미늄 화합물," 또는 "메탈로센 화합물"은 각각 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 또는 메탈로센 화합물의 하나 또는 그 이상의 혼합물 또는 조합물을 포괄하는 것이다.

[0063] 조성물 및 방법은 여러 성분들 또는 단계들을 "포함하는" 것으로 기술되지만, 조성물 및 방법은 여러 성분들 또는 단계들로만 "실질적으로 이루어지거나" 또는 "이루어질" 수 도 있다. 예를 들면, 본 발명의 촉매조성물은 (i) 촉매성분 I, (ii) 촉매성분 II, (iii) 활성화제-지지체, 및 (iv) 유기알루미늄 화합물을 포함하거나; 달리 실질적으로 이들로 이루어지거나; 또는 달리, 이들로만 이루어질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0064] 도 1은 본원에서 논의된 소정 메탈로센 화합물 구조 및 약어를 보인다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0065] 발명의 상세한 설명

[0066] 본 발명은 포괄적으로 촉매조성물, 촉매조성물 제조방법, 올레핀 중합을 위한 촉매조성물 이용방법, 이러한 촉매조성물 이용에 의해 생성된 중합체 수지, 및 이러한 중합체 수지들을 이용하여 생산된 물품들에 관한 것이다. 일 양태에서, 본 발명은 올레핀 중합 공정에 관한 것이며, 본 공정은:

[0067] 올레핀 중합체를 생성하는 중합 조건에서 촉매조성물을 올레핀 단량체 및 선택적으로 올레핀 공단량체와 접촉하는 단계를 포함하며, 여기에서 촉매조성물은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 및 활성화제 (예를 들면, 활성화제-지지체 및, 선택적으로, 유기알루미늄 화합물)를 포함하며,

[0068] 본 공정에 의해 시간당 생성되는 올레핀 중합체 함량은 촉매성분 II 없이 동일 중합 조건에서 시간당 생성되는 올레핀 중합체보다 최소한 10% 이상이다.

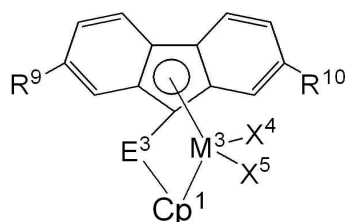
[0069] 다른 양태에서, 올레핀 중합 공정이 제공되며, 본 공정은:

[0070] 올레핀 중합체를 생성하는 중합 조건에서 촉매조성물을 올레핀 단량체 및 선택적으로 올레핀 공단량체와 접촉하는 단계를 포함하며, 여기에서 촉매조성물은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 및 활성화제 (예를 들면, 활성화제-지지체 및, 선택적으로, 유기알루미늄 화합물)를 포함하며,

[0071] 본 공정에 의해 생성되는 올레핀 중합체의 중량-평균 분자량 (Mw)은 촉매성분 II 없이 동일 중합 조건에서 생성되는 올레핀 중합체의 중량-평균 분자량 (Mw)보다 최소한 10% 이상이다.

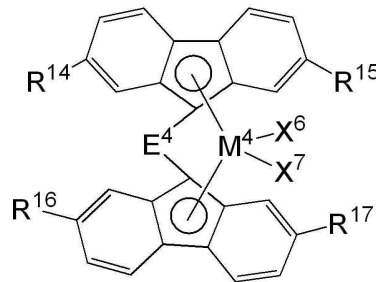
[0072] 촉매성분 I

[0073] 본 발명의 중합공정에서, 촉매조성물은 촉매성분 I을 포함한다. 포괄적으로, 촉매성분 I은 예를 들면, 플루오렌일기 및 시클로펜타디엔일기, 플루오렌일기 및 인덴일기, 두 플루오렌일기들, 기타 등과 같이 최소한 하나의 플루오렌일기를 포함하는 다리결합된 메탈로센 화합물을 포함한다. 본 발명의 일부 양태들에서, 촉매성분 I은 식 (C)를 가지는 화합물; 식 (D)를 가지는 화합물; 또는 이들의 임의 조합을 포함한다:



[0074] 식 (C)는 이고; 여기에서:

- [0075] M^3 은 Zr 또는 Hf;
- [0076] X^4 및 X^5 는 독립적으로 F; Cl; Br; I; 메틸; 벤질; 페닐; H; BH_4 ; OBR_2 또는 SO_3R , 여기에서 R은 18개까지의 탄소원자들을 가지는 알킬 또는 아릴기; 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌옥시드기, 히드로카르빌아미노기, 또는 히드로카르빌실릴기;
- [0077] E^3 은 다음에서 선택되는 다리연결기:
- [0078] 18개까지의 탄소원자들을 가지는 시클릭 또는 헤테로시클릭 다리연결기,
- [0079] 식 $>E^{3A}R^{7A}R^{8A}$ 를 가지는 다리연결기, 여기에서 E^{3A} 는 C 또는 Si, 및 R^{7A} 및 R^{8A} 는 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기,
- [0080] 식 $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} , 및 R^{8C} 는 독립적으로 H 또는 10개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기, 또는
- [0081] 식 $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , 및 R^{8E} 는 독립적으로 H 또는 10개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기;
- [0082] R^9 및 R^{10} 은 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기; 및
- [0083] Cp^1 은 시클로펜타디엔일 또는 인텐일기이며, Cp^1 의 임의 치환체는 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌 또는 히드로카르빌실릴기; 및



[0084] 식 (D)는 이고; 여기에서:

- [0085] M^4 는 Zr 또는 Hf;
- [0086] X^6 및 X^7 은 독립적으로 F; Cl; Br; I; 메틸; 벤질; 페닐; H; BH_4 ; OBR_2 또는 SO_3R , 여기에서 R은 18개까지의 탄소원자들을 가지는 알킬 또는 아릴기; 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌옥시드기, 히드로카르빌아미노기, 또는 히드로카르빌실릴기;
- [0087] E^4 는 다음에서 선택되는 다리연결기:
- [0088] 18개까지의 탄소원자들을 가지는 시클릭 또는 헤테로시클릭 다리연결기,
- [0089] 식 $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$ 를 가지는 다리연결기, 여기에서 E^{4A} 는 C 또는 Si, 및 R^{12A} 및 R^{13A} 는 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기,
- [0090] 식 $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , 및 R^{13C} 는 독립적으로 H 또는 10개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기, 또는
- [0091] 식 $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$ 을 가지는 다리연결기, 여기에서 R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , 및 R^{13E} 는 독립적으로 H 또는 10개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기;
- [0092] R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌기이다.
- [0093] 달리 특정되지 않는 한, 상기 식들 (C) 및 (D), 본원에 기재된 임의의 기타 구조식들, 및 본원에 기재된 임의의

메탈로센 중들은 다른 부분들의 입체화학 또는 이성질체적 위치를 보이도록 도시되지 않지만 (예를들면, 이 들 식은 시스 또는 트랜스 이성질체, 또는 R 또는 S 부분입체이성질체를 보이도록 의도되지 않는다), 이러한 화합 물들도 이러한 식들 및/또는 구조에 의해 고려되고 포함된다.

[0094] 본원에서 "히드로카르빌"은 탄화수소 라디칼 그룹을 구체화하기 위하여 사용되는데, 이러한 탄화수소 라디칼 그룹에는 아릴, 알킬, 시클로알킬, 알켄일, 시클로알켄일, 시클로알카디엔일, 알킨일, 아르알킬, 아르알켄일, 아르알킨일 등이 포함되나 이에 제한되는 것은 아니며, 이들의 모든 치환된, 치환되지 않은, 선형, 및/또는 분지형 유도체가 포함된다. 달리 특정되지 않는 한, 본 발명의 히드로카르빌기는 전형적으로 약 18 탄소원자들까지를 포함한다. 다른 양태에서, 히드로카르빌기는 12 탄소원자들까지, 예를들면, 10 탄소원자들까지, 8 탄소원자들까지, 또는 6 탄소원자들까지를 가질 수 있다. 히드로카르빌옥시드기는, 따라서, 일반적으로 알콕시드 및 아릴옥시기 모두를 포함하도록 사용되며, 이들 기는 약 18 탄소원자들까지를 포함할 수 있다. 예시적 및 비-제한적 알콕시드 및 아릴옥시기 예들은 (즉, 히드로카르빌옥시드기) 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 페녹시, 치환된 페녹시, 및 기타 등을 포함한다. 용어 히드로카르빌아미노기는 일반적으로 알킬아미노, 아릴아미노, 디알킬아미노, 및 디아릴아미노기를 집합적으로 언급하기 위하여 사용된다. 달리 특정되지 않는 한, 본 발명의 히드로카르빌아미노기는 약 18 탄소원자들까지를 포함한다. 히드로카르빌실릴기는, 제한적이지 않지만, 알킬실릴기, 알켄일실릴기, 아릴실릴기, 아릴알킬실릴기, 및 기타 등을 포함하며, 이들은 약 18 탄소원자들까지를 포함한다. 예를들면, 예시적 히드로카르빌실릴기는 트리메틸실릴 및 페닐옥틸실릴을 포함할 수 있다. 본 발명의 다른 양태들에서 이들 히드로카르빌옥시드, 히드로카르빌아미노, 및 히드로카르빌실릴기들은 12 탄소원자들까지; 달리, 10 탄소원자들까지; 또는 달리, 8 탄소원자들까지 가질 수 있다.

[0095] 달리 특정되지 않는 한, 본원에 기재된 알킬기 및 알켄일기는 주어진 부분의 모든 구조 이성질체, 선형 또는 분지형을 포함한다; 예를들면, 모든 거울상이성질체 및 모든 부분입체이성질체가 이러한 정의에 포함된다. 예를들면, 달리 특정되지 않는 한, 용어 프로필이란 n-프로필 및 이소-프로필을 포함하고, 용어 부틸은 n-부틸, 이소-부틸, t-부틸, sec-부틸, 및 기타 등을 포함한다. 예를들면, 옥틸 이성질체의 비-제한적 예들은 2-에틸 헥실 및 네오옥틸을 포함한다. 본 발명에 사용될 수 있는 적합한 예시적 알킬기는, 제한적이지 않지만, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 및 기타 등을 포함한다. 본 발명의 범위에 있는 예시적 알켄일기 예들로는, 제한적이지 않지만, 에텐일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 헵텐일, 옥텐일, 노넨일, 데센일, 및 기타 등을 포함한다. 알켄일기는 말단 알켄일기일 수 있으나, 반드시 그렇지는 않다. 예를들면, 특정 알켄일기 치환체는, 제한적이지 않지만, 3-부텐일, 4-펜텐일, 5-헥센일, 6-헵텐일, 7-옥텐일, 3-메틸-3-부텐일, 4-메틸-3-펜텐일, 1,1-디메틸-3-부텐일, 1,1-디메틸-4-펜텐일, 및 기타 등을 포함한다.

[0096] 본 개시에서, 아릴은 아릴 및 아릴알킬기를 포함할 의도이고, 제한적이지 않지만, 페닐, 알킬-치환된 페닐, 나프틸, 알킬-치환된 나프틸, 페닐-치환된 알킬, 나프틸-치환된 알킬, 및 기타 등을 포함한다. 따라서, 본 발명에서 사용될 수 있는 이러한 "아릴" 부분의 비-제한적 예들은 페닐, 톨릴, 벤질, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, 페닐에틸, 페닐프로필, 페닐부틸, 프로필-2-페닐에틸, 및 기타 등을 포함한다. 달리 특정되지 않는 한, 본원에 사용되는 임의의 치환된 아릴 부분은 모든 위치이성질체를 포함할 의도이며; 예를들면, 용어 톨릴은 임의의 가능한 치환체 위치, 즉, 오르토, 메타, 또는 파라를 포함한다.

[0097] 식 (C)에서, M^3 은 Zr 또는 Hf이다. X^4 및 X^5 는 독립적으로 F; Cl; Br; I; 메틸; 벤질; 페닐; H; BH_4 ; OBR_2 또는 SO_3R 일 수 있고, 여기에서 R은 알킬 또는 아릴기; 또는 히드로카르빌옥시드기, 히드로카르빌아미노기, 또는 히드로카르빌실릴기이다. 히드로카르빌옥시드기, 히드로카르빌아미노기, 히드로카르빌실릴기 및 R은 18 탄소원자들까지 또는, 달리, 12 탄소원자들까지를 가질 수 있다.

[0098] X^4 및 X^5 는 독립적으로 F, Cl, Br, I, 벤질, 페닐, 또는 메틸일 수 있다. 본 발명의 일 양태에서 예를들면, X^4 및 X^5 는 독립적으로 Cl, 벤질, 페닐, 또는 메틸일 수 있다. 다른 양태에서, X^4 및 X^5 는 독립적으로 벤질, 페닐, 또는 메틸일 수 있다. 또 다른 양태에서, X^4 및 X^5 모두는 Cl; 달리, X^4 및 X^5 모두는 벤질; 달리, X^4 및 X^5 모두는 페닐; 또는 달리, X^4 및 X^5 모두는 메틸일 수 있다.

[0099] 식 (C)에서, E^3 는 다리연결기이다. 본 발명의 일 양태에 의하면, E^3 은 시클릭 또는 헤테로시클릭 다리연결기일 수 있고 18 탄소원자들까지, 또는 달리, 12 탄소원자들까지를 가질 수 있다. 시클릭기는 시클로알킬 및 시클로알켄일 부분들을 포함하며 이러한 부분들은, 제한적이지 않지만, 시클로펜틸, 시클로펜텐일, 시클로헥실, 시

클로헥센일, 및 기타 등을 포함한다. 예를들면, E³ 은 시클로헥센일 또는 시클로헥실 부분일 수 있다. 헤테로원자-치환된 시클릭기는 질소, 산소, 또는 황 헤테로원자로 형성될 수 있다. 이들 헤테로시클릭기는 12 또는 18 탄소원자들까지를 가질 수 있고, 본 발명의 일부 양태들에서 헤테로시클릭기는 3-원, 4-원, 5-원, 6-원, 또는 7-원 기들일 수 있다.

[0100] 본 발명의 다른 양태에 의하면, E³ 은 식 >E^{3A}R^{7A}R^{8A}를 가지는 다리연결기이고, 여기에서 E^{3A} 는 C 또는 Si, R^{7A} 및 R^{8A} 는 독립적으로 H 또는 18 탄소원자들까지 또는, 달리, 12 탄소원자들까지를 가지는 히드로카르빌기일 수 있다. 예를들면, R^{7A} 및 R^{8A} 는 독립적으로 H 또는 12 탄소원자들까지를 가지는 알킬, 알켄일 (예를들면, 말단 알켄일), 또는 아릴기일 수 있다. R^{7A} 및/또는 R^{8A} 으로 적합한 예시적 비-제한적"아릴" 부분의 예들로는 페닐, 톨릴, 벤질, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, 페닐에틸, 페닐프로필, 페닐부틸, 프로필-2-페닐에틸, 및 기타 등을 포함한다. 일 양태에서, R^{7A} 및 R^{8A} 은 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 에텐일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 헵텐일, 옥텐일, 노넨일, 데센일, 페닐, 톨릴, 또는 벤질일 수 있다. 다른 양태에서, R^{7A} 및 R^{8A} 은 동일하고, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 또는 페닐일 수 있다. 또 다른 양태에서, R^{7A} 및 R^{8A} 중 최소한 하나는 페닐이다. 또 다른 양태에서, R^{7A} 및 R^{8A} 중 최소한 하나는 6 탄소원자들까지를 가지는 말단 알켄일기이다.

[0101] 본 발명의 다른 양태에 의하면, E³ 는 식 -CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-을 가지는 다리연결기이고, 여기에서 R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, 및 R^{8C}는 독립적으로 H 또는 10 탄소원자들까지 또는, 달리, 6 탄소원자들까지를 가지는 히드로카르빌기이다. 예를들면, R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, 및 R^{8C} 는 독립적으로 H 또는 6 탄소원자들까지를 가지는 알킬 또는 알켄일기; 달리, R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, 및 R^{8C} 는 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 알릴, 부텐일, 또는 펜텐일; 달리, R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, 및 R^{8C} 는 독립적으로 H, 메틸, 또는 에틸; 달리, R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, 및 R^{8C} 는 H; 또는 달리, R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, 및 R^{8C} 는 메틸일 수 있다.

[0102] 본 발명의 다른 양태에 의하면, E³ 은 식 -SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-를 가지는 다리연결기이고, 여기에서 R^{7D}, R^{8D}, R^{7E}, 및 R^{8E} 는 독립적으로 H 또는 10 탄소원자들 또는, 달리, 6 탄소원자들까지를 가지는 히드로카르빌기일 수 있다. 따라서, 본 발명의 양태들에서, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E}, 및 R^{8E} 는 독립적으로 H 또는 6 탄소원자들까지를 가지는 알킬 또는 알켄일기; 달리, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E}, 및 R^{8E} 는 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 알릴, 부텐일, 또는 펜텐일; 달리, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E}, 및 R^{8E} 는 독립적으로 H, 메틸, 또는 에틸; 달리, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E}, 및 R^{8E} 는 H; 또는 달리, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E}, 및 R^{8E} 는 메틸일 수 있다.

[0103] 식 (C)에서 플루오렌일기에 있는 R⁹ 및 R¹⁰은 독립적으로 H 또는 18 탄소원자들까지 또는, 달리, 12 탄소원자들까지를 가지는 히드로카르빌기일 수 있다. 따라서, R⁹ 및 R¹⁰ 은 독립적으로 H 또는, 예를들면, 알킬기: 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 또는 헥실, 및 기타 등과 같은 8 탄소원자들까지를 가지는 히드로카르빌기일 수 있다. 일부 양태들에서, R⁹ 및 R¹⁰은 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, t-부틸, 또는 헥실, 다른 양태들에서, R⁹ 및 R¹⁰은 독립적으로 H 또는 t-부틸일 수 있다. 예를들면, R⁹ 및 R¹⁰ 모두는 H 또는, 달리, R⁹ 및 R¹⁰ 모두는 t-부틸일 수 있다.

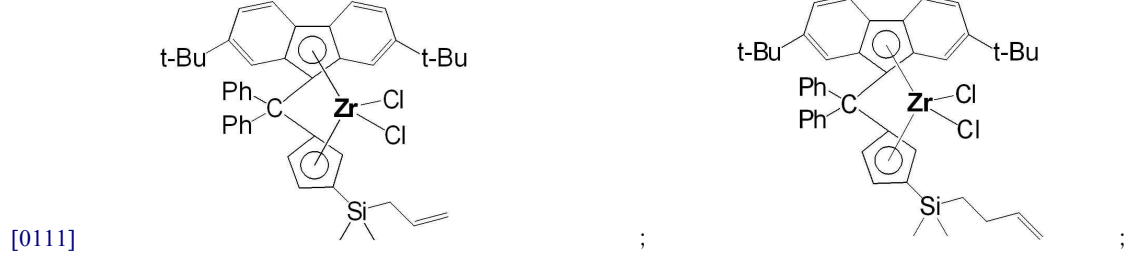
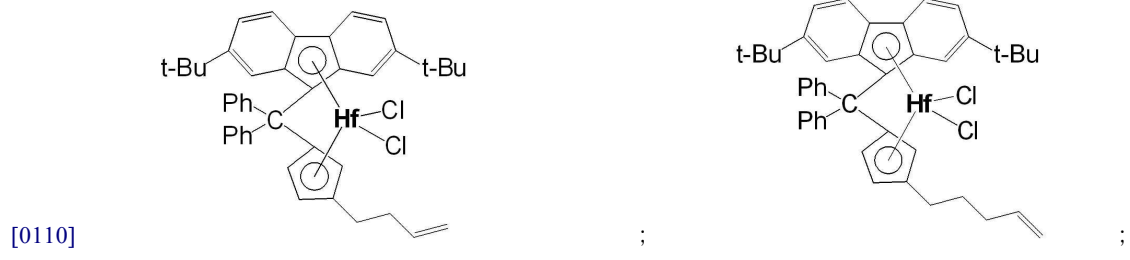
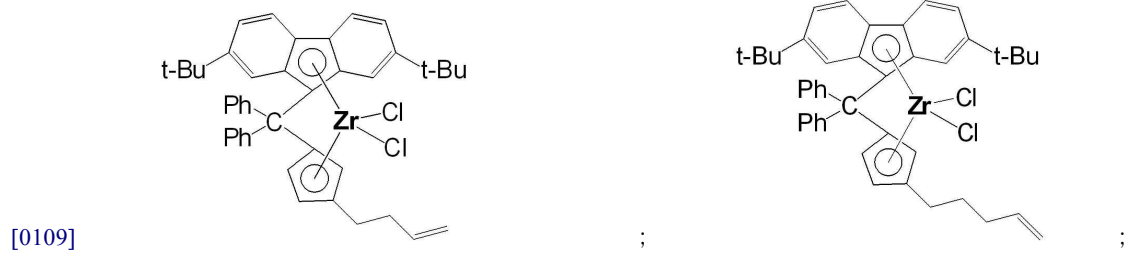
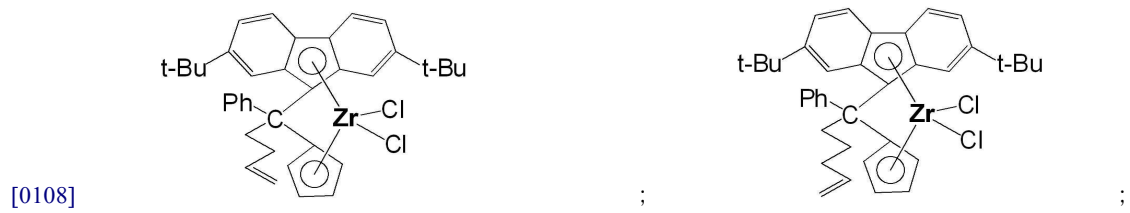
[0104] 식 (C)에서, Cp¹ 은 시클로헥타디엔일 또는 인덴일이다. 때로, Cp¹ 은 시클로헥타디엔일기이다. Cp¹ 에서 임의의 치환체는 H 또는 18 탄소원자들까지를 가지는 히드로카르빌 또는 히드로카르빌실릴기일 수 있다; 또는 달리, 임의의 치환체는 H 또는 18 탄소원자들까지를 가지는 히드로카르빌 또는 히드로카르빌실릴기일 수 있다. Cp¹ 에서의 잠재적 치환체는 H를 포함할 수 있고, 따라서 본 발명은 부분적으로 치환된 리간드 예를들면 테트라히드로인덴일, 부분적으로 치환된 인덴일, 및 기타 등을 포함할 수 있다.

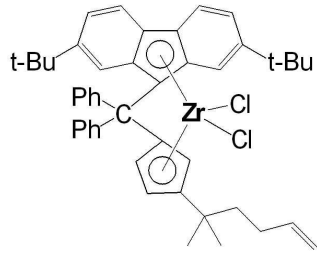
[0105] 일 양태에서, Cp¹ 은 식 (C)에 도시된 것들 외에 추가적인 치환을 가지고 않고, 예를들면, 다리연결기 E³외에는

치환체가 없다. 다른 양태에서, Cp¹ 은 하나 또는 둘의 치환체들을 가질 수 있고, 각각의 치환체는 독립적으로 H 또는 8 탄소원자들까지, 또는 달리, 6 탄소원자들까지를 가지는 알킬, 알켄일, 알킬실릴, 또는 알켄일실릴기이다. 또 다른 양태에서, Cp¹ 은 단일한 H, 메틸 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 에텐일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 헵텐일, 또는 옥텐일 치환체를 가질 수 있다.

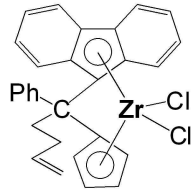
[0106] 본 발명의 일 양태에 의하면, X⁴ 및 X⁵ 은 독립적으로 F, Cl, Br, I, 벤질, 페닐, 또는 메틸일 수 있고, R⁹ 및 R¹⁰ 은 독립적으로 H 또는 t-부틸일 수 있고, Cp¹ 는 추가적인 치환체를 가지지 않거나 Cp¹ 는 H 또는 8 탄소원자들까지를 가지는 알킬, 알켄일, 알킬실릴, 또는 알켄일실릴기에서 선택되는 단일 치환체를 가질 수 있다. 이들 및 기타 양태들에서, E³ 은 시클로펜틸 또는 시클로헥실일 수 있다; 달리, E³ 은 식 >E^{3A}R^{7A}R^{8A}를 가지는 다리연결기일 수 있고, 여기에서 E^{3A} 는 C 또는 Si, 및 R^{7A} 및 R^{8A} 는 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 에텐일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 헵텐일, 옥텐일, 노넨일, 데센일, 페닐, 톨릴, 또는 벤질; 달리, E³ 는 식 -CR^{7B,8B}-CR^{7C,8C}-를 가지는 다리연결기일 수 있고, 여기에서 R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, 및 R^{8C} 는 독립적으로 H 또는 메틸; 또는 달리, E³ 는 식 -SiR^{7D,8D}-SiR^{7E,8E}-를 가지는 다리연결기일 수 있고, 여기에서 R^{7D}, R^{8D}, R^{7E}, 및 R^{8E} 는 독립적으로 H 또는 메틸이다.

[0107] 촉매성분 I에서 사용에 적합한 식 (C)를 가지는 *ansa*-메탈로센 화합물들의 비-제한적 예들은, 제한적이지 않지만, 다음을 포함한다 (Ph = 페닐; Me = 메틸; 및 t-Bu = tert-부틸):



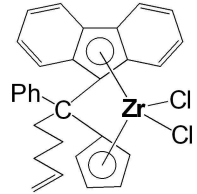


;

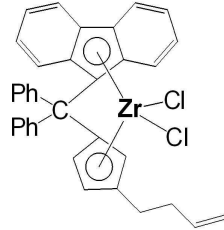


;

[0112]

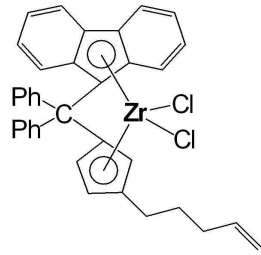


;

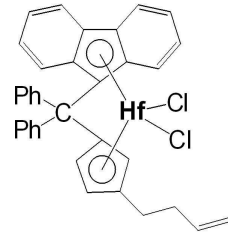


;

[0113]

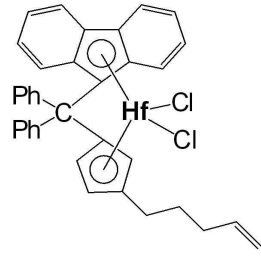


;

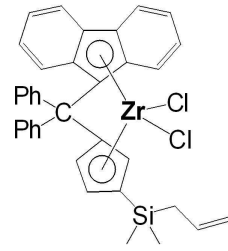


;

[0114]

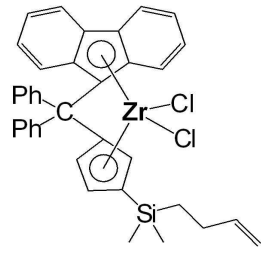


;

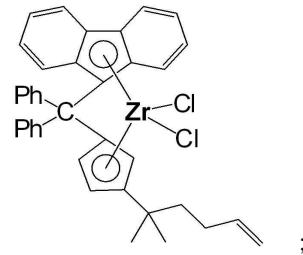


;

[0115]

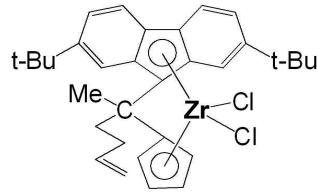


;

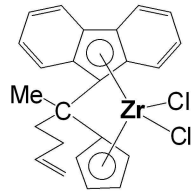


;

[0116]

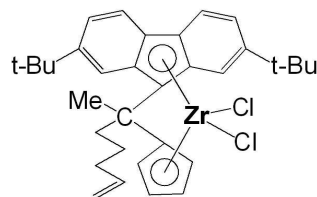


;

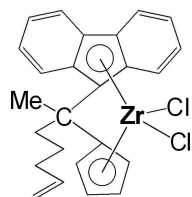


;

[0117]

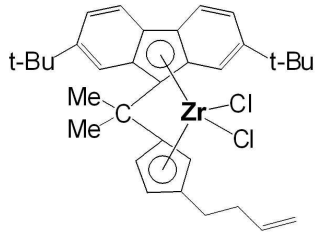


;



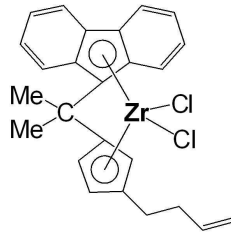
;

[0118]

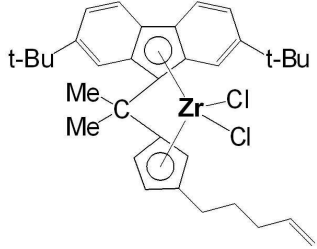


[0119]

;

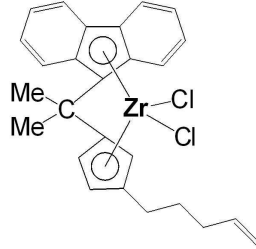


;

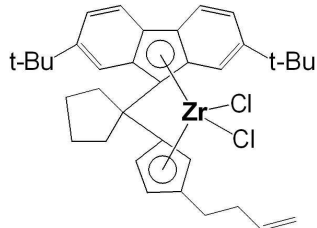


[0120]

;

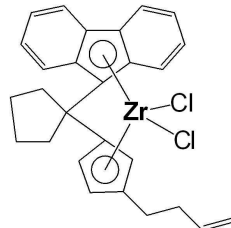


;

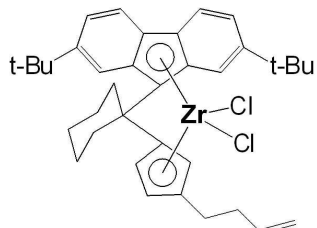


[0121]

;

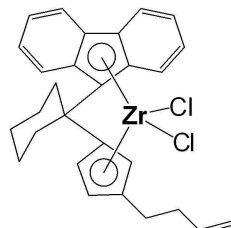


;

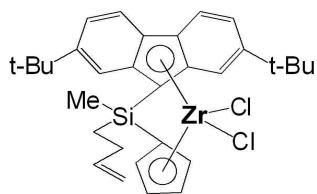


[0122]

;

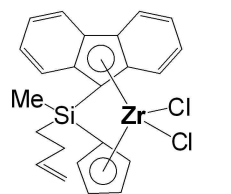


;

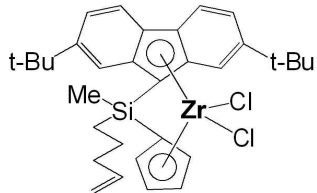


[0123]

;

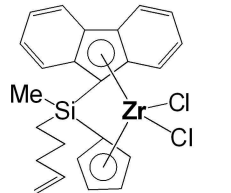


;

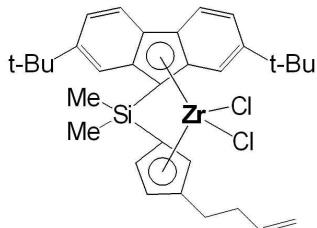


[0124]

;

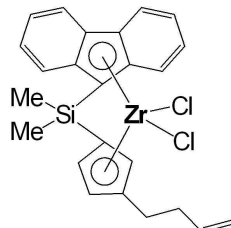


;

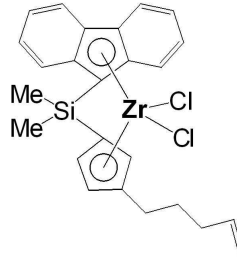
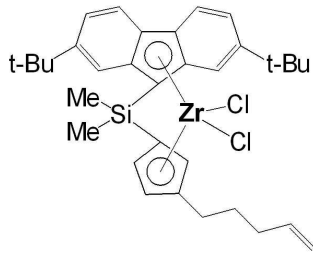


[0125]

;



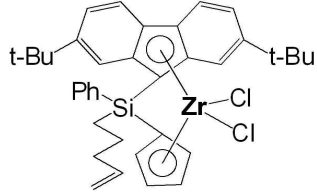
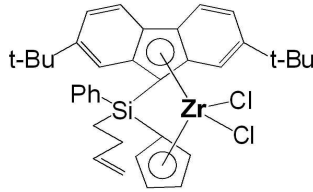
;



[0126]

;

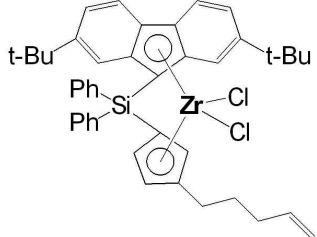
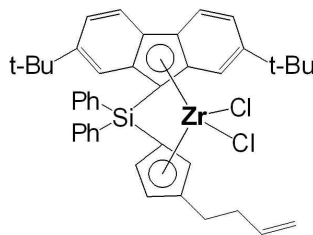
;



[0127]

;

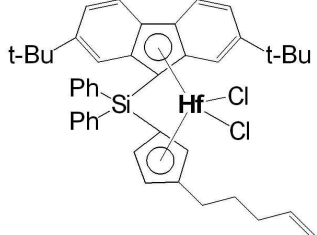
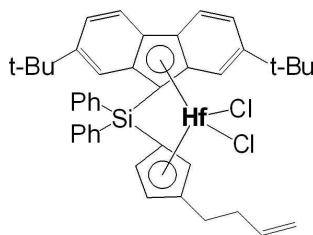
;



[0128]

;

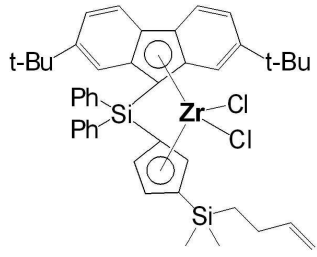
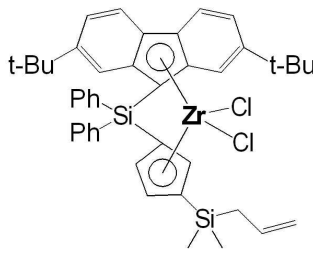
;



[0129]

;

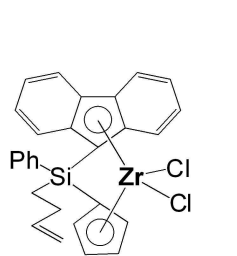
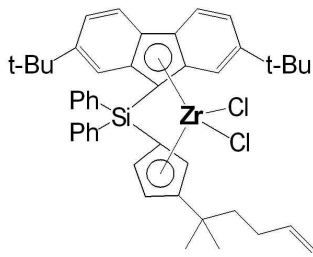
;



[0130]

;

;

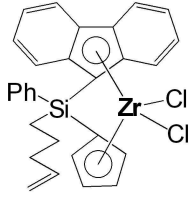


[0131]

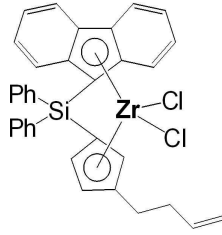
;

;

[0132]

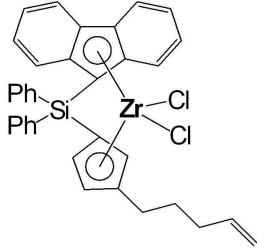


;

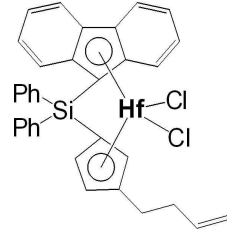


;

[0133]

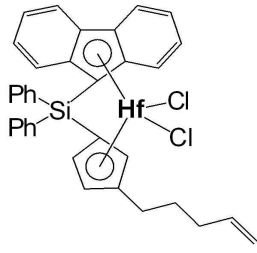


;

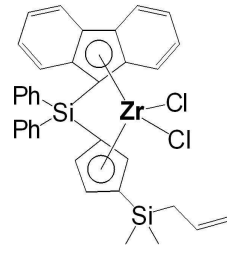


;

[0134]

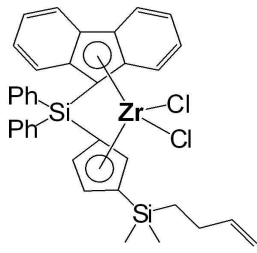


;

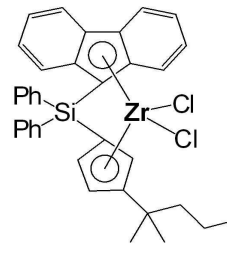


;

[0135]

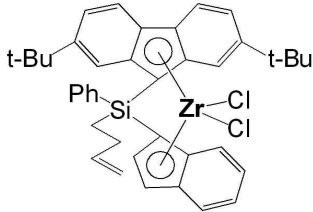


;

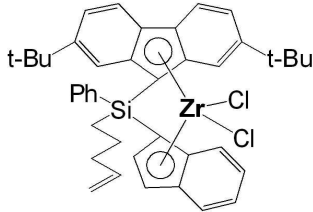


;

[0136]

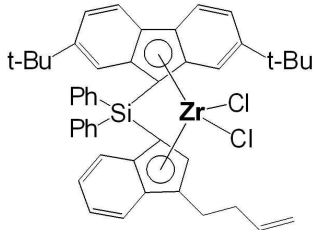


;

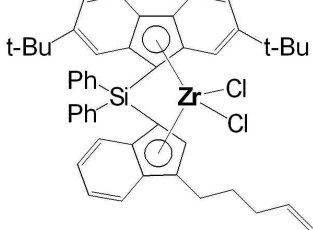


;

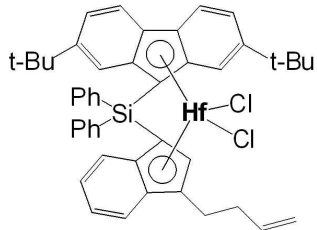
[0137]



;

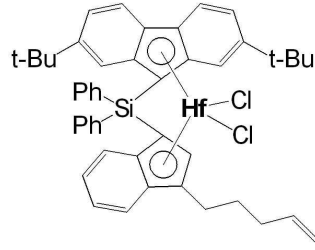


;

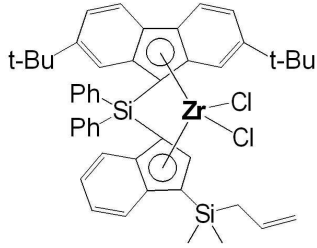


[0138]

;

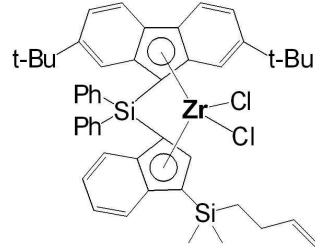


;

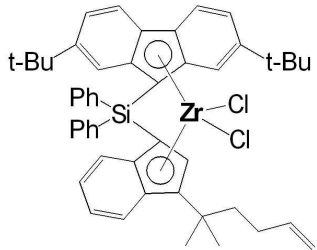


[0139]

;

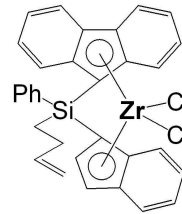


;

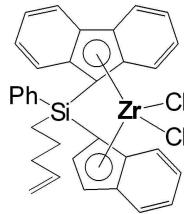


[0140]

;

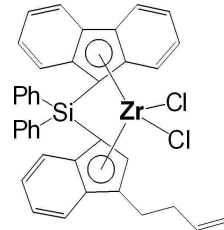


;

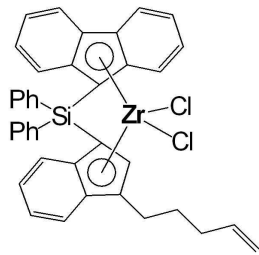


[0141]

;

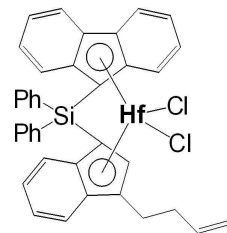


;

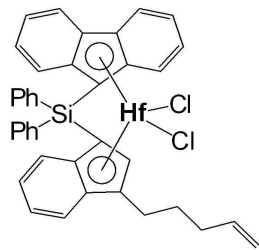


[0142]

;

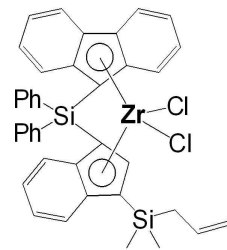


;



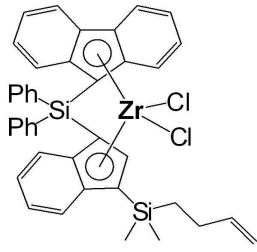
[0143]

;

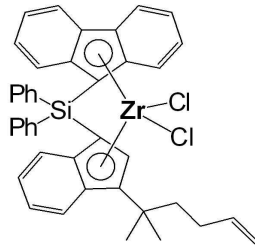


;

[0144]

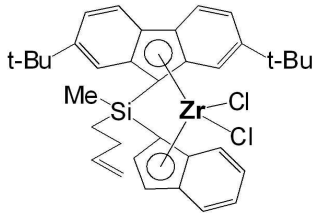


;

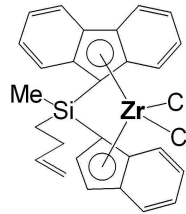


;

[0145]

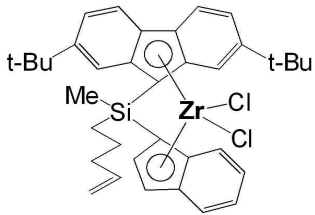


;

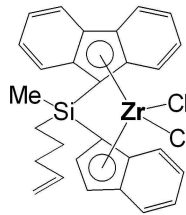


;

[0146]

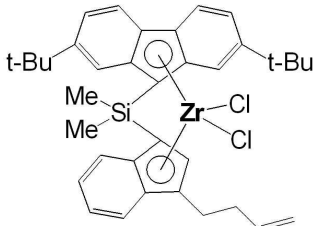


;

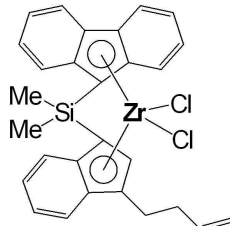


;

[0147]

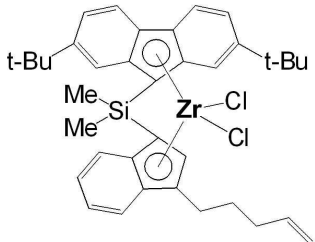


;

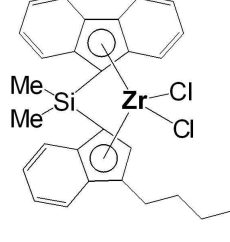


;

[0148]

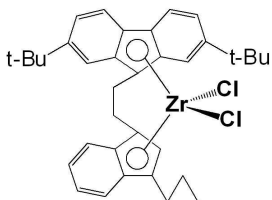


;

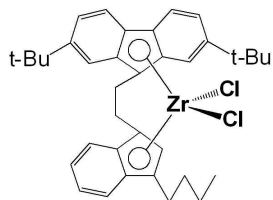


;

[0149]

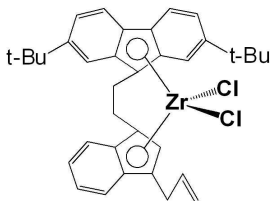


;

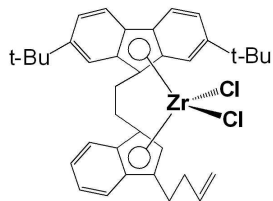


;

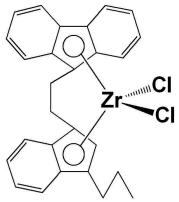
[0150]



;

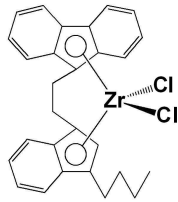


;

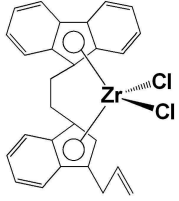


[0151]

;

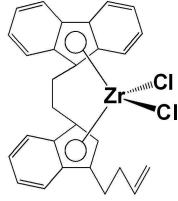


;

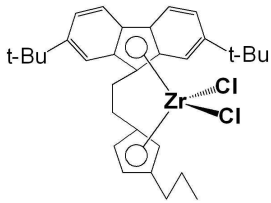


[0152]

;

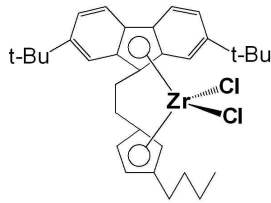


;

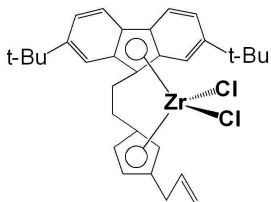


[0153]

;

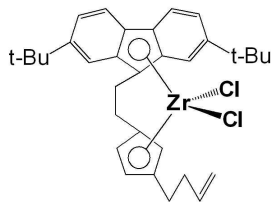


;

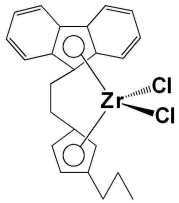


[0154]

;

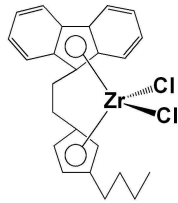


;

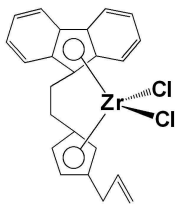


[0155]

;

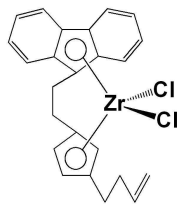


;



[0156]

;



;

[0157] 및 기타 등, 또는 이들의 임의 조합.

[0158] 식 (D)에서, M^4 는 Zr 또는 Hf이다. X^6 및 X^7 는 독립적으로 F; Cl; Br; I; 메틸; 벤질; 페닐; H; BH_4 ; OBR_2 또는 SO_3R 일 수 있고, 여기에서 R은 알킬 또는 아릴기; 또는 히드록카르빌옥시드기, 히드록카르빌아미노기, 또는 히드록카르빌실릴기이다. 히드록카르빌옥시드기, 히드록카르빌아미노기, 히드록카르빌실릴기 및 R은 18 탄소원자들까지 또는, 달리, 12 탄소원자들까지를 가질 수 있다.

[0159] X^6 및 X^7 은 독립적으로 F, Cl, Br, I, 벤질, 페닐, 또는 메틸일 수 있다. 본 발명의 일 양태에서 예를들면, X^6 및 X^7 는 독립적으로 Cl, 벤질, 페닐, 또는 메틸일 수 있다. 다른 양태에서, X^6 및 X^7 은 독립적으로 벤질, 페닐, 또는 메틸일 수 있다. 또 다른 양태에서, X^6 및 X^7 모두는 Cl; 달리, X^6 및 X^7 모두는 벤질; 달리, X^6 및 X^7

모두는 페닐; 또는 달리, X^6 및 X^7 모두는 메틸일 수 있다.

[0160] 식 (D)에서, E^4 는 다리연결기이다. 본 발명의 일 양태에 의하면, E^4 는 시클릭 또는 헤테로시클릭 다리연결기일 수 있고 18 탄소원자들까지, 또는 달리, 12 탄소원자들까지를 가질 수 있다. 시클릭기는 시클로알킬 및 시클로알켄일 부분들을 포함하며 이러한 부분들은, 제한적이지 않지만, 시클로펜틸, 시클로펜텐일, 시클로헥실, 시클로헥센일, 및 기타 등을 포함한다. 예를들면, E^4 는 시클로펜틸 또는 시클로헥실 부분일 수 있다. 헤테로원자-치환된 시클릭기는 질소, 산소, 또는 황 헤테로원자로 형성될 수 있다. 이들 헤테로시클릭기는 12 또는 18 탄소원자들까지를 가질 수 있고, 본 발명의 일부 양태들에서 헤테로시클릭기는 3-원, 4-원, 5-원, 6-원, 또는 7-원기들일 수 있다.

[0161] 본 발명의 다른 양태에 의하면, E^4 는 식 $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$ 를 가지는 다리연결기이고, 여기에서 E^{4A} 는 C 또는 Si, R^{12A} 및 R^{13A} 는 독립적으로 H 또는 18 탄소원자들까지 또는, 달리, 12 탄소원자들까지를 가지는 히드로카르빌기일 수 있다. 예를들면, R^{12A} 및 R^{13A} 는 독립적으로 H 또는 12 탄소원자들까지를 가지는 알킬, 알켄일 (예를들면, 말단 알켄일), 또는 아릴기일 수 있다. R^{12A} 및/또는 R^{13A} 으로 적합한 예시적 비-제한적 "아릴" 부분의 예들로는 페닐, 톨릴, 벤질, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, 페닐에틸, 페닐프로필, 페닐부틸, 프로필-2-페닐에틸, 및 기타 등을 포함한다. 일 양태에서, R^{12A} 및 R^{13A} 은 독립적으로 알킬, 말단 알켄일, 또는 10 탄소원자들까지를 가지는 아릴기일 수 있다. 일 양태에서, R^{12A} 및 R^{13A} 는 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 에텐일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 헵텐일, 옥텐일, 노넨일, 데센일, 페닐, 톨릴, 또는 벤질일 수 있다. 다른 양태에서, R^{12A} 및 R^{13A} 는 동일하고, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 또는 페닐일 수 있다. 또 다른 양태에서, R^7 , R^{12A} 및 R^{13A} 중 최소한 하나는 페닐 및/또는 R^{12A} 및 R^{13A} 중 최소한 하나는 8 탄소원자들까지를 가지는 말단 알켄일기이다.

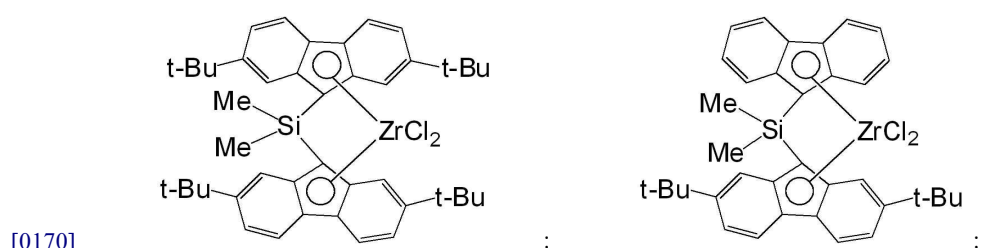
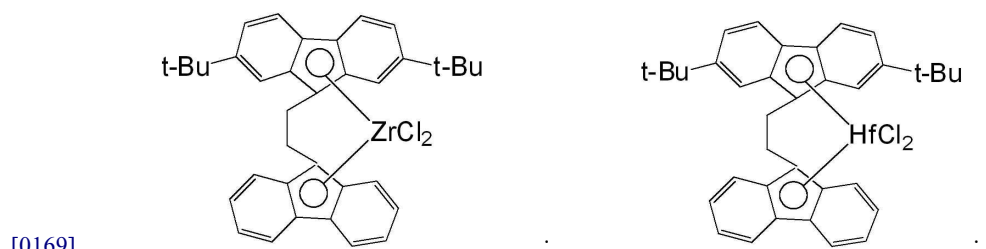
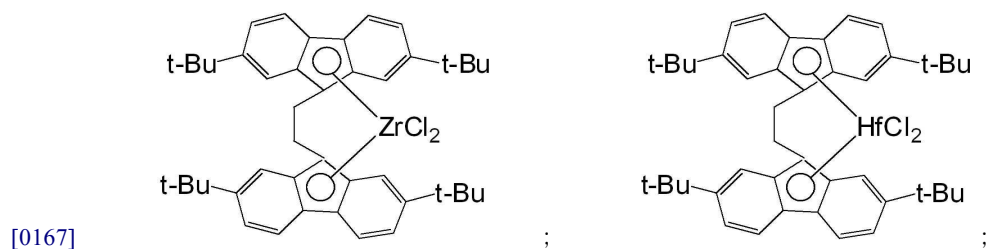
[0162] 본 발명의 다른 양태에 의하면, E^4 는 식 $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$ 를 가지는 다리연결기이고, 여기에서 R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , 및 R^{13C} 는 독립적으로 H 또는 10 탄소원자들까지 또는, 달리, 6 탄소원자들까지를 가지는 히드로카르빌기이다. 예를들면, R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , 및 R^{13C} 는 독립적으로 H 또는 6 탄소원자들까지를 가지는 알킬 또는 알켄일기; 달리, R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , 및 R^{13C} 는 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 알릴, 부텐일, 또는 펜텐일; 달리, R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , 및 R^{13C} 는 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸; 달리, R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , 및 R^{13C} 는 H; 또는 달리, R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , 및 R^{13C} 는 메틸일 수 있다.

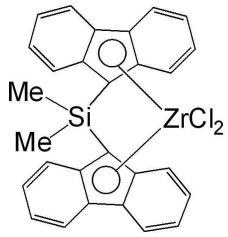
[0163] 본 발명의 다른 양태에 의하면, E^4 는 식 $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$ 를 가지는 다리연결기이고, 여기에서 R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , 및 R^{13E} 는 독립적으로 H 또는 10 탄소원자들 또는, 달리, 6 탄소원자들까지를 가지는 히드로카르빌기일 수 있다. 따라서, 본 발명의 양태들에서, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , 및 R^{13E} 는 독립적으로 H 또는 6 탄소원자들까지를 가지는 알킬 또는 알켄일기; 달리, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , 및 R^{13E} 는 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 알릴, 부텐일, 또는 펜텐일; 달리, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , 및 R^{13E} 는 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸; 달리, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , 및 R^{13E} 는 독립적으로 H, 메틸, 또는 에틸; 달리, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , 및 R^{13E} 는 H; 또는 달리, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , 및 R^{13E} 는 메틸일 수 있다.

[0164] 식 (D)에서 플루오렌일기에 있는 R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 독립적으로 H 또는 18 탄소원자들까지 또는, 달리, 12 탄소원자들까지를 가지는 히드로카르빌기일 수 있다. 따라서, R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 독립적으로 H 또는, 예를들면, 알킬기: 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 또는 헥실, 및 기타 등과 같은 8 탄소원자들까지를 가지는 히드로카르빌기일 수 있다. 일부 양태들에서, R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, t-부틸, 또는 헥실, 다른 양태들에서, R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 독립적으로 H 또는 t-부틸일 수 있다. 예를들면, R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 H 또는, 달리, R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 t-부틸일 수 있다.

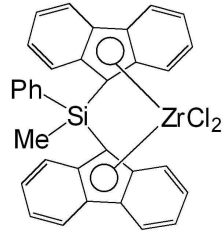
[0165] 식 (D)에서, X^6 및 X^7 은 독립적으로 F, Cl, Br, I, 벤질, 페닐, 또는 메틸일 수 있고, R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 독립적으로 H 또는 t-부틸일 수 있다. 이들 및 기타 양태들에서, E^4 는 시클로펜틸 또는 시클로헥실일 수 있다; 달리, E^4 는 식 $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$ 을 가지는 다리연결기일 수 있고, 여기에서 E^{4A} 는 C 또는 Si, 및 R^{12A} 및 R^{13A} 는 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 에틸일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 헵텐일, 옥텐일, 노넨일, 데센일, 페닐, 톨릴, 또는 벤질; 달리, E^4 는 식 $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$ 를 가지는 다리연결기일 수 있고, 여기에서 R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , 및 R^{13C} 는 독립적으로 H 또는 메틸; 또는 달리, E^4 는 식 $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$ 를 가지는 다리연결기일 수 있고, 여기에서 R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , 및 R^{13E} 는 독립적으로 H 또는 메틸이다.

[0166] 촉매성분 I에서 사용에 적합한 식 (D)를 가지는 *ansa*-메탈로센 화합물들의 비-제한적 예들은, 제한적이지 않지만, 다음을 포함한다:



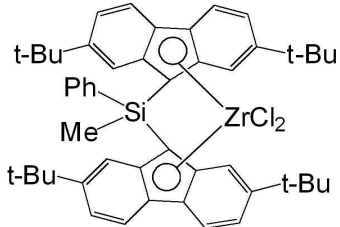


[0171]

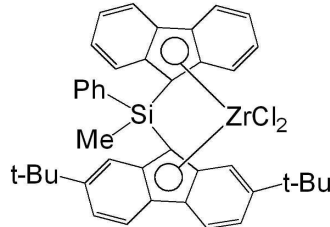


;

;

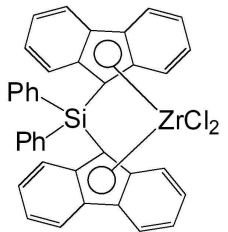


[0172]

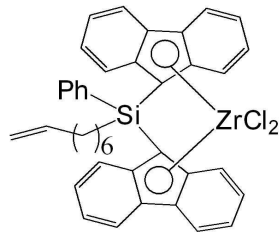


;

;

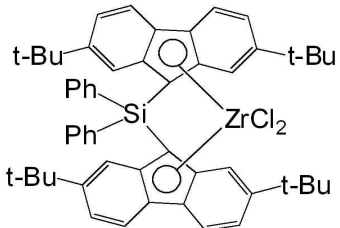


[0173]

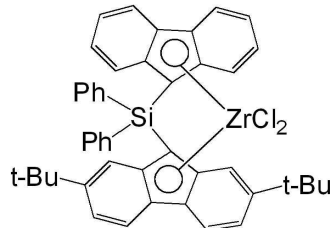


;

;

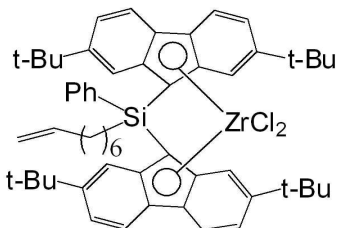


[0174]

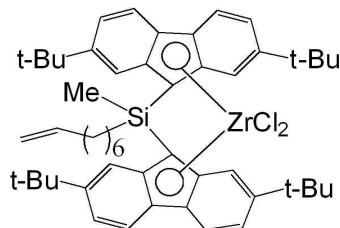


;

;

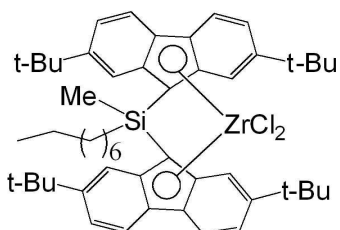


[0175]

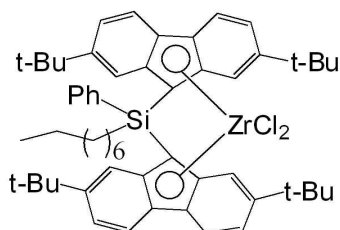


;

;

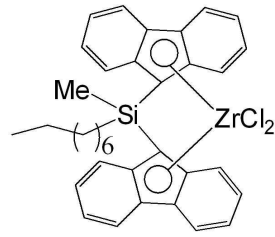
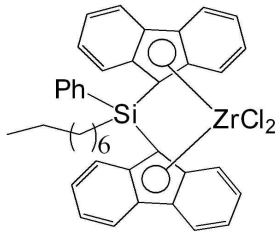


[0176]

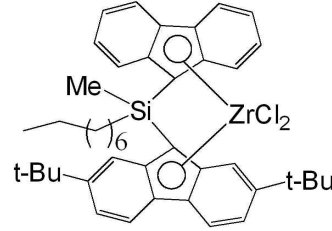
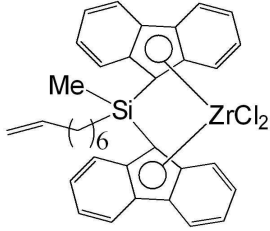


;

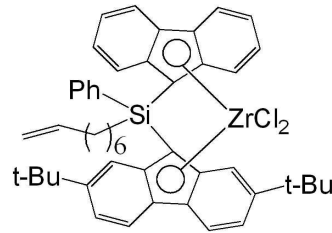
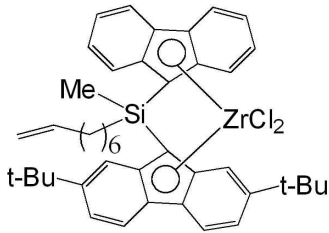
;



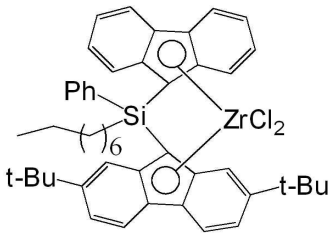
[0177]



[0178]



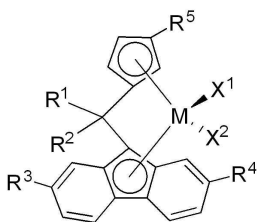
[0179]



[0180]

; 및 기타 등, 또는 이들의 임의 조합.

[0181] 본 발명의 일 양태에 의하면, 촉매성분 I은 식 (A)를 가지는 다리결합된 메탈로센 화합물을 포함할 수 있다. 식 (A)는



[0182]

(A), 여기에서:

[0183]

M은 Zr 또는 Hf;

[0184]

X^1 및 X^2 는 독립적으로 F, Cl, Br, I, 벤질, 페닐, 또는 메틸;

[0185]

R^1 및 R^2 는 독립적으로 H 또는 12 탄소원자들까지를 가지는 알킬, 알켄일, 또는 아릴기;

[0186]

R^3 및 R^4 는 독립적으로 H 또는 12 탄소원자들까지를 가지는 알킬기; 및

[0187]

R^5 는 H 또는 12 탄소원자들까지를 가지는 알킬 또는 알켄일기이다.

[0188]

식 (A)에서, M은 Zr 또는 Hf, X^1 및 X^2 는 독립적으로 F, Cl, Br, I, 벤질, 페닐, 또는 메틸일 수 있다. 본 발명의 일 양태에서 예를들면, X^1 및 X^2 는 독립적으로 Cl, 벤질, 페닐, 또는 메틸이다. 다른 양태에서, X^1 및 X^2 는 독립적으로 벤질, 페닐, 또는 메틸이다. 또 다른 양태에서, X^1 및 X^2 모두는 Cl; 달리, X^1 및 X^2 모두는 벤질;

달리, X^1 및 X^2 모두는 페닐; 또는 달리, X^1 및 X^2 모두는 메틸이다.

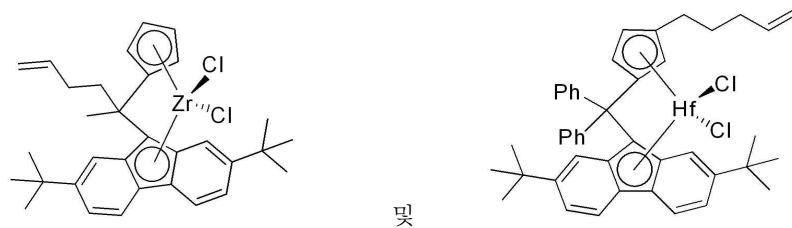
[0189] 탄소 다리결합 원자에 있는 치환체 R^1 및 R^2 는 독립적으로 H 또는 12 탄소원자들까지를 가지는 알킬, 알켄일, 또는 아릴기이다. 예를들면, R^1 및 R^2 는 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 에틸일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 헵텐일, 옥텐일, 노넨일, 데센일, 페닐, 벤질, 톨릴, 또는 나프틸, 및 기타 등일 수 있다. 본 발명의 일 양태에 의하면, R^1 및 R^2 는 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 에틸일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 벤질, 또는 페닐이다. 다른 양태에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 에틸일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 또는 헥센일이다. 또 다른 양태에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 페닐, 벤질, 또는 톨릴이다. 또 다른 양태에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 H, 메틸, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 페닐, 또는 벤질이다.

[0190] 시클로펜타디엔일 및 플루오렌일기들에 있는 치환체는 H를 포함한다. 플루오렌일기에서, R^3 및 R^4 는 독립적으로 H 또는 12 탄소원자들까지를 가지는 알킬기이다. 따라서, R^3 및 R^4 는 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 또는 데실, 및 기타 등일 수 있다. 일부 양태들에서, R^3 및 R^4 는 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, t-부틸, 또는 헥실이고, 다른 양태들에서, R^3 및 R^4 는 독립적으로 H 또는 t-부틸이다. 예를들면, R^3 및 R^4 모두는 H 또는, 달리, R^3 및 R^4 모두는 t-부틸일 수 있다.

[0191] 시클로펜타디엔일기에서, R^5 는 H 또는 12 탄소원자들까지를 가지는 알킬 또는 알켄일기이다. R^5 는, 예를들면, H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 에틸일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 헵텐일, 옥텐일, 노넨일, 또는 데센일, 및 기타 등일 수 있다. 때로, R^5 는 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 에틸일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 또는 헥센일이다. 다른 양태들에서, R^5 는 s H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 또는 헥실이고; 또는 달리, R^5 는 에틸일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 또는 헵텐일이다.

[0192] 다른 양태에서, 식 (A)에서 R^1 , R^2 , 및 R^5 의 최소한 하나는 예를들면, 에틸일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 헵텐일, 옥텐일, 노넨일, 또는 데센일, 및 기타 등과 같은 알켄일기이다. 본 발명의 일부 양태들에서 R^1 , R^2 , 및 R^5 의 최소한 하나는 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 또는 헥센일일 수 있다.

[0193] 식 (A)를 가지는 적합한 다리결합된 메탈로센 화합물들의 비제한적 예시로는 다음 구조들을 포함한다 (이들 화합물은 도 1에서 각각 MET-I-A 및 MET-I-B로 약칭된다):

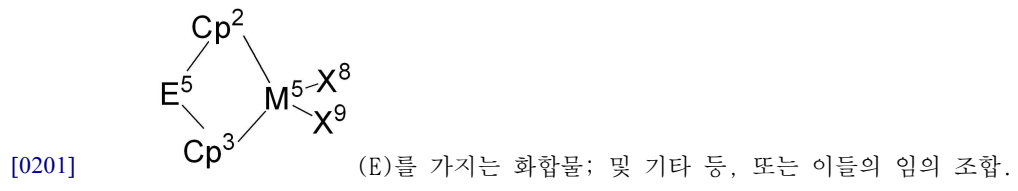
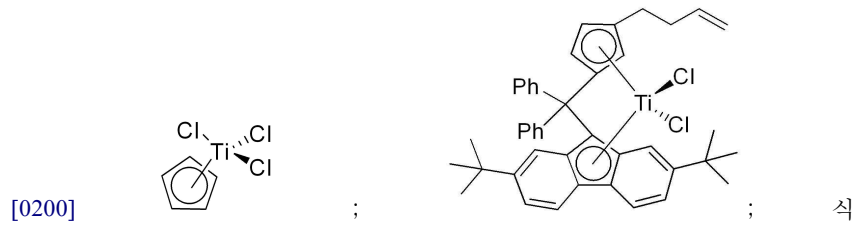
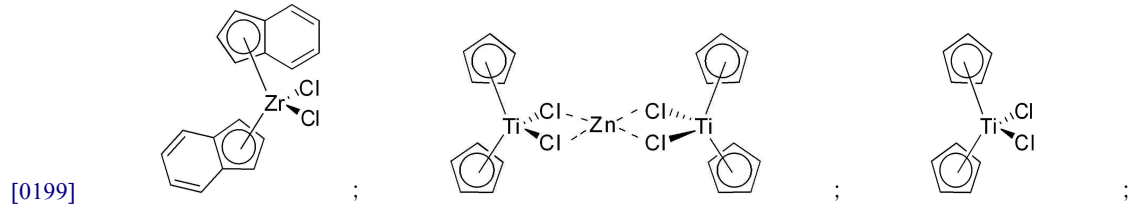
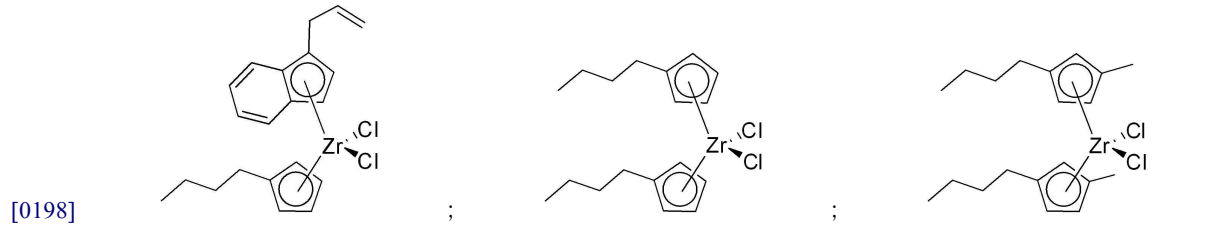


[0194] 및

[0195] 본 발명의 일부 양태들에서 적용되는 다리결합된 메탈로센 화합물들 제조방법은 미국특허번호 5,498,581, 7,226,886, 7,312,283, 7,456,243, 7,468,452, 및 7,517,939에 기재되며, 이들의 개시는 본원에 전체가 참조로 포함된다.

[0196] 촉매성분 II

[0197] 본 발명의 중합공정에서, 촉매조성물은 촉매성분 II를 포함한다. 촉매성분 II 는 다음을 포함한다:



[0202] 식 (E)를 가지는 화합물을 제외하고, 이들 메탈로센 화합물들은 도 1에 도시되며 각각 MET-II-A 내지 MET-II-H로 약칭된다. 이들 화합물은 기재 사항 전체가 본원에 참조로 포함되는 미국특허번호 7,199,073, 7,226,886, 및 7,517,939에 기재된 것을 포함하여 임의의 적합한 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를들면, MET-II-E는 MET-II-F의 아연 환원으로 제조될 수 있다.

[0203] 식 (E)에서, M⁵는 Zr 또는 Hf;

[0204] X⁸ 및 X⁹는 독립적으로 F; Cl; Br; I; 메틸; 벤질; 페닐; H; BH₄; OBR₂ 또는 SO₃R, 여기에서 R은 18개까지의 탄소원자들을 가지는 알킬 또는 아릴기; 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌옥시드기, 히드록아르빌아미노기, 또는 히드록아르빌실릴기;

[0205] Cp² 및 Cp³은 독립적으로 시클로펜타디엔일 또는 인덴일, Cp² 및 Cp³의 임의 치환체는 독립적으로 H 또는 18개까지의 탄소원자들을 가지는 히드록아르빌기; 및

[0206] E⁵는 식 -(CH₂)_n-을 가지는 다리연결기, 여기에서 n은 2 내지 8인 정수이다.

[0207] 식 (E)에서, M⁵는 Zr 또는 Hf일 수 있고, X⁸ 및 X⁹는 독립적으로 F; Cl; Br; I; 메틸; 벤질; 페닐; H; BH₄; OBR₂ 또는 SO₃R일 수 있고, 여기에서 R은 알킬 또는 아릴기; 또는 히드록아르빌옥시드기, 히드록아르빌아미노기, 또는 히드록아르빌실릴기이다. 히드록아르빌옥시드기, 히드록아르빌아미노기, 히드록아르빌실릴기 및 R은 18 탄소원자들까지 또는, 달리, 12 탄소원자들까지를 가질 수 있다.

[0208] X⁸ 및 X⁹는 독립적으로 F, Cl, Br, I, 벤질, 페닐, 또는 메틸일 수 있다. 본 발명의 일 양태에서 예를들면, X⁸ 및 X⁹는 독립적으로 Cl, 벤질, 페닐, 또는 메틸이다. 다른 양태에서, X⁸ 및 X⁹는 독립적으로 벤질, 페닐, 또는 메틸이다. 또 다른 양태에서, X⁸ 및 X⁹모두는 Cl; 달리, X⁸ 및 X⁹모두는 벤질; 달리, X⁸ 및 X⁹모두는 페닐; 또는 달

리, X^8 및 X^9 모두는 메틸일 수 있다.

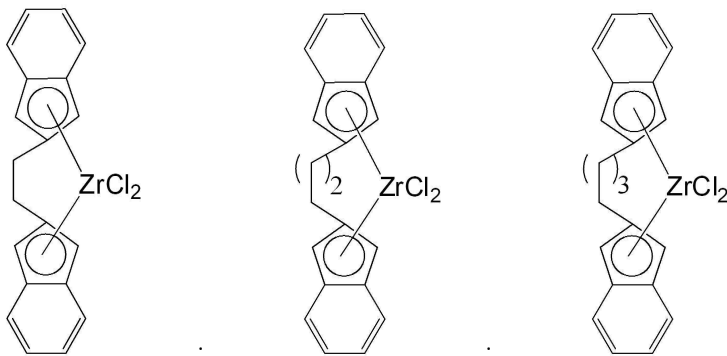
[0209] 식 (E)에서, Cp^2 및 Cp^3 은 독립적으로 시클로펜타디엔일 또는 인덴일기이다. 때로, Cp^2 및 Cp^3 은 각각 시클로펜타디엔일기 또는 각각 인덴일기이다. Cp^2 및 Cp^3 의 임의의 치환체는 독립적으로 H 또는 18 탄소원자들까지를 가지는 히드로카르빌기, 또는 달리, 임의의 치환체는 H 또는 12 탄소원자들까지를 가지는 히드로카르빌기일 수 있다. Cp^2 및 Cp^3 의 잠재적인 치환체는 H를 포함할 수 있고, 따라서 본 발명은 부분적으로 치환된 리간드 예를 들면 테트라히드로인덴일, 부분적으로 치환된 인덴일, 및 기타 등을 포함한다.

[0210] 일 양태에서, Cp^2 및 Cp^3 은 식 (E)에 도시된 것들 외에는 치환들을 가지고 있고, 예를 들면, 다리연결기 E^5 외에는 치환체가 없다. 다른 양태에서, Cp^2 및/또는 Cp^3 은 하나 또는 둘 치환체들을 가지고, 각각의 치환체는 독립적으로 H 또는 알킬, 알켄일, 또는 아릴기와 같이 10 탄소원자들까지를 가지는 히드로카르빌기일 수 있다. 또 다른 양태에서, Cp^2 및/또는 Cp^3 은 하나 또는 둘 치환체들을 가질 수 있고, 각각의 치환체는 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 에텐일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 헵텐일, 옥텐일, 페닐, 톨릴, 또는 벤질일 수 있고, 다른 양태들에서, 각각의 치환체는 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 에텐일, 프로펜일, 부텐일, 또는 펜텐일 일 수 있다.

[0211] 식 (E)에서, E^5 는 식 $-(CH_2)_n-$ 을 가지는 다리연결기이고, 여기에서 n은 2 내지 8인 정수이다. 본 발명의 일부 양태들에서 정수는 3, 4, 5, 6, 7, 또는 8; 달리, n은 3, 4, 5, 또는 6; 또는 달리, n은 3 또는 4일 수 있다.

[0212] 본 발명의 일 양태에서, 식 (E)에서 X^8 및 X^9 는 독립적으로 F, Cl, Br, I, 벤질, 페닐, 또는 메틸일 수 있고, 일부 양태들에서, n은 2 내지 8인 정수; 또는 달리, n은 3, 4, 5, 또는 6일 수 있다. 추가로, Cp^2 및 Cp^3 은 불포화 시클로펜타디엔일기 또는 불포화 인덴일기 (즉, 다리연결기 제외)일 수 있다. 달리, Cp^2 및 Cp^3 은 독립적으로 하나 또는 둘의 치환체들로 치환될 수 있고, 이들 치환체는 독립적으로 H 또는 10 탄소원자들까지를 가지는 히드로카르빌기, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 에텐일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 헵텐일, 옥텐일, 페닐, 톨릴, 또는 벤질일 수 있다.

[0213] 촉매성분 II에서 사용하기 적합한 식 (E)를 가지는 메탈로센 화합물들의 비-제한적 예들은, 제한적이지 않지만, 다음을 포함한다:



[0214] ; ; 및 기타 등, 또는 이들의 임의 조합.

[0215] 본 발명의 일 양태에 의하면, 촉매성분 II는 MET-II-A, MET-II-B, MET-II-C, MET-II-D, 식 (E)를 가지는 화합물, 또는 이들의 임의 조합을 포함한다. 본 발명의 다른 양태에 의하면, 촉매성분 II는 MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H, 식 (E)를 가지는 화합물, 또는 이들의 임의 조합을 포함한다. 본 발명의 또 다른 양태에 의하면, 촉매성분 II는 MET-II-A를 포함한다. 본 발명의 또 다른 양태에 의하면, 촉매성분 II는 MET-II-B; 달리, MET-II-C; 달리, MET-II-D; 달리, MET-II-E; 달리, MET-II-F; 달리, MET-II-G; 달리, MET-II-H; 또는 달리, 식 (E)를 가지는 화합물을 포함한다.

[0216] 활성화제-지지체

[0217] 본 발명은 활성화제-지지체일 수 있는 활성화제를 포함한 다양한 촉매조성물들을 포괄한다. 일 양태에서, 활성화제-지지체는 화학적-처리된 고체산화물을 포함한다. 달리, 활성화제-지지체는 점토 광물, 가교화 점토, 박리화 점토, 다른 산화물 매트릭스에 겔화된 박리화 점토, 층화 규산염 광물, 비-층화 규산염 광물, 층화 알루미늄노

규산염 광물, 비-층화 알루미늄규산염 광물, 또는 이들의 임의 조합을 포함한다.

- [0218] 포괄적으로, 화학적-처리된 고체 산화물은 상응하는 처리되지 않은 고체산화물 화합물에 비하여 개선된 산성도를 보인다. 또한 화학적-처리된 고체산화물은 상응하게 처리되지 않은 고체산화물에 비하여 촉매 활성화제로서 기능한다. 화학적-처리된 고체산화물은 조촉매의 부재하에서 메탈로센을 활성화시키지만, 이것은 촉매 조성물로부터 조촉매를 반드시 제거할 필요는 없다. 활성화제-담지체의 활성화 기능은 상응하게 처리되지 않은 고체산화물을 함유하는 촉매 조성물에 비하여, 총괄적으로 촉매 조성물의 개선된 활성에서 증명된다. 그러나, 화학적-처리된 고체산화물은 유기알루미늄 화합물, 알루미늄산, 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물, 또는 이온화 이온성 화합물, 및 기타 등의 부재하에서조차도 활성화제로서 기능할 수 있다고 생각된다.
- [0219] 화학적-처리된 고체산화물은 전자-끌기 음이온으로 처리된 고체산화물을 포함할 수 있다. 전자-끌기 성분을 사용한 고체산화물의 처리는 산화물의 산성도를 증가시키거나 증대시킨다고 생각되지만, 반드시 이러한 이론에 따르는 것은 아니다. 그러므로, 활성화제-지지체는 처리되지 않은 고체산화물의 루이스 또는 브뢴스테드 산 강도보다 전형적으로 더 큰 루이스 또는 브뢴스테드 산성도를 보이거나, 활성화제-지지체는 처리되지 않은 고체산화물보다 더 많은 수의 산 부위를 가지거나, 또는 상기 두 가지 모두이다. 화학적-처리된 그리고 처리되지 않은 고체산화물 물질의 산성도를 정량화하는 한 가지 방법은 산 촉매된 반응하에서 화학적 처리된 및 처리되지 않은 산화물의 중합 활성도를 비교함에 의한 것이다.
- [0220] 본원발명의 화학적-처리된 고체산화물은 루이스 산 또는 브뢴스테드 산성 거동을 보이는 비교적 높은 다공도를 가지는 무기 고체산화물로부터 일반적으로 형성된다. 고체산화물은 전자-끌기 성분으로, 전형적으로는 전자-끌기 음이온으로 화학적-처리되어, 활성화제-지지체를 형성한다.
- [0221] 본 발명의 한 양태에 따르면, 화학적-처리된 고체산화물을 준비하기 위하여 사용된 고체산화물은 약 0.1cc/g 보다 큰 공극 부피를 가질 수 있다. 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 고체산화물은 약 0.5 cc/g 보다 큰 공극 부피를 가질 수 있다. 또한 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 고체산화물은 약 1.0 cc/g 보다 큰 공극 부피를 가질 수도 있다.
- [0222] 다른 양태에서, 고체산화물은 약 100 내지 약 1000 m²/g의 표면적을 가진다. 또 다른 양태에서, 고체산화물은 약 200 내지 약 800 m²/g의 표면적을 가진다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 고체산화물은 약 250 내지 약 600 m²/g의 표면적을 가진다.
- [0223] 화학적-처리된 고체 산화물은 산소 및 주기율표의 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 또는 15족에서 선택된 적어도 하나의 원소를 포함하는, 또는 산소 및 란타계열 원소 또는 악티나이드 원소들에서 선택된 적어도 하나의 원소를 포함하는 고체 무기산화물을 포함할 수도 있다. (참조: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11th Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., and Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6th Ed., Wiley-Interscience, 1999). 예를들면, 무기산화물은 산소 및 Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn 또는 Zr에서 선택된 적어도 하나의 원소를 포함할 수 있다.
- [0224] 화학적-처리된 고체산화물을 형성하기 위해 사용될 수 있는 고체산화물 물질 또는 화합물의 적합한 예로는 Al₂O₃, B₂O₃, BeO, Bi₂O₃, CdO, Co₃O₄, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, Ga₂O₃, La₂O₃, Mn₂O₃, MoO₃, NiO, P₂O₅, Sb₂O₅, SiO₂, SnO₂, SrO, ThO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂, 및 기타 등 및 이들의 혼합된 산화물 및 이들의 조합이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를들면, 고체산화물은 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 알루미늄 포스페이트, 알루미늄오포스페이트, 헤테로폴리팅스텐산염, 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 보리아, 산화 아연, 이들의 혼합된 산화물, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0225] 본 발명의 고체산화물은 알루미나와 같은 산화물 재료, 실리카-알루미나와 같은 이들의 "혼합된 산화물" 화합물, 및 이들의 조합물 및 혼합물이 포함된다. 실리카-알루미나와 같은 혼합된 산화물 화합물들은 고체산화물 화합물을 형성하기 위해 산소와 연결되는 하나 이상의 금속을 가지는 단일 또는 다중 화학적 상(phase)일 수 있다. 본 발명의 활성화제-지지체에서 사용될 수 있는 혼합된 산화물의 예에는 실리카-알루미나, 실리카-티타니아, 실리카-지르코니아, 제올라이트, 다양한 점토광물, 알루미나-티타니아, 알루미나-지르코니아, 아연-알루미늄 산염, 알루미나-보리아, 실리카-보리아, 알루미늄오포스페이트-실리카, 티타니아-지르코니아, 및 기타 등이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한 본 발명의 고체산화물은 본원에 참조로 전체가 포함되는 미국특허공개

번호 2010-0076167에 기재된 바와 같은 실리카-코팅된 알루미늄과 같은 산화물을 포함한다.

[0226] 고체산화물을 처리하기 위하여 사용되는 전자-끌기 성분은 (적어도 하나의 전자-끌기 음이온으로 처리되지 않은 고체산화물에 비하여) 처리시 고체산화물의 루이스 또는 브뢴스테드 산성도를 증가시키는 어떠한 성분이라도 될 수 있다. 본 발명의 한 양태에 따르면, 전자-끌기 성분은 음이온을 위한 공급원 또는 전구물질로서 기능할 수 있는, 염, 산, 또는 휘발성 유기 화합물과 같은 그외 다른 화합물로부터 유도된 전자-끌기 음이온이다. 전자-끌기 음이온의 예에는 황산염, 중황산염, 불화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 불화황산염, 불화붕산염, 인산염, 불화인산염, 3불화아세트산염, 트리플레이트, 불화지르콘산염, 불화티탄산염, 인-팅스텐산염, 및 기타 등, 및 이들의 혼합물 및 이들의 조합물이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 이러한 전자-끌기 음이온들을 위한 공급원으로서 작용하는 그외 다른 이온성 또는 비-이온성 화합물도 본 발명에서 사용될 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, 전자-끌기 음이온은 불화물, 염화물, 브롬화물, 인산염, 트리플레이트, 중황산염, 황산염, 및 기타 등, 또는 이들의 조합물일 수 있거나 포함될 수 있다. 다른 양태들에서, 전자-끌기 음이온은 황산염, 중황산염, 불화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 불화황산염, 불화붕산염, 인산염, 불화인산염, 3불화아세트산염, 트리플레이트, 불화지르콘산염, 불화티탄산염, 및 기타 등, 또는 이들의 임의의 조합물이 포함될 수 있다.

[0227] 따라서, 예를들면, 본 발명의 촉매조성물에 사용되는 활성화제-지지체 (예를들면, 화학적-처리된 고체산화물)는 불소화 알루미늄, 염소화 알루미늄, 브롬화 알루미늄, 황산화 알루미늄, 불소화 실리카-알루미늄, 염소화 실리카-알루미늄, 브롬화 실리카-알루미늄, 황산화 실리카-알루미늄, 불소화 실리카-지르코니아, 염소화 실리카-지르코니아, 브롬화 실리카-지르코니아, 황산화 실리카-지르코니아, 불소화 실리카-티타니아, 불소화 실리카-코팅된 알루미늄, 황산화 실리카-코팅된 알루미늄, 인산화 실리카-코팅된 알루미늄, 및 기타 등, 또는 이들의 조합이거나 포함될 수 있다. 일부 양태들에서, 활성화제-지지체는 불소화 알루미늄; 달리, 염소화 알루미늄; 달리, 황산화 알루미늄; 달리, 불소화 실리카-알루미늄; 달리, 황산화 실리카-알루미늄; 달리, 불소화 실리카-지르코니아; 달리, 염소화 실리카-지르코니아; 또는 달리, 불소화 실리카-코팅된 알루미늄을 포함한다.

[0228] 전자-끌기 성분이 전자-끌기 음이온의 염을 포함할 경우, 염의 반대 이온 또는 양이온은 하소 과정에서 염이 산으로 되돌아가거나 분해되는 것을 허용하는 임의의 양이온일 수 있다. 전자-끌기 음이온을 위한 공급원으로서 제공되는 특정한 염의 적합성을 지시하는 요인은 원하는 용매에서의 염의 용해도, 양이온의 역반응성의 결여, 양이온과 음이온 간의 이온-쌍 효과, 양이온에 의하여 염에 부여된 흡습성, 및 기타, 및 음이온의 열적 안정성을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다. 전자-끌기 음이온의 염에서 적절한 양이온의 예는 암모늄, 트리알킬 암모늄, 테트라알킬 암모늄, 테트라알킬 포스포늄, H^+ , $[H(OEt)_2]^+$, 및 기타 등을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다.

[0229] 또한, 하나 이상의 상이한 전자-끌기 음이온들을 다양한 비율로 조합하는 것이, 활성화제-지지체의 구체적인 산성도를 원하는 수준으로 맞추기 위해 사용될 수 있다. 전자-끌기 성분들의 조합물은 산화물 재료와 동시에 또는 개별적으로, 원하는 화학적-처리된 고체산화물 산성도를 제공하는 어떠한 순서로도 접촉될 수 있다. 예를들면, 본 발명의 한 양태는 둘 이상의 전자-끌기 음이온 공급원 화합물들을 둘 또는 그 이상의 별개의 접촉 단계에서 사용하는 것이다.

[0230] 그러므로, 화학적-처리된 고체산화물이 제조되는 방법의 한 예는 다음과 같다: 선택된 고체산화물, 또는 산화물들의 조합물이 제 1 전자-끌기 음이온 공급원 화합물과 접촉되어, 제 1 혼합물을 형성하고; 이러한 제 1 혼합물은 하소된 후, 제 2 전자-끌기 음이온 공급원 화합물과 접촉되어, 제 2 혼합물을 형성하며; 이후 제 2 혼합물은 하소되어, 처리된 고체산화물 화합물을 형성한다. 이러한 방법에서, 제 1 및 제 2의 전자-끌기 음이온 공급원 화합물들은 상이한 화합물이거나 동일한 화합물일 수 있다.

[0231] 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 화학적-처리된 고체산화물은 고체 무기산화물 재료, 혼합된 산화물 재료, 또는 무기 산화물 재료의 조합을 포함할 수 있는데, 전자-끌기 성분으로 화학적-처리되고, 선택적으로 금속 염, 금속 이온, 또는 그 외 다른 금속-함유 화합물들을 포함한 금속 공급원으로 처리된다. 금속 또는 금속 이온의 비-제한적 예시로는 아연, 니켈, 바나듐, 티타늄, 은, 구리, 갈륨, 주석, 텅스텐, 몰리브덴, 지르코늄, 및 기타 등, 또는 이들의 조합일 수 있다. 금속 또는 금속 이온을 포함하는 화학적-처리된 고체산화물들의 예에는 아연-함침 염소화 알루미늄, 티타늄-함침 불소화 알루미늄, 아연-함침 불소화 알루미늄, 아연-함침 염소화 실리카-알루미늄, 아연-함침 불소화 실리카-알루미늄, 아연-함침 황산화 알루미늄, 염소화 아연 알루미늄산염, 불소화 아연 알루미늄산염, 황산화 아연 알루미늄산염, 6불화티탄산으로 처리된 실리카-코팅된 알루미늄, 아연 및 이후 불소화된 실리카-코팅된 알루미늄, 및 기타 등, 또는 이들의 임의의 조합이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0232] 금속으로 고체산화물 재료를 함침시키는 어떠한 방법이라도 사용될 수 있다. 산화물이 금속공급원, 전형적으로 염 또는 금속-함유 화합물과 접촉되는 방법에는 겔화, 공-겔화, 다른 화합물 상에서의 하나의 화합물의 함침 등이 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 필요한 경우, 금속-함유 화합물은 용액 형태로 고체산화물에 첨가되거나 고체산화물 내부로 함침될 수 있으며, 후속적으로 하소시 담지된 금속으로 변환된다. 따라서, 고체 무기산화물은 아연, 티타늄, 니켈, 바나듐, 은, 구리, 갈륨, 주석, 텅스텐, 몰리브덴, 및 기타 등, 또는 이들의 조합물에서 선택된 금속을 더욱 포함할 수 있다. 예를들면, 아연은 저 비용으로 우수한 촉매 활성을 제공하기 때문에 고체산화물을 함침시키는데 사용될 수 있다.
- [0233] 고체산화물은 고체산화물이 전자-끌기 음이온으로 처리되기 전, 후, 또는 처리됨과 동시에 금속 염 또는 금속-함유 화합물로 처리될 수 있다. 접촉법을 따른 후, 고체산화물, 전자-끌기 음이온, 및 금속 이온의 접촉된 혼합물은 전형적으로 하소된다. 대안적으로, 고체산화물 재료, 전자-끌기 음이온 공급원, 및 금속 염 또는 금속-함유 화합물은 동시에 접촉되고 하소된다.
- [0234] 본 발명에서 유용한 화학적-처리된 고체산화물을 형성하기 위하여 다양한 방법들이 사용될 수 있다. 화학적-처리된 고체산화물은 하나 이상의 고체산화물 및 하나의 이상의 전자-끌기 음이온 공급원의 접촉 생성물을 포함할 수 있다. 전자-끌기 음이온 공급원과 접촉하기 이전에 고체산화물이 하소될 것이 반드시 요구되는 것은 아니다. 접촉생성물은 고체 산화물이 전자-끌기 음이온 공급원과 접촉되는 동안 또는 접촉된 후 하소된다. 고체산화물 화합물은 하소되거나 하소되지 않을 수도 있다. 본 발명에서 사용될 수 있는 고체산화물 활성화제-지지체를 제조하는 다양한 방법들은 공지되어 있다. 예를들면, 이러한 방법들은 미국특허번호 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,388,017, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, 6,548,441, 6,548,442, 6,576,583, 6,613,712, 6,632,894, 6,667,274, 및 6,750,302에 기재되어 있으며, 이들은 전체가 본원에 참조로 포함된다.
- [0235] 본 발명의 한 양태에 따르면, 고체산화물 재료는 전자-끌기 성분, 전형적으로 전자-끌기 음이온 공급원과 접촉함으로써 화학적-처리될 수 있다. 더욱이, 고체산화물 재료는 선택적으로 금속 이온으로 화학적 처리된 후, 하소되어, 금속-함유 또는 금속-함침된 화학적-처리된 고체 산화물을 형성할 수 있다. 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 고체산화물 재료 및 전자-끌기 음이온 공급원은 동시에 접촉되고 하소된다.
- [0236] 산화물이 전자-끌기 성분, 전형적으로 전자-끌기 음이온의 염 또는 산과 접촉되는 방법에는 겔화, 공-겔화, 하나의 화합물의 또다른 화합물 상에서의 함침 등이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 그러므로, 접촉 방법을 따른 후, 고체산화물, 전자-끌기 음이온, 및 선택적 금속 이온의 접촉 혼합물은 하소된다.
- [0237] 그러므로 고체산화물 활성화제-지지체 (즉, 화학적-처리된 고체산화물)은 다음 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다:
- [0238] 1) 고체산화물 (또는 고체산화물들)을 전자-끌기 음이온 공급원 화합물과 접촉시켜 제 1 혼합물을 형성하는 단계; 및
- [0239] 2) 제 1 혼합물을 하소하여, 고체 산화물 활성화제-지지체를 형성하는 단계.
- [0240] 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 고체산화물 활성화제-지지체 (화학적-처리된 고체 산화물)는 다음 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다:
- [0241] 1) 고체산화물 (또는 고체산화물들)을 제 1 전자-끌기 음이온 공급원 화합물과 접촉시켜 제 1 혼합물을 형성하는 단계;
- [0242] 2) 제 1 혼합물을 하소시켜, 하소된 제 1 혼합물을 제조하는 단계;
- [0243] 3) 상기 하소된 제 1 혼합물을 제 2 전자-끌기 음이온 공급원 화합물과 접촉시켜 제 2 혼합물을 형성하는 단계; 및
- [0244] 4) 제 2 혼합물을 하소시켜, 고체산화물 활성화제-지지체를 형성하는 단계.
- [0245] 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 화학적-처리된 고체산화물은 고체산화물을 전자-끌기 음이온 공급원 화합물과 접촉시킴에 의해 제조되거나 형성되는데, 여기에서 고체산화물 화합물은 전자-끌기 음이온 공급원을 접촉시키기 이전에, 접촉시키는 동안에, 또는 접촉시킨 후에 하소되며, 실질적으로 알루미늄산화 및 유기붕소 또는 유기붕산염, 및 이온화 이온성 화합물은 존재하지 않는다.
- [0246] 처리된 고체산화물의 하소는 일반적으로 약 200℃ 내지 약 900℃의 온도의 주변 분위기, 전형적으로 건

조한 주변 분위기에서 약 1 분 내지 약 100 시간 동안 실시된다. 하소는 약 300℃ 내지 약 800℃의 온도, 또는 달리, 약 400℃ 내지 약 700℃의 온도에서 실시될 수도 있다. 하소는 약 30분 내지 약 50 시간 동안, 또는, 약 1 시간 내지 약 15 시간 동안 실시될 수 있다. 그러므로, 예를들면, 하소는 약 1 내지 약 10 시간 동안 약 350℃ 내지 약 550℃의 온도에서 실시될 수 있다. 하소하는 동안 어떠한 유형의 적합한 주변 분위기라도 사용될 수 있다. 일반적으로, 하소는 공기와 같은 산화 분위기에서 실시된다. 대안적으로, 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 분위기, 또는 수소 또는 일산화탄소와 같은 환원 분위기가 사용될 수도 있다.

[0247]

본 발명의 일 양태에 의하면, 고체 산화물 재료는 할로겐 이온, 황산이온, 또는 이들 음이온 공급원, 및 선택적으로 금속 이온으로 처리되고, 이후 하소되어 미립 고체 형태의 화학적-처리된 고체 산화물로 제공된다. 예를들면, 고체 산화물 재료는 황산염 공급원 (황산화제로 칭함), 염소이온 공급원 (염소화제로 칭함), 불소 이온 공급원 (불소화제로 칭함), 또는 이들의 임의 조합물로 처리되고, 하소되어 고체산화물 활성화제로 제공된다. 유용한 산성 활성화제-지지체는 제한적이지 않지만 브롬화 알루미늄, 염소화 알루미늄, 불소화 알루미늄, 황산화 알루미늄, 브롬화 실리카-알루미늄, 염소화 실리카-알루미늄, 불소화 실리카-알루미늄, 황산화 실리카-알루미늄, 브롬화 실리카-지르코니아, 염소화 실리카-지르코니아, 불소화 실리카-지르코니아, 황산화 실리카-지르코니아, 불소화 실리카-티타니아, 6불화티탄산 처리 알루미늄, 6불화티탄산 처리 실리카-코팅된 알루미늄, 6불화지르콘산 처리 실리카-알루미늄, 6불화아세트산 처리 실리카-알루미늄, 불소화 보리아-알루미늄, 6불화붕산 처리 실리카, 6불화붕산 처리 알루미늄, 6불화인산 처리 알루미늄, 선택적으로 불화물, 염화물, 또는 황산염으로 처리된 가교화 몬모릴로나이트와 같은 가교화 점토; 선택적으로 황산염, 불화물, 또는 염화물로 처리된 인산화 알루미늄 또는 기타 알루미늄노인산염; 또는 이들의 조합을 포함한다. 또한, 이들 임의의 활성화제-지지체들은 선택적으로 금속이온으로 처리될 수 있다.

[0248]

화학적-처리된 고체산화물은 미립자 고체 형태의 불소화 고체산화물을 포함할 수 있다. 불소화 고체산화물은 고체산화물을 불소화제와 접촉시킴에 의해 형성될 수 있다. 불소 이온은 제한되지는 않지만 1 내지 3개의 탄소 알콕을 포함한 알콜 또는 물과 같은 적절한 용매에서 이들의 휘발성 및 낮은 표면 장력으로 인해 산화물의 슬러리를 형성함에 의하여 산화물에 첨가될 수 있다. 적합한 불소화제는, 제한적이지 않지만, 불산 (HF), 불화암모늄 (NH₄F), 중불화암모늄 (NH₄HF₂), 4불화붕산암모늄(NH₄BF₄), 규불화암모늄 (6불화규산염) ((NH₄)₂SiF₆), 6불화인산암모늄 (NH₄PF₆), 6불화티탄산 (H₂TiF₆), 6불화티탄산암모늄 ((NH₄)₂TiF₆), 6불화지르콘산 (H₂ZrF₆), AlF₃, NH₄AlF₄, 이들의 유사체, 및 이들의 조합을 포함한다. 트리플릭산 및 암모늄 트리플레이트 역시 사용될 수 있다. 예를들면, 중불화암모늄 (NH₄HF₂)은 사용 및 입수 용이성으로 인하여 불소화제로 사용될 수 있다.

[0249]

필요한 경우, 고체산화물은 하소 단계 동안 불소화제로 처리될 수 있다. 하소 단계 동안 고체산화물을 완전히 접촉시킬 수 있는 불소화제가 사용될 수 있다. 예를들면, 앞서 설명한 불소화제들 이외에도, 휘발성 유기 불소화제들이 사용될 수 있다. 본 발명의 이러한 양태에 유용한 휘발성 유기 불소화제의 예에는 프레온 (freons), 퍼플루오로헥산, 퍼플루오로벤젠, 플루오로메탄, 트리플루오로에탄올, 및 이들의 조합이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 하소온도는 일반적으로 이러한 화합물을 분해하고 불화물을 방출할 정도로 높아야 한다. 기체상 불화수소 (HF) 또는 불소 (F₂) 그 자체 또한 고체산화물과 함께 사용될 수 있는데, 고체산화물은 하소하는 동안 불화된다. 고체산화물을 불소화제와 접촉시키는 한 가지 용이한 방법은 하소하는 동안 고체산화물을 유동화시키기 위하여 사용되는 기체 스트림 안으로 불소화제를 기화시키는 것이다.

[0250]

유사하게, 본 발명의 또다른 양태에서, 화학적-처리된 고체산화물은 미립자 고체 형태의 염화 고체산화물을 포함할 수 있다. 염화 고체산화물은 고체산화물을 염소화제와 접촉시킴에 의해 형성될 수 있다. 염화 이온은 적절한 용매에서 산화물의 슬러리를 형성함에 의하여 산화물에 첨가될 수 있다. 고체산화물은 하소 단계 동안 염소화제로 처리될 수 있다. 염화물의 공급원으로서 기능할 수 있으며 하소 단계 동안 산화물을 완전히 접촉시킬 수 있는 SiCl₄, SiMe₂Cl₂, TiCl₄, BCl₃, 및 기타 등, 이들의 혼합물을 포함한 임의의 염소화제가 사용될 수도 있다. 휘발성 유기 염소화제들이 사용될 수도 있다. 적합한 휘발성 유기 염소화제의 예시로는 특정한 프레온, 퍼클로로벤젠, 클로로메탄, 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 트리클로로에탄올, 또는 이들의 조합이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한 기체상 염화수소 또는 염소 그 자체는 하소하는 동안 고체산화물과 함께 사용될 수 있다. 산화물을 염소화제와 접촉시키는 한 가지 편리한 방법은 하소하는 동안 고체산화물을 유동화시키기 위해 사용되는 기체 스트림내부로 염소화제를 증발시키는 것이다.

[0251]

고체산화물을 하소시키기 이전에 존재하는 불소 또는 염소 이온의 양은 약 1 내지 약 50 중량%일 수 있는데, 여기서 중량 백분율은 하소 전 고체산화물, 예를들면, 실리카-알루미늄의 중량에 기본 양태에서 한다. 본

발명의 또다른 양태에 따르면, 고체산화물을 하소시키기 이전에 존재하는 불소 또는 염소 이온의 양은 약 1 내지 약 25 중량%일 수 있으며, 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 약 2 내지 약 20 중량% 일 수 있다. 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 고체산화물을 하소시키기 이전에 존재하는 불소 또는 염소 이온의 양은 약 4 내지 약 10 중량%일 수 있다. 하소 단계는 함침된 고체산화물 건조 없이 개시될 수 있지만, 할로겐화물로 함침된 후, 할로겐화 산화물은 흡입 여과 후 증발, 진공 하에서의 건조, 분무 건조 등을 포함하지만 이들로 한정되지 않는, 당해 분야에 공지되어 있는 임의의 방법으로 건조될 수 있다.

[0252] 처리된 실리카-알루미나 제조에 사용되는 실리카-알루미나는 약 0.5 cc/g을 본 양태에서 과하는 공극 부피를 가질 수 있다. 본 발명의 일 양태에 의하면, 공극 부피는 약 0.8 cc/g 본 양태에서와, 및 본 발명의 다른 양태에 의하면, 약 1 cc/g을 본 양태에서 과할 수 있다. 또한, 실리카-알루미나는 약 100 m²/g을 본 양태에서 과하는 표면적을 가질 수 있다. 본 발명의 다른 양태에 의하면, 표면적은 약 250 m²/g 보다 클 수 있다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 표면적은 약 350 m²/g 보다 클 수 있다.

[0253] 본 발명에서 사용되는 실리카-알루미나는 전형적으로 약 5 내지 약 95% 함량의 알루미나를 가진다. 본 발명의 한 양태에 따르면, 실리카-알루미나의 알루미나 함량은 약 5 내지 약 50%, 또는 약 8% 내지 약 30 중량%의 알루미나 일 수 있다. 다른 양태에서, 고 알루미나 함량의 실리카-알루미나 화합물이 적용될 수 있고, 이들 실리카-알루미나에서 알루미나 함량은 전형적으로 약 60% 내지 약 90%, 또는 약 65% 내지 약 80 중량%의 알루미나 일 수 있다. 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 고체산화물 성분은 실리카 없는 알루미나를 포함할 수 있으며, 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 고체산화물 성분은 알루미나 없는 실리카를 포함할 수 있다.

[0254] 황산화 고체산화물은 황산염 및 알루미나 또는 실리카-알루미나와 같은 고체산화물 성분을 미립자 고체의 형태로 포함한다. 선택적으로, 황산화 산화물은 금속 이온으로 더욱 처리되어, 하소된 황산화 산화물이 금속을 포함할 수 있다. 본 발명의 한 양태에 따르면, 황산화 고체산화물은 황산염 및 알루미나를 포함한다. 몇몇 경우에서, 황산화 알루미나는 알루미나가 황산염 공급원, 예를 들면, 황산 또는 황산암모늄과 같은 황산염을 포함한 황산염 공급원으로 처리되는 방법에 의해 형성된다. 이러한 방법은 원하는 농도의 황산화체가 첨가되어 있는, 알콜 또는 물과 같은 적합한 용매에서, 알루미나의 슬러리를 형성함으로써 실시될 수 있다. 적합한 유기 용매에는 휘발성 및 낮은 표면 장력으로 인하여 1 내지 3개 탄소의 알콜이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0255] 본 발명의 한 양태에 따르면, 하소 전 존재하는 황산염 이온의 양은 약 100 중량부의 고체산화물에 대하여 약 0.5 중량부 내지 약 100 중량부의 황산염 이온일 수 있다. 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 하소 전 존재하는 황산염 이온의 양은 약 100 중량부의 고체산화물에 대하여 약 1 중량부 내지 약 50 중량부의 황산염 이온일 수 있으며, 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 약 100 중량부 고체 산화물에 대하여 약 5 중량부 내지 약 30 중량부의 황산염 이온일 수 있다. 이들 중량비는 하소 전 고체산화물의 중량에 기본 양태에서한다. 비록 하소 단계를 즉시 시작하는 것도 가능하지만, 황산염으로 함침되면, 황산화 산화물은 제한적이지 않지만 흡입 여과 후 증발, 진공하에서의 건조, 분사 건조 등을 포함한 공지된 방법에 의해 건조될 수 있다.

[0256] 본 발명의 다른 양태에 의하면, 본 발명의 촉매조성물 제조에 사용되는 황산화제-지지체는 제한되지는 않지만 규산염 및 알루미노규산염 화합물 또는 층화 또는 비-층화 구조의 광물들, 및 이들의 조합을 포함하는 이온-교환성 황산화제-지지체를 포함한다. 본 발명의 다른 양태에서, 가교화 점토와 같은 이온-교환성, 층화 알루미노규산염이 황산화제-지지체로 사용된다. 전형적으로 이온-교환성 황산화제-지지체는 전자-끌기 음이온으로 처리되지 않지만, 산성 황산화제-지지체가 이온-교환성 황산화제-지지체를 포함하면, 이는 선택적으로 본원에 기재된 바와 같은 최소한 하나의 전자-끌기 음이온으로 처리된다.

[0257] 본 발명의 다른 양태에 의하면, 본 발명의 황산화제-지지체는 교환성 양이온 및 팽창 가능한 층을 가지는 점토 광물들을 포함한다. 전형적인 점토 광물 황산화제-지지체는, 제한적이지 않지만, 이온-교환성, 층화 알루미노규산염 예를 들면 가교화 점토들을 포함한다. 용어 "지지체"이 사용되지만, 촉매조성물의 불활성 성분으로 해석되어서는 안되고, 오히려 메탈로센 성분과의 긴밀한 연합으로 촉매조성물 활성 부분으로 고려되어야 한다.

[0258] 본 발명의 다른 양태에 의하면, 본 발명의 점토 재료는 천연 상태 또는 습식, 이온교환, 또는 가교에 의해 여러 이온들로 처리된 것을 포괄한다. 전형적으로, 본 발명의 점토 재료 황산화제-지지체는 다핵성, 고 하전된 금속 복합체 양이온을 포함한 대형 양이온들로 이온교환된 점토를 포함한다. 그러나, 본 발명의 점토 재료 황산화제-지지체는 또한 제한적이지 않지만 할로겐화이온, 아세트산염, 황산염, 질산염, 아질산염과 같은 리간드를 가지

는 Al(III), Fe(II), Fe(III), 및 Zn(II) 염을 포함한 간단한 염들로 이온교환된 점토를 포함한다.

[0259] 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 활성화제-지지체는 가교화 점토를 포함한다. "가교화 점토"이라는 용어는 대형의, 전형적으로 다핵성, 고 하전된 금속 복합체 양이온으로 이온 교환되어 있는 점토 재료를 의미하기 위해 사용된다. 이러한 이온의 예에는 7+과 같은 전하를 가질 수 있는 케긴(Keggin) 이온, 다양한 폴리옥소메탈레이트, 및 그 외 다른 대형 이온이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 그러므로, 가교화라는 용어는 점토 재료의 교환가능한 양이온이 케긴 이온과 같은 거대한, 고 하전된 이온으로 대체되어 있는 간단한 교환 반응을 의미한다. 이후 상기 중합체성 양이온은 점토의 층간(interlayer) 내부에서 움직일 수 없게 되며, 하소될 때 금속 산화물 "지주(pillar)"으로 전환되는데, 이것은 칼럼-유사 구조로서 점토 층을 효과적으로 지지한다. 그러므로 일단 점토가 건조되고 하소되어, 점토 층들 간에 지지 지주를 생성하면, 팽창된 격자 구조가 유지되고 다공도가 증가한다. 생성된 공극은 가교 재료 및 사용된 모체 점토 재료의 함수로서 모양 및 크기가 변화할 수 있다. 가교 및 가교화 점토의 예는 다음의 문헌에서 발견된다: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington and A. Jacobson, eds.) Ch. 3, pp. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); 미국특허번호 4,452,910; 미국특허번호 5,376,611; 및 미국특허번호 4,060,480; 이들 개시는 전체가 본원에 참조로 포함된다.

[0260] 가교 방법은 교환가능 양이온 및 팽창가능한 층을 갖는 점토 광물을 사용한다. 본 발명의 촉매 조성물 내 올레핀의 중합을 증강시킬 수 있는 모든 가교화 점토가 사용될 수 있다. 그러므로, 가교에 적절한 점토 광물은 엘러페인; 녹점토(smectite), 디옥타헤드럴(Al) 및 트리-옥타헤드럴(Mg) 모두, 그리고 이들의 유도체, 예를 들면 몬트모릴로나이트(벤토나이트), 논트로나이트(nontronite), 헥토라이트(hectorite), 또는 라포나이트(laponite); 할로이사이트(halloysite); 질석(vermiculite); 운모(micas); 플루오르화운모; 녹니석(chlorite); 혼합-층 점토(mixed-layer clay); 제한되지는 않지만 세피올라이트(sepiolite), 애틀펄자이트(attapulgite), 및 팔리고르스카이트를 포함하는 섬유성 점토(fibrous clay); 사문석 점토(serpentine clay); 일라이트(illite); 라포나이트(laponite); 사포나이트(saponite); 및 이들의 조합을 포함하며, 여기에 제한되는 것은 아니다. 한 양태에 있어서, 가교화 점토 활성화제-지지체는 벤토나이트 또는 몬트모릴로나이트를 포함한다. 벤토나이트의 주된 구성 성분은 몬트모릴로나이트이다.

[0261] 필요한 경우 가교화 점토는 예비처리될 수 있다. 예를들면, 가교화 벤토나이트는, 중합 반응기에 첨가되기에 앞서, 비활성 분위기, 전형적으로 건조 질소에서 약 3시간 동안 약 300°C에서 건조시킴으로써 예비처리될 수 있다. 대표적인 예비처리가 본원에 기재되어 있으나, 예열은 온도 및 시간 단계들의 조합을 포함한, 많은 다른 온도 및 시간에서 실시될 수 있으며, 이들 모두는 본 발명에 포함됨을 이해하여야 한다.

[0262] 본 발명의 촉매조성물을 제조하는데 사용되는 활성화제-지지체는 제올라이트, 무기산화물, 인산화 무기산화물, 등을 포함한, 그밖의 다른 무기 지지체 재료와 조합될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 한 양태에서, 사용될 수 있는 전형적인 지지체 재료에는 실리카, 실리카-알루미나, 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 보리아, 토리아, 알루미늄인산염, 알루미늄 포스페이트, 인산화 실리카, 실리카-티타니아, 공침 실리카/티타니아, 이들의 혼합물 또는 조합이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0263] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 하나 이상의 메탈로센 화합물은 제1시기 동안 올레핀 단량체 및 유기알루미늄 화합물과 사전접촉된 후 활성화제-지지체와 이 혼합물이 접촉될 수도 있다. 메탈로센 화합물(들), 올레핀 단량체, 및 유기알루미늄 화합물의 사전접촉 혼합물이 활성화제-지지체와 접촉되면, 활성화제-지지체를 더 포함하는 조성물은 "사후접촉" 혼합물로 명명된다. 사후접촉 혼합물은 중합 공정이 실시되게 될 반응기 내부에 채워지기에 앞서, 제2시기 동안 한번 더 접촉되게 될 수 있다.

[0264] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 하나 이상의 메탈로센 화합물은 제1시기 동안 올레핀 단량체 및 활성화제-지지체와 사전접촉된 후 유기알루미늄 화합물과 이 혼합물이 접촉될 수도 있다. 메탈로센 화합물(들), 올레핀 단량체, 및 활성화제-지지체의 사전접촉 혼합물이 유기알루미늄 화합물과 접촉되면, 유기알루미늄 화합물을 더 포함하는 조성물은 "사후접촉" 혼합물로 명명된다. 사후접촉 혼합물은 중합 공정이 실시되게 될 반응기 내부에 채워지기에 앞서, 제2시기 동안 한번 더 접촉되게 될 수 있다.

[0265] 유기알루미늄 화합물

[0266] 일부 양태들에서, 본 발명의 촉매조성물은 하나 이상의 유기알루미늄 화합물을 포함한다. 이러한 화합물은, 제한적이지 않지만, 하기 식을 가지는 화합물을 포함한다:

[0267] $(R^C)_3Al$;

[0268] 여기에서 R^C 는 1 내지 10 탄소원자들을 가지는 지방족기이다. 예를들면, R^C 는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 또는 이소부틸일 수 있다.

[0269] 본원에 기재된 촉매조성물에 사용될 수 있는 기타 유기알루미늄 화합물은, 제한적이지 않지만, 하기 식을 가지는 화합물을 포함한다:

[0270] $Al(X^A)_m(X^B)_{3-m}$,

[0271] 여기에서 X^A 는 히드로카르빌; X^B 는 알콕시드 또는 아릴옥시, 할로겐화물, 또는 수소화물; 및 m 은 1 내지 3이다. 히드로카르빌은 본원에서 탄화수소 라디칼 그룹을 특정하기 위하여 사용되며, 제한적이지 않지만, 아릴, 알킬, 시클로알킬, 알켄일, 시클로알켄일, 시클로알카디엔일, 알킨일, 아르알킬, 아르알켄일, 아르알킨일, 및 기타 등을 포함하며, 모든 치환된, 불포화, 분지형, 선형, 및/또는 헤테로원자 치환된 이들의 유도체를 포함한다.

[0272] 일 양태에서, X^A 는 1 내지 약 18 탄소원자들을 가지는 히드로카르빌이다. 본 발명의 다른 양태에서, X^A 는 1 내지 10 탄소원자들을 가지는 알킬이다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 예를들면, X^A 는 메틸, 에틸, 프로필, n -부틸, sec -부틸, 이소부틸, 또는 헥실, 및 기타 등이다.

[0273] 본 발명의 일 양태에 의하면, X^B 는 1 내지 18 탄소원자들을 가지는 알콕시드 또는 아릴옥시기, 할로겐화물, 또는 수소화물이다. 본 발명의 다른 양태에서, X^B 는 독립적으로 불소 및 염소에서 선택된다. 또 다른 양태에서, X^B 는 염소이다.

[0274] $Al(X^A)_m(X^B)_{3-m}$ 식에서, m 은 1 내지 3인 수이고, 전형적으로, m 은 3이다. m 값은 정수로 한정되지 않는다; 따라서, 본 식은 세스퀴할로겐화 화합물 또는 기타 유기알루미늄 클러스터 화합물을 포함한다.

[0275] 본 발명에 따라 사용에 적합한 유기알루미늄 화합물 예시로는, 제한적이지 않지만, 트리알킬알루미늄 화합물, 디알킬알루미늄 할로겐화물 화합물, 디알킬알루미늄 알콕시드 화합물, 디알킬알루미늄 수소화물, 및 이들의 조합을 포함한다. 적합한 유기알루미늄 화합물의 특정 비-제한적 예들은 트리메틸알루미늄 (TMA), 트리에틸알루미늄 (TEA), 트리- n -프로필알루미늄 (TNPA), 트리- n -부틸알루미늄 (TNBA), 트리이소부틸알루미늄 (TIBA), 트리- n -헥실알루미늄, 트리- n -옥틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 수소화물, 디에틸알루미늄 에톡시드, 디에틸알루미늄 염화물, 및 기타 등, 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 양태들에서, 유기알루미늄 화합물은 TMA, TEA, TNPA, TNBA, TIBA, 트리- n -헥실알루미늄, 트리- n -옥틸알루미늄, 또는 이들의 조합; 달리, TMA; 달리, TEA; 달리, TNPA; 달리, TNBA; 달리, TIBA; 달리, 트리- n -헥실알루미늄; 또는 달리, 트리- n -옥틸알루미늄을 포함한다.

[0276] 본 발명은 메탈로센 화합물을 유기알루미늄 화합물 및 올레핀 단량체와 사전접촉시켜 사전접촉 혼합물을 형성한 후, 이러한 사전접촉 혼합물을 활성화제-지지체와 접촉시켜, 촉매조성물을 형성하는 것을 고려한다. 촉매조성물이 이러한 방식으로 제조될 때, 반드시 필요한 것은 아니지만, 전형적으로 유기알루미늄 화합물의 일 부분은 사전접촉 혼합물에 첨가되고 유기알루미늄 화합물의 또다른 일부분은, 사전접촉 혼합물이 고체 산화물 활성화제-지지체와 접촉될 때 제조되는 사후접촉 혼합물에 첨가된다. 그러나, 사전접촉 또는 사후접촉 단계 중 하나에서 촉매조성물을 제조하기 위해 전부의 유기알루미늄 화합물이 사용될 수 있다. 대안적으로, 모든 촉매 성분들이 하나의 단계에서 접촉될 수 있다.

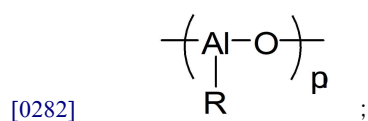
[0277] 또한, 사전접촉 또는 사후접촉 단계에서 하나 이상의 유기알루미늄 화합물이 사용될 수 있다. 유기알루미늄 화합물이 복수의 단계에서 첨가될 때, 본원에 개시된 유기알루미늄 화합물의 양은 사전접촉 및 사후접촉 혼합물 모두에서 사용되는 유기알루미늄 화합물, 및 중합 반응기에 첨가되는 추가적인 유기알루미늄 화합물의 총량을 포함한다. 그러므로, 유기알루미늄 화합물의 총량은 하나의 유기알루미늄 화합물이 사용되는지 또는 둘 이상의 유기알루미늄 화합물이 사용되는지에 관계없이 개시된다.

[0278] 알루미늄산 화합물

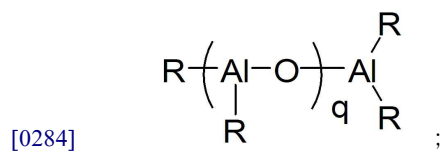
[0279] 본 발명은 알루미늄산 화합물을 포함하는 촉매조성물을 더욱 제공한다. 본원에서 사용되는, "알루미늄산"이라는 용어는, 알루미늄산이 제조되는, 형성되는 또는 제공되는 방법에 관계없이, 알루미늄산 화합물, 조성물, 혼합물, 또는 별도의 화학종을 의미한다. 예를들면, 알루미늄산 화합물을 포함하는 촉매조성물은 알루미늄산이 폴리(하이드로카르빌 알루미늄 산화물)로서 제공되거나, 또는 알루미늄산이 물과 같은 활성 양성자의 공급원과 알루미늄 알킬 화합물의 조합으로서 제공되어 제조될 수 있다. 알루미늄산은 또한 폴리(하이드로카르빌 알루미늄 산화물) 또는 유기알루미늄산으로 언급된다.

[0280] 그밖의 다른 촉매 성분들은 전형적으로 포화 탄화수소 화합물 용매에서 알루미늄산과 접촉되지만, 실질적으로 반응물, 중간체, 및 활성화 단계의 생성물에 대하여 불활성인 용매가 사용될 수 있다. 이러한 방식으로 형성된 촉매 조성물은 적합한 방법으로, 예를들면 여과에 의해 수집될 수 있다. 대안적으로, 촉매조성물은 분리되지 않고 중합 반응기에 도입될 수 있다.

[0281] 본 발명의 알루미늄산 화합물은 선형 구조, 환형, 또는 케이지 구조, 또는 이들 세가지의 혼합물을 포함하는 올리고머 알루미늄 화합물일 수도 있다. 다음 구조식을 가지는 환형 알루미늄산 화합물이 본 발명에 포함된다:



[0283] 여기에 본 식에서 R은 1 내지 10개의 탄소원자를 가지는 선형 또는 분지형 알킬이고, p는 3 내지 약 10의 정수이다. 여기 도시된 AIRO 부분은 또한 선형 알루미늄산에서 반복 단위를 구성한다. 그러므로, 다음 식을 가지는 선형 알루미늄산 또한 본 발명에 포함된다:



[0285] 여기에 본 식에서 R은 1 내지 10개의 탄소원자를 가지는 선형 또는 분지형 알킬이고, q는 1 내지 50인 정수이다.

[0286] 또한, 알루미늄산은 식 $\text{R}^t_{5r+a}\text{R}^b_{r-a}\text{Al}_4\text{O}_{3r}$ 의 케이지 구조를 가질 수 있고, 여기에서 R^t 는 1 내지 10 탄소원자들을 가지는 말단 선형 또는 분지형 알킬기; R^b 는 1 내지 10 탄소원자들을 가지는 다리결합 선형 또는 분지형 알킬기; r은 3 또는 4; 및 a는 $n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$ 와 같고, 여기에서 $n_{\text{Al}(3)}$ 은 3 배위 알루미늄 원자들의 수, $n_{\text{O}(2)}$ 는 2 배위 산소 원자들 수, 및 $n_{\text{O}(4)}$ 은 4 배위 산소 원자들의 수이다.

[0287] 따라서, 본 발명의 촉매조성물에 사용될 수 있는 알루미늄산은 포괄적으로 $(\text{R-Al-O})_p$, $\text{R}(\text{R-Al-O})_q\text{AlR}_2$, 및 기타 등과 같은 식으로 나타낼 수 있다. 이들 식에서, R기는 전형적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬, 예를들면 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 또는 헥실이다. 본 발명에 따라 적용할 수 있는 예시적 알루미늄산 화합물은, 제한적이지 않지만, 메틸알루미늄산, 에틸알루미늄산, n-프로필알루미늄산, 이소-프로필-알루미늄산, n-부틸알루미늄산, t-부틸-알루미늄산, sec-부틸알루미늄산, 이소-부틸알루미늄산, 1-펜틸-알루미늄산, 2-펜틸알루미늄산, 3-펜틸-알루미늄산, 이소펜틸-알루미늄산, 네오펜틸알루미늄산, 및 기타 등, 또는 이들의 임의 조합을 포함한다. 메틸알루미늄산, 에틸알루미늄산, 및 이소-부틸알루미늄산은 각각 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 또는 트리이소부틸알루미늄로부터 제조되고, 때로는 각각 폴리(메틸 알루미늄 산화물), 폴리(에틸 알루미늄 산화물), 및 폴리(이소부틸 알루미늄 산화물)로 칭한다. 미국특허번호 4,794,096에 개시된 바와 같이, 알루미늄산을 트리알킬알루미늄과 조합하여 사용하는 것 또한 본 발명의 범위에 속하며, 본 문헌은 본원에 전체가 참조로 포함된다.

[0288] 본 발명은 알루미늄산 식 $(\text{R-Al-O})_p$ 및 $\text{R}(\text{R-Al-O})_q\text{AlR}_2$ 에서 각각 많은 p 및 q 값들을 고려한다. 일부 양태들에서, p 및 q는 최소한 3이다. 그러나, 유기알루미늄산이 어떻게 제조되고, 보관되고 사용되는지에 따라, p 및 q 값은 하나의 알루미늄산 시료에서 변화할 수 있으며, 이러한 유기알루미늄산의 조합이 고려된다.

[0289] 알루미늄산을 포함하는 촉매조성물을 제조함에 있어서, 알루미늄산 (또는 알루미늄산들) 중의 알루미늄

총 몰 대 조성물 중의 메탈로센 화합물 (들) 총 몰의 몰비는 대체로 약 1:10 내지 약 100,000:1 일 수 있다. 다른 양태에서, 몰비는 약 5:1 내지 약 15,000:1 이다. 선택적으로 중합 구역에 첨가되는 알루미늄산의 양은 약 0.01 mg/L 내지 약 1000 mg/L, 약 0.1 mg/L 내지 약 100 mg/L, 또는 약 1 mg/L 내지 약 50 mg/L 일 수 있다.

[0290] 유기알루미늄산은 다양한 절차에 의해 제조될 수 있다. 유기알루미늄산 제조의 예는 미국특허번호 3,242,099 및 4,808,561에 개시되어 있으며, 각각은 본원에 참조로 전체가 포함된다. 예를들면, 비활성 유기 용매에서의 몰은 $(R^C)_3Al$ 과 같은 알루미늄 알킬 화합물과 반응되어, 원하는 유기알루미늄산 화합물을 형성할 수 있다. 이러한 언급에 제한하고자 하는 것은 아니지만, 이러한 합성방법은 선형 및 환형 R-Al-O 알루미늄산 화학종 모두의 혼합물을 제공할 수 있으며, 이들 두 가지 화학종은 모두 본 발명에 포함된다. 대안적으로, 유기알루미늄산은 비활성 유기 용매에서 $(R^C)_3Al$ 과 같은 알루미늄 알킬 화합물을 수화된 황산구리와 같은 수화된 염과 반응함에 의해 제조될 수 있다.

[0291] 유기붕소/유기붕산염 화합물

[0292] 본 발명의 다른 양태에 의하면, 촉매조성물은 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 화합물 중성 붕소 화합물, 붕산염, 및 기타 등, 또는 이들의 조합을 포함한다. 예를들면, 불소화유기 붕소 화합물 및 불소화유기 붕산염 화합물이 고려된다.

[0293] 임의의 불소화유기붕소 또는 불소화유기붕산염 화합물이 본 발명에서 사용될 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 예시적 불소화유기붕산염 화합물은, 제한적이지 않지만, 불소화 아릴 붕산염 예를들면, *N,N*-디메틸아닐늄 테트라키스-(펜타플루오로페닐)-보레이트, 트리페닐카르베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 리튬 테트라키스-(펜타플루오로페닐)보레이트, *N,N*-디메틸아닐늄 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]보레이트, 트리페닐카르베늄 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)-페닐]보레이트, 및 이들 혼합물을 포함한다. 본 발명에서 조촉매로 사용되는 예시적 불소화유기붕소화합물은, 제한적이지 않지만, 트리스(펜타플루오로페닐)보론, 트리스[3,5-비스(트리플루오로메틸)-페닐]보론, 및 이들 혼합물을 포함한다. 하기 이론에 구속될 의도는 아니지만, 이들 불소화유기붕산염 및 불소화유기붕소화합물들, 및 관련 화합물들은, 본원에 참조로 전체가 포함되는 미국특허 5,919,983에 기재된 바와 같이 유기금속 화합물들과 결합할 때 "약한-배위" 음이온들을 형성하는 것으로 판단된다. 출원인들은 또한 본원에 전체가 참조로 포함되는 J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, pp. 14756-14768에 기재된 바와 같은 이붕소, 또는 비스-붕소 화합물 또는 기타 둘 이상의 붕소 원자들을 화학구조에 가지는 2기능성 화합물의 이용도 고려한다.

[0294] 포괄적으로, 임의 함량의 유기붕소화합물이 본 발명에 적용될 수 있다. 본 발명의 일 양태에 의하면, 촉매조성물에서 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물 (또는 화합물들)의 총 몰 대 메탈로센 화합물들의 총 몰의 몰비는 약 0.1:1 내지 약 15:1이다. 전형적으로, 사용되는 불소화유기 붕소 또는 불소화유기 붕산염 화합물 함량은 메탈로센 화합물들 (촉매성분 I, 촉매성분 II, 및 기타 메탈로센 화합물(들)) 몰 당 약 0.5 몰 내지 약 10 몰의 붕소/붕산염 화합물이다. 본 발명의 다른 양태에 의하면, 불소화유기 붕소 또는 불소화유기 붕산염 화합물의 함량은 메탈로센 화합물들 몰 당 약 0.8 몰 내지 약 5 몰의 붕소/붕산염 화합물이다.

[0295] 이온화 이온성 화합물

[0296] 본 발명 또한 이온화 이온성 화합물을 포함하는 촉매조성물을 제공한다. 이온화 이온성 화합물은 촉매 조성물 산성도를 높이는 조촉매로 기능할 수 있는 이온성 화합물이다. 이론에 구속됨이 없이, 이온화 이온성 화합물은 메탈로센 화합물과 반응하여 메탈로센을 하나 이상의 양이온성 메탈로센 화합물들, 또는 개시 양이온성 메탈로센 화합물들로 전환시키는 것으로 판단된다. 제차, 이론에 구속될 의도는 아니지만, 이온화 이온성 화합물은 메탈로센으로부터 최소한 부분적으로 음이온성 리간드, 가능한 비-알카디엔일 리간드를 완전히 또는 부분적으로 추출하는 이온화 화합물로 기능한다고 판단된다. 그러나, 이온화 이온성 화합물은 메탈로센을 이온화하거나, 이온쌍을 형성하도록 리간드를 추출하거나, 메탈로센에서 금속-리간드 결합을 약화시키거나, 단순히 리간드에 배위하거나, 또는 기타 기작에 의해 메탈로센 활성화를 유발시키는 무관하게 활성화제 또는 조촉매다

[0297] 또한, 이온화 이온성 화합물이 단지 메탈로센 화합물(들)만을 활성화할 필요가 없다. 이온화 이온성 화합물의 활성화 작용은, 이온화 이온성 화합물을 포함하지 않는 촉매조성물들과 비교하여, 촉매조성물 전체의 증대된 활성에서 명백하다.

[0298] 예시적 이온화 이온성 화합물은, 제한적이지 않지만, 다음 화합물들을 포함한다: 트리(*n*-부틸)암모늄 테트라키스(*p*-톨릴)붕산염, 트리(*n*-부틸)- 암모늄 테트라키스(*m*-톨릴)붕산염, 트리(*n*-부틸)암모늄 테트라키스(2,4-디메

틸페닐)-붕산염, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(3,5-디메틸페닐)붕산염, 트리(n-부틸)-암모늄 테트라키스[3,5-비스(트리불소화-메틸)페닐]붕산염, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(5불소화페닐)붕산염, N,N-디메틸아닐늄 테트라키스(p-톨릴)붕산염, N,N-디메틸아닐늄 테트라키스(m-톨릴)붕산염, N,N-디메틸아닐늄 테트라키스(2,4-디메틸페닐)붕산염, N,N-디메틸아닐늄 테트라키스(3,5-디메틸-페닐)붕산염, N,N-디메틸아닐늄 테트라키스[3,5-비스(트리불소화-메틸)페닐]붕산염, N,N-디메틸아닐늄 테트라키스(5불소화페닐)붕산염, 트리페닐-카르베늄 테트라키스(p-톨릴)붕산염, 트리페닐카르베늄 테트라키스(m-톨릴)붕산염, 트리페닐카르베늄 테트라키스(2,4-디메틸페닐)붕산염, 트리페닐카르베늄 테트라키스-(3,5-디메틸페닐)붕산염, 트리페닐카르베늄 테트라키스[3,5-비스(트리불소화-메틸)페닐]붕산염, 트리페닐카르베늄 테트라키스(5불소화페닐)붕산염, 트로피륨 테트라키스(p-톨릴)붕산염, 트로피륨 테트라키스(m-톨릴)붕산염, 트로피륨 테트라키스(2,4-디메틸페닐)붕산염, 트로피륨 테트라키스(3,5-디메틸페닐)붕산염, 트로피륨 테트라키스[3,5-비스(트리불소화-메틸)페닐]붕산염, 트로피륨 테트라키스(5불소화페닐)붕산염, 리튬 테트라키스(5불소화페닐)-붕산염, 리튬 테트라페닐붕산염, 리튬 테트라키스(p-톨릴)붕산염, 리튬 테트라키스(m-톨릴)붕산염, 리튬 테트라키스(2,4-디메틸페닐)붕산염, 리튬 테트라키스-(3,5-디메틸페닐)붕산염, 리튬 4불소화붕산염, 나트륨 테트라키스(5불소화-페닐)붕산염, 나트륨 테트라페닐붕산염, 나트륨 테트라키스(p-톨릴)붕산염, 나트륨 테트라키스(m-톨릴)붕산염, 나트륨 테트라키스(2,4-디메틸페닐)붕산염, 나트륨 테트라키스-(3,5-디메틸페닐)붕산염, 나트륨 4불소화붕산염, 칼륨 테트라키스-(5불소화페닐)붕산염, 칼륨 테트라페닐붕산염, 칼륨 테트라키스(p-톨릴)붕산염, 칼륨 테트라키스(m-톨릴)붕산염, 칼륨 테트라키스(2,4-디메틸-페닐)붕산염, 칼륨 테트라키스(3,5-디메틸페닐)붕산염, 칼륨 4불소화-붕산염, 리튬 테트라키스(5불소화페닐)알루미늄산염, 리튬 테트라페닐알루미늄산염, 리튬 테트라키스(p-톨릴)알루미늄산염, 리튬 테트라키스(m-톨릴)알루미늄산염, 리튬 테트라키스(2,4-디메틸페닐)알루미늄산염, 리튬 테트라키스(3,5-디메틸페닐)알루미늄산염, 리튬 4불소화알루미늄산염, 나트륨 테트라키스(5불소화-페닐)알루미늄산염, 나트륨 테트라페닐알루미늄산염, 나트륨 테트라키스(p-톨릴)-알루미늄산염, 나트륨 테트라키스(m-톨릴)알루미늄산염, 나트륨 테트라키스(2,4-디메틸페닐)-알루미늄산염, 나트륨 테트라키스(3,5-디메틸페닐)알루미늄산염, 나트륨 4불소화-알루미늄산염, 칼륨 테트라키스(5불소화페닐)알루미늄산염, 칼륨 테트라페닐알루미늄산염, 칼륨 테트라키스(p-톨릴)알루미늄산염, 칼륨 테트라키스(m-톨릴)-알루미늄산염, 칼륨 테트라키스(2,4-디메틸페닐)알루미늄산염, 칼륨 테트라키스(3,5-디메틸페닐)알루미늄산염, 칼륨 4불소화알루미늄산염, 및 기타 등, 또는 이들의 조합. 본 발명에서 유용한 이온화 이온성 화합물은 이들에 한정되지 않는다; 다른 예시적 이온화 이온성 화합물은 본원에 전체가 참조로 포함되는 미국특허번호 5,576,259 및 5,807,938에 기재된다.

[0299] 올레핀 단량체

[0300] 본 발명의 촉매조성물 및 중합 공정과 함께 유용할 수 있는 불포화 반응물들에는 적어도 하나의 올레핀 이중결합을 가지며 분자 당 약 2 내지 30개의 탄소 원자를 가지는 올레핀 화합물이 포함된다. 본 발명은 에틸렌 또는 프로필렌과 같은 하나의 올레핀을 사용하는 동중합 공정, 및 적어도 하나의 상이한 올레핀 화합물과의 공중합, 삼중합, 등 반응을 포함한다. 예를들면, 생성된 에틸렌 공중합체, 삼중합체는 일반적으로 다량의 에틸렌 (>50 몰 퍼센트) 및 소량의 공단량체 <50 몰 퍼센트)를 포함할 수 있으나, 반드시 그러한 것은 아니다. 에틸렌과 공중합될 수 있는 공단량체는 분자 사슬 에서 3 내지 약 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다.

[0301] 본 발명에서 비환형, 환형, 다환형, 말단(a), 내부, 선형, 분지형, 치환된, 치환되지 않은, 기능화된, 및 기능화되지 않은 올레핀들이 사용될 수도 있다. 예를들면, 본 발명의 촉매조성물로 중합될 수 있는 전형적인 불포화 화합물에는 에틸렌, 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-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-헵텐, 2-헵텐, 3-헵텐, 4개의 노르말 옥텐, (예를들면, 1-옥텐), 4개의 노르말 노넨, 4개의 노르말 데센, 및 기타 등, 또는이들 중 둘 이상의 혼합물이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 시클로펜텐, 시클로헥센, 노르보닐렌, 노르보나디엔, 및 기타 등을 포함하는, 그러나 이에 제한되지 않는, 환형 및 이환형 올레핀이 상기와 같이 중합될 수 있다. 스티렌 역시 본 발명에서 단량체로 사용될 수 있다. 일 양태에서, 올레핀 단량체는 C₂-C₁₀ 올레핀; 달리, 올레핀 단량체는 에틸렌; 또는 달리, 올레핀 단량체는 프로필렌이다.

[0302] 공중합체 (또는 달리, 삼중합체)가 필요한 경우, 올레핀 단량체는, 최소한 하나의 공단량체와 공중합되는 예를들면, 에틸렌 또는 프로필렌을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 양태에 의하면, 중합 공정에서 올레핀 단량체는 에틸렌을 포함한다. 본 양태에서, 적합한 예시적 올레핀 공단량체들은, 제한적이지 않지만, 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, 및 기타 등, 또는 이들의 조합을 포함한다. 본 발명의 일 양태에 의하면, 공단량체는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 스티렌, 또는 이

들의 임의 조합을 포함할 수 있다.

[0303] 공중합체 생성을 위하여 반응기 구역에 도입되는 공단량체 함량은 일반적으로 단량체 및 공단량체의 총 중량에 기본 양태에서하여 약 0.01 내지 약 50 중량 퍼센트의 공단량체 일 수 있다. 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 반응기 구역으로 도입되는 공단량체의 양은 단량체 및 공단량체의 총 중량에 기본 양태에서하여 약 0.01 내지 약 40 중량 퍼센트의 공단량체일 수 있다. 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 반응기 구역으로 도입되는 공단량체의 양은 단량체 및 공단량체의 총 중량에 기본 양태에서하여 약 0.1 내지 약 35 중량 퍼센트의 공단량체 일 수 있다. 또 다른 양태에서, 반응기 구역으로 도입되는 공단량체의 양은 단량체 및 공단량체의 총 중량에 기본 양태에서하여 약 0.5 내지 약 20 중량 퍼센트의 공단량체 일 수 있다.

[0304] 분지형, 치환된, 또는 기능화된 올레핀이 반응물로서 사용되는 경우, 입체 장애는 중합 반응을 방해하거나 및/또는 느리게할 수도 있는 것으로 생각되지만, 이러한 이론에 제한되는 것은 아니다. 그러므로, 탄소-탄소 이중 결합으로부터 어느정도 떨어진 올레핀의 분지 및/또는 환형 부분(들)은, 탄소-탄소 이중 결합에 더욱 가까이 배치된 동일한 올레핀 치환체들이 반응을 저해하는 바와 같이 반응을 저해하는 것으로 예상되는 않을 것이다. 본 발명의 한 양태에 따르면, 적어도 하나의 단량체/반응물은 에틸렌일 수 있으며, 중합은 에틸렌만이 관여되는 동중합, 또는 상이한 비환형, 환형, 말단, 내부, 선형, 분지형, 치환된, 또는 치환되지 않은 올레핀과의 공중합이다. 또한, 본 발명의 촉매조성물은 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,4-펜타디엔, 및 1,5-헥사디엔을 포함한 디올레핀 화합물의 중합에서 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0305] 촉매조성물

[0306] 본 발명은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 및 최소한 하나의 활성화제를 포함한 촉매조성물을 이용한다. 예를들면, 일 양태에서, 적합한 촉매조성물은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 및 활성화제-지지체 (예를들면, 화학적-처리된 고체산화물)를 포함하고, 한편 다른 양태에서, 적합한 촉매조성물은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 및 알루미늄산 (예를들면, 메틸알루미늄산)을 포함할 수 있다. 선택적으로, 이들 촉매조성물은 또한 하나 이상의 유기알루미늄 화합물을 포함할 수 있다. 이들 촉매조성물은 다양한 최종 사용 용도를 위하여 폴리올레핀-동중합체, 공중합체, 및 기타 등을 생성할 수 있다. 촉매성분들 I 및 II는 상기되었다.

[0307] 본 발명의 양태들에 의하면, 촉매성분 I은 하나 이상의 다리결합된 메탈로센 화합물을 포함하고 및/또는 촉매성분 II는 하나 이상의 메탈로센 화합물을 포함한다. 또한, 추가적인 메탈로센 화합물(들)이 본원에 기재된 이점들을 감소시키지 않는 한, 추가적인 메탈로센 화합물들 -촉매성분 I 또는 촉매성분 II에서 특정된 것들 외- 이 촉매조성물 및/또는 중합 공정에 사용될 수 있다. 추가로, 하나 이상의 활성화제 (예를들면, 하나 이상의 활성화제-지지체, 활성화제-지지체 및 알루미늄산 조합 등) 및/또는 하나 이상의 유기알루미늄 화합물 역시 이용될 수 있다.

[0308] 본 발명의 촉매조성물은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 및 최소한 하나의 활성화제를 포함한다. 예를들면, 활성화제는 활성화제-지지체, 알루미늄산 화합물, 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물, 이온화 이온성 화합물, 및 기타 등, 또는 이들의 임의 조합을 포함한다. 따라서, 촉매조성물은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 및 활성화제-지지체; 달리, 촉매조성물은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 및 알루미늄산 화합물; 달리, 촉매조성물은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 및 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물; 또는 달리, 촉매조성물은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 및 이온화 이온성 화합물을 포함할 수 있다. 선택적으로, 촉매조성물은 또한 유기알루미늄 화합물을 포함할 수 있다.

[0309] 일부 양태들에서, 본 발명의 촉매조성물은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 최소한 하나의 활성화제-지지체, 및 최소한 하나의 유기알루미늄 화합물을 포함할 수 있다. 예를들면, 활성화제-지지체는 불소화 알루미늄, 염소화 알루미늄, 브롬화 알루미늄, 황산화 알루미늄, 불소화 실리카-알루미늄, 염소화 실리카-알루미늄, 브롬화 실리카-알루미늄, 황산화 실리카-알루미늄, 불소화 실리카-지르코니아, 염소화 실리카-지르코니아, 브롬화 실리카-지르코니아, 황산화 실리카-지르코니아, 불소화 실리카-티타니아, 불소화 실리카-코팅된 알루미늄, 황산화 실리카-코팅된 알루미늄, 인산화 실리카-코팅된 알루미늄, 및 기타 등, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 추가로, 유기알루미늄 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 수소화물, 디에틸알루미늄 에톡시드, 디에틸알루미늄 염화물, 및 기타 등, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0310] 본 발명의 다른 양태에서, 촉매조성물은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 활성화제-지지체, 및 유기알루미늄 화합물을 포함하고, 여기에서 본 촉매조성물은 실질적으로 알루미늄산, 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물, 이온화 이온성 화합물, 및/또는 기타 유사한 물질들이 결합되며; 달리, 실질적으로 알루미늄산; 달리, 실질적으로 유기붕소 또

는 유기붕산염 화합물; 또는 달리, 실질적으로 이온화 이온성 화합물이 결합된다. 이들 양태에서, 촉매조성물은 하기에서 논의되는 바와 같이, 이들 추가적인 물질 결합 상태에서 촉매활성을 가진다. 예를들면, 본 발명의 촉매조성물은 실질적으로 촉매성분 I, 촉매성분 II, 활성화제-지지체, 및 유기알루미늄 화합물로 이루어지고, 여기에서 촉매조성물의 촉매 활성보다 약 10% 이상 촉매조성물 활성을 증가/감소시키는 기타 물질들이 존재하지 않는다.

[0311] 그러나, 본 발명의 다른 양태들에서, 이들 활성화제/조촉매가 사용될 수 있다. 예를들면, 촉매성분 I, 촉매성분 II, 활성화제-지지체, 및 유기알루미늄 화합물을 포함하는 촉매조성물은 또한 선택적인 조촉매를 포함할 수 있다. 본 양태에서 적합한 조촉매는, 제한적이지 않지만, 알루미늄산화물 화합물, 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물, 이온화 이온성 화합물, 및 기타 등, 또는 이들의 임의 조합을 포함한다. 하나 이상의 조촉매가 촉매조성물에 존재할 수 있다.

[0312] 본원에서 고려되는 특정 양태에서, 촉매조성물은 활성화제 (하나 이상), 선택적으로 유기알루미늄 화합물 (하나 이상), 단지 하나의 촉매성분 I 메탈로센 화합물, 및 단지 하나의 촉매성분 II 메탈로센 화합물을 포함하는 이중 촉매조성물이다. 이들 및 기타 양태들에서, 촉매조성물은 활성화제; 선택적으로, 유기알루미늄 화합물; 식 (C) 또는 식 (D)를 가지는 단지 하나의 화합물; 및 MET-II-A, MET-II-B, MET-II-C, MET-II-D, MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H, 또는 식 (E)를 가지는 화합물에서 선택되는 단지 하나의 화합물을 포함할 수 있다. 예를들면, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (C)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 MET-II-A; 달리, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (C)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 MET-II-B; 달리, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (C)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 MET-II-C; 달리, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (C)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 MET-II-D; 달리, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (C)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 MET-II-E; 달리, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (C)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 MET-II-F; 달리, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (C)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 MET-II-G; 달리, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (C)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 MET-II-H; 달리, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (D)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 MET-II-A; 달리, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (D)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 MET-II-B; 달리, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (D)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 MET-II-C; 달리, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (D)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 MET-II-D; 달리, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (D)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 MET-II-E; 달리, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (D)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 MET-II-F; 달리, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (D)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 MET-II-G; 달리, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (D)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 MET-II-H; 달리, 촉매조성물은 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 식 (D)를 가지는 단지 하나의 화합물, 및 식 (E)를 가지는 단지 하나의 화합물을 포함한다. 이들 양태에서, 단 둘의 메탈로센 화합물들 즉, 하나의 촉매성분 I 메탈로센 화합물 및 하나의 촉매성분 II 메탈로센 화합물이 촉매조성물에 존재한다. 또한 이중 메탈로센 촉매조성물은 소량의 추가적인 메탈로센 화합물(들)을 함유할 수 있지만, 필수적인 것은 아니고, 포괄적으로 이중 촉매조성물은 실질적으로 상기 언급된 두 메탈로센 화합물들로 이루어지고, 임의의 추가적인 메탈로센 화합물들이 결합되고, 여기에서 추가적인 메탈로센 화합물들은 추가적인 메탈로센 화합물들이 결합된 촉매조성물의 촉매 활성보다 약 10% 이상 촉매조성물 활성을 증가/감소시키지 않는다.

[0313] 본 발명은 또한 예를들면, 각 촉매성분들을 임의의 순서 또는 순차로 접촉하는 이들 촉매조성물 제조방법을 포함한다.

[0314] 촉매성분 I, 촉매성분 II, 또는 모두의 메탈로센 화합물은 필요하다면 반드시 중합될 필요는 없는 올레핀 단량체 및 유기알루미늄 화합물과 제1시기 동안, 이러한 사전접촉 혼합물 및 활성화제-지지체 접촉 전에 사전접촉될 수 있다. 메탈로센 화합물 또는 화합물들, 올레핀 단량체, 및 유기알루미늄 화합물 사이 접촉 제1 시기, 사전접촉 시간은 전형적으로 약 1 분 내지 약 24 시간, 예를들면, 약 0.05 시간 내지 1 시간이다. 사전접촉 시간이 약 10 분 내지 약 30 분일 수 있다. 달리, 사전접촉 공정은 단일 단계가 아닌 다중 단계들로 구현될 수 있고, 여기에서 각각 다른 조합의 촉매성분들을 포함하는 다중 혼합물들이 제조된다. 예를들면, 최소한 두 촉매성분들이 접촉하여 제1 혼합물을 형성하고, 이어 제1 혼합물 및 최소한 하나의 다른 촉매성분 접촉에 의해

제2 혼합물을 형성하고, 기타 등등으로 진행된다.

- [0315] 다중 사전접촉 단계들은 단일 용기 또는 다수의 용기들에서 진행될 수 있다. 또한, 다중 사전접촉 단계들은 직렬(순차적), 병렬, 또는 이들의 조합으로 수행될 수 있다. 예를들면, 두 촉매성분들의 제1 혼합물은 제1 용기에서 형성될 수 있고, 제1 혼합물 및 하나의 추가적인 촉매성분을 포함한 제2 혼합물은 제1 용기 또는 진형적으로 제1 용기 하류에 위치하는 제2 용기에서 형성될 수 있다.
- [0316] 다른 양태에서, 하나 또는 그 이상의 촉매 성분들은 분할되고, 상이한 사전접촉 처리에서 사용될 수 있다. 예를들면, 촉매 성분 일부는 최소한 하나의 다른 촉매 성분과 사전접촉을 위하여 제1 사전접촉 용기로 공급될 수 있는 반면, 동일한 촉매 성분의 잔류물(remainder)은 다른 촉매 성분과 사전접촉을 위하여 제2 사전접촉 용기로 공급될 수 있거나 또는 반응기로 직접 또는 이들의 조합으로 직접 공급될 수 있다. 사전접촉은 탱크, 교반 혼합 탱크, 다양한 정지 혼합 장치, 튜브, 플라스크, 임의의 유형의 용기와 같은 적절한 장치 또는 이들의 조합에서 수행될 수 있다.
- [0317] 본 발명의 다른 양태에서, 다양한 촉매성분들(예를들면, 메탈로센(들), 활성화제-지지체, 유기알루미늄 조촉매, 및 선택적으로 불포화 탄화수소)은 동시에 중합 반응기에서 접촉되고 중합 반응이 진행된다. 달리, 임의의 둘 이상의 촉매성분들은 반응 구역에 도입되기 전에 용기에서 사전접촉된다. 이러한 사전접촉 단계는 연속적일 수 있고, 사전접촉된 생성물은 반응기에 연속적으로 공급되거나, 또는 사전접촉된 생성물이 촉매조성물을 제조하기 위하여 첨가되는 단계적 또는 일괄 방식일 수 있다. 이러한 사전접촉 단계는 수 분 양태에서 내지 수 일, 또는 더 이상까지의 시간에 걸쳐 실시될 수 있다. 본 양태에서, 연속 사전접촉 단계는 포괄적으로 약 1 초 내지 약 1 시간에 걸쳐 진행된다. 다른 양태에서, 연속 사전접촉 단계는 약 10 초 내지 약 45 분, 또는 약 1 분 내지 약 30 분 동안 실시된다.
- [0318] 일단 메탈로센 화합물(들), 올레핀 단량체, 및 유기알루미늄 조촉매의 사전접촉 혼합물이 활성화제-지지체와 접촉되면, (활성화제-지지체를 더 포함하는) 이 조성물은 "사후접촉 혼합물"으로 명명된다. 사후접촉 혼합물은 중합 반응을 개시하기에 앞서, 선택적으로 제 2 시기, 사후접촉 시간 동안 접촉된 상태로 두어질 수 있다. 사전접촉 혼합물과 활성화제-지지체 사이의 사후접촉 시간은 약 1 분 내지 약 24 시간일 수 있다. 추가적 양태에서, 사후접촉 시간은 약 0.05 시간 내지 약 1 시간의 범위일 수 있다. 사전접촉, 사후접촉 단계, 또는 이들 모든 단계는 사전접촉 또는 사후접촉 없이 제조된 동일한 촉매 조성물에 비하여, 중합체의 생산성을 증가시킬 수 있다. 그러나, 사전접촉단계도 사후접촉 단계도 반드시 필요한 것은 아니다.
- [0319] 사후접촉 혼합물은 흡착, 함침 또는 사전접촉 혼합물과 활성화제-지지체의 상호작용을 가능하게하여, 사전접촉 혼합물의 성분들 중 일부가 활성화제-지지체의 위에 부동화, 흡착 또는 침전되도록 하기에 충분한 기간 동안 및 충분한 온도에서 가열될 수도 있다. 가열이 적용되는 경우, 사후접촉 혼합물은 약 0 °F 내지 약 150 °F, 또는, 약 40 °F 내지 약 95 °F 에서 가열될 수 있다.
- [0320] 본 발명의 한 양태에 따르면, 촉매조성물에서 메탈로센 화합물들의 몰 대 유기알루미늄 화합물의 몰의 몰비는 대략 약 1:1 내지 약 1:10,000 일 수 있다. 다른 양태에서, 몰비는 약 1:1 내지 약 1:1,000 일 수 있다. 또 다른 양태에서, 메탈로센 화합물들의 몰 대 유기알루미늄 화합물의 몰의 몰비는 몰비는 약 1:1 내지 약 1:100 일 수 있다. 이들 몰비는 사전접촉 및/또는 사후접촉 단계들이 적용되면, 조합된 사전접촉 혼합물 및 사후접촉 혼합물 모두에서의 메탈로센 화합물들(촉매성분 I, 촉매성분 II, 기타 메탈로센들 등) 총 몰 대 유기알루미늄 화합물(또는 화합물들)의 총량 비율을 나타낸다.
- [0321] 사전접촉 단계가 사용될 때, 사전접촉 혼합물에서 올레핀 단량체 총 몰 대 메탈로센(들) 총 몰의 몰비는 대략 약 1:10 내지 약 100,000:1이다. 하나 이상의 올레핀 단량체 및/또는 하나 이상의 메탈로센이 사전접촉 단계에 사용되는 본 발명의 양태에서, 각각의 성분 총 몰이 본 비율에 사용된다. 또한 본 발명의 다른 양태에서, 본 몰비는 약 10:1 내지 약 1,000:1 일 수 있다.
- [0322] 대략, 유기알루미늄 화합물 대 활성화제-지지체 중량비는 약 10:1 내지 약 1:1000이다. 하나 이상의 유기알루미늄 화합물 및/또는 하나 이상의 활성화제-지지체가 이용되면, 본 비율은 각 성분 총 중량에 기초한다. 다른 양태에서, 유기알루미늄 화합물 대 활성화제-지지체의 중량비는 약 3:1 내지 약 1:100, 또는 약 1:1 내지 약 1:50이다.
- [0323] 본 발명의 일부 양태들에서, 메탈로센들 대 활성화제-지지체 중량비는 약 1:1 내지 약 1:1,000,000이다. 하나 이상의 활성화제-지지체가 적용되면, 본 비율은 각 성분 총 중량에 기초한다. 다른 양태에서, 본 중량비는 약 1:5 내지 약 1:100,000, 또는 약 1:10 내지 약 1:10,000이다. 또 다른 양태에서, 메탈로

센 화합물들 대 활성화제-지지체 중량비는 약 1:20 내지 약 1:1000이다.

[0324] 본 발명의 일 양태에서, 촉매조성물에서 촉매성분 I 대 촉매성분 II 몰비는 약 5:1 내지 약 100:1, 예를들면, 약 6:1 내지 약 75:1, 약 7:1 내지 약 50:1, 또는 약 8:1 내지 약 25:1이다. 또 다른 양태에서, 촉매 조성물에서 촉매성분 I 대 촉매성분 II 몰비는 약 5:1 내지 약 20:1이다. 예를들면, 촉매조성물에서 촉매성분 I 대 촉매성분 II 몰비는 약 6:1 내지 약 18:1, 약 7:1 내지 약 16:1, 또는 약 8:1 내지 약 15:1이다. 본 발명의 또 다른 양태에 의하면, 약 6:1, 약 7:1, 약 8:1, 약 9:1, 약 10:1, 약 11:1, 약 12:1, 약 13:1, 약 14:1, 약 15:1, 약 16:1, 약 17:1, 및 약 18:1인 촉매조성물에서의 촉매성분 I 대 촉매성분 II 몰비가 본원에서 고려된다.

[0325] 본 발명 촉매조성물들은 포괄적으로 시간 당 활성화제-지지체 그램 당 약100 그램 이상의 폴리에틸렌 (내용에 따라 동중중합체, 공중합체 등) 촉매활성 (gP/(gAS·hr로 약칭))을 가진다. 다른 양태에서, 촉매 활성은 약 150 이상, 약 200 이상, 또는 약 250 gP/(gAS·hr) 이상이다. 또 다른 양태에서, 본 발명의 촉매조성물들의 촉매 활성은 약 500 이상, 약 1000 이상, 또는 약 1500 gP/(gAS·hr) 이상인 것에 특징이 있다. 또 다른 양태에서, 촉매 활성은 약 2000 gP/(gAS·hr) 이상이다. 본 활성은 약 550 psig의 에틸렌 압력 및 약 90°C의 중합 온도에서, 희석제로서 이소부탄을 사용하는 슬러리 중합조건하에서 측정된다.

[0326] 상기된 바와 같이, 본 발명의 일부 양태에서 메탈로센 화합물(들), 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 및 올레핀 단량체의 어떠한 조합이라도 사전접촉될 수 있다. 올레핀 단량체와의 사전접촉이 발생할 때, 사전접촉 단계에서 사용되는 올레핀 단량체는 중합될 올레핀과 동일하여야 할 필요는 없다. 또한, 촉매 성분들의 조합들 중에서 사전접촉 단계가 제 1 시기 동안 사용될 때, 이러한 사전접촉 혼합물은 촉매 성분들의 다른 조합들 간의 제 2 시기 동안의 후속적 사후접촉 단계에서 사용될 수 있다. 예를들면, 메탈로센 화합물들, 유기알루미늄 화합물, 및 1-헥센은 제 1 시기 동안 사전접촉 단계에서 사용될 수 있으며, 이러한 사전접촉 혼합물은 이후 활성화제-지지체와 접촉되어, 중합 반응을 개시하기에 앞서 제 2 시기 동안 접촉되는 사후접촉 혼합물을 형성할 수 있다. 예를들면, 메탈로센 화합물(들), 올레핀 단량체, 활성화제-지지체, 및 유기알루미늄 화합물의 조합물 간의 접촉을 위한 제 1 시기인, 사전접촉 시간은, 약 1 분 내지 약 24 시간, 약 3분 내지 약 1 시간, 또는 약 10분 내지 약 30분일 수 있다. 사후접촉 혼합물은 선택적으로 중합 공정을 개시하기에 앞서, 제 2 시기인 사후접촉 시간 동안 접촉된 상태로 두어질 수 있다. 본 발명의 한 양태에 따르면, 사전접촉 혼합물과 남아있는 촉매 성분들 간의 사후접촉 시간은 약 1 분 내지 약 24 시간, 또는 약 0.1 시간 내지 약 1 시간일 수 있다.

[0327] 중합 공정

[0328] 본 발명의 촉매조성물은 올레핀들을 중합하여 동중중합체, 공중합체, 삼중합체, 및 기타 등으로 형성하기 위하여 사용될 수 있다. 본 발명의 촉매조성물 존재에서 올레핀 중합을 위한 공정은 촉매조성물을 올레핀 단량체 및 선택적으로 올레핀 공단량체과 올레핀 중합체를 생성하는 중합 조건에서 접촉하는 단계를 포함하고, 여기에서 촉매조성물은 촉매성분 I, 촉매성분 II, 활성화제 (예를들면, 활성화제-지지체, 알루미늄옥산 등.), 및 선택적으로 유기알루미늄 화합물을 포함한다. 촉매성분 I은 식 (C)을 가지는 화합물, 식 (D)를 가지는 화합물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 촉매성분 II는 MET-II-A, MET-II-B, MET-II-C, MET-II-D, MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H, 또는 식 (E)를 가지는 화합물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 활성화제는 활성화제-지지체, 알루미늄옥산 화합물, 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물, 이온화 이온성 화합물, 및 기타 등, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 활성화제-지지체는 불소화 알루미늄, 염소화 알루미늄, 브롬화 알루미늄, 황산화 알루미늄, 불소화 실리카-알루미늄, 염소화 실리카-알루미늄, 브롬화 실리카-알루미늄, 황산화 실리카-알루미늄, 불소화 실리카-지르코니아, 염소화 실리카-지르코니아, 브롬화 실리카-지르코니아, 황산화 실리카-지르코니아, 불소화 실리카-티타니아, 불소화 실리카-코팅된 알루미늄, 황산화 실리카-코팅된 알루미늄, 인산화 실리카-코팅된 알루미늄, 및 기타 등, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 유기알루미늄 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 수소화물, 디에틸알루미늄 에톡시드, 디에틸알루미늄 염화물, 및 기타 등, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0329] 본 발명의 다른 양태에 의하면, 중합 공정은 단 하나의 촉매성분 I 메탈로센 화합물 (예를들면, 식(C) 또는 식 (D)을 가지는 메탈로센 화합물); 단 하나의 촉매성분 II 메탈로센 화합물 (예를들면, MET-II-A, MET-II-B, 또는 MET-II-C); 최소한 하나의 활성화제 (예를들면, 최소한 하나의 활성화제-지지체); 및 선택적으로, 최소한 하나의 유기알루미늄 화합물을 포함한 촉매조성물을 적용할 수 있다.

[0330] 본 발명의 촉매조성물은 다양한 유형의 중합반응기를 적용한 올레핀 중합 방법에 사용될 수 있다. 본원에서 사

용된 바와 같이, "중합반응기"은 올레핀 단량체 및 공단량체 (하나 이상의 공단량체)를 중합하여 동중중합체, 공중합체, 삼중합체, 및 기타 등등을 생성할 수 있는 임의의 중합반응기를 포함한다. 다양한 유형의 반응기들은 회분식, 슬러리, 기체-상, 용액, 고압, 관형 또는 오토클레이브 반응기, 및 기타 등, 또는 이들의 조합으로서 언급될 수 있는 것들을 포함한다. 다양한 유형의 반응기에 대한 중합조건들은 본 분야의 숙련자에게 공지되어 있다. 기체상 반응기는 유동층 반응기 또는 단계적 수평 반응기를 포함할 수 있다. 슬러리 반응기는 수직 또는 수평 루프를 포함할 수 있다. 고압 반응기는 오토클레이브 또는 관형 반응기를 포함할 수 있다. 반응기 유형은 회분식 또는 연속식 공정을 포함할 수 있다. 연속식 공정은 간헐적(intermittent) 또는 연속적 생성물 배출(discharge)을 적용할 수 있을 것이다. 공정은 또한 미반응된 단량체, 미반응된 공단량체 및/또는 희석제의 일부 또는 완전한 직접 재순환을 포함할 수 있다.

[0331] 본 발명의 중합 반응기 시스템은 시스템에서 한 유형의 반응기 또는 동일하거나 상이한 유형의 다수의 반응기들을 포함할 수 있다. 다수의 반응기들에서 중합체 생성은 제1 중합반응기로부터 생성된 중합체를 제2 반응기로 전달 가능하게 하는 전달 장치에 의해 서로 연결된 적어도 2개의 분리된 중합 반응기에서 몇몇의 단계들을 포함할 수 있다. 반응기들 중 하나에서의 바람직한 중합 반응 조건은 다른 반응기의 조작 조건과 상이할 수 있다. 대안으로, 다수의 반응기들에서의 중합 반응은 연속된 중합 반응을 위해 하나의 반응기로부터 다음의 반응기로 중합체의 수동 전달을 포함할 수 있다. 다수의 반응기 시스템은 제한되지 않으나, 다수의 루프 반응기, 다수의 기체상 반응기, 루프와 기체상 반응기, 다수의 고압 반응기들의 조합, 또는 고압 반응기와 루프 및/또는 기체상 반응기의 조합을 포함할 수 있다. 다수의 반응기들은 직렬로, 병렬로, 또는 이들 모두로 운전될 수 있다.

[0332] 본 발명의 일 양태에 의하면, 중합 반응기 시스템은 수직 또는 수평 루프를 포함하는 최소한 하나의 루프 슬러리 반응기를 포함할 수 있다. 단량체, 희석제, 촉매, 및 공단량체는 연속적으로 루프 반응기에 공급될 수 있는데, 여기서 중합 반응이 일어난다. 일반적으로, 연속 공정은 중합 반응기로 단량체/공단량체, 촉매 및 희석제의 연속 도입과 이 반응기로부터 중합체 입자 및 희석제를 포함하는 현탁물의 연속 제거를 포함할 수 있다. 반응기 배출액(effluent)은 희석제, 단량체 및/또는 공단량체를 포함하는 액체로부터 고체 중합체를 제거하기 위해 플래쉬될 수 있다 (flushed). 다양한 기술들은, 제한되지 않으나, 열 추가 및 압력 감소의 조합을 포함할 수 있는 플래쉬(flushing); 사이클론 또는 하이드로사이클론 어느 것에서든 사이클론 작용에 의한 분리; 또는 원심분리에 의한 분리를 포함하는 분리단계를 위해 사용될 수 있다.

[0333] 전형적인 슬러리 중합 공정 (입자 형태 공정이라고도 알려짐)이 예를들면, 본원에 전체가 참조로 포함되는 미국특허번호 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191, 및 6,833,415에 개시된다.

[0334] 슬러리 중합 반응에서 사용되는 적절한 희석제는 중합되는 단량체 및 반응 조건 하에서 액체인 탄화수소를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 적절한 희석제의 예는, 프로판, 시클로hex산, 이소부탄, n-부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄 및 n-hex산과 같은 탄화수소를 포함하지만, 이에 국한되지 않는다. 일부의 루프 중합 반응은 희석제가 사용되지 않는벌크(bulk) 조건 하에서 일어날 수 있다. 전체가 참조로 포함되는, 미국특허번호 5,455,314호에서 공개된 바와 같이 프로필렌 단량체의 중합이 일 예이다.

[0335] 본 발명의 또 다른 양태에 의하면, 중합 반응기는 최소한 하나의 기체상 반응기를 포함할 수 있다. 이러한 시스템은 중합 반응 조건 하에서 촉매의 존재에서 유동층을 통과하여 연속적으로 순환되는 하나 또는 그 이상의 단량체를 포함하는 연속 재생 스트림을 사용할 수 있다. 재순환 스트림은 유동층으로부터 회수되고 다시 반응기로 재순환될 수 있다. 동시에, 중합체 생성물은 반응기로부터 회수될 수 있고 새로운 또는 신포 단량체는 중합된 단량체를 대체하기 위해 첨가될 수 있다. 이러한 기체상 반응기는 올레핀의 다중-단계 기체-상 중합 공정을 포함할 수 있는데, 여기서는 제1 중합 구역에서 형성되는 촉매-함유 중합체를 제2 중합 구역으로 공급하면서 올레핀은 적어도 2개의 독립된 기체-상 중합 구역의 기체상에서 중합된다. 하나의 유형의 기체상 반응기는 미국특허번호 5,352,749, 4588,790 및 5,436,304에 개시되는데, 이들의 각각은 전체로 본원에 참조로 포함된다.

[0336] 본 발명의 또 다른 양태에 의하면, 고압 중합반응기는 관형 반응기 또는 오토클레이브 반응기를 포함할 수 있다. 관형 반응기는 몇몇의 구역들을 가질 수 있는데, 여기서 새로운 단량체, 개시제 또는 촉매가 투입된다. 단량체는 불활성 기체 스트림에 혼입되고 반응기의 하나의 구역에서 도입될 수 있다. 개시제, 촉매 및/또는 촉매성분들은 기체 스트림에 혼입되고 반응기의 또 하나의 구역에서 도입될 수 있다. 기체 스트림은 중합 반응을 위해 상호혼합될 수 있다. 열과 압력은 최적의 중합 반응 조건을 얻기 위해 적절히 사용될 수 있다.

[0337] 본 발명의 또 다른 양태에 의하면, 중합 반응기는 용액 중합 반응기를 포함할 수 있는데, 여기서 단량체/공단량체는 적절한 교반 또는 기타 수단에 의해 촉매조성물과 접촉된다. 불활성 유기 희석제 또는 파인 단량

체를 포함하는 운반체)가 사용될 수 있다. 원한다면, 단량체/공단량체는 액체 물질의 존재 또는 부재하에서, 촉매 반응 생성물과 증기 상에서 접촉될 수 있다. 중합 구역은 반응 매체에서 중합체 용액 형성에 이르는 온도 및 압력에서 유지된다. 진탕은 양호한 온도 조절을 얻기 위해 및 중합 구역 전체에 걸쳐 균일 중합 혼합물을 유지하기 위해 사용될 수 있다. 적당한 수단이 중합 반응의 발열 열을 없애는데 이용된다.

[0338] 본 발명에 대해 적절한 중합반응기는 최소한 하나의 원료 공급 시스템, 최소한 하나의 촉매 또는 촉매 성분들을 위한 공급 시스템, 및/또는 최소한 하나의 중합체 회수 시스템의 임의 조합을 더욱 포함할 수 있다. 본 발명의 적합한 반응시스템은 공급 원료 정제, 촉매 저장 및 제조, 압출, 반응기 냉각, 중합체 회수, 분별증류, 재순환, 저장, 출하(loadout), 실험실 분석 및 공정 제어를 위한 시스템을 더욱 포함할 수 있다.

[0339] 중합 효율을 위해 제어되고 원하는 중합체 특성을 제공하도록 제어되는 중합조건들은 온도, 압력 및 다양한 반응물의 농도를 포함한다. 중합 온도는 촉매 생산성, 중합체 분자량 및 분자량 분포에 영향을 미칠 수 있다. 적절한 중합 온도는 깁스 자유 에너지 방정식에 따라서 중합분해반응 (depolymerization) 온도 아래 임의의 온도일 수 있다. 전형적으로 온도는 중합 반응기의 유형에 따라 약 60°C에서 약 280°C, 예를들면, 약 60°C에서 약 110°C이다. 일부 반응기 시스템에서, 중합 온도는 대략 약 70°C에서 약 110°C, 또는 약 90°C 내지 약 85°C까지를 포함한다.

[0340] 적절한 압력 또한 반응기 및 중합 반응 유형에 따라서 가변될 것이다. 루프 반응기에서 액체 상 중합 반응에 대한 압력은 전형적으로 1000 psig보다 적다. 기체 상 중합 반응에 대한 압력은 일반적으로 약 200 내지 500 psig이다. 관형 또는 오토클레이브 반응기에서 고압 중합 반응은 일반적으로 약 20,000 내지 75,000 psig에서 실행된다. 중합 반응기는 또한 일반적으로 더 높은 고온 및 고압에서 일어나는 초임계 영역에서 조작될 수 있다. 압력/온도 도표의 임계점 위 (초임계 상)에서의 운전은 이점을 제공할 수 있다.

[0341] 본 발명의 일 양태에 의하면, 중합 공정에서 수소 대 올레핀 단량체 비율이 제어된다. 본 중량비는 올레핀 단량체 중량에 기초하여 0 ppm 내지 약 10,000 ppm 수소일 수 있다. 예를들면, 수소 대 올레핀 단량체의 반응물 또는 공급 비율은 중량비가 약 10 ppm 내지 약 7500 ppm, 약 10 ppm 내지 약 5000 ppm, 또는 약 10 ppm 내지 약 1000 ppm 범위 내에 있을 수 있다.

[0342] 또한 단량체, 공단량체 (또는 공단량체들), 및/또는 수소가 본원에 참조로 전체가 포함되는 미국특허번호 5,739,220 및 미국특허공개번호 2004/0059070에 구현된 것과 유사한 방식으로 주기적으로 반응기에 주입되는 것도 고려될 수 있다.

[0343] 에틸렌 중합에서, 적용되는 공단량체(들)과 무관하게 수소 대 에틸렌 단량체 공급비율은 대략 중량비가 약 0 ppm 내지 약 1000 ppm 범위에 들도록 제어되지만, 특정 중량비 목표는 원하는 중합체 분자량 또는 용융지수(MI)에 따라 다르다. MI가 1 g/10분 정도인 에틸렌 중합체들 (동중중합체, 공중중합체 등)에 대하여는, 수소 대 에틸렌 중량비는 전형적으로 약 5 ppm 내지 약 300 ppm, 예를들면, 약 10 ppm 내지 약 250 ppm, 또는 약 10 ppm 내지 약 200 ppm이다.

[0344] 촉매성분 I, 촉매성분 II, 및 활성화제 (예를들면, 활성화제-지지체, 및 선택적으로 유기알루미늄 화합물)를 포함한 촉매조성물을 이용하는 본 발명의 공정은, 예기치 않게, 중합체 생성물, 또는 중합체 생산율(lb/hr)을 증가시킬 수 있다. 예를들면, 본 발명의 일 양태에서, 본 공정 (예를들면, 연속 중합 공정)에 의해 시간 당 생성되는 올레핀 중합체 양은 촉매성분 II가 없는 동일 중합 조건에서 시간 당 수득되는 올레핀 중합체 함량보다 최소한 10% 많다. 다른 양태에서, 본 공정에 의해 시간 당 생성되는 올레핀 중합체 양은 촉매성분 II가 없는 동일 중합 조건에서 시간 당 수득되는 올레핀 중합체 함량보다 약 10% 내지 약 50%, 약 10% 내지 약 40%, 또는 약 10% 내지 약 30% 많다. 또 다른 양태에서, 본 공정에 의해 시간 당 생성되는 올레핀 중합체 양은 촉매성분 II가 없는 동일 중합 조건에서 시간 당 수득되는 올레핀 중합체 함량보다 약 15% 내지 약 35% 많다. 또 다른 양태에서, 이러한 생성물 (예를들면, 시간 당 얻어지는 중합체 양) 증가는 촉매성분 I 대 촉매성분 II 몰비가, 예를들면, 약 6:1 내지 약 75:1, 약 7:1 내지 약 50:1, 약 8:1 내지 약 25:1, 또는 약 8:1 내지 약 15:1 범위에서 달성될 수 있다. 소정 양태들에서, 이러한 생성물 증가는 촉매성분 I 메탈로센이 알킬릴 부분을 가질 때, 및/또는 본 공정에 의해 생성된 올레핀 중합체가 약 0.89 내지 약 0.93 g/cm³ (달리, 약 0.90 내지 약 0.92 g/cm³)의 밀도를 가지는 에틸렌 공중중합체일 때, 및/또는 본 공정에 의해 생성된 올레핀 중합체가 약 0.1 내지 약 5 g/10분 (달리, 약 0.5 내지 약 1.5 g/10분)의 용융지수를 가지는 에틸렌 공중중합체일 때 달성될 수 있다.

[0345] 다른 양태에서, 개시된 공정은 중합체 생성물 증가 방법일 수 있다. 촉매성분 I, 활성화제 (예를들면, 알루미늄

산, 황산화제-지지체 등), 및 선택적으로 유기알루미늄 화합물을 포함한 촉매조성물 존재에서 운전되는 올레핀 중합 공정 (예를들면, 연속 중합 공정)의 중합체 생성물을 증가시키는 이러한 하나의 방법은, 촉매성분 II를 촉매성분 I 대 촉매성분 II 몰비가 약 6:1 내지 75:1가 되도록 촉매조성물에 도입하는 것을 포함한다. 달리, 촉매성분 I 대 촉매성분 II 몰비가 약 7:1 내지 약 50:1, 약 8:1 내지 약 25:1, 또는 약 8:1 내지 약 15:1 범위에 들도록 촉매성분 II는 촉매조성물에 첨가될 수 있다. 올레핀 중합 공정의 중합체 생성물 증가 방법은 촉매성분 II 첨가 전의 중합체 생성물과 비교할 때 중합체 생성물 (lb/hr)을 약 10% 내지 약 50%, 약 10% 내지 약 40%, 약 15% 내지 약 35%, 또는 약 15% 내지 약 30%까지 높일 수 있다. 또한, 이러한 생성물 증가는 촉매성분 I 메탈로센이 알켄일 부분을 가질 때, 및/또는 본 공정에 의해 생성된 올레핀 중합체가 약 0.89 내지 약 0.93 g/cm³ (달리, 약 0.90 내지 약 0.92 g/cm³)의 밀도를 가지는 에틸렌 공중합체일 때, 및/또는 본 공정에 의해 생성된 올레핀 중합체가 약 0.1 내지 약 5 g/10분 (달리, 약 0.5 내지 약 1.5 g/10분)의 용융지수를 가지는 에틸렌 공중합체일 때 달성될 수 있다.

[0346] 더불어, 출원인들은 본 발명의 양태들은 상기 생성물 증가를 제공하고 명백하게 특정 중합체 등급 (예를들면, 목표 용융지수 및 밀도를 가지는 소망 중합체 수치 등급) 생산 운전이 대략 약 8-12 시간을 초과하여 진행되는 연속 중합공정 (예를들면, 루프 슬러기, 기체상, 용액, 및 기타 등, 또는 이들의 조합)에 이익을 제공한다는 것을 고려한다. 추가로, 예를들면 24 시간, 또는 36 시간, 또는 48 시간, 또는 72 시간, 또는 96 시간, 또는 120 시간, 또는 144 시간 초과, 및 기타 등과 같은 더욱 장기적인 특정 중합체 등급의 생산 운전은, 본원에 기재된 중합체 생성물 증가 방법 및 올레핀 중합 공정으로 더욱 유리할 수 있다.

[0347] 중합반응기에 투입되는 반응물들의 농도는 소정의 물리적 및 기계적 성질들을 갖는 수지를 제조하기 위해 제어될 수 있다. 중합체 수치로 형성될 제안된 최종-용도 생성물 및 그 생성물을 형성하는 방법은 궁극적으로 바람직한 중합체 특성 및 성질을 결정한다. 기계적 성질은 인장, 굽힘, 충격, 크리프, 응력 완화 및 강도 시험을 포함한다. 물리적 성질은 밀도, 분자량, 분자량 분포, 용융 온도, 유리 전이 온도, 결정 용융 온도, 밀도, 입체규칙성, 균열 성장, 긴 사슬 분지도 및 유동 측정을 포함한다.

[0348] 또한 본 발명은 본원에 기재된 임의의 중합공정에 의해 생성된 중합체에 관한 것이고 이를 포괄한다. 본 발명에 따라 생성된 중합체로부터 제조물이 형성되고 및/또는 상기 중합체를 포함한다.

[0349] 중합체 및 물품

[0350] 본 발명에 따라 생성된 중합체가, 예를들면, 에틸렌 중합체 또는 공중합체인 경우, 이의 특성은 폴리올레핀 산업에서 공지되고 적용되는 다양한 분석방법으로 특정된다. 본 발명의 에틸렌 중합체로부터 제조물이 형성되고, 및/또는 상기 중합체를 포함하며, 이하 전형적인 특성이 제공된다.

[0351] 상기 이중 촉매시스템을 이용하는 본원에 기재된 공정은, 분자량, 예를들면, 중량-평균 분자량 (Mw)이 증가된 중합체를 제공한다. 본 발명의 일부 양태들에서, 본 공정 (촉매성분 I, 촉매성분 II 등 포함)에 의해 생성된 올레핀 중합체의 Mw는 촉매성분 II가 없는 동일한 중합 조건에서 얻어진 올레핀 중합체의 Mw 보다 최소한 10% 크다. 예를들면, 본 공정에 의해 생성된 올레핀 중합체의 Mw는 촉매성분 II가 없는 동일한 중합 조건에서 얻어진 올레핀 중합체의 Mw 보다 약 10% 내지 약 100%, 약 15% 내지 약 100%, 약 15% 내지 약 75%, 또는 약 15% 내지 약 50% 크다. 다른 양태에서, 본 공정에 의해 생성된 올레핀 중합체의 Mw는 촉매성분 II가 없는 동일한 중합 조건에서 얻어진 올레핀 중합체의 Mw 보다 약 10% 내지 약 40% 크다. 본 발명의 또 다른 양태에 의하면, 이러한 Mw 증가 (예를들면, 약 10% 내지 약 100%)는 촉매성분 I 대 촉매성분 II 몰비가, 예를들면 약 6:1 내지 약 75:1, 약 7:1 내지 약 50:1, 약 8:1 내지 약 25:1, 또는 약 8:1 내지 약 15:1일 때 달성될 수 있다.

[0352] 유사하게, 본원에 기재된 중합공정은 더 낮은 용융지수 (MI) 및/또는 고하중 용융지수 (HLMI)를 가지는 중합체를 제공한다. 본 발명의 일 양태에서, 본 공정 (촉매성분 I, 촉매성분 II 등 포함)에 의해 생성된 올레핀 중합체의 MI 및/또는 HLMI는 촉매성분 II가 없는 동일한 중합 조건에서 얻어진 올레핀 중합체의 MI 및/또는 HLMI 보다 최소한 10% 낮다. 예를들면, 본 공정에 의해 생성된 올레핀 중합체의 MI 및/또는 HLMI는 촉매성분 II가 없는 동일한 중합 조건에서 얻어진 올레핀 중합체의 MI 및/또는 HLMI 보다 약 15% 내지 약 80%, 약 15% 내지 약 70%, 약 15% 내지 약 60%, 또는 약 15% 내지 약 50% 낮다. 다른 양태에서, 본 공정에 의해 생성된 올레핀 중합체의 MI 및/또는 HLMI는 촉매성분 II가 없는 동일한 중합 조건에서 얻어진 올레핀 중합체의 MI 및/또는 HLMI 보다 약 20% 내지 약 60% 낮다. 본 발명의 다른 양태에 의하면, 이러한 MI 및/또는 HLMI (예를들면, 약 15% 내지 약 80%) 감소는 촉매성분 I 대 촉매성분 II 몰비가, 예를들면 약 6:1 내지 약 75:1, 약 7:1 내지 약 50:1,

약 8:1 내지 약 25:1, 또는 약 8:1 내지 약 15:1일 때 달성될 수 있다.

- [0353] 본 발명의 공정에 따라 생성되는 에틸렌 중합체 (동중중합체, 공중합체, 삼중합체 등)는 대략 용융지수가 약 0.01 내지 약 20 g/10분이다. 약 0.1 내지 약 15 g/10분, 또는 약 0.1 내지 약 10 g/10분의 용융지수도 본 발명의 일부 양태들에서 고려된다. 예를들면, 본 발명의 중합체는 약 0.1 내지 약 5, 약 0.25 내지 약 2, 또는 약 0.5 내지 약 1.5 g/10 분의 용융지수를 가질 수 있다.
- [0354] 본원에 기재된 메탈로센 화합물들 조합을 이용하여 생성된 에틸렌-기반의 중합체들 밀도는 전형적으로 약 0.89 내지 약 0.94 g/cm³, 예를들면, 약 0.89 내지 약 0.92 g/cm³이다. 본 발명의 일 양태에서, 에틸렌 중합체의 밀도는 약 0.90 내지 약 0.94 g/cm³이다. 또, 다른 양태에서, 밀도는 약 0.91 내지 약 0.94 g/cm³ 또는, 달리, 약 0.91 내지 약 0.93 g/cm³이다.
- [0355] 동중중합체, 공중합체, 삼중합체, 및 기타 등등의 어느 것이든 에틸렌 중합체들은 다양한 제조물로 형성될 수 있다. 본 발명의 중합체를 포함할 수 있는 물품은, 제한적이지 않지만, 농업용 필름, 자동차 부품, 병, 드럼, 파이버 또는 섬유, 식품저장필름 또는 용기, 음식서비스 물품, 연료탱크, 지오멤브레인, 가정용 용기, 라이너, 성형 제품, 의료기구 또는 재료, 파이프, 시트 또는 테이프, 장난감, 및 기타 등을 포함한다. 다양한 공정들이 이들 물품 형성을 위하여 적용될 수 있다. 이들 공정의 비-제한적 예들은 사출성형, 취입성형, 회전성형, 필름압출, 시트압출, 형성압출, 가열성형, 및 기타 등을 포함한다. 추가로, 첨가제 및 개질제가 이들 중합체에 첨가되어 바람직한 중합체 공정 또는 최종-용도 생성물 특성을 부여한다.
- [0356] 실시예들
- [0357] 본 발명은 하기 실시예들에 의해 더욱 설명되며, 이들은 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 본원의 기재들 독해한 후 다양한 기타 양태들, 실시예들, 변형, 및 균등적 실시가 본 발명의 사상 또는 첨부된 청구범위를 이탈하지 않고 본 분야의 숙련자에게 제안될 수 있다.
- [0358] 용융지수 (MI, g/10 분) 는 2,160 그램의 중량을 사용하여 190°C에서 ASTM D 1238 에 의거하여 결정되었다.
- [0359] 고부하 용융지수 (HLMI, g/10 분)는 21,600 그램의 중량을 사용하여 190°C에서 ASTM D 1238E에 따라 결정되었다.
- [0360] 중합체 밀도는 시간 당 약 15°C로 냉각되고, 실온에서 약 40 시간 동안 처리된 가압 성형 시료에 대하여 ASTM D 1505 및 ASTM D 1928, 절차 C에 따라 입방 센티미터 당 그램 (g/cc) 단위로 결정되었다.
- [0361] 분자량 및 분자량 분포는 트리클로로벤젠 (TCB)을 용매로 사용하고, 145°C의 온도에서 1 mL/분의 유속을 적용하는 PL 220 SEC 고온 크로마토그래피 유닛(Polymer Laboratories사)를 사용하여 취득되었다. TCB에서 안정화제로서 0.5 g/L 농도의 BHT (2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀)이 사용되었다. 공칭적으로 1.5 mg/mL의 중합체 농도를 가지는 200 μ L의 주입 부피가 사용되었다. 안정화된 TCB에서 시료 용해는 이따금씩, 온화하게 교반하면서 150°C에서 5시간 동안 가열함에 의해 실시되었다. 사용된 컬럼들은 세 개의 PLgel Mixed A LS 컬럼들(7.8x300mm)이 있으며, 분자량이 결정되어있는 넓은 선형 폴리에틸렌 표준 (Chevron Phillips Chemical Marlex²사의 BHB 5003)을 사용하여 보정되었다.
- [0362] 황산화 알루미늄은 알루미늄을 황산염 또는 중황산염 공급원으로 처리하여 형성하였다. 이러한 황산염 또는 중황산염 공급원은, 예를들면, 황산, 황산암모늄, 또는 중황산암모늄을 포함한다. 실험 절차에서, W.R. Grace 알루미늄 A로 구입된 상업적 알루미늄은 약 15-20% (NH₄)₂SO₄ 또는 H₂SO₄를 포함한 수용액으로 함침하여 황산화하였다. 이러한 황산화 알루미늄은 공기 중에서 550°C로 하소하고 (240°C/시간 증가율), 3 시간 동안 본 온도에 유지되었다. 이후, 황산화 알루미늄이 회수되고 건조 질소 향에서 보관되고 대기 노출없이 사용되었다.
- [0363] 실시예들 1-35은 1-겔론 스테인리스 강 반-회분식 반응기에서 수행되었다. 이소부탄 및 알킬 알루미늄 조촉매가 모든 중합 실험들에 사용되었다. 전형적인 중합 절차는 다음과 같이 수행되었다: 이소부탄 증기를 배출시키면서 알킬 알루미늄 (TIBA, 트리이소부틸알루미늄), 활성화제-지지체 (황산화 알루미늄) 및 메탈로센이 충전구를 통하여 투입되었다. 충전구가 닫히고 약 2 리터의 이소부탄이 첨가되었다. 반응기 내용물이 교반되고 원하는 운전 온도까지 가열되고, 이후 에틸렌이 원하는 함량의 1-헥센과 함께 도입되었다. 에틸렌은 요구에 따라 공급되어 중합 운전의 특정 시간 동안 특정 압력을 유지했다. 반응기는 중합 내내 원하는 운전 온도에서 유지되고 제어되었다. 완료된 후, 또는 운전 중 원하는 시간에, 에틸렌 흐름이 중지되고 반응기 증기상 시료를 빼냈다. 이

후 반응기는 천천히 감압되었다. 대안으로, 에틸렌 흐름이 반응기로 다시 도입되었고 반응이 완료될 때까지 반응은 추가 시간 동안 진행되고 이후 감압하였다. 반응기가 개방되고 중합체 생성물이 회수되고 약 50 °C 에서 최소한 2시간 진공 건조하였다.

[0364] 실시예들 1-2

[0365] 에틸렌 공급원료 및 황산화 알루미늄 및 TIBA에 의해 발생하는 수소

[0366] 적용 조건들은 반응 온도 95 °C, 340 psig의 에틸렌 공급, 2 L의 이소부탄, 100 mg의 황산화 알루미늄, 0.5-1.0 mg의 메탈로센, 및 0.5 mL의 1 M TIBA였다. 이러한 조건들에 기초한 계산에 의하면 (1-헥센 반응 용기에 대하여) 추정 초기 증기 부피는 1.27 L 및 액체 부피는 2.5 L이었다. 이러한 정보, 반응기 증기 시료, 및 반응기 증기 공간에 있는 소량의 수소를 검출할 수 있는 보정된 마이크로-GC를 이용하여, 반응기 중의 수소 물 ppm 수준을 결정할 수 있다.

[0367] 실시예 1에서, 메탈로센 없이, 황산화 알루미늄, 또는 TIBA가 반응기에 충전되었다. 증기상 시료에서 수소 함량은 340 psig 압력에서 약 6 ppm으로 분석되었다.

[0368] 실시예 2에서, 메탈로센이 반응기에 충전되지 않았다. 황산화 알루미늄 및 TIBA로 인한 수소 함량은 약 13 ppm으로 측정되었다.

[0369] 실시예들 3-6

[0370] 올레핀 중합에서 MET-I-A에 의해 발생하는 수소

[0371] 실시예 1 조건에서, 실시예들 3-6의 중합 반응은 0.5 mg MET-I-A 및 표 1 에 나열된 반응 시간 및 1-헥센 공단량체 함량을 적용하였다. 1-헥센 공단량체가 존재하지 않아도 수소가 발생되었고, 공단량체가 존재하고, 및 반응 시간이 길어질 때, 더 많은 수소가 발생되었다.

표 1

[0372] 실시예들 3-6의 수소 발생.

실시예	반응 시간 (분)	1-헥센 (g)	수소 (ppm)
3	60	0	213
4	60	5	287
5	120	0	297
6	140	5	370

[0373] 실시예들 7-20

[0374] 올레핀 중합에서 MET-I-B, MET-II-A, 및 MET-I-B 및 MET-II-A를 이용한 이중 촉매에 의해 발생하는 수소

[0375] 실시예 1 조건에서, 실시예들 7-20의 중합반응은 1 mg MET-I-B, 1 mg MET-II-A, 또는 총 1 mg의 이중 촉매 (각각 0.5 mg MET-I-B 및 MET-II-A)를 적용하였다. 표 2는 특정 1-헥센 공단량체 부가에서 1-시간 반응 후 각 촉매 시스템에 대하여 발생하는 수소 ppm을 나열한다. 흥미롭게도, 이중 촉매시스템에 의해 발생하는 수소는 MET-I-B 촉매가 아닌 MET-II-A 촉매에 의한 것과 거의 유사하게 보인다.

표 2

[0376] 실시예들 7-20의 발생 수소.

실시예	촉매	1-헥센 (g)	수소 (ppm)
7	MET-I-B	0	197
8	MET-I-B	5	226
9	MET-I-B	10	254
10	MET-II-A	0	30
11	MET-II-A	5	38

12	MET-II-A	10	45
13	MET-II-A	20	57
14	MET-II-A	40	75
15	MET-II-A	80	94
16	이중	0	61
17	이중	5	80
18	이중	10	80
19	이중	20	100
20	이중	40	143

[0377] 실시예들 21-30

[0378] 올레핀 중합에서 MET-I-A 및 MET-I-A 및 MET-II-F 또는 MET-II-E를 이용한 이중 촉매에 의해 발생하는 수소

[0379] 실시예들 21-30는 4.2 마이크로몰의 MET-I-A 및 45 g의 1-헥센이 중합 온도 80 °C, 450 psig 에틸렌, 및 반응 시간 30 분에서 적용된 것은 제외하고는 실시예 1과 실질적으로 동일 조건을 적용하였다. 실시예들 21-30에서 중합체 생성을 증가 또는 극대화하기 위한 어떠한 노력이 없었다. 실시예들 24-27에 대하여, 약 17 mg의 수소가 중합 전에 반응기에 첨가되었다 (약 17 mg 수소 첨가로 증기상에서 약 1800 ppm의 수소가 되었다). 실시예들 28-30에 대하여는, 다른 반응기가 사용되었으나, 실시예들 24-27에서 적용된 동일 중합 조건이 적용되었다. 표 3은 특정 조건에서 30 분 후 최종 수소 농도 ppm, 생성된 중합체 함량, 및/또는 생성된 중합체의 MI, HLMI, 또는 Mw를 나열한다.

표 3

[0380] 실시예들 21-30의 요약.

실시예	제1 촉매	제2 촉매	촉매 2 (마이크로몰)	수소 (ppm)	MI	HLMI	Mw/ 1000	중합체 (g)
21	MET-I-A	--	0	175	0.06	2.59	203	404
22	MET-I-A	MET-II-F	0.4	53	--	0.26	316	323
23	MET-I-A	MET-II-F	4	1	--	0.07	440	98
24	MET-I-A	--	0	--	1.10	19.7	123	237
25	MET-I-A	MET-II-E	0.06	--	0.25	5.1	174	181
26	MET-I-A	MET-II-E	0.4	--	--	0.20	437	104
27	MET-I-A	MET-II-E	4	--	--	0.13	484	64
28	MET-I-A	--	0	483	1.23	20.6	--	468
29	MET-I-A	MET-II-E	0.4	40	--	0.53	--	223
30	MET-I-A	MET-II-F	0.4	78	--	0.46	--	93

[0381] 실시예들 31-35

[0382] 다양한 제2 촉매들에 의해 소비되는 수소

[0383] 실시예들 31-35는 제1 촉매가 사용되지 않은 것을 제외하고는 실시예들 24-27과 실질적으로 동일 조건을 적용하였다. 약 17 mg의 수소 첨가로 증기상에서 수소가 1800 ppm이 되었다. 표 4는 특정 조건에서 30분 후 잔류되는 수소 ppm (수소 농도)을 나열한다.

표 4

[0384] 실시예들 31-35의 수소 소비.

실시예	제1 촉매	제2 촉매	촉매 2 (마이크로몰)	수소 (ppm)
31	없음	MET-II-F	4	<1
32	없음	MET-II-G	4	13
33	없음	MET-II-H	4.4	78

34	없음	Ti(nBuO) ₄	4	1040
35	없음	NiBr cat.	4	1394

- [0385] 표 5 주석:
- [0386] - 실시예 34에서 제2 촉매는 티타늄 (IV) 부톡시드.
- [0387] - 실시예 35에서 제2 촉매는 (Ph₃P)₂NiBr₂.
- [0388] 실시예들 36-40
- [0389] *MET-I-A* 및 *MET-I-A + MET-II-A*으로 올레핀 중합 운전
- [0390] 실시예들 36-40의 중합 운전이 루프 반응기에서 다음과 같이 수행되었다. 27.3-겔론 (103.3 L) 또는 31.2-겔론 (118 L) 슬러리 루프 반응기가 중합 반응기로 사용되었다. 중합은 루프 반응기에서 연속 입자 형태 공정 (슬러리 공정이라고도 알려짐) 조건으로 운전되며, 여기에서 메탈로센(들)의 1-헥센 용액이 트리아소부틸알루미늄 (TIBA) 및 황산화 알루미늄나 황산화제-지지체와 300, 500 또는 1000-mL 교반 오토클레이브에서 접촉되어 연속하여 루프 반응기로 반출된다.
- [0391] 사전접촉/사후접촉은 다음과 같은 방식으로 수행되었다. 이소부탄 중의 TIBA 용액 및 1-헥센 중의 메탈로센 용액(들)은 별도 스트림으로 황산화제-지지체 공급 출구 매니폴드 상류로 공급되었고 여기에서 이들이 상호 접촉되고 이소부탄 플러시 (flush)와 조합되었다. 황산화제-지지체는 조합된 용액과 함께 오토클레이브로 플러시되었고, 오토클레이브에 도입되기 전에 짧게 TIBA/메탈로센과 접촉되었다. 황산화제-지지체를 오토클레이브로 전달하기 위하여 사용된 조합된 용액 플러시는 이소부탄 유동률 조절에 의해 제어되어 오토클레이브에서 약 10-30 분 체류하도록 속도가 설정되었다. 오토클레이브에서 나온 총 흐름은 루프 반응기로 들어갔다.
- [0392] 사용된 에틸렌은 중합 등급 에틸렌 (AirGas Specialty Gases에서 입수)이었고 칼럼 A201 알루미늄으로 정제되고 질소 중 343 °C에서 활성화되었다. 사용된 1-헥센은 중합 등급 1-헥센 (Chevron Phillips Chemical Company에서 입수)이었고, 이 역시 증류에 의해 정제되고 연속하여 칼럼 AZ300, 알루미늄 분자체 하이브리드를 통과시킨 후, 질소 중 343°C에서 활성화되었다. 루프 반응기는 액체-충전형, 15.2-cm 직경의 루프 반응기이며, 용적은 27.3 겔론 (103.3 L) 또는 31.2 겔론 (118 L)이었다. 액체 이소부탄은 희석제로 사용되었다. 수소는 에틸렌 공급 속도에 따라 제어된 속도로 첨가되었다. 이소부탄은 중합 등급 이소부탄 (Enterprise Products에서 입수)이었고, 이것 또한 증류에 의해 정제되고 연속하여 칼럼 AZ300, 알루미늄 분자체 하이브리드를 통과시킨 후, 질소 중 343 °C에서 활성화되었다.
- [0393] 반응기 압력은 약 590 psig이었다. 적용 반응 온도는 표 5에 나열된다. 추가로, 반응기는 체류 시간이 약 1.1 내지 1.2 시간이 되도록 작동되었다. 황산화제-지지체는 0.35-mL 순환 불-체크 공급기를 통하여 첨가되고 상기된 바와 같이 300, 500 또는 1000-mL 오토클레이브로 공급되었다. 반응기 내부 메탈로센 농도는 중합 반응기 내부 희석제의 백만분의 약 2.4-3.6부 (ppm)였다. 중합체는 표 5에 표시된 속도로 반응기에서 제거되고 플래시 챔버 (flash chamber)에서 회수되었다. Vulcan 건조기가 사용되어 중합체를 적은 용적 반응기에 대하여는 질소 중 약 60-80 °C에서 건조하였다. 더 큰 반응기는 동일 온도 범위에서 작동되는 퍼지 칼럼과 연결하여 사용되었다.
- [0394] 반응기에서 TIBA 농도는 표 5에 나열된 바와 같이 중합 반응기 내부 희석제의 약 39-49 ppm이었다. 약 절반의 TIBA는 오토클레이브에 첨가되고 나머지는 반응기에 직접 공급되었다. 반응기에서 정전기 형성을 방지하기 위하여, (희석제 중량의 5 ppm 보다 적은) 소량의 상업용 대전방지제, 예를들면 Octastat 3000이 필요에 따라 첨가되었다. 실시예들 36-40에 대한, 중합 조건 및 생성된 중합체 특성들은 표 5에 나열된다. 실시예들 36-40에서 중합체 생성을 증가 또는 극대화하고자 하는 노력이 없었다.
- [0395] MET-II-A 첨가는 비록 매우 낮은 몰비에서도 - 상당한 중합체 분자량 증가, 따라서, 상당한 중합체 용융지수 감소라는 결과를 주었다. 흥미롭게도, 실시예들 37 및 39-40에서 이러한 결과는 MET-II-A에 의해 생성된 중합체의 분자량 (Mw, Mn)이 MET-I-A에 의해 생성된 중합체의 분자량 보다 낮은 경우에도 그러하였다. 또한, 출원인은 실시예들 36 및 38에서 MET-I-A 대신 MET-II-A이 단독으로 사용된다면 생성될 중합체의 분자량이 실시예들 36 및 38에서 MET-I-A에 의해 생성된 중합체의 분자량보다 낮을 것이라고 판단한다는 것에 주목하여야 한다.

표 5

[0396] 실시예들 36-40의 중합 조건 및 중합체 특성들.

실시예	36	37	38	39	40
활성화제-지지체	황산화 알루미늄	황산화 알루미늄	황산화 알루미늄	황산화 알루미늄	황산화 알루미늄
반응기로의 MET-I-A (ppm)	3.31	2.77	2.92	2.53	2.45
반응기로의 MET-II-A (ppm)	0	0.25	0	0.17	0.16
MET-I-A:MET-II-A 몰비	--	8.3:1	--	11.2:1	11.5:1
오토클레이브 체류 시간 (분)	15.4	17.6	14.9	15.9	16.1
조촉매 유형	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
반응기에서의 조촉매 (ppm)	43.37	44.01	40.56	46.7	46.48
Rx 온도 (°F)	171.4	171.3	171.7	171.8	171.8
수소 (몰 %)	0.021	0.011	0.013	0.010	0.011
에틸렌 (몰 %)	10.4	10.3	9.9	10.1	10.2
1-헥센 (몰 %)	1.66	1.57	1.50	1.74	1.73
수소 공급 속도 (mlb/hr)	2.3	2.3	1.6	1.6	1.6
에틸렌 공급 속도 (lb/hr)	43.7	43.7	43.6	43.7	43.7
1-헥센 공급 속도 (lb/hr)	5.70	5.38	5.35	5.92	5.94
총 이소부탄 유동율 (lb/hr)	68.1	67.6	68.2	67.9	67.9
고형 농도 Wt. %	39.5	38.6	38.6	38.2	38.2
중합체 생성물 (lb/hr)	47.0	45.5	45.7	45.3	45.3
밀도 (펠렛) (g/cc)	--	0.9137	--	0.9136	0.9136
밀도 (플러프(fluff)) (g/cc)	0.9139	0.9119	0.9145	0.9121	0.9120
HLMI (펠렛)	--	14.6	--	17	17.3
MI (펠렛)	--	0.88	--	1.01	1.05
HLMI (플러프)	44.18	15.7	31.16	16.96	17.75
MI (플러프)	2.62	0.95	1.82	1.05	1.04
Mn/1000 (펠렛)	40.0	38.4	43.9	44.7	44.1
Mw/1000 (펠렛)	101.3	131.2	112.8	126.0	125.3
Mw/Mn (펠렛)	2.53	3.42	2.57	2.82	2.84

[0397] 추정 실시예들 41-44

[0398] MET-I-A, MET-I-A + MET-II-B, 및 MET-I-A + MET-II-C을 이용한 추정적 중합 운전

[0399] 추정 실시예들 41-44는 실시예들 36-40과 실질적으로 동일한 방식으로 실질적으로 동일한 조건 등을 이용하여 수행된다. 추정 실시예들 41-44에서, 반응기 압력은 약 590 psig, 반응기 온도는 170-175 °F 범위이고, 반응기는 체류 시간이 1.1-1.2 시간이 되도록 운전된다. 반응기 내 메탈로센 농도는 중합 반응기 내 희석제의 약 2.4-3.6 ppm, 반응기 내 TIBA 농도는 약 39-49 ppm이다. 기타 중합 조건은 표 5에 기재된 것들과 유사하다. 추정 실시예들 41-44에서 중합체 생성을 증가 또는 극대화하기 위한 노력은 없다.

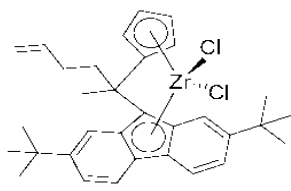
[0400] 추정 실시예 41은 약 3 ppm의 MET-I-A를 사용하고 추정 실시예 42는 약 2.5 ppm의 MET-I-A MET-II-B와 함께 사용하되, MET-I-A:MET-II-B 몰비는 약 6:1 내지 약 75:1, 예를들면, 약 9:1이다. 유사하게, 추정 실시예 43은 약 3.3 ppm의 MET-I-A를 사용하고 추정 실시예 44는 약 2.8 ppm의 MET-I-A를 MET-II-C와 함께 사용하되, MET-

I-A:MET-II-C 몰비는 약 6:1 내지 약 75:1, 예를들면, 약 15:1이다.

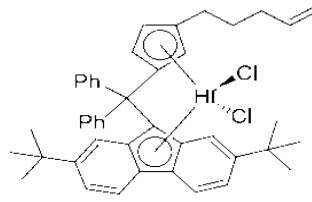
- [0401] 각각 MET-II-B 및 MET-II-C 첨가로 - 비록 낮은 몰비라도 - 상당한 중합체 분자량 증가, 따라서, 상당한 중합체 용융지수 감소 결과를 얻을 것으로 예상된다.
- [0402] 추정 실시예들 45-46
- [0403] 촉매성분 I 및 촉매성분 II을 이용한 추정 중합 운전
- [0404] 추정 실시예 45는 촉매성분 I (예를들면, MET-I-A), 황산화 알루미늄, TIBA을 함유하지만, 촉매성분 II가 없는 촉매조성물을 사용한다. 약 0.1 내지 약 5 g/10/분 범위에 있는 목표 용융지수, 예를들면, 1 g/10 분의 목표 용융지수를 가지는 중합체가 표준 중합 조건으로 상업적 생산 규모 루프 슬러리 반응기에서 생성된다. 반응기 크기는 약 27,000 gal이고, 반응기 온도는 170-205 °F 범위 (예를들면, 170-185 °F), 반응기 압력은 550-750 psig 범위 (예를들면, 600-650 psig), 에틸렌 중량 백분율은 3-9.5% 범위 (예를들면, 5-7%)이다. 수소가 첨가될 수 있지만, 추정 실시예들 45-46에서, 수소는 첨가되지 않는다. 공단량체 1-헥센이 중합 반응기에 첨가되어 0.89-0.94 g/cm³ 범위의 밀도, 예를들면, 약 0.91 g/cm³ 밀도를 가지는 올레핀 중합체를 생성한다. 이러한 목표 (즉, 1 MI 및 0.91 밀도를 가지는) 올레핀 중합체 생성률은 약 28,000 내지 약 34,000 lb/hr 범위로 예상된다.
- [0405] 추정 실시예 46은 촉매성분 I (예를들면, MET-I-A), 황산화 알루미늄, TIBA을 함유하고, 또한 촉매성분 II (예를들면, MET-II-A)를 함유하는 촉매조성물을 적용한다. 촉매성분 I 대 촉매성분 II 몰비는약 6:1 내지 약 75:1, 예를들면, 약 10:1이다. 동일한 목표 올레핀 중합체가 동일 중합조건으로 루프 슬러리 반응기에서 생성된다: 용융지수는 약 1 g/10 분 및 밀도는 약 0.91 g/cm³. 이중 촉매시스템을 이용한 이러한 목표 올레핀 중합체 생성률은 약 38,000 내지 약 44,000 lb/hr 범위로 예상된다.
- [0406] 실시예들 47-48
- [0407] 촉매성분 I 및 촉매성분 II을 적용한 대규모 실험적 중합 운전
- [0408] 실시예 47은 촉매성분 I (MET-I-A), 황산화 알루미늄, 및 TIBA을 함유하지만, 촉매성분 II를 가지지 않은 촉매조성물을 사용하였다. 공칭적 용융지수가 약 1.5 g/10 분, 및 공칭적 밀도가 약 0.916 g/cm³인 중합체가 생성되었다. 표준 중합 조건에서 운전되는 상업적 생산 규모 루프 슬러리 반응기가 사용되었다. 반응기 크기는 약 27,000 gal, 반응기 온도는 170-173 °F 범위, 반응기 압력은 570-615 psig 범위, 및 에틸렌 중량 백분율은 5-6 중량% 범위였다. 수소가 반응기에 0.5-0.6 lb/hr 범위의 속도로 첨가되었다. 실시예 47을 통하여 중합체는 48 시간에 걸쳐 연속 생성되었다. 촉매성분 I만을 사용한 이러한 중합체 최대 생성률은, 최고24-시간 주기 평균으로, 약 30,800 lb/hr이었다.
- [0409] 실시예 48은 촉매성분 I (MET-I-A), 황산화 알루미늄, 및 TIBA를 포함하고, 또한 촉매성분 II (MET-II-A)을 함유한 촉매조성물을 적용하였다. 촉매조성물에서 촉매성분 I 대 촉매성분 몰비는 약 10:1이었다. 실시예 48에서 조합된 메탈로센(MET-I-A 및 MET-II-A)의 반응기로의 공급속도는 실시예 47에서 MET-I-A 메탈로센의 반응기로의 공급속도와 동일하였다. 공칭적 용융지수가 약 1.3 g/10 분, 및 공칭적 밀도가 약 0.914 g/cm³인 중합체가 생성되었다. 표준 중합 조건에서 운전되는 상업적 생산 규모 루프 슬러리 반응기가 사용되었다. 반응기 크기는 약 27,000 gal, 반응기 온도는 170-173 °F 범위, 반응기 압력은 570-615 psig 범위, 및 에틸렌 중량 백분율은 5-6중량% 범위였다. 수소가 반응기에 0.6-0.75 lb/hr 범위의 속도로 첨가되었다. 실시예 48을 통하여 중합체는 48 시간에 걸쳐 연속 생성되었다. 촉매성분 I 및 촉매성분 II를 사용한 이러한 중합체 최대 생성률은, 최고24-hr 주기 평균으로, 약 37,500 lb/hr이었다. 촉매조성물에 촉매성분 II를 첨가하여 21%가 넘는 중합체 생성률 증가 결과를 보였다.

도면

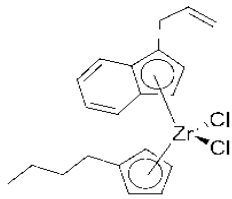
도면1



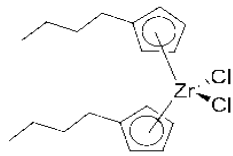
MET-I-A



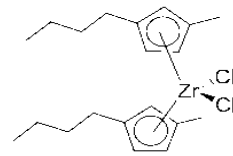
MET-I-B



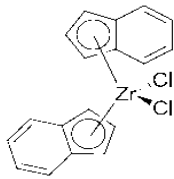
MET-II-A



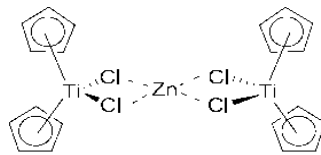
MET-II-B



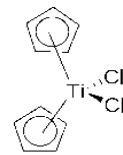
MET-II-C



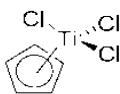
MET-II-D



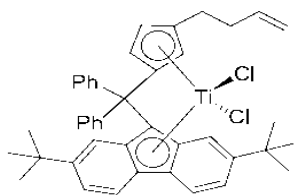
MET-II-E



MET-II-F



MET-II-G



MET-II-H