특 집

Metallocene 촉매에 의한 폴리올레핀

여 종 기 · 김 상 율

1. 서 론

Ziegler에의해 AlR_3와 Ti에 의한 ethylene중합이 발견된 이래 Ziegler-Natta 촉매는 발전을 거듭하여 소위 4세대 촉매의 개발에까지 이르게 되었고 Polyethylene(PE)과 Polypropylene(PP)의 생산량은 전세계 플라스틱 생산량의 절반을 넘어서는 범용수지로서의 절대적인 위치를 차지하게 되었다. 이러한 폴리올레핀 산업계가 최근 새로운 균일계 metallocene 촉매의 등장으로 인해 커다란 변혁이 일어날 양상을 보이고 있다. Homogeneous metallocene계 촉매는 Breslow에 의해[1] Cp_2TiCl_2가 활성은 낮으나 ethylene의 중합촉매로 작용한다는 사실이 보고된 이래 주로 mechanism을 이해하기 위해 연구되어 오던중 1980년 Kaminsky와 Sinn에 의해 methylaluminoxane(MAO)을 조촉매로 사용하면 높은 활성을 나타낸다는 사실이 발견되었고[2], 1985년에 Kaminsky와 Brintzinger는[3] C_2 symmetry를 갖는 rac-ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium dichloride로 isotactic PP를, 1988년 Ewen[4]은 C_s symmetry를 갖는 isopropylidene(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirconium dichloride로 syndiotactic PP를 합성하였으며, MAO를 사용하지 않는 cationic type의 촉매도 Jordan 등에 의해[5] 발표되었다.

이러한 metallocene계 촉매의 가장 중요한 특징은 촉매의 구조변화를 통해 고분자의 구조와 물성을 제어할 수 있어 촉매를 설계할 수 있다는 것이며, 생성되는 고분자의 분자량 분포가 좁고, 공중합시 공중합체의 comonomer 조성 및 분포가 균일하다. 또한 high a-olefin이나 cyclic olefin과 같은 입체장애가 큰 olefin에 대해서도 높은 반응성을 보이며 일부 극성 vinyl monomer의 중합도 가능하다. 현재 많은 polyolefin 관련업체들이 metallocene계 촉매와 metallocene-based polymer의 연구에 막대한 연구비를 투입하고 있으며 2000년경에는 metallocene-based polymer의 세계시장이 20 billion dollar에 이를 것이라는 예측도 있다.

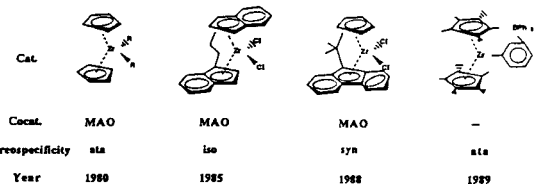
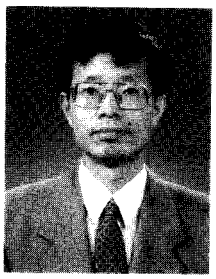


그림 1. History of metallocene catalysts.

여종기
1965~1970 서울대학교 공대 화공과(B.S.)
1970~1976 KIST 연구원
1977~1980 미국 Lehigh University(Ph.D)
1981~현재 (주)럭키기술연구원 고분자연구소장(전무이사)



김상율
1979 서울대학교 공업화학과(B.S.)
1982 한국과학기술원 화학과(M.S.)
1989 Rensselaer Polytechnic Institute(Ph.D.)
1990 IBM Almaden Research Center
1993 JAIST
1991~현재 럭키고분자연구소

Polyolefins by Metallocene Catalysts

럭키기술연구원 고분자연구소(Jong-Kee Yeo and Sang Youl Kim, Lucky Technology Park, Jang-Dong 84, Yusung-Gu, Dae-Jeon 305-343, Korea)

2. Ethylene-based Polymers

Polyethylene의 현재 세계 생산량은 연간 3000만 ton에 이르고 있는데, 고압 라디칼 중합법에 의해 제조되는 LDPE와 Ziegler-Natta 촉매에 의해 제조되는 LLDPE 및 HDPE로 구별할 수 있다. 일명 single site catalyst 라고도 불리는 metallocene 촉매에 의해 제조된 LLDPE는 **그림 2**에서 볼 수 있듯이 종래의 heterogeneous Ziegler-Natta 촉매에 의한 LLDPE에 비해 좁은 분자량 분포와 매우 균일한 comonomer distribution을 갖고 있는데 이는 촉매의 활성이 균일하여 각 활성점에서 만들어지는 고분자 사슬의 길이 및 comonomer 분포가 비슷하기 때문이다. 이와는 대조적으로 supported 촉매의 경우 결정표면의 격자결함 등의 이유로 활성이 다른 활성점들이 존재하여(multisite catalyst) 분자량 분포가 넓고 comonomer의 분포도 일정하지않다.

2.1 Metallocene-based LLDPE

1991년 Exxon사는 Baton Rouge, Lousiana에서 metallocene 촉매를 사용, 15000 ton/year 규모의 high pressure process에 의한 plant를 가동하기 시작하였으며 이곳에서 생산되는 LLDPE(ethylene-butene, hexene copolymer)는 Exact라는 상품명으로 시장에 등장하였다.[6] 이 수지는 종래의 LLDPE에 비해 투명도 및 강도가 우수하며 heat seal 온도가 낮고 hexane extractable이 적다. 초기의 시제품은 분자량 분포가 좁은데서 오는 높은 용융점도와 낮은 shear sensitivity로 인해 가공성이 떨어졌었으나 bimodal화 등으로 가공성이 현저히 개선된 제품이 나오고있다.

Exxon사는 packaging film, medical application, power cable insulation 등을 겨냥한 23종류의 Exact resin을 내놓고 있다. 특히 종래의 LLDPE제품은 구부렸을 경우 kink-mark가 생겨 의료용으로(flexible tube, blood bag 등) 사용되지 못하였는데 metallocene촉매에 의한 제품은 이러한 문제를 해결하여 PVC를 대체할 수 있을 것으로 기대되어지고 있다.[8]

일본에서는 Mitsubishi Petrochemical사가 Exxon의 촉매를 license하여 기존의 high pressure plant에서 LLDPE의 생산을 검토하고 있으며, Mitsui Petrochemical사는 Exxon과 gas phase process를 공동개발하여 상업plant 건설을 계획하고 있다. Mitsui Petrochemical사의 pilot plant에서 gas phase polymerization에 의해 제조된 LLDPE는 분자량에 관계없이 거의 같은 정도의 comonomer content를 갖고 있음을 **그림 4**에서 볼 수 있다.[9] 밀도에 대한 융점의 변화폭이 heterogeneous 촉매에 의한 LL-

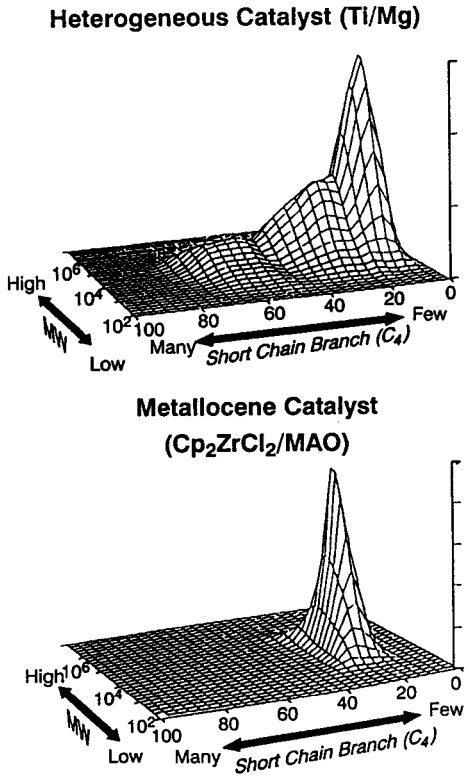


그림 2. Structural distributions in LLDPE.

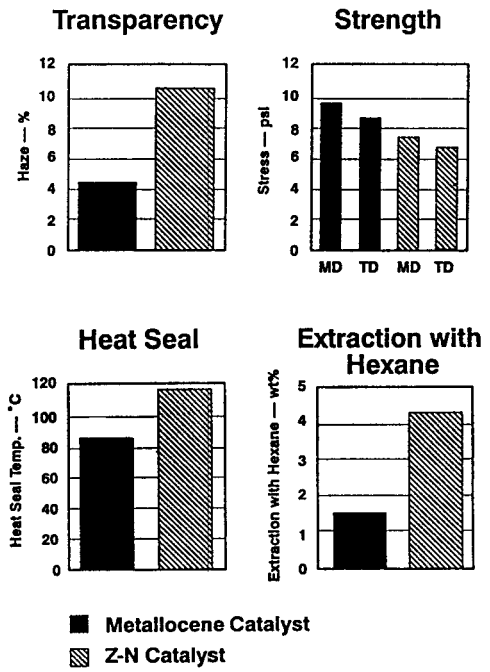


그림 3. The quality of LLDPE with metallocene catalyst.[7]

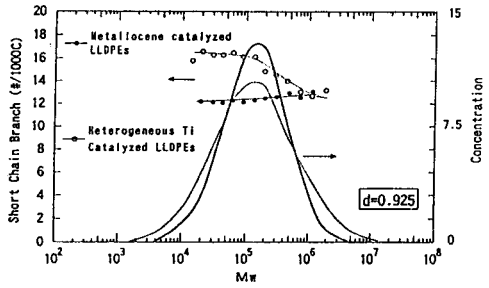


그림 4. Distribution of short chain branching.[9]

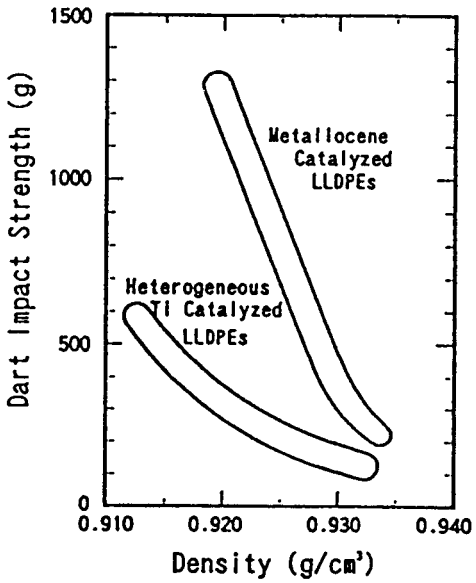


그림 5. Impact strength vs. density of LLDPE.[10]

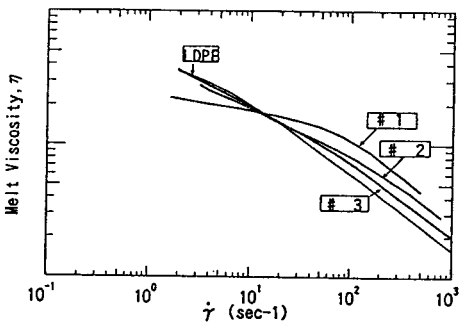


그림 6. Melt viscosity vs. shear rate.[9]

DPE보다 크며, blown film의 impact strength는 밀도가 낮을수록 크게 차이가 나서 밀도가 0.923의 경우 약 3배

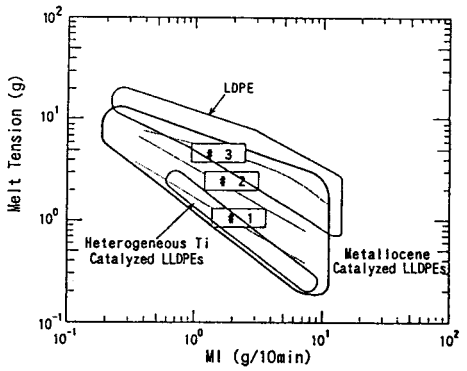


그림 7. Melt tension vs. melt index.[9]

정도의 값을 갖고 있다(**그림 5**).[10] 이와같은 물성의 차이는 metallocene 촉매에 의해 얻어지는 LLDPE는 lamella의 두께가 얇고 더 많은 tie molecule들이 균일하게 분포되어 있는 등의 결정구조가 다른 것에 기인되는 것으로 여겨진다. 가공성도 **그림 6**와 **그림 7**에서 볼 수 있듯이(#3) 크게 개선되어 shear sensitivity와 melt tension이 high pressure LDPE에 필적할 정도에 이르고 있다.[9]

Metallocene 촉매를 이용하여 LLDPE를 상업 생산하고 있는 또 다른 회사는 Dow로서 고온 용액중합법으로 cyclopentadieny-amide ligand로 연결된 titanium촉매를 사용하여 Free Port, Texas에 있는 57000 ton/year 규모의 공장을 가동 중에 있다.[11] Constrained Geometry Catalyst Technology(CGCT)라고 불리는 Dow사의 촉매는 cyclopentadienyl ligand와 bridging group을 통해 공유결합으로 연결되어 있는 donor ligand(amide)에 의해 metal이 안정화되어져 있고 short bridging에 의해 입체적으로 complex의 한면이 열려있어 입체장애가 큰 olefin monomer에도 높은 반응성을 나타낸다.[12] 이러한 특징을 이용하여 Dow는 LLDPE에 long chain branching을 도입하였으며 그 결과 높은 shear sensitivity와 melt strength 등 가공성이 우수한 수지를 얻을 수 있다고 한다. Dow는 작년 12월 미국 특허청으로부터 long chain branching을 갖는 수지의 조성물 특허를 획득하였다.[13]

표 1과 **2**는 Dow metallocene 촉매의 구조와 활성의 관계를 보여준다.[12] Cp ligand를 electron withdrawing하게 변화시킬수록 활성과 melt index는 감소하는 반면 밀도는 증가하는 점과 amido nitrogen의 치환기를 강한 electron withdrawing group으로 바꿀수록 melt index, comonomer 함량 및 활성이 감소하는 점으로서 공중합체의 comonomer 함량은 metal의 전자밀도에 의해 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

Dow는 ethylene과 octene의 공중합체를(LLDPE) Affinity(octene 10~20%)와 Engage(octene 20%이상)라는

표 1. Catalysis Using Various Cp Derivatives[12]

Cp	Efficiency g poly/g Ti	Density g/mL	I2	J_{C-H}[a] Hz	$E_{1/2}$[b] V
$C_5(CH_3)_4$	150,000	0.8850	10.1	118.5	−1.49
C_5H_4	59,000	0.9070	2.92	119.5	–
Indenyl	31,000	0.9179	0.92	120.4	−1.28

All runs with 10μmoles of catalyst, MAO, 1000mL solvent, 200mL octene, 450 psig ethylene, 130℃, 10 minutes run time.
[a] C-H coupling constant for respective Ti methyl complexes.
[b] Ti 3/4 couple, vs. SCE in 1,2-difluorobenzene.

표 2. Catalysis Using Various Amido Derivatives[12]

R	Efficiency g poly/g Ti	Density g/mL	I2
t-Bu	150,000	0.8850	10.1
C_6H_5	27,000	0.9087	6.37
4-F-C_6H_4	15,000	0.9400	2.90

All runs with 10μmoles of catalyst, MAO, 1000mL solvent, 200mL octene, 450 psig ethylene, 130℃, 10 minutes run time.

표 3. Status of Exxon and Dow on LLDPE by Metallocene Catalyst

	Exxon	Dow	
촉 매	Metallocene	Metallocene(CGCT)	
Process	High pressure (Exxpol)	Solution(Insite)	
제 품 (Comonomer)	LLDPE butene, hexene	LLDPE octene	
상 품 명	Exact	Affinity	Engage
상업화시기	1991. 6	1993. 6	
Plant site	Baton Rouge (LA)	Free Port (TX)	
Capacity t/y (Expansion)	15000 30000~35000	57000 110000	
총 Grades No.	20	Affinity 6	Engage 7
	3051	PL-1840	CL-8001
	4041	PL-1845	CL-8002
	4042	PL-1880	EG-8100
	4043	PL-1570	EG-8150
	(최신발표)	PL-1650	EG-8200
		PL-1030	EG-8500
			LG-8005
밀도(g/cm^3)	0.878~0.900	0.902~0.935	0.864~0.880
MI	1.0~100	1.0~3.5	5~35
용 도	포장, 전선, 의료용, 수지 개질	식품포장, 의료용	rubber, 수지 개질
가 격	0.55~1.0 $/lb	0.55~1.0 $/lb	0.8~1.5 $/lb

상품명으로 시장에 내놓고 있다.[14] 20%이상의 octene을 함유하는 Dow의 polyolefin elastomer는 결정성의 hard block이 amorphous phase에 둘러싸여 있는 형태를 갖고 있으며 cable insulation, clear tubing, impact modification, crosslinked molded and extruded goods 그리고 thermoplastic calendered fabric coatings용 들의 grade가 있다. Dow는 아시아지역에 20만 ton/year 규모의 plant 건설계획을 검토하고있다.[15]

표 3에 Exxon과 Dow의 metallocene 촉매의 개발 현황을 비교 정리하였다. Exxon과 Dow는 각각 cyclopentadienyl-amide ligand 구조를 갖는 촉매에 관한 특허를 1990년 13일 차이를 두고 신청하여 그 귀추가 주목되고 있다.[16,17]

2.2 Other Copolymers

Ethylene과 a-olefin의 copolymer 이외에도 ethylene과 cycloolefin 및 styrene과의 공중합체도 많은 관심이 모아지고 있는데, 50 mol% 이상의 styrene을 함유하는 pseudo-random copolymer와[16] ethylene-styrene alternating copolymer[18] 등 기존의 촉매로는 얻을 수 없었던 범위의 고분자들의 합성도 이루어지고 있다. Cyclic olefin과 ethylene의 공중합체는 투명성이 우수하며 높은 Tg를 갖고 있어 광학재료 및 EP로의 사용을 목표로 개발이 이루어져왔는데 vanadium 촉매를 이용한 Mitsui의 특허가 다수 출원되어져 있고[19] 최근 metallocene 촉매에 의한 중합연구가 활발히 진행되고 있으며[20] Hoechst와 Mitsui는 cyclic olefin 공중합체에 관한 공동개발을 추진하고 있다.[21]

3. Propylene-based Polymers

Metallocene 촉매에 의해 얻을 수 있는 polypropylene의 종류는 syndiotactic PP를 비롯하여 high isotacticity를 갖는 PP 및 hemiisotactic PP, stereoblock PP 등 종래의 heterogeneous 촉매로는 합성이 어려웠던 구조의 중합체를 포함하고 있다(**그림 8**).[22] 중합체의 구조는 주로 metallocene 촉매의 symmetry와 cocatalyst 그리고 중합온도에 의해 결정된다. 이중 syndiotactic PP 및 high isotactic PP에 상업화 관심이 모이고 있으며 Mitsui, Hoechst, Fina 등에 의해 많은 특허가 출원되고 있으나 아직 상업생산이 되고 있지는 않다.

3.1 Isotactic Polypropylene

C_2 symmetry를 갖는 rac-ethylenebis(indenyl)zirconium dichloride에 의해 얻어지는 isotactic PP는 heterogeneous Ziegler-Natta에 의한 같은 isotacticity를 갖는 PP보다 융점이 낮은데 이것은 regio misinsertion(2,1 및 1,3)에 의한 irregular unit이 존재하기 때문인 것으로 여겨진다. **그림 9**는 이러한 융점과 isotacticity의 관계를 보여주고 있다.[23] 그러나 dimethylsilylbis(2,4-dimethyl cyclopentadienyl)zirconium dichloride에 의해 얻어진 isotactic PP의 물성은 heterogeneous 촉매에 의한 isotactic PP의 물성과 비슷한 정도이고[24] 최근 Hoechst에 의해 융점이 161℃, mmmm pentad 분율이 99.1%인 isotactic PP도 bulky한 naphthalene 치환기를 갖는 dimethylsilyl-

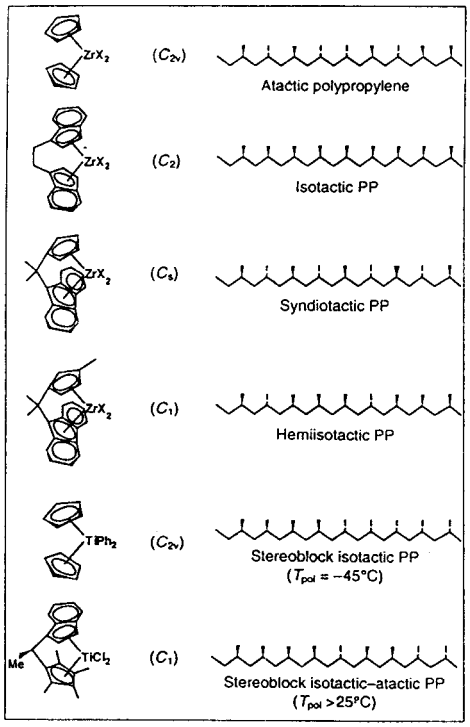


그림 8. Relationship of catalyst symmetry to PP stereostructure.[22]

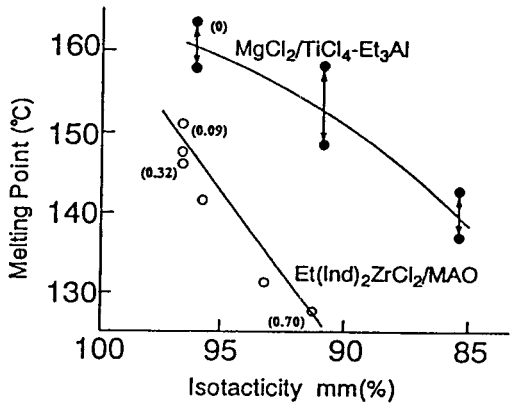


그림 9. Dependence of melting on isotacticity.[23]

bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirconium dichloride 촉매를 사용하여 제조되었다.[25] 표 4는 dimethyl silylbis(indenyl)zirconium dichloride의 ligand 구조의 변화에 따른 isotactic PP의 융점 및 분자량 변화를 보여주는데, 약 10배 정도의 분자량 변화가 일어남을 알 수 있다.[26] 이처럼 치환기에 따른 커다란 분자량의 변화는 2,4 위치의 alkyl group에 의한 Lewis acidity의 감소에 따른 b-hydride transfer에 의한 chain termination이 줄어들었기 때문이다.

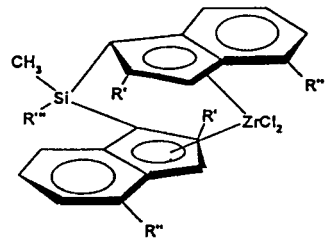


표 4. Dependence of M_w and m.p. on Ligand Structure[26]

R′	R″	R‴	m. p.	M_w
H	H	Me	141	60000
Me	H	Me	148	340000
Et	H	Me	145	370000
Me	i-Pr	Me	152	460000

표 5. Effect of Substituents on the Fluorene Ring[29]

Metallocene	(mg)	MAO (mg)	Tp (℃)	Yield (g)	Activity (g/g/h)	I.V. (dl/g)	T_m (℃)	rrrr (−)
Ph_2C(Cp. Flu)$ZrCl_2$	2	420	40	74	37,000	4.18	138	0.892
Ph_2C(Cp. 2,7-di-t-Bu Flu)$ZrCl_2$	1	170	40	79	79,000	2.35	147	
Ph_2C(Cp. 2,7-di-TMS Flu)$ZrCl_2$	2	320	40	78	39,000	2.32	142	
	2	320	*20	39	19,000	2.71	147	0.935
Ph_2C(Cp. H_8 Flu) $ZrCl_2$	2	410	60	202	101,000	0.69	( )	0.580

Polymn. condition : Liquid pool(* toluene, propylene pressure : 3 kg/cm^2-G) Duration : 1 h, Propylene(liquid) : 0.75 l(except *)

이러한 사실들은 stereospecificity 뿐만이 아니라 분자량 및 regiospecificity도 촉매 ligand의 구조변화에 의해 조절될 수 있음을 보여준다.

3.2 Syndiotactic Polypropylene

1962년 저온에서 vanadium 촉매를 사용하여 syndiotactic PP가 Natta에 의해 합성된 이래,[27] Cs symmetry를 갖는 metallocene 촉매인 isopropylidene(cyclopentadienyl-9-fluorenyl) zirconium dichloride를 사용한 상온이상에서의 syndiotactic PP의 중합은 1988년 Ewen에 의해 처음으로 발표되었고[4] 이후 많은 논문과 특허가 출원되었다. 특히 Fina와 Mitsui Toatsu는 syndiotactic PP의 개발에 역점을 두고 있는데, 양사는 공동개발을 통하여 이미 150여건의 특허를 출원하였으며 Fina사의 La Porte에있는 commercial scale plant에서 양산화 test에 성공하였다고 발표하였다.[28] 표 5는 diphenylmethylene(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirconium dichloride의 fluorenyl ligand 구조에 따른 활성과 분자량 및 syndiotacticity의 변화를 보여주고 있으며 표 6은 특정구조의 촉매는 조촉매인 MAO의 상당부분을 triisobutyl aluminium으로 대체하여도 높은

표 6. Partial Replacement of MAO by $Al(iBu)_3$[29]

Zirconocene	(mg)	MAO (mg)	$AliBu_3$ (mg)	Duration (min)	Yield (g)	Acitivity (kg/g/h)	T_m (℃)	I. V. (dl/g)
Me_2C(Cp. Flu)$ZrCl_2$	2.0	400	0	20	84	127	143	1.27
	1.0	5.3	72	60	2.0	2		1.35
Me_2C(Cp. 2,7-di-t-Bu Flu)$ZrCl_2$	3.0	640	0	17	*403	497	149	0.95
	1.0	1.1	72	60	13	13	151	0.01
	1.0	5.3	18	60	56	56	151	0.91
	1.0	5.3	72	60	78	78	150	0.98
	1.0	21	72	18	65	215	150	0.97
Ph_2C(Cp. Flu)$ZrCl_2$	2.0	420	0	60	74	37	140	4.18
	1.0	5.3	72	60	40	40	148	4.67

Polymn. condition : Liquid propylene 0.65 l(except for * : 3.0 l) temperature 40℃

표 7. Mechanical Properties of the Blended Materials[29]

	SPH1002	SPG150	SPG151	SPG152	SPG153	SPG154	SPG155	IPP	IPP
SPP(MI=10)	100	80	70	60	80	70	60		
IPP(homo ; MI=8)		20	30	40				*100	
IPP(random ; MI=8)					20	30	40		**100
Tensile Yield Str.(kg/cm^2)	160	176	216	230	164	174	185	368	255
Elongation(%)	443	509	450	456	566	600	616	618	>500
DuPont Impact Str. 23℃(kg · cm(1/2"D))	103	65	50	50	220	105	75	2	234
−10℃(kg · cm(1/2"D))	<1.5	–	–	–	–	–	–	–	–
Izod Impact Str. 23℃(kg · cm/cm)	NB	NB	10.8	7.5	NB	NB	NB	3.5	12
−10℃(kg · cm/cm)	2.3	2.3	2.2	2.1	2.2	2.2	2.1	–	1.6
Flexural Modulus(kg/cm^2)	5400	7100	8200	9600	6200	7100	7000	16400	7600
Strength(kg/cm^2)	201	272	308	350	242	273	269	501	276
Rockwell Hardness(R)	74	85	92	96	83	85	85	109	85
Vicat Softening T.(℃)	111	115	118	120	111	113	113	153	124
Heat Deflection T.(℃)	82	75	83	91	72	76	80	112	81
Gloss(%)	>100	>100	>100	95	>100	>100	>100	88	89
Transmittance(%)	91	88	75	66	90	82	74	82	84
Haze(%)	32	13	27	41	5	13	25	88	57

Remarks *IPP(homo ; MI=4), **IPP(random ; MI=1.5), NB : do not break

활성을 유지함을 보여준다.[29]

Syndiotactic PP의 Tg는 2~5℃로 isotactic PP와 비슷하나 결정의 크기가 작아 투명성이 뛰어나고 실온이상에서의 내충격성이 좋다. 그러나 인장강도와 굴곡탄성율은 같은 정도의 tacticity를 갖는 isotactic PP에 비해 낮다(**그림 10**). Syndiotactic PP의 느린 결정화속도는 가공상의 문제점으로 지적되어 왔는데, 최근 Mitusi Toatsu는 syndiotactic PP와 isotactic PP copolymer(C_2 content : 4.9%)의 blend를 통하여 가공상의 문제를 해결하였다고 발표하였다.[29] Syndiotactic PP와 isotactic PP의 80 : 20 혼합물은 DSC에 의한 조사에서(cooling) syndiotactic PP에 의한 하나의 exothermic peak만이(69℃) 관찰 되었으며 160℃에서 한시간이 경과하여도 phase contrast microcope로는 phase separation을 관찰할 수 없었다고 한다. 이 blend의 장점은 빠른 결정속도와 투명성에 있는데 기존의 가공기기와 가공조건으로 가공이 가능하여 투명한 사출성형품을 얻을 수 있으며 투명성이 뛰어난 blown film의 제조도 가능

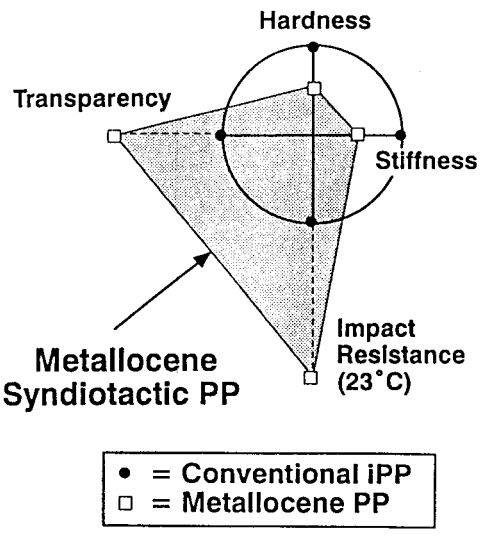


그림 10. Properties of syndiotactic PP.

하다고 한다. Syndiotactic PP는 isotactic PP로는 어려웠던 calendering도 가능하여 PVC와의 경쟁도 가능할 것으로 예측하고 있다.

4. 맺음말

Kaminsky에의해 metallocene-MAO 촉매가 발견된지 15년이 지난 현재 metallocene계 촉매의 발전속도는 더욱 가속화 되어가고 있으며 위에서 언급된 Exxon, Dow, Fina, Mitsui, Hoechst 이외에도 BP는 magnesium chloride supported metallocene catalyst를 사용한 gas process의 개발을, Mobil은 ultra strength ethylene-hexene copolymer의 개발을 발표하는 등 많은 회사들이 metallocene 촉매개발을 수행하고있다. Metallocene 촉매에 의해 제조되는 polyolefin의 기존시장에 대한 침투속도 및 범위는 아직 견해가 엇갈리고 있기는 하지만 상당한 수준이 될 것이며 polyolefin뿐만이 아니라 전 플라스틱 산업에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

1. W. P. Long and D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1953 (1959).
2. H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, and R. Woldt, *Angew. Chem.*, **92**, 396 (1980).
3. W. Kaminsky, K. Kulper, M. H. Brintzinger, and F. Wild, *Angew. Chem.*, **97**, 507 (1985).
4. J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, and J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988).
5. R. F. Jordan, W. E. Dasher, and S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7410 (1986).
6. Chemical Engineering, July 23, 1991.
7. T. Sasaki and H. Johoji, *Kobunshi,* **42**(11), 907 (1993).
8. Plastic World, January, 1994.
9. N. Kashiwa, "Int. Symp. on Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins", JAIST, March, 1994.
10. N. Kashiwa, "Metallocenes as Promising Catalysts for New Generation of Polyoefins", K. Soga ed., CMC, Tokyo, p25, 1993.
11. Eurpean Chemical News, 60, 35 (1993).
12. J. C. Stevens, "Proceedings of MetCon'93", p157, 1993.
13. Chemical Week, December 22, 1993.
14. Plastic World, January, 1994.
15. Chemical Week, April 27, 1994.
16. J. C. Stevens, European Patent Application, 416815, 1990.
17. J. A. M. Cannich, European Patent Application, 420436, 1990.
18. M. Kakugo, K. Mizunuma, and T. Miyatake, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **66**, 203 (1993).
19. V. Dragutan and R. Streck, "Handbook of Polyolefins", Marcel Dekker, NY, p97, 1993.
20. W. Kaminsky and A. Noll, *Polym. Bull.*, **31**, 175 (1993).
21. Modern Plastics International, May, 1993.
22. A. D. Horton, *TRIP,* **2**(5), 158 (1994).
23. T. Tsutsui, N. Ishimura, A. Mizuno, A. Toyota, and N. Kashiwa, *Polymer,* **30**, 1350 (1989).
24. "Metallocenes as Promising Catalysts for New Generation of Polyoefins", K. Soga ed., CMC, Tokyo, p40, 1993.,
25. W. Spaleck, *Organometallics,* **13**, 954 (1994).
26. K. D. Hungenberg, J. Kerth, F. Langhauser, and D. Muller, "Int. Symp. on Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins", JAIST, March, 1994.
27. G. Natta, I. Pasquon, and A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1488 (1962).
28. Chemical Week, May 19, 1993.
29. T. Shiomura, M. Kohno, N. Inoue, Y. Yokote, M. Akiyama, T. Asanuma, R. Sugimoto, S. Kimura, and M. Abe, "Int. Symp. on Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins", JAIST, March, 1994.