(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08F 10/02

(45) 공고일자 2002년06월22일
(11) 등록번호 10-0328099
(24) 등록일자 2002년02월27일

(21) 출원번호 10-1994-0023100
(22) 출원일자 1994년09월13일

(65) 공개번호 특1995-0008543
(43) 공개일자 1995년04월19일

(30) 우선권주장 MI93A001960 1993년09월13일 이탈리아(IT)

(73) 특허권자
바셀 테크놀로지 캄파니 비이브이
간디 지오프레이 에이치.
네덜란드왕국 호프도르프 2132 엠에스 호크스티인 66

(72) 발명자
루이기레스코니
이탈리아공화국44100페라라비아멘테시43
파브리지오피에몬테시
이탈리아공화국13011보르고세시아비알레바랄로64
마우리지오갈림베르티
이탈리아공화국20137밀라노비아베르토이바4

(74) 대리인
특허법인코리아나
이준구

심사관 : 김장강

(54) 에틸렌중합체의제조방법및이방법으로부터수득한생성물

요약

높은 분자량과 좁은 분자량 분포도가 부여된 에틸렌의 단독중합체 또는 공중합체는 메탈로센 기재 촉매 [이때, 메탈로센은 입체 강성이고, 메조 이성질체형이다] 존재하에서 중합 반응을 수행함으로써 수득할 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것이다. 특히 본 발명은 초고 분자량 및 좁은 분자량 분포도를 가진 에틸렌 단독중합체 및 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

에틸렌 단독중합체 및 에틸렌과 하나 이상의 알파-올레핀 공단량체의 공중합체의 성질이 그들의 분자량에 의존한다는 사실은 공지된 바이다. 이들 중합체를, 예컨대 필름 제조분야에서 사용할 때에는 통상 이들에게 높은 분자량이 부여될 필요가 있다.

상술한 에틸렌 중합체는 통상 지글러-나타형 촉매 존재하에 제조된다. 따라서 수득된 중합체는 넓은 분자량 분포도를 가진다.

아주 최근에, 에틸렌 중합체의 제조방법에서는, 메탈로센 (metallocene) 화합물을 기재로 하는 균일 촉매가 사용되어 왔다. 이들 촉매 존재하에서 수득한 중합체는 분자량 분포도가 좁지만, 이들의 분자량이 항상 공업적으로 허용되는 것은 아니다.

특별한 메탈로센 촉매, 예컨대, 하프늄의 메탈로센 화합물 존재하 및 특별한 조건하에서 진행할 경우에만 높은 분자량의 에틸렌 중합체를 수득할 수 있게 된다.

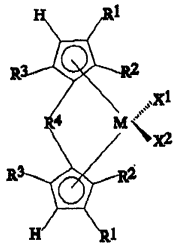
국제특허출원 WO 91/02012 에서는, 예컨대, 비스 (시클로펜타디에닐) 하프늄 화합물과 테트라키스 (펜타플루오로페닐) 붕산염의 존재하에 분자량이 크고, 분자량 분포도가 좁은 고밀도의 선형 폴리에틸렌을 제조하는 방법을 기술하고 있다. 그러나, 이 출원에서는 단지 에틸렌 단독중합체의 제조에 대해서만 예시되어 있다.

리간드가 분자에 입체적 강성을 부여하는 가교기에 의해 상호 연결된 2 개의 치환 시클로펜타디에닐로 이루어진 메탈로센 화합물은 이소택틱 폴리올레핀 제조하기 위한 입체 특이성 촉매 성분인 것으로 알려져 있다. 이들 메탈로센들은 2개의 입체 구조, 즉 라세미형과 메조 이성질체형으로 존재할 수 있다, 비대칭 라세미형만이 입체 특이성일 경우, 메조형은 메탈로센 합성에서 수득한 라세미/메조혼합물로부터의 분리 공정에 의해 제거된다.

놀랍게도 현재 하기의 사실, 즉 메탈로센이 입체 강성이고, 메조 이성질체형으로 존재하는 메탈로센 기재 촉매 존재하에 중합 반응이 진행된다면, 분자량이 크고 분자량 분포도가 좁은 에틸렌의 단독중합체 및 공중합체를 제조할 수 있다는 사실을 발견하였다.

따라서, 본 발명의 목적은 에틸렌 중합체의 제조방법으로서, 이 방법은 상호간에 가교 결합된 2개의 치환된 시클로펜타디에닐 리간드를 갖는, 주기율표IIIb,IVb, Vb, VIb 족에 속하는 전이 금속 또는 란탄족 원소들의 입체 강성 메탈로센 메탈로센 화합물을 함유하는 촉매의 존재하에 에틸렌을 중합 반응시키는 방법을 제공하는 것인데, 메탈로센 화합물이 실질적으로 메조 이성질체형라는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 입체강성 메탈로센 화합물은 하기 일반식 (I) 을 가진다 :



(I)

[식 중,

M은 Ti, Zr 및 Hf 로부터 선택된 금속이고;

동일 또는 상이한 R^1 은 C_1~ C_{20} 알킬 라디칼, C_3 C_{20} 시클로알킬 라디칼, C_2 C_{20} 알케닐 라디칼, C_6~ C_{20} 아릴 라디칼, C_7 C_{20} 알킬아릴 라디칼 또는 C_7 C_{20} 아릴알킬 라디칼이며, Si 또는 Ge 원자를 함유할 수 있고;

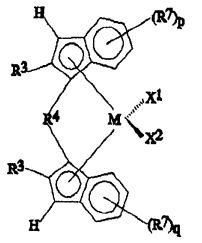
R^2 및 R^3 은, 동일 또는 상이하며, 수소원자, C_1 C_{20} 알킬 라디칼, C_3 C_{20} 시클로알킬 라디칼, C_2 C_{20} 알케닐 라디칼, C_6 C_{20} 아릴 라디칼, C_7 C_{20} 알킬아릴 라디칼 또는 C_7~ C_{20} 아릴알킬 라디칼이고, Si 또는 Ge 원자를 함유할 수 있으며;

R^4 는 $(CR^5_2)_n$, $(SiR^5_2)_n$, $(GeR^5_2)_n$, NR^5 또는 PR^5 (이때, R^5 는, 동일 또는 상이하고, C_1 C_{20} 알킬 라디칼, C_3 C_{20} 시클로알킬 라디칼, C_2 C_{20} 알케닐 라디칼, C_6 C_{20} 아릴 라디칼, C_7 C_{20} 알킬아릴 라디칼 또는 C_7 C_{20} 아릴알킬 라디칼이다) 로부터 선택된 2가 기이고, R^4 가 $(CR^5_2)_n$, $(SiR^5_2)_n$ 또는 $(GeR^5_2)_n$ 일 때, 동일한 탄소, Si 또는 Ge 상에 있는 2 개의 치환기 R^5 는 3 8 개의 원자를 포함하는 고리를 형성할 수 있으며;

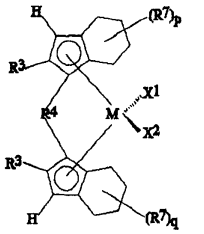
n은 1 4 의 정수로, 바람직하게는 1 또는 2 이고;

X^1 및 X^2 는, 동일 또는 상이하며, 수소원자, 할로겐 원자, R^6, OR^6, SR^6, NR^6_2 또는 PR^6_2 (이때, 치환기 R^6 는, 각각 동일 또는 상이하고, C_1 C_{20} 알킬 라디칼, C_3 C_{20} 시클로알킬 라디칼, C_2 C_{20} 알케닐 라디칼, C_6~ C_{20} 아릴 라디칼, C_7 C_{20} 알킬아릴 라디칼 또는 C_7 C_{20} 아릴알킬 라디칼이고, Si 또는 Ge 원자를 함유할 수 있다) 이고; 및 동일 시클로펜타디에닐 리간드 상의 R^1 및 R^2 는 5 8 개의 탄소원자를 가지는 고리를 형성할 수 있다].

본 발명에 의한 방법에서 사용하기에 특히 적합한 메탈로센 화합물은 하기 일반식 (II) 의 가교 비스-인데닐 및 하기 일반식 (III) 의 가교 비스-테트라히드로인데닐이다:



(II)



(III)

[식 중,

M, R^3, R^4, X^1 및 X^2 는 상기 정의와 동일하고;

R^7 은, 동일 또는 상이하며, 수소원자, C_1 C_{10} 알킬 라디칼, C_3 C_{10} 시클로알킬 라디칼, C_2 C_{10} 알케닐 라디칼, C_6 C_{10} 알킬아릴 라디칼 또는 C_7 C_{10} 아릴알킬 라디칼이고, Si 또는 Ge 원자를 포함할 수 있고;

p 와 q는 동일 또는 상이하며, 1 4 의 정수이고; 및

동일한 리간드 상의 2개의 인접한 치환기 R^7 은 5 8 개의 탄소 원자를 포함하는 고리를 형성할 수 있다] .

특히 적합한 일반식 (II) 또는 (III) 의 메탈로센 화합물은 M 이 Zr 이고, R^3 가 수소원자, 메틸 또는 에틸기이며, R^7 이 수소원자 또는 메틸기이고, X^1 및 X^2 가 염소 또는 메틸기이며, R^4 가 에틸리덴 또는 디메틸-실릴 2가 라디칼일 때이다.

본 발명에 의한 방법에서 사용하기에 적합한 메탈로센의 비제한적인 예를들면 다음과 같다 :

메조-$C_2H_4(Ind)_2MCl_2$ 메조-$C_2H_4(Ind)_2MMe_2$

메조-$C_2H_4(Ind)_2M(NMe_2)_2$ 메조-$C_2H_4(H_4Ind)_2MCl_2$

메조-$C_2H_4(H_4Ind)_2MMe_2$ 메조-$C_2H_4(H_4Ind)_2M(NMe_2)OMe$

메조-$Me_2Si(Ind)_2MCl_2$ 메조-$Me_2Si(Ind)_2MMe_2$

메조-$Ph(Me)Si(Ind)_2MCl_2$ 메조-$Ph_2Si(Ind)_2MCl_2$

메조-$C_2Me_4(Ind)_2MCl_2$ 메조-$Me_2SiCH_2(Ind)_2MCl_2$

메조-$C_2H_4(2\text{-}MeInd)_2MCl_2$ 메조-$C_2H_4(4,7\text{-}Me_2Ind)_2MCl_2$

메조-$C_2H_4(5,6\text{-}Me_2Ind)_2MCl_2$ 메조-$C_2H_4(2,4,7\text{-}Me_3Ind)_2MCl_2$

메조-$C_2H_4(2\text{-}MeH_4Ind)_2MCl_2$ 메조-$C_2H_4(4,7\text{-}Me_2H_4Ind)_2MCl_2$

메조-$C_2H_4(2,4,7\text{-}Me_3H_4Ind)_2MCl_2$ 메조-$Me_2Si(2\text{-}MeInd)_2MCl_2$

메조-$Me_2Si(4,7\text{-}Me_2Ind)_2MCl_2$ 메조-$Me_2Si(5,6\text{-}Me_2Ind)_2MCl$

메조-$Me_2Si(2,4,7\text{-}Me_3Ind)_2MCl_2$ 메조-$Me_2Si(2\text{-}MeH_4Ind)_2MCl_2$

메조-$Me_2Si(4,7\text{-}Me_2H_4Ind)_2MCl_2$ 메조-$Me_2Si(2,4,7\text{-}Me_3H_4Ind)_2MCl_2$

(식 중, Me = 메밀, Ph = 페닐, Cp = 시클로펜타디에닐, Ind = 인데닐, H_4Ind = 4,5,6,7-테트라히드로인데닐, M은 Ti, Zr 또는 Hf 일 수 있고, Zr 이 바람직하다).

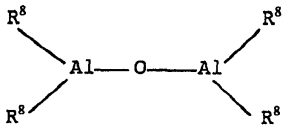
본 발명에 의한 방법에서 사용할 수 있는 메탈로센 화합물의 메조 이성질체형은 분별 결정과 용매 추출등의 통상적인 분리 방법에 의해 상응하는 라세미형으로부터 분리할 수 있다.

본 발명의 방법에서 사용하기에 특히 바람직한 메탈로센 화합물은 메조-에틸렌-비스 (4,7-디메틸-1-인데닐) 지르코늄 2염화물이다. 사실, 라세미와 메조 이성질체의 분리는 아주 간단한데, 이는 CH_2Cl_2, 톨루엔 또는 디메톡시 에탄과 같은 용매에서 두 이성질체의 용해도의 현저한 차이 때문이다.

본 발명에 의한 에틸렌 중합체의 제조방법은 통상적으로 조촉매로서 알루미늄의 하나 이상의 유기금속 화합물 또는 메탈로센 알킬 양이온을 형성할 수 있는 하나 이상의 화합물의 존재하에 진행된다. 주기율표 원소중 III 즉 금속 또는 란탄족의 메탈로센의 경우에는, 조촉매 없이 중합 반응을 진행할 수 있다.

알루미늄과 메탈로센 화합물의 금속 사이의 몰비는 통상 약 10 : 1 내지 약 10000 : 1 이고, 바람직하게는 약 100 : 1 내지 약 5000 : 1 이다.

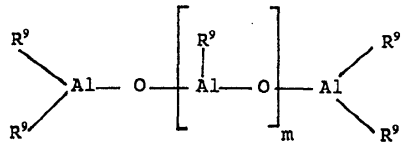
본 발명의 방법에서 사용할 수 있는 알루미늄의 유기 금속 화합물은, 예컨대 직쇄, 측쇄 또는 고리형 알루목산으로, 하기식 (IV) 중 하나 이상의 기를 포함한다 :



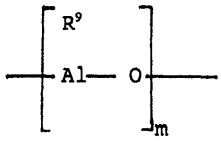
(IV)

[식 중, R^8은, 동일 또는 상이하며, R^9또는 -O-Al(R^8)$_2$기이고, 일부의 R^8은 할로겐 원자일 수 있다 (R^9는 R^1의 정의와 동일함)].

특히, 본 발명의 방법에서 조촉매로서 사용하기에 적합한 알루목산은 직쇄화합물의 경우에는 하기식 (V) 와 같고, 고리 화합물의 경우에는 하기식 (IV) 과같다 :



(V)



(VI)

(식 중, m 은 0 또는 1 40 정수로, 고리 화합물의 경우에는 2 40 의 정수이다).

본 발명의 방법에서 조촉매로서 사용하기에 적합한 알루목산의 비제한적인 예들은 R^9기를 메틸, 에틸 및 이소부틸 라디칼로부터 선택할 경우이며, 특히 메틸알루목산 (MAO) 과 이소부틸 알루목산 (TIBAO) 이다.

본 발명의 방법에서 사용할 수 있는 알루목산은 알루미늄 알킬 또는 알루미늄 알킬 수소화물과 물을 반응시켜 얻을 수 있다. 사용할 수 있는 알루미늄 알킬 또는 알킬 수소화물의 비제한적인 예는 하기와 같다 :

$Al(Me)_3$, $Al(Et)_3$, $AlH(Et)_2$, $Al(iBu)_3$, $AlH(iBu)_2$, $Al(iHex)_3$, $Al(C_6H_5)_3$,

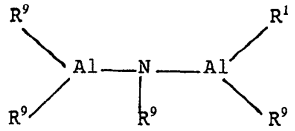
$Al(CH_2C_6H_5)_3$, $Al(CH_2CMe_3)_3$, $Al(CH_2SiMe_3)_3$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Et$, $AlMe(Et)_2$,

$AlMe(iBu)_2$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Cl$, $Al(Et)_2Cl$, $AlEtCl_2$, $Al_2(Et)_3Cl_3$

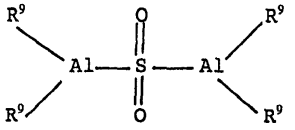
(식 중, Me = 메틸, Et = 에틸, iBu = 이소부틸, iHex = 이소헥실임) 바람직한 것은 트리메틸 알루미늄 (TMA) 과 트리이소부틸알루미늄 (TIBAL) 이다.

본 발명의 방법에서 조촉매로 사용가능한 알루미늄의 유기 금속 화합물중 특별한 부류는 알루미늄 알킬 또는 알킬 수소화물과 물을 각각 1 : 1 100 : 1 의 몰비로 반응시켜 수득할 수 있는 화합물이다. 이러한 유형의 화합물은 유럽특허출원 EP-575 875 에 기재되어 있으며, 그 내용은 본 명세서중에 포함되어 있다.

더군다나, 본 발명의 방법에서 조촉매로 사용할 수 있는 알루미늄의 유기금속 화합물은 하기 일반식 (Ⅶ) 과 하기 일반식 (Ⅷ) 의 화합물들이다 :



(VII)



(VIII)

(식 중, R^9는 상기 정의와 동일하다).

메탈로센 알킬 양이온을 형성할 수 있는 화합물의 비제한적 예는 일반식 Y^+Z^- [식 중, Y^+는 브뢴스테드산으로 양성자를 줄 수 있고, 일반식 (I) 의 화합물 중 치환기 X^1 또는 X^2와 비가역적으로 반응할 수 있고, Z^1는 배위되지 않는 상용성 음이온으로, 올레핀계 기질로부터 충분히 이동될 수 있는 활성 촉매종류를 안정화 시킬 수 있다] 의 화합물이다. 음이온 Z^-는 하나 이상의 붕소원자를 함유하는 것이 바람직하다. 음이온 Z^-는 일반식 BAr_4 (식 중, 치환기 Ar 은 각각 동일 또는 상이하며, 페닐, 펜타플루오로페닐, 비스 (트리플루오로메틸) 페닐과 같은 아릴 라디칼임) 의 음이온이 더욱 바람직하다. 특히 바람직한 화합물은 테트라키스-펜타플루오로페닐-붕산염이다. 또한, 일반식 BAr_3의 화합물도 적절히 사용할수 있다. 이러한 유형의 화합물은, 예컨대, 공고된 국제특허출원 WP 제 92/00333호에 기재되어 있으며, 그의 내용이 본 명세서중에 포함되어 있다.

본 발명의 방법에서 사용하는 촉매는 또한 불황성 지지물상에서 사용할 수 있다. 이는 실리카, 알루미나, 스티렌디비닐벤젠 공중합체 또는 폴리에틸렌등의 불활성 지지물상에서 메탈로센 화합물 (A), 메탈로센 화합물 (A) 와 성분 (B) 와의 반응 생성물 또는 성분 (B) 에 이어서 메탈로센 화합물 (A) 을 이탈시킴으로써 수 득할 수 있다.

본 발명의 용도로 적합한 특별한 불활성 지지물 부류는 유럽특허출원 제 94110168.5 호에 기재된, 활성 수소원자를 가지는 기로 작용화된 다공질 유기 지지물이다. 유기 지지물은 부분적으로 가교 결합된 스티렌계 중합체가 특히 바람직하다.

수득된 고형물 화합물은 추가된 알루미늄 알킬 화합물과의 배합 형태 또는 물과 예비 반응시킨 형태로 기상 중합 반응에서 사용될 수 있다.

본 발명에 의한 에틸렌 중합방법은 바람직하게는 방향족 (예 : 톨루엔등) 또는 지방족 (예 : n-헥산 등) 일 수 있는 불활성 탄화수소 용매 존재하에 액상에서도 진행시킬 수 있다.

통상 중합온도는 0℃ 내지 150℃, 특히 20℃ 내지 100℃, 및 보다 특히 30℃ 내지 80℃ 이다.

수득한 중합체의 분자량은 현저하게 높을 수 있다. 특히, 1×10^6보다 높은 Mv, 바람직하게는 $2 \times 10_6$ 내지 $6 \times 10_6$의 Mv 를 가진 중합체를 수득할 수 있다.

중합체의 분자량은 중합 온도, 촉매 성분의 유형 또는 농도를 변화시키거나 수소 등의 분자량 조정제를 사용하여 간단히 변화시킬 수 있다.

본 발명의 중합체에게는 협소한 분자량 분포도가 부여된다. 분자량 분포도의 지수는 본 발명의 공중합체인 경우에 Mw/Mn 비율로 표현되는데, 이 비율은 통상 4 미만, 바람직하게는 3.5 미만, 보다 바람직하게는 3 미만이다.

분자량 분포도는 서로 다른 메탈로센 화합물의 혼합물을 사용하거나, 중합온도 및/또는 분자량 조정제의 농도면에서 서로 다른 여러 단계로 중합을 실시함으로써 변화시킬 수 있다.

중합 수율은 촉매의 메탈로센 성분의 순도에 의존한다. 따라서, 메탈로센화합물은 그 자체로 사용되거나 정제 처리를 할 수 있다.

촉매의 성분들은 중합 이전에 상호간 접촉시킬 수 있다. 접촉시간은 통상 1 내지 60 분, 바람직하게는 5 내지 20 분이다.

본 발명의 다른 구현예에 따르면, 에틸렌 중합체의 제조방법은 하기 일반식(IX) 의 알파 올레핀계와 시클로올레핀계로부터 선택된 하나 이상의 올레핀 존재하에 실시할 수 있다 :

$$CH_2 = CH\text{-}R \qquad (IX)$$

(식 중, R 은 탄소원자 1 20 개를 함유하는 알킬 라디칼이다).

수득할 수 있는 공중합체는 공중합체 사슬에서 공단량체의 균일한 분포성 및 저함량의 회 (ash) 와 같은 중요한 특성을 가진다는 특징이 있다.

특히, 공단량체 단위 함량이 1 20 몰 %, 바람직하게는 5 15 몰 % 이고, 밀도가 0.87 0.95 g/㎤ 이며, 중합체 사슬을 따라 공단 량체의 분포도가 균일한 특성을 가지는 LLDPE 공중합체를 제조할 수 있다.

공단량체로서 사용할 수 있는 올레핀계의 비제한적인 예로서, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 알릴시클로헥산, 시클로펜텐, 시클로헥센, 노르보넨, 4,6-디메틸-1-헵텐, 알릴-트리메틸-실란이 있다.

상술한 공중합체는 폴리엔, 특히 공액 (conjugated) 되거나 공액되지 않은 직쇄 또는 고리형 디엔 (예 : 1,4-헥사디엔, 이소프렌, 1,3-부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,6-헵타디엔 등) 에서 유도된 단위 (units) 를 포함할 수 있다.

또한, 본 발명의 방법은 폴리엔으로부터 유도된, 보다 낮은 비율의 단위를 함유할 수도 있는 하기 일반식 (IX) 의 알파-올레핀과 에틸렌의 엘라스토머성 공중합체의 제조에 유리하게 사용될 수 있다 :

$$CH_2 = CH\text{-}R \qquad (IX)$$

(식 중, R은 탄소원자 1 10 개의 알킬 라디칼이다)

포화된 엘라스토머성 공중합체는 하나 이상의 알파 올레핀 단위체 및/또는 시클로중합할 수 있는 비공액 디올레핀의 단위체로 구성된 100 에 대해 에틸렌 단위체 함량 통상 15 85 몰 %, 바람직하게는 40 80 몰 %, 더욱 바람직하게는 55 75 몰 %을 가지고 있다.

불포화 엘라스토머성 공중합체는, 에틸렌과 알파 올레핀의 중합 반응에서 유도된 단위체 이외에도, 하나 이상의 폴리엔의 공중합으로부터 유도된 저비율의 불포화 단위체를 함유하고 있다. 불포화 단위체의 함량은 0.1 5 몰 %, 바람직하게는 0.2 3 몰 % 을 함유하고 있다.

에틸렌의 엘라스토머성 공중합체에서 공단량체로서 사용할 수 있는 알파-올레핀의 비제한적인 예로서 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐이 있다.

에틸렌의 엘라스토머성 공중합체에서 공단량체로서 사용할 수 있는 시클로중합 가능한 비공액 디올레핀의 비제한적인 예로서 1,5-헥사디엔, 1,6-헵타디엔, 2-메틸-1,5-헥사디엔이 있다.

에틸렌의 엘라스토머성 공중합체에서 공단량체로서 사용할 수 있는 폴리엔의 비제한적인 예는 하기와 같은, 불포화 단위체를 제공할 수 있는 폴리엔류이다:

- 비공액 직쇄 디엔류 (예; 1,4-헥사디엔 트랜스, 1,4-헥사디엔시스, 6-메틸-1,5-헵타디엔 , 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔, 11-메틸-1,10-도데카디엔);

- 모노시클릭 디올레핀류 (예; 시스-1,5-시클로옥타디엔, 5-메틸-1,5-시클로옥타디엔) ;

- 비시클릭 디올레핀류 (예; 4,5,8,9-테트라히드로인덴, 6- 및/또는 7-메틸- 4,5,8,9-테트라히드로인덴) ;

- 알케닐 또는 알킬리덴 노르보넨류 (예; 5-에틸리덴-2-노르보넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보넨, 엑소-5-이소프로페닐닉-2-노르보넨);

- 폴리시클릭 디올레핀류 (예; 디시클로펜타디엔, 트리시클로-[6.2.1.0 $^{2.7}$] 4,9-운데카디엔과 그의 4-메틸 유도체) ;

- 시클로중합할 수 있는 비공액 디올레핀류 (예; 1,5-헥사디엔, 1,6-헵타디엔 , 2-메틸-1,5-헥사디엔);

- 공액 디엔 (예; 부타디엔, 이소프렌).

특히, 본 발명의 방법에 의해, 프로필렌 및 경우에 따라 하나 이상의 폴리엔을 포함한 에틸렌의 엘라스토머성 공중합체로서, 대략 35 85 몰 % 의 에틸렌으로부터 유도된 단위체 함량, 대략 10 60 몰 % 의 프로필렌으로부터 유도된 단위체함량 및 0 5 몰 % 의 하나 이상의 폴리엔으로부터 유도된 단위체 함량을 포함하고, 하기를 특징으로 하는 엘라스토머성 공중합체를 제조할 수 있다 :

- 트리아드 (triads) 의 형태로 0 8 %, 바람직하게는 0.5 6 %, 보다 바람직하게는 1 4 % 를 함유하는 프로필렌 단위체 함량;

- 이소택틱 구조를 갖는 상기 프로필렌 트리아드가 50 % 미만, 바람직하게는 45 % 미만;

- 반응 도비의 곱 ($r_1 \cdot r_2$) 가 0.5 미만, 바람직하게는 0.1 0.45, 보다 바람직하게는 0.3 0.4 임.

에틸렌으로부터 유도한 단량체 단위의 물 함량은 바람직하게는 약 50 80 %이고, 보다 바람직하게는 약 60 75 % 이다.

프로필렌으로부터 유도한 단량체 단위의 몰 함량은 바람직하게는 약 15 50 % 이고, 보다 바람직하게는 약 20 40 % 이다.

폴리엔(들)로부터 유도한 단량체 단위의 몰 함량은 바람직하게는 0 4 % 이고, 보다 바람직하게는 약 0 3 % 이다.

상술한 에틸렌의 엘라스토머성 공중합체는 통상 고유 점성도가 2.0 dl/g 보다 높다.

프로필렌 단위체의 분포도 분석은 ^{13}C-NMR 에 의해 행해진다. 이 과제는 M.Kakugo 등의 " Macromolecules 15, 1150 1152, (1982) " 에 기재된 대로 행해진다. 트리아드의 분포도 계산은 하기식에 의한다 :

$$EPE = T_{\delta\delta} \quad PPE = T_{\beta\delta} \quad PPP = T_{\beta\beta}$$

(식 중, EPE, PPE 및 PPP 는 공중합체에서 각각 에틸렌/프로필렌/에틸렌, 프로필렌/프로필렌/에틸렌 및 프로필렌/프로필렌/프로필렌의 서열을 나타낸다). 이 값은 표준화 되어 있다. 사슬내 분리된 프로필렌 단위체 수가 많을수록, EPE/(EPE + PPE + PPP) 비율의 값은 1 에 가깝다.

반응 도비의 곱 ($r_1 \cdot r_2$) (이때, r_1 은 프로필렌의 반응도 비율이고, r_2 는 에틸렌의 반응도 비율임) 은 하기식에 따라 계산한다 :

$$r_1 \cdot r_2 = 1 + f \cdot (x + 1) - (f + 1) \cdot (x + 1)^{\frac{1}{2}}$$

식 중, f = 공중합체에서 에틸렌 단위체 몰수와 프로필렌 단위체 몰수간의 비율,

x = (PPP + PPE)/EPS,

프로필렌 단위체의 분포도로부터 얻을 수 있는 다른 매개변수로는 B 와 M 값이 있으며, 이들은 하기식에 따라 계산한다 :

$$B = 4 \cdot EE \cdot PP/EP^2$$

$$M = EEP^2 \cdot PPP \cdot EPE/(PPE^2 \cdot EEE \cdot PEP)$$

본 발명의 에틸렌/프로필렌 엘라스토머성 공중합체는 통상 0.5 미만의 B 값과 1.5 미만의 M 값을 가진다.

더군다나, 본 발명의 방법에 의해, 1-부텐 및 경우에 따라 하나 이상의 폴리엔을 포함한 에틸렌의 엘라스토머성 공중합체를 제조할 수 있으며, 이때 공중합체는 에틸렌으로부터 유도한 단위체 함량이 약 35 85 몰 %, 1-부텐으로부터 유도한 단위체 함량이 약 10 60 몰 % 및 하나 이상의 폴리엔으로부터 유도한 단위체 함량이 0 5 몰 % 이고, 하기의 특성을 지닌다 :

- 트리아드 형태의 1-부텐 단위체 함량이 0 이고;

- 반응 도비의 곱 ($r_1 \cdot r_2$) 가 0.1 이상, 바람직하게는 0.1 1.0 이고, 보다 바람직하게는 0.2 0.4 이며;

- 2개의 3 차 탄소원자 사이에 있는 $(CH_2)_n$ (식 중, n 은 짝수임) 연쇄에 포함되어 있는 중합 사슬내 CH_2 기가 2 %미만, 바람직하게는 1 % 미만이다.

에틸렌으로부터 유도한 단량체 단위의 몰 함량은 바람직하게는 약 50 80 %이고, 보다 바람직하게는 60 75 % 이다.

1-부텐으로부터 유도한 단량체 단위의 몰 함량은 바람직하게는 약 15 50 %이고, 보다 바람직하게는 약 20 40 % 이다.

폴리엔 (들) 로부터 유도한 단량체 단위의 몰 함량은 바람직하게는 약 0 4 % 이고, 보다 바람직하게는 0 3 % 이다.

1-부텐의 단량체 단위의 분포도 분석은 ^{13}C-NMR 에 의해 행해져 왔다. 과제는 J.C. Randall 의 " Macromolecules (1982), 15, 353 360 " 에 기재된 방법에 따라 수행되었다. 스펙트럼은 하기의 8 개 영역으로 분할된다 :

(A1) 40.0~38.9 ppm,

(A2) 37.2 ppm 이상

(A3) 34.8~34.16 ppm

(A4) 34.16~33.5 ppm

(A5) 31.0~29.0 ppm

(A6) 27.5~26.8 ppm

(A7) 26.8~26.5 ppm

(A8) 25.0~24.0 ppm

다이아드 (diad) 의 농도 (몰 분율) 은 하기 식에 의해 수득한다 :

$$EE = 0.5\,[A5 + 0.5\,(A6-A2)]/Z$$

$$EB = 0.5\,[A1 + A3 + A4 + 0.5(A6-A2) + A8]/Z$$

$$BB = 0.5\,(A2)/Z$$

이때, $Z = 0.5\,[A5 + 0.5\,(A6-A2)] + 0.5\,[A1 + A3 + A4 + 0.5\,(A6-A2) + A8] + 0.5\,(A2)$ 이고, EE, EB 및 BB 는 공중합체에서 각각 에틸렌/에틸렌, 에틸렌/1-부텐 및 1-부텐/1-부텐 연쇄를 나타낸다.

반응도 비의 곱 ($r_1 \cdot r_2$) (식 중, r_1 은 1-부텐의 반응 비율이고, r_2 는 에틸렌의 반응 비율임) 은 하기 식에 따라 계산한다 :

$$r_1 \cdot r_2 = 4\,(EE)(BB)/(EB)^2$$

(식 중, EE, BB 및 EB 는 각각 에틸렌/에틸렌, 부텐/부텐 및 에틸렌/부텐연쇄를 나타낸다).

본 발명의 방법에서 수득할 수 있는 엘라스토머성 공중합체는 실질적으로 결정성이 없다. 이들의 용융 엔탈퍼 (ΔHf) 는 약 20 J/g 미만이고, 바람직하게는 10 J/g 미만이다. 통상 이들은 용융 엔탈피를 측정할 수 없는, 완전히 무정형이라고 생각할 수 있다. 그러나, 에틸렌에서 유도한 단위체 함량이 85 몰 % 의 상한치에 근접한 공중합체는 용융 엔탈피가 20 J/g 보다 클 수 있다.

상기 공중합체의 구조는 매우 레지오레귤러 (regioregular) 하다. 사실, ^{13}C-NMR 분석에 의하면, 2개의 3 차 탄소원자 사이에 포함된 $(CH_2)_n$ 연쇄 (이때, n은 짝수임) 에 관한 시그널은 통상 관찰되지 않는다.

본 발명의 방법에 의해 수득할 수 있는 엘라스토머성 공중합체의 고유 점성도는 통상 1.0 dl/g 보다 높고, 바람직하게는 2.0 dl/g 보다 높다. 그러나, 본 발명의 방법에 의하면, 매우 높은 분자량을 갖는 에틸렌의 엘라스토머성 공중합체를 수득할 수 있다.

따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 일반식 (IX) : $CH_2 = CH-R$ (IX) (식 중, R 은 1 10 개의 탄소원자를 함유하는 알킬 라디칼이다) 의 하나 이상의 α-올레핀 및 하나 이상의 폴리엔을 포함한 에틸렌의 엘라스토머성 공중합체로, 여기서 에틸렌으로부터 유도한 단위체의 함량은 약 35 85 몰 % 이고, α-올레핀으로부터 유도한 단위체의 함량은 약 10 60 몰 % 이며, 폴리엔으로부터 유도한 단위체의 함량은 0 5 몰 % 이고, 이 공중합체는 하기의 특성을 가진다 :

- 고유 점성도가 6.0 dl/g보다 높고, 바람직하게는 8.0 dl/g 보다 높으며, 보다 바람직하게는 10.0 d1/g 보다 높고;

- 2개의 3 차 탄소원자 사이에 있는 $(CH_2)_n$ 연쇄 (식 중, n은 짝수임) 중에 포함된 중합체 사슬내 CH_2 기가 2 % 미만, 바람직하게는 1 % 미만이다.

에틸렌의 매우 높은 분자량의 엘라스토머성 공중합체용의 α-올레핀으로 바람직한 것은 프로필렌이다.

에틸렌의 매우 높은 분자량을 가진 이들 엘라스토머성 공중합체의 장점은 발명한 날에 이미 공지되어 있는 공중합체에서의 통상 사용량에 비해 훨씬 많은 다량의 오일로 확장될 수 있다는 점이다. 이렇게 매우 높은 분자량은 널리 쓰이는 제제에 높은 강성을 부여한다.

본 발명의 보다 흥미있는 구현예에 따르면, 본 발명에 의한 에틸렌의 매우 높은 분자량을 가진 엘라스토머성 공중합체는 에틸렌으로부터 유도한 단위체의 함량이 85 몰 % 만큼 높을 때에라도 매우 저 함량의 결정성을 가진다. 사실 이들 공중합체의 용융 엔탈피는 통상 20 J/g 미만이고, 바람직하게는 15 J/g 미만, 보다 바람직하게는 10 J/g 미만이다.

이 사실은, 공지된 공중합체가 에틸렌계 단위체의 동등한 함량에서 훨씬 더 높은 결정성을 가지기 때문에, 전혀 예측하지 못했다.

본 발명에 따르는 에틸렌의 엘라스토머성 공중합체는 헥산, 헵탄, 톨루엔 등 보통의 용매에서 통상 가용성이다.

이들 공중합체는, 예컨대, 과산화물 또는 황 존재하에 EPM 및 EPDM 고무용으로 알려진 방법과 제제를 사용하고 작업하여 고온에서 경화 처리할 수 있다. 수득한 고무에는 가치있는 엘라스토머 특성이 부여되어 있다.

상술한 공중합체로부터 수득한 고무는 통상 사용하는 열가소성 물질의 작업공정 (예 : 성형, 압출, 주사등) 에 의해 완제품으로 변형시킬 수 있다. 관련 완제품에는 흥미있는 탄성이 부여되며, 알파-올레핀계 엘라스토머의 모든 전형적인 용도로 사용된다.

특히, 에틸렌 단위체 함량이 높은 공중합체로부터 수득한 생성물은 전선과 케이블 코팅용으로 유리하게 사용될 수 있다.

본 발명의 방법중 추가로 흥미있는 사용은 시클로올레핀 중합체를 제조할 때이다. 모노시클릭 또는 폴리시클릭 올레핀계 단량체는 비고리형 올레핀계 단량체와 함께 동종 중합되거나 공중합될 수 있다.

본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있는 시클로올레핀계 중합체의 비제한적인 예는 유럽특허출원 제 EP-501,370 호 및 제 EP-407,870 호에 기재되어 있으며, 그 내용은 본 발명중에 포함되어 있다.

하기 실시예가 상술되어 있으며, 이는 본 발명을 제한하지는 않는다.

특성특성

고유 점성도 [η] 는 135℃ 에서 테트라히드로나프탈렌에서 측정하였다. 분자량 (Mv) 계산은 하기식에 의한다 :

$$[\eta] = 3.8 \times 10^{-4} M_V^{0.725}$$

하기 방법에 따라 Perkin Elmer Co. Ltd. 제 DSC-7 기구상에서 시차 주사열량계 (DSC) 측정을 하였다. 중합 반응에서 수축한 약 10 mg 의 시료를 -25℃로 냉각시킨 후, 10℃/분의 주사 속도로 200℃ 로 가열하였다. 시료를 5 분간 200℃ 로 유지하고, 10℃/분의 주사속도로 냉각시켰다. 그후, 첫번째 양상과 동일하게 두번째 주사를 행하였다. 기록치는 첫 번째 주사에서 얻은 것과 같다.

엘라스토머성 공중합체의 ^{13}C-NMR 분석은 120℃ 의 온도에서 Bruker AC 200 기구를 가지고, 약 300 mg 의 중합체를 트리클로로벤젠/$C_2D_2Cl_4$ 의 3 : 1 혼합물 2,5 cc 에 용해시켜 제조한 시료상에서 행하였다. 스펙트럼은 하기 매개변수로 기록된다 :

- 이완 지연 (Relaxation delay) = 12 초

- 주사수 = 2000 ÷ 2500

촉매 성분의 제조촉매 성분의 제조

메조-에틸렌-비스 (4,7-디메틸-인데닐) 지르코늄 이염화물

(A) 4,7-디메틸인덴의 제조

" Organometallics, 1990, 9, 3098 " 에 기재된 방법에 따라 합성하였다 (p-크실렌으로부터 수율 54 %)

(B) 1,2-비스 (4,7-디메틸-인데닐) 에탄의 제조

38.2 g (265 mmol) 의 4,7-디메틸인덴을 350 ml 의 테트라히드로푸란중에 용해시키고, 용액의 온도를 0℃ 로 냉각시켰다. 그후, 165 ml 의 n-부틸리튬 (헥산중 1.6 M, 264 mmol) 을 2.5 시간 동안 적하하였다. 다시 실온으로 가열하고, 전체를 4 시간 동안 교반한 후, 진홍색의 4,7-디메틸인데닐-리튬 용액을 수득하였다. 이 용액을 -70℃ 로 냉각시키고, 테트라히드로푸란 15 ml 중 1,2-디브로모에탄 (135 mmol) 25.3 g 을 35 분간 적하처리 하였다. 실온으로 가열, 담황색 용액을 얻고, 여기에 물을 가하였다. 유기상을 Na_2SO_4 상에서 건조 수집하였다. 그후, 용매를 진공하에 증발시켜 생성물 20 g을 수득하였다 (수율 48 %).

(C) 메조-에틸렌-비스 (4,7-디메틸-1-인데닐) 지르코늄 이염화물의 제조

테트라히드로푸란 80 ml 중 1,2-비스 (4,7-디메틸-3-인데닐) 에탄 (31.8 mmol) 10 g 의 현탁액을 작은 파이프를 통해 테트라히드로푸란 160 ml 중 KH (70.3 mmol) 2.82 g 의 용액에 가하고, 계속 교반하였다. 수소 형성이 종결된 후, 생성된 갈색 용액을 과량의 KH 로부터 분리하였다. 이 용액과 테트라히드로푸란 250 ml 중 $ZrCl_4(THF)_2$ (31.8 mmol) 12 g 용액을 캐뉼러 (cannula) 를 통해 테트라히드로푸란 50 ml 을 함유하는 둥근 바닥 플라스크에 3 시간 동안 적하하고, 계속 빠르게 교반하였다. 황색 용액과 침전물이 형성되었다. 용매를 감압 제거한후, 황색-오렌지색 잔사물 (^{1}H-NMR 분석에서 2.33 : 1 비율의 라세미와 메조 이성질체의 혼합물) 을 CH_2Cl_2 로 추출하여 오렌지색 생성물 모두를 완전히 용해시켰다. 황색 고형물 1.7 g (수율 11.3 %) 을 수득하였는데, 이는 ^{1}H-HMR 분석결과, 순수한 메조 입체 이성질체로만 구성된 것이었다.

메틸 알루목산 (MAO)

30 % b.w. 톨루엔 용액중 시판 제품 (WITCO) 을 사용하였다. 감압하에 휘발성 부분을 제거한 후, 유리상 물질을 연마하여 백색 분말을 수득하였다; 이를 40℃ 에서 4시간 동안 진공 (0.1 mmHg) 하에 추가 처리하였다.

이소부틸 알루목산 (TIBAO)

시클로헥산 용액 1.55 M (Al 기준) 중 시판 제품 (WITCO) 을 사용하였다.

실시예 1-5실시예 1-5

에틸렌 단독중합체의 제조

글라스 체 (glass body) 를 가지며, 쟈켓, 엘리코이드형 교반기 및 열저항기가 설치되어 있고, 온도 조절을 위해 온도 조절 장치가 달려 있으며, n-헥산중트리이소부틸 알루미늄 용액으로 세척하고, 무수 질소 기류하에 따뜻한 상태로 건조시킨 1ℓ 용량의 뷔키 (Buchi) 오토클레이브에 n-헥산 0.4 ℓ (알루미나 컬럼을 통과시켜 정제함) 을 질소하에 넣었다. 온도를 중합 온도 보다 7 8℃ 낮도록 증가시키고, 질소를 에틸렌으로 치환시켰다.

MAO (a) 또는 TIBAO (b) 을 사용하여 촉매 용액을 하기와 같이 제조하였다.

(a) MAO 요구량을 함유하는 MAO 톨루엔 용액 (10 mg/ml 톨루엔) 의 양에 메탈로센 요구량을 함유하는 메조-에틸렌-비스 (4,7-디메틸-1-인데닐) 지르코늄 이염화물 (0.6 mg /ml 톨루엔) 의 톨루엔 용액의 양을 가하고, 전체를 실온에서 10 분간 유지하였다.

(b) 톨루엔 10 ml 중 TIBAO (Al 1 mmol) 을 함유하는 용액에 메탈로센 요구량을 함유하는 톨루엔 중 메조-에틸렌-비스-(4,7-디메틸-1-인데닐) 지르코늄 이염화물 (0.6 mg/ml 톨루엔) 의 톨루엔 용액의 양을 가하고, 전체를 실온에서 5 분간유지하였다.

용액을 약간의 에틸렌 과압 (overpressure) 에 의해 오토클레이브 속에 투입하였다. 그후, 온도와 압력을 중합에 필요한 값으로 올리고, 중합 반응 내내 일정하게 유지하였다. 에틸렌을 공급하여 압력을 일정하게 유지하였다. 그후, 에틸렌 과압을 제거하고 소량의 메탄올을 주입시켜서 반응을 종결하였다. 수득한 중합체를 60℃ 의 오븐에서 질소 기류하에 건조시켰다.

수득한 중합체의 특성에 관한 중합 조건 및 데이타는 표1 에 기재되어 있다.

실시예 6실시예 6

에틸렌/1-부텐 공중합체의 제조

블레이드 자석 교반기, 기압계, 온도 계기, 촉매 하중 시스템, 단량체 공급라인 및 온도 조절 자켓이 설비된 2.5 ℓ 용량의 스테인리스강 오토클레이브를 70℃에서 세정한 프로판을 통해 깨끗이 하였다. 프로판 1260 ㎖ 와 표 2 에 기재된 에틸렌 및 1-부텐의 양을 실온에서 주입한후, 반응기를 45℃ 로 가열하였다. 촉매 현탁액을 바닥에 유출 마개 (discharge tap) 가 있는 쉴렌크 (Schlenck) 관에서 제조하였다. 톨루엔 5 ml 중 MAO 4.2 mmol 을 25℃에서 가한 후, 메조-에틸렌-비스 (4,7-디메틸-1-인데닐) 지르코늄 이염화물 1.0 mg 을 가하였다. 시약을 5 분간 접촉시키고, 현탁액을 에틸렌 과압에 의해 오토클레이브 속에 넣었다. 그후, 온도를 50℃ 로 올리고, 중합하는 동안 일정하게 유지하였다. 에틸렌/1-부텐의 혼합물을 공급함으로써 전체 압력을 일정하게 유지하였다. 30℃ 로 급냉시킨후, 오토클레이브에 CO 0.6 NL을 넣어서 중합을 중단시켰다. 그후, 반응기를 서서히 탈기시키고, 수득된 중합체를 60℃ 에서 진공건조시켰다.

수득한 중합체의 특성에 관한 중합조건과 데이타는 표 2 에 기재되어 있다.

실시예 7실시예 7

에틸렌/1-부텐 공중합체의 제조

실시예 6 에 기재된 방법에 따라 실시하되, MAO 대신에 트리이소부틸 알루미늄 (WITCO) 을 사용하고, 프로판을 오토클레이브 속에 도입시키기 전에 H_2O 2.1 mmole 을 도입하였다.

수득한 중합체의 특성에 관한 중합 반응 조건과 데이타는 표 2 에 기재되어 있다.

실시예 8실시예 8

에틸렌/1-부텐 공중합체의 제조

수소 0.7 바를 오토클레이브에 도입시킨 점을 제외하고는 실시예 6 에 기재된 방법에 따라 실시하였다.

수득한 중합체의 특성에 관한 중합 조건과 데이타는 표 2 에 기재되어 있다.

실시예 9~10실시예 9~10

용액 중합에 의한 에틸렌/프로필렌 엘라스토머성 공중합체의 제조

교반기, 기압계, 온도계기, 촉매 공급 시스템, 단량체 공급 라인 및 온도조절 쟈켓이 설비되어 있고, 80℃ 에서 에틸렌으로 세척하여 탈기시킨 4.25 ℓ 용량의 스테인리스강 오토클레이브에 n-헥산 (20℃ 에서 측정) 2 ℓ 및 표 3 에 기재된 프로필렌과 에틸렌의 양을 실온에서 주입하였다. 그후, 오토클레이브의 온도를 중합 온도 보다 5℃ 낮은 온도로 올렸다. 촉매 용액을 하기와 같이 제조하였다. 메조-에틸렌-비스 (4,7-디메틸-1-인데닐) 지르코늄 이염화물의 톨루엔 용액 (3 ml톨루엔/mg 메틸로센) 에 톨루엔 10 ml 중 메틸알루목산 (MAO) 용액을 가하였다. 전체를 20℃ 에서 5 분간 계속 교반한 후, 이 용액을 용액에서 상술한 상응 농도치로 유지되는 비율의 에틸렌/프로필렌 혼합물의 압력하에 오토클레이브에 주입하였다. 그후, 온도를 중합시키는데 필요한 온도로 재빨리 상승시켰다. 중합 조건은 표 3 에 기재되어 있다. 수축된 중합체는 용매와 미반응 단량체를 제거함으로써 분리시킨 후, 진공하 건조시켰다. 수득한 중합체의 특성에 관한 데이타가 표 4 에 기재되어 있다. ^{13}C-NMR 에서 2개의 3 차 탄소원자 사이에 있는 $-(CH_2)_n-$ (식 중, n은 짝수임) 연쇄 존재를 나타내는 피크 (peak) 는 관찰하지 못하였다.

실시예 11~13실시예 11~13

슬러리 중합에 의한 에틸렌/프로필렌 엘라스토머성 공중합체의 제조

보다 소량의 n-헥산을 사용한 점을 제외하고는 실시예 9 10 에 기재된 방법에 따라 실시하였다. 중합 조건은 표 3 에 기재되어 있다. 수득한 중합체의 특성에 관한 데이타는 표 4 에 기재되어 있다.

실시예 14실시예 14

용액 중합에 의한 에틸렌/1-부텐 엘라스토머성 공중합체의 제조

프로필렌 대신 1-부텐을 사용한 점을 제외하고는 실시예 9 10 에 기재된 방법에 따라 실시하였다. 중합 조건은 표 3 에 기재되어 있다. 수득한 중합체의 특성에 관한 데이타는 표 5 에 기재되어 있다. ^{13}C-NMR 스펙트럼에서, 2개의 3차 탄소원자 사이에 있는 $-(CH_2)_n-$ (식 중, n 은 짝수임) 연쇄의 존재를 나타내는피크는 관찰하지 못하였다.

표 1

실시예	Zr (mmole·10^{-3})	Al		전체 압력 (바)	T (℃)	시간 (분)	수율 (g)	활성 (kg_{pol}/g_{Zr})	[η] (dl/g)	Mv (g/mmoles·10^6)
		유 형	mmole							
1	0.2	TIBAO	1	4	50	60	1.3	70.9	21.2	3.5
2	0.2	MAO	1	4	50	60	4.2	226.8	19.0	3.0
3	0.2	MAO	1	5.5	70	60	7.5	406.3	13.9	2.0
4	1.0	TIBAO	1	5.5	70	60	10.6	115.2	15.1	2.2
5	1.0	MAO	1	5.5	70	60	10.0	110.4	12.9	1.8

표 2

실시예	조촉매		1-부텐 (ml)	에틸렌 분압 (바)	수소 분압 (바)	시간	수율 (g)	활성 (Kg/gZr/h)	1-부텐 (중량%)	I.V. (dl/g)	T_m (℃)	△H (J/g)
	유 형	mmole										
6	MAO	4.2	354	16.5	-	120	65	169.0	20.1	9.0	-	-
7	TIBAL/H_2O	4.2	354	16.5	-	240	46	59.8	10.1	13.6	-	-
8	MAO	4.2	378	17.1	0.7	120	180	468.1	14.6	1.7	89	72

표 3

실시예	Zr (mmole·10^{-3})	Al (mmole)	C_2 액상		α-올레핀 액상		전체 압력 (바)	T (℃)	시간 (분)	수율 (g)	활성 (Kg_{pol}/g_{Zr})
			(그램)	(중량%)	(그램)	(중량%)					
9	2.1	4.38	27.4	1.4	429.3	24.2	8.5	50	60	96	499.5
10	2.1	4.38	17.8	0.91	427.4	24.2	7.7	50	40	88	457.9
11	4.2	4.2	62.1	5.0	800	65.0	13.2	30	54	334	868.9
12	2.1	4.2	101.2	7.82	800	61.8	15.1	30	83	272	1415.2
13	1.1	4.2	122.8	9.2	800	60.1	17.9	35	120	218	1134.2
14	4.2	4.378	48.4	3.54	1000	96.46	9.0	50	15	187	468.7

표 4

실시예	프로필렌 (몰%)	N.M.R.						B	M	I.V. (dl/g)	D.S.C. I 스캔	
		EPE	PPE	PPP	PPP/(EPE+PPE+PPP)	%이소	$r_1 \cdot r_2$				T_f (℃)	$\triangle H_f$ (J/g)
9	30.7	0.216	0.083	0.007	0.024	33	0.324	0.35	0.82	4.1	42.5	1.5
10	33.2	0.220	0.100	0.008	0.024	37	0.330	0.28	0.63	3.7	-	-
11	31.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.1	43.3	0.4
12	25.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11.33	41.9	4.9
13	26.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12.36	21.0/37.8	13.0

n.d. = 측정하지 못함

표 5

실시예	1-부텐 (몰%)	N.M.R.						I.V (dl/g)	D.S.C. I 스캔	
		BB	EB	EE	BB/(BB+EB+EE)	BBB	r_1 r_2		T_f (℃)	$\triangle H_f$ (J/g)
14	27.2	2.68	49.0	48.3	0.0985	0	0.23	6.0	-	-

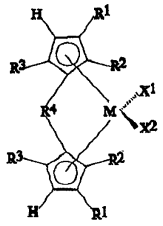
(57) 청구의 범위

청구항 1.

상호간에 가교 결합된 2개의 치환된 시클로펜타디에닐 리간드를 갖는, 주기율표 IIIb, IVb, Vb, VIb 족에 속하는 전이 금속 또는 란탄족 원소들의 입체 강성 메탈로센 화합물을 함유하는 촉매의 존재하에 에틸렌을 중합 반응시키는 방법에 있어서, 메탈로센 화합물이 실질적으로 메조 이성질체형인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 메탈로센 화합물이 하기 일반식 (I) 로 표현되는 제조방법 :



(I)

[식 중, M 은 Ti, Zr 및 Hf 로부터 선택된 금속이고;

R^1 은, 동일 또는 상이하며, C_1 C_{20} 알킬 라디칼, C_3 C_{20} 시클로알킬 라디칼, $C_{2\sim}$ C_{20} 알케닐 라디칼, $C_{6\sim}$ C_{20} 아릴 라디칼, C_7 C_{20} 알킬아릴 라디칼 또는 C7~C_{20} 아릴알킬 라디칼이며, Si 또는 Ge 원자를 함유할 수 있고;

R^2 및 R^3 은, 동일 또는 상이하며, 수소원자, C_1 C_{20} 알킬 라디칼, C_3 C_{20} 시클로알킬 라디칼, $C_{2\sim}$ C_{20} 알케닐 라디칼, C_6 C_{20} 아릴 라디칼, C_7 C_{20} 알킬아릴 라디칼 또는 C_7 C_{20} 아릴알킬 라디칼이고, Si 또는 Ge 원자를 함유할 수 있으며;

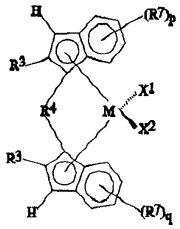
R^4 는 $(CR^5{}_2)_n$, $(SiR52)_n$, $(GeR^5{}_2)_n$, NR^5 또는 PR^5 (이때, R^5 는, 동일 또는 상이하고, C_1 C_{20} 알킬 라디칼, $C_{3\sim}$ C_{20} 시클로알킬 라디칼, $C_{2\sim}$ C_{20} 알케닐 라디칼, C_6 C_{20} 아릴 라디칼, $C_{7\sim}$ C_{20} 알킬아릴 라디칼 또는 C_7 C_{20} 아릴알킬 라디칼이다) 로부터 선택한 2가 (divalent) 기이고, R ^{4}가 $(CR^5{}_2)_n$, $(SiR^5{}_2)$n, 또는 $(GeR^5{}_2)_n$일 때, 동일한 C, Si 또는 Ge 상에 있는 2 개의 치환기 R^5는 3 8 개의 원자를 포함하는 고리를 형성할 수 있으며;

n 은 1 4 의 정수이고;

X^1 및 X^2 는, 동일 또는 상이하며, 수소원자, 할로겐 원자, R^6, OR^6, SR^6, $NR^6{}_2$ 또는 $PR^6{}_2$ (이때, 치환기 R^6는, 각각 동일 또는 상이하고, C_1 C_{20} 알킬 라디칼, $C_{3\sim}$ C_{20} 시클로알킬 라디칼, $C_{2\sim}$ C_{20} 알케닐 라디칼, C_6 C_{20} 아릴 라디칼, C_7 C_{20} 알킬아릴 라디칼 또는 C_7 C_{20} 아릴알킬 라디칼이고, Si 또는 Ge 원자를 함유할 수 있다) 이고; 동일 시클로펜타디에닐 리간드 상의 R^1 및 R^2 는 5 8 개의 탄소원자를 가지는 고려를 형성할 수 있다] .

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 메탈로센 화합물이 하기 일반식 (II) 로 표현되는 제조방법:



(II)

[식 중,

M, R^3, R^4, X^1 및 X^2 는 제 2 항의 정의와 동일하고;

R^7 은 동일 또는 상이하며, 수소원자, C_1 C_{10} 알킬 라디칼, C_3 C_{10} 시클로알킬 라디칼, C_2~ C_{10} 알케닐 라디칼, C_6 C_{10} 알킬아릴 라디칼 또는 C_7 C_{10} 아릴알킬 라디칼이고, Si 또는 Ge 원자를 포함할 수 있고;

p 와 q는 동일 또는 상이하며, 1 4 의 정수이고;

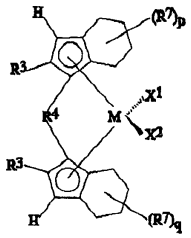
동일한 리간드 상의 2개의 인접한 치환기 R7 은 5 8 개의 탄소 원자를 포함하는 고리를 형성할 수 있다].

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 메탈로센이 에틸렌-비스 (4,7-디메틸-1-인데닐) 지르코늄 이염화물인 제조방법.

청구항 5.

제 2 항에 있어서, 메탈로센 화합물이 하기 일반식 (III) 으로 표현되는 제조방법 :



(III)

[식 중,

M, R^3, R^4, X^1 및 X^2 는 제 2 항의 정의와 동일하고;

R^7 은, 동일 또는 상이하며, 수소원자, C_1 C_{10} 알킬 라디칼, C_3 C_{10} 시클로알킬 라디칼, C_2 C_{10} 알케닐 라디칼, C_6 C_{10} 알킬아릴 라딘칼 또는 C_7 C_{10} 아릴알킬 라디칼이고, Si 또는 Ge 원자를 포함할 수 있고;

p 와 q는, 동일 또는 상이하며, 1 4 의 정수이고;

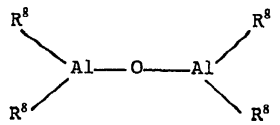
동일한 리간드 상의 2개의 인접한 치환기 R^7 은 5 8 개의 탄소 원자를 포함하는 고리를 형성할 수 있다].

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 알루미늄의 유기금속 화합물, 및 메탈로센 알킬 양이온을 형성할 수 있는 화합물에서 선택된 하나이상의 화합물을 함유하는 제조방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 알루미늄의 유기금속 화합물이 하기 일반식 (IV) 의 기를 하나 이상 함유하는 직쇄, 측쇄 또는 고리형 알루목산인 제조방법 :



(IV)

[식 중, R^8은, 동일 또는 상이하며, R^9또는 -O-Al(R^8)$_2$기이며, R^8중 일부는 할로겐 원자일 수도 있고, R^9는 R^1에서 정의한 바와 같다].

청구항 8.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서, 에틸렌의 중합반응이 하기 일반식 (IX) 의 알파-올레핀계 및 시클로올레핀계로부터 선택된 하나 이상의 올레핀 존재하에서 수행되는 제조방법 :

$$CH_2 = CH-R \qquad (IX)$$

(식 중, R은 1 20 개의 탄소원자를 가지는 알긴 라디칼이다).

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 올레핀을 하기 일반식 (IX) 의 알파 올레핀계에서 선택하여, 에틸렌의 엘라스토머성 공중합체를 수득하는 제조방법:

$$CH_2 = CH-R \qquad (IX)$$

(식 중, R은 1 10 개의 탄소원자를 가지는 알킬 라디칼이다).

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 소량의 폴리엔 존재하에 중합 반응을 수행하는 제조방법.

청구항 11.

제 2 항에 있어서, 메탈로센 화합물이 일반식 (I)로 표현되는 것으로서, 식중, R^4는 (CR^5_2)$_n$, (SiR^5_2)$_n$, (GeR^5_2)$_n$, NR^5 또는 PR^5 (이때, R^5는, 동일 또는 상이하고, C_1 C_{20} 알킬 라디칼, C_3 C_{20} 시클로알킬 라디칼, C_2 C_{20} 알케닐 라디칼, C_6~ C_{20} 아릴 라디칼, C_7 C_{20} 알킬아릴 라디칼 또는 C_7 C_{20} 아릴알걸 라디칼이다) 로부터 선택한 2가 (divalent) 기이고, R^4가 (CR^5_2)$_n$, (SiR^5_2)$_n$, 또는 (GeR^5_2)$_n$일 때, 동일한 C, Si 또는 Ge 상에 있는 2 개의 치환기 R^5는 3 8 개의 원자를 포함하는 고리를 형성할 수 있으며, n은 1 또는 2인 것을 특징으로 하는 제조방법.