(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0121566
(43) 공개일자 2016년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08F 210/16* (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
*C08F 4/659* (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)
*C10M 107/02* (2006.01) *C10M 177/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C08F 210/16* (2013.01)
*C08F 2/38* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7025225
(22) 출원일자(국제) 2015년03월26일
심사청구일자 2016년09월12일
(85) 번역문제출일자 2016년09월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/059487
(87) 국제공개번호 WO 2015/147215
국제공개일자 2015년10월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-068586 2014년03월28일 일본(JP)

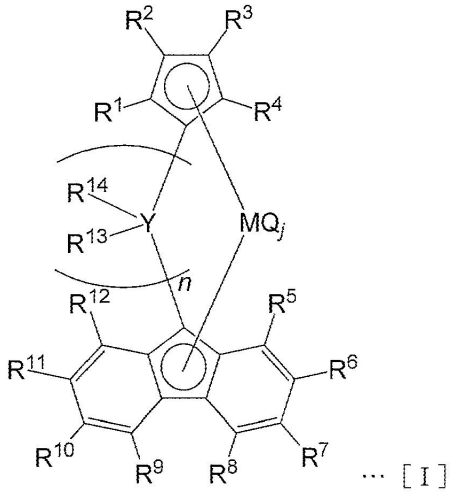
(71) 출원인
**미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤**
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
(72) 발명자
**하라다 가쓰요시**
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내
**엔도 고지**
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**제일특허법인**

전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 **에틸렌/α-올레핀 공중합체 및 윤활유**

## (57) 요 약

랜덤성이 높고, 또한 공중합체 중의 이중 결합량이 적은 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 에틸렌/α-올레핀 공중합체는, 식[I]로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(A), 및 유기 금속 화합물(B-1), 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2) 및 가교 메탈로센 화합물(A)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물(B)를 포함하는 올레핀 중합 촉매의 존재하에서, 에틸렌과 탄소수가 3~20인 α-올레핀을 공중합하는 것에 의해 얻어지고, 특정한 중량 평균 분자량, 분자량 분포, 유리전이온도 및 B값을 갖는다.




… [I]

(52) CPC특허분류
***C08F 4/65908*** (2013.01)
***C08F 4/65912*** (2013.01)
***C08F 4/65927*** (2013.01)
***C10M 107/02*** (2013.01)
***C10M 177/00*** (2013.01)
*C08F 2500/03* (2013.01)
*C08F 2500/17* (2013.01)
(72) 발명자
**미즈카와 도모아키**
일본 지바켄 이치하라시 지구사카이간 3 가부시키가이샤 프라임 폴리머 내
**마쓰우라 사다히코**
일본 야마구치켄 구가군 와키초 와키 6-1-2 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

(A) 하기 화학식[I]로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, 및

(B) 유기 금속 화합물(B-1), 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2) 및 상기 가교 메탈로센 화합물(A)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물

을 포함하는 올레핀 중합 촉매의 존재하에서, 에틸렌과 탄소수가 3~20인 α-올레핀을 공중합하는 것에 의해 얻어지고, 하기 조건(1)~(4)를 만족시키는 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체:

(1) 중량 평균 분자량이 1,000~50,000의 범위에 있는 것;

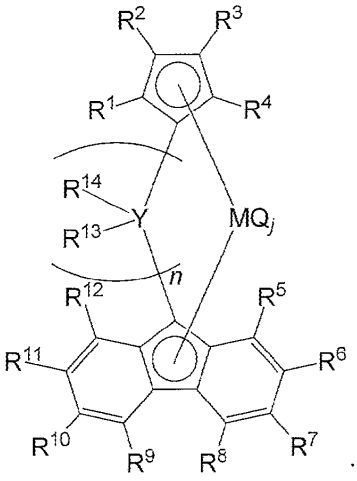
(2) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정한 분자량 분포(Mw/Mn, Mw: 중량 평균 분자량, Mn: 수 평균 분자량)가 2.5 이하인 것;

(3) 시차 열 열량계(DSC)에 의해 측정되는 유리전이점(Tg)이 -50℃ 미만인 것;

(4) 하기 식[1]로 표시되는 B값이 1.1 이상인 것.

$$B = \frac{P_{OE}}{2 P_O \cdot P_E} \quad \cdots [1]$$

(식[1] 중, $P_E$는 에틸렌 성분의 함유 몰 분율을 나타내고, $P_O$는 α-올레핀 성분의 함유 몰 분율을 나타내고, $P_{OE}$는 전 dyad 연쇄의 에틸렌·α-올레핀 연쇄의 몰 분율을 나타낸다.)




… [I]

(식[I]에 있어서,

$R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, $R^7$, $R^8$, $R^9$, $R^{10}$, $R^{11}$ 및 $R^{12}$는 수소 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 규소 함유기, 질소 함유기, 산소 함유기, 할로젠 원자 및 할로젠 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 치환기이며, 각각 동일해도 상이해도 되고,

$R^{13}$ 및 $R^{14}$는 수소 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 아릴기, 치환 아릴기, 규소 함유기, 질소 함유기, 산소 함유기, 할로젠 원자 및 할로젠 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 치환기이며, 각각 동일해도 상이해도 되고,

$R^1$부터 $R^{14}$까지의 인접한 치환기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고,

Y는 제14족 원자로부터 선택되고,

M은 타이타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 하프늄 원자이며,

Q는 할로젠 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 음이온 배위자 및 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자로부터 동일 또는 상이한 조합으로 선택되고,

n은 1~4의 정수이며,

j는 1~4의 정수이다.)

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 화학식[I]에 있어서의 n이 1인 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서,

상기 화학식[I]에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$ 및 $R^4$가 모두 수소 원자인 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서,

상기 화학식[I]에 있어서의 $R^{13}$ 및 $R^{14}$ 중 어느 한쪽이 아릴기 또는 치환 아릴기인 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서,

상기 화학식[I]에 있어서의 $R^{13}$ 및 $R^{14}$ 중 어느 한쪽이 아릴기 또는 치환 아릴기이며, 다른 쪽이 탄소수 1~20의 알킬기인 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화학식[I]에 있어서의 M이 지르코늄 원자인 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분(B)로서 상기 화합물(B-3)을 이용하는 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공중합의 중합 온도가 130℃ 이상인 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공중합체 중의 에틸렌 유래의 구성 단위가 30~70mol%의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 함유하여 이루어지는 윤활유 조성

물.

**청구항 11**

제 10 항에 기재된 윤활유 조성물을 함유하여 이루어지는 자동차용 윤활유.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

자동차용 변속기유로서 이용되고, 100℃ 동점도가 7.5㎟/s 이하인 것을 특징으로 하는 자동차용 윤활유.

**청구항 13**

제 10 항에 기재된 윤활유 조성물을 함유하여 이루어지는 공업용 윤활유.

**청구항 14**

(A) 하기 화학식[I]로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, 및

(B) 유기 금속 화합물(B-1), 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2) 및 상기 가교 메탈로센 화합물(A)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물

을 포함하는 올레핀 중합 촉매의 존재하에서, 에틸렌과 탄소수가 3~20인 α-올레핀을 공중합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 하기 조건(1)~(4)를 만족시키는 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법:

(1) 중량 평균 분자량이 1,000~50,000의 범위에 있는 것;

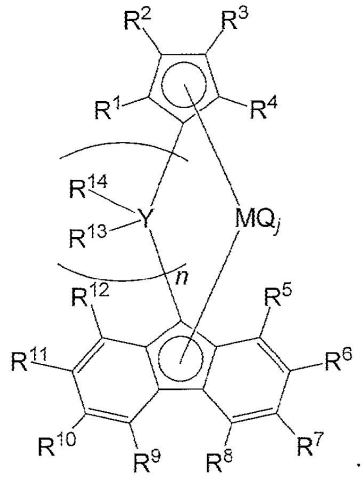
(2) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정한 분자량 분포(Mw/Mn, Mw: 중량 평균 분자량, Mn: 수 평균 분자량)가 2.5 이하인 것;

(3) 시차 열 열량계(DSC)에 의해 측정되는 유리전이점(Tg)이 -50℃ 미만인 것;

(4) 하기 식[1]로 표시되는 B값이 1.1 이상인 것.

$$B = \frac{P_{OE}}{2 P_O \cdot P_E} \quad \cdots [1]$$

(식[1] 중, $P_E$는 에틸렌 성분의 함유 몰 분율을 나타내고, $P_O$는 α-올레핀 성분의 함유 몰 분율을 나타내고, $P_{OE}$는 전 dyad 연쇄의 에틸렌 · α-올레핀 연쇄의 몰 분율을 나타낸다.)




… [I]

(식[I]에 있어서,

$R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, $R^7$, $R^8$, $R^9$, $R^{10}$, $R^{11}$ 및 $R^{12}$는 수소 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 규소 함유기, 질소

함유기, 산소 함유기, 할로젠 원자 및 할로젠 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 치환기이며, 각각 동일해도 상이해도 되고,

$R^{13}$ 및 $R^{14}$는 수소 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 아릴기, 치환 아릴기, 규소 함유기, 질소 함유기, 산소 함유기, 할로젠 원자 및 할로젠 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 치환기이며, 각각 동일해도 상이해도 되고,

$R^{1}$부터 $R^{14}$까지의 인접한 치환기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고,

Y는 제14족 원자로부터 선택되고,

M은 타이타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 하프늄 원자이며,

Q는 할로젠 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 음이온 배위자 및 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자로부터 동일 또는 상이한 조합으로 선택되고,

n은 1~4의 정수이며,

j는 1~4의 정수이다.)

**청구항 15**

제 14 항에 있어서,

상기 화학식[I]에 있어서의 n이 1인 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서,

상기 화학식[I]에 있어서의 $R^{1}$, $R^{2}$, $R^{3}$ 및 $R^{4}$가 모두 수소 원자인 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서,

상기 화학식[I]에 있어서의 $R^{13}$ 및 $R^{14}$ 중 어느 한쪽이 아릴기 또는 치환 아릴기인 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법.

**청구항 18**

제 17 항에 있어서,

상기 화학식[I]에 있어서의 $R^{13}$ 및 $R^{14}$ 중 어느 한쪽이 아릴기 또는 치환 아릴기이며, 다른 쪽이 탄소수 1~20의 알킬기인 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법.

**청구항 19**

제 14 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화학식[I]에 있어서의 M이 지르코늄 원자인 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법.

**청구항 20**

제 14 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분(B)로서 상기 화합물(B-3)을 이용하는 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법.

**청구항 21**

제 14 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공중합의 중합 온도가 130℃ 이상인 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

**청구항 22**

제 14 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 α-올레핀이 프로필렌인 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법.

**청구항 23**

제 14 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공중합체 중의 에틸렌 유래의 구성 단위가 30~70mol%의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법.

**청구항 24**

제 14 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어진 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 함유하여 이루어지는 윤활유 조성물.

**청구항 25**

제 24 항에 기재된 윤활유 조성물을 함유하여 이루어지는 자동차용 윤활유.

**청구항 26**

제 25 항에 있어서,

자동차용 변속기유로서 이용되고, 100℃ 동점도가 7.5$mm^2/s$ 이하인 것을 특징으로 하는 자동차용 윤활유.

**청구항 27**

제 24 항에 기재된 윤활유 조성물을 함유하여 이루어지는 공업용 윤활유.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 에틸렌/α-올레핀 공중합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 특정한 가교 메탈로센 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서, 에틸렌 및 α-올레핀을 공중합하여 얻어진 에틸렌/α-올레핀 공중합체 및 그의 용도에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 자동차용 기어유, 엔진유 또는 공업용 윤활유, 작동유 등의 윤활유 기유로서 이용되는 합성 윤활유로서는, 폴리-α-올레핀(PAO)이 많이 공업적으로 사용되고 있다. 이와 같은 PAO는, 산 촉매에 의해 고급 α-올레핀을 올리고머화하는 것에 의해 얻을 수 있다(예를 들면 특허문헌 1~3 참조). 한편, 에틸렌·α-올레핀 공중합체도, 점도 지수, 산화 안정성, 전단 안정성, 내열성이 우수한 합성 윤활유로서 사용 가능하다는 것이 알려져 있다(예를 들면 특허문헌 4 참조).

[0003] 근년, 윤활유의 사용 환경이 가혹화되는 한편, 환경 문제에 대한 배려로부터 장수명화가 요구되고 있다. 그 때문에, 저온 점도 특성 및 내열·산화 안정성이 우수한 PAO 또는 에틸렌·프로필렌 공중합체 등의 합성 윤활유의 수요는 증대되는 경향이 있지만, 연비 효율화·에너지 절약의 관점에서, 점도 지수나 저온 점도 특성의 더한층의 개선이 요구되고 있다.

[0004] 특히 연비 효율화에 대한 요구가 나날이 높아지고 있기 때문에, 윤활유의 교반 저항을 저감하기 위해서 윤활유 그 자체의 저점도화가 진행되고 있다. 이는 동시에 윤활성 저하에 의한 금속 접촉의 리스크를 내포하고 있기 때문에, 사용되는 환경이나 부하와 윤활유 점도의 밸런스를 고려하면서 윤활유의 설계가 이루어지고 있다. 이때, 사용에 의한 윤활유의 열화, 구체적으로는 주로 전단 응력에 의한 윤활유 재료의 분자 절단에 기인하는 점도 저하를 고려해야 한다. 이와 같은 점도 저하는, 기어 또는 베어링 간의 금속 접촉 리스크의 상승을 야기하

기 때문에, 통상, 사용하는 재료의 전단 안정성에 따라서, 설계된 최적 점도에 대해 윤활유 제조 시의 초기 점도를 높게 설정할 필요가 있다. 따라서, 가능한 한 초기 점도를 낮추기 위해서, 전단 안정성이 우수한 윤활유가 강하게 요구되고 있다.

[0005] 합성 윤활유로서 사용되는 에틸렌·α-올레핀 공중합체의 제조 방법으로서는, 종래, 바나듐 화합물과 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 바나듐계 촉매에 의한 방법이 사용되어 왔다(예를 들면 특허문헌 5 및 6 참조). 이와 같은 에틸렌·α-올레핀 공중합체로서는, 에틸렌·프로필렌 공중합체가 주로 사용되고 있다.

[0006] 또한, 높은 중합 활성으로 공중합체를 제조하는 방법으로서, 지르코노센 등의 메탈로센 화합물과 유기 알루미늄옥시 화합물(알루미녹세인)로 이루어지는 촉매계를 이용하는 방법 등이 알려져 있고(예를 들면 특허문헌 7 및 8 참조), 특허문헌 9에는, 특정한 메탈로센 촉매와 알루미녹세인을 조합한 촉매계를 이용하는 것에 의해 얻어지는 에틸렌·α-올레핀 공중합체로 이루어지는 합성 윤활유의 제조 방법이 개시되어 있다.

[0007] 윤활유에 이용되는 에틸렌·α-올레핀 공중합체는, 저온 점도 특성에 대한 요구를 만족시키기 위해서 랜덤성이 높은 공중합체인 것이 바람직하다. 그러나, 일반적으로, 용액 중합에 있어서는 고온에서 중합을 행하는 것이 생산성의 향상으로 이어지기 때문에 바람직하다고 여겨지는 한편, 중합 온도의 상승에 수반하여, 생성되는 올레핀 중합체의 랜덤성이 저하된다는 것이 당해 업자에게 주지이다. 그 때문에, 중합 온도의 상한이 제약된다는 문제가 많이 생기고 있다. 이 문제를 해소하기 위한 수단으로서, 고온 중합에 있어서도 랜덤성이 높은 올레핀 중합체를 생성하는 중합 촉매가 요구되고 있다.

[0008] 또한, 윤활유에 이용되는 에틸렌·α-올레핀 공중합체에는 산화 안정성이 요구되기 때문에, 공중합체 중의 이중 결합량은 적은 것이 바람직하다. 공중합 후의 수첨에 의해 저감하는 것은 가능하지만, 공중합 시로부터 이중 결합량은 적은 편이 프로세스상 바람직하기 때문에, 이중 결합량이 적은 공중합체를 생성하는 중합 촉매가 요구되고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 미국 특허 제3,780,128호 공보

(특허문헌 0002) 미국 특허 제4,032,591호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 평1-163136호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허공개 소57-117595호 공보

(특허문헌 0005) 일본 특허공고 평2-1163호 공보

(특허문헌 0006) 일본 특허공고 평2-7998호 공보

(특허문헌 0007) 일본 특허공개 소61-221207호 공보

(특허문헌 0008) 일본 특허공고 평7-121969호 공보

(특허문헌 0009) 일본 특허 제2796376호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 이와 같은 종래 기술에 있어서의 문제점에 비추어 본 발명이 해결하려고 하는 과제는, 랜덤성이 높고, 또한 공중합체 중의 이중 결합량이 적은 에틸렌/α-올레핀 공중합체 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 자동차나 공업용 기계의 연비 효율화·에너지 절약화의 관점에서, 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 이용한 우수한 전단 안정성과 저온 점도 특성을 아울러 가지는 윤활유를 제공하는 것에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토했다. 그 결과, 특정한 가교 구조를 갖는 가교 메탈로센

화합물을 포함하는 올레핀 중합 촉매의 존재하에서, 에틸렌과 α-올레핀을 공중합하여 제조되는 에틸렌/α-올레핀 공중합체 및 그것을 포함하는 윤활유에 의해 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 발견했다. 구체적으로는, 이하의 태양을 들 수 있다.

[0012] [1] (A) 하기 화학식[I]로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, 및

[0013] (B) 유기 금속 화합물(B-1), 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2) 및 상기 가교 메탈로센 화합물(A)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물

[0014] 을 포함하는 올레핀 중합 촉매의 존재하에서, 에틸렌과 탄소수가 3~20인 α-올레핀을 공중합하는 것에 의해 얻어지고, 하기 조건(1)~(4)를 만족시키는 것을 특징으로 하는 에틸렌/α-올레핀 공중합체:

[0015] (1) 중량 평균 분자량이 1,000~50,000의 범위에 있는 것;

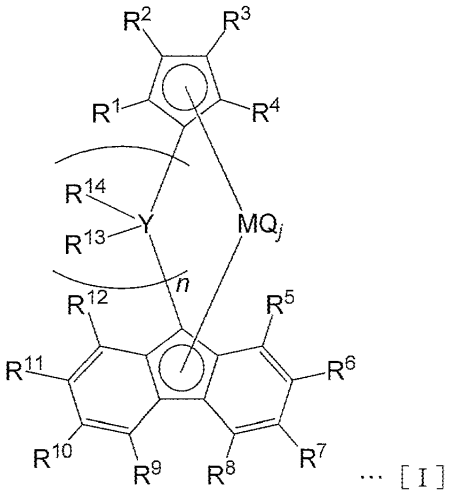
[0016] (2) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정한 분자량 분포(Mw/Mn, Mw: 중량 평균 분자량, Mn: 수 평균 분자량)가 2.5 이하인 것;

[0017] (3) 시차 열 열량계(DSC)에 의해 측정되는 유리전이점(Tg)이 -50℃ 미만인 것;

[0018] (4) 하기 식[1]로 표시되는 B값이 1.1 이상인 것.

[0019] $$B = \frac{P_{OE}}{2\,P_O \cdot P_E} \quad \cdots [1]$$

[0020] 식[1] 중, $P_E$는 에틸렌 성분의 함유 몰 분율을 나타내고, $P_O$는 α-올레핀 성분의 함유 몰 분율을 나타내고, $P_{OE}$는 전 dyad 연쇄의 에틸렌·α-올레핀 연쇄의 몰 분율을 나타낸다.

[0021] 

… [I]

[0022] 식[I]에 있어서,

[0023] $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, $R^7$, $R^8$, $R^9$, $R^{10}$, $R^{11}$ 및 $R^{12}$는 수소 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 규소 함유기, 질소 함유기, 산소 함유기, 할로젠 원자 및 할로젠 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 치환기이며, 각각 동일해도 상이해도 되고,

[0024] $R^{13}$ 및 $R^{14}$는 수소 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 아릴기, 치환 아릴기, 규소 함유기, 질소 함유기, 산소 함유기, 할로젠 원자 및 할로젠 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 치환기이며, 각각 동일해도 상이해도 되고,

[0025] $R^1$부터 $R^{14}$까지의 인접한 치환기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고,

[0026] Y는 제14족 원자로부터 선택되고,

[0027] M은 타이타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 하프늄 원자이며,

[0028] Q는 할로젠 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 음이온 배위자 및 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자로부터 동일 또는 상이한 조합으로 선택되고,

[0029] n은 1~4의 정수이며,

[0030] j는 1~4의 정수이다.

[0031] 〔2〕 상기 화학식[I]에 있어서의 n이 1인 것을 특징으로 하는, 항 〔1〕에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

[0032] 〔3〕 상기 화학식[I]에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$ 및 $R^4$가 모두 수소 원자인 것을 특징으로 하는, 항 〔2〕에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

[0033] 〔4〕 상기 화학식[I]에 있어서의 $R^{13}$ 및 $R^{14}$ 중 어느 한쪽이 아릴기 또는 치환 아릴기인 것을 특징으로 하는, 항 〔3〕에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

[0034] 〔5〕 상기 화학식[I]에 있어서의 $R^{13}$ 및 $R^{14}$ 중 어느 한쪽이 아릴기 또는 치환 아릴기이며, 다른 쪽이 탄소수 1~20의 알킬기인 것을 특징으로 하는, 항 〔4〕에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

[0035] 〔6〕 상기 화학식[I]에 있어서의 M이 지르코늄 원자인 것을 특징으로 하는, 항 〔1〕~〔5〕 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

[0036] 〔7〕 상기 성분(B)로서 상기 화합물(B-3)을 이용하는 것을 특징으로 하는, 항 〔1〕~〔6〕 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

[0037] 〔8〕 상기 공중합의 중합 온도가 130℃ 이상인 것을 특징으로 하는, 항 〔1〕~〔7〕 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

[0038] 〔9〕 상기 공중합체 중의 에틸렌 유래의 구성 단위가 30~70mol%의 범위에 있는 것을 특징으로 하는, 항 〔1〕~〔8〕 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

[0039] 〔10〕 항 〔1〕~〔9〕 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 함유하여 이루어지는 윤활유 조성물.

[0040] 〔11〕 항 〔10〕에 기재된 윤활유 조성물을 함유하여 이루어지는 자동차용 윤활유.

[0041] 〔12〕 자동차용 변속기유로서 이용되고, 100℃ 동점도가 7.5$mm^2/s$ 이하인 것을 특징으로 하는 항 〔11〕에 기재된 자동차용 윤활유.

[0042] 〔13〕 항 〔10〕에 기재된 윤활유 조성물을 함유하여 이루어지는 공업용 윤활유.

[0043] 〔14〕 (A) 상기 화학식[I]로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, 및

[0044] (B) 유기 금속 화합물(B-1), 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2) 및 상기 가교 메탈로센 화합물(A)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물

[0045] 을 포함하는 올레핀 중합 촉매의 존재하에서, 에틸렌과 탄소수가 3~20인 α-올레핀을 공중합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 하기 조건(1)~(4)를 만족시키는 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법:

[0046] (1) 중량 평균 분자량이 1,000~50,000의 범위에 있는 것;

[0047] (2) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정한 분자량 분포(Mw/Mn, Mw: 중량 평균 분자량, Mn: 수 평균 분자량)가 2.5 이하인 것;

[0048] (3) 시차 열 열량계(DSC)에 의해 측정되는 유리전이점(Tg)이 -50℃ 미만인 것;

[0049] (4) 상기 식[1]로 표시되는 B값이 1.1 이상인 것.

[0050] 〔15〕 상기 화학식[I]에 있어서의 n이 1인 것을 특징으로 하는, 항 〔14〕에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법.

[0051] 〔16〕 상기 화학식[I]에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$ 및 $R^4$가 모두 수소 원자인 것을 특징으로 하는, 청구항 15에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법.

[0052] 〔17〕 상기 화학식[I]에 있어서의 $R^{13}$ 및 $R^{14}$ 중 어느 한쪽이 아릴기 또는 치환 아릴기인 것을 특징으로 하는, 항 〔16〕에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법.

[0053] 〔18〕 상기 화학식[I]에 있어서의 $R^{13}$ 및 $R^{14}$ 중 어느 한쪽이 아릴기 또는 치환 아릴기이며, 다른 쪽이 탄소수 1~20의 알킬기인 것을 특징으로 하는, 항 〔17〕에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법.

[0054] 〔19〕 상기 화학식[I]에 있어서의 M이 지르코늄 원자인 것을 특징으로 하는, 항 〔14〕~〔18〕 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법.

[0055] 〔20〕 상기 성분(B)로서 상기 화합물(B-3)을 이용하는 것을 특징으로 하는, 항 〔14〕~〔19〕 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법.

[0056] 〔21〕 상기 공중합의 중합 온도가 130℃ 이상인 것을 특징으로 하는, 항 〔14〕~〔20〕 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체.

[0057] 〔22〕 상기 α-올레핀이 프로필렌인 것을 특징으로 하는, 항 〔14〕~〔21〕 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법.

[0058] 〔23〕 상기 공중합체 중의 에틸렌 유래의 구성 단위가 30~70mol%의 범위에 있는 것을 특징으로 하는, 항 〔14〕~〔22〕 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 방법.

[0059] 〔24〕 항 〔14〕~〔23〕 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어진 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 함유하여 이루어지는 윤활유 조성물.

[0060] 〔25〕 항 〔24〕에 기재된 윤활유 조성물을 함유하여 이루어지는 자동차용 윤활유.

[0061] 〔26〕 자동차용 변속기유로서 이용되고, 100℃ 동점도가 7.5㎟/s 이하인 것을 특징으로 하는 항 〔25〕에 기재된 자동차용 윤활유.

[0062] 〔27〕 항 〔24〕에 기재된 윤활유 조성물을 함유하여 이루어지는 공업용 윤활유.

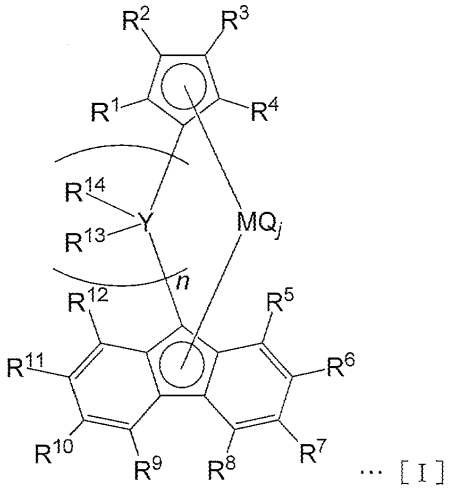
## *발명의 효과*

[0063] 본 발명에 의하면, 특정한 구조를 갖는 가교 메탈로센 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서 에틸렌 및 α-올레핀을 공중합하는 방법에 의해, 공중합체 중의 이중 결합량이 적고, 랜덤성이 높은 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 제조하는 것이 가능해진다. 또한, 상기 제조 방법에 의해 얻어진 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 이용하면, 윤활유의 전단 안정성과 저온 점도 특성을 더 개선하는 것이 가능해진다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0064] 이하, 본 발명에 따른 에틸렌/α-올레핀 공중합체(이하, 간단히 「본 발명의 공중합체」라고 칭하는 경우가 있다), 그의 제조 방법 및 윤활유에 대해 상세하게 설명한다.

[0065] 본 발명의 공중합체는, 하기 화학식[I]로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(A), 및 유기 금속 화합물(B-1), 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2) 및 상기 가교 메탈로센 화합물(A)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물(B)를 포함하는 올레핀 중합 촉매의 존재하에서, 에틸렌과 탄소수가 3~20인 α-올레핀을 공중합하는 것에 의해 제조된 것이다.




… [I]

[0066]

[0067] <가교 메탈로센 화합물(A)>

[0068] 가교 메탈로센 화합물(A)는 상기 식[I]로 표시된다. 식[I] 중의 Y, M, $R^1$~$R^{14}$, Q, n 및 j를 이하에 설명한다.

[0069] (Y, M, $R^1$~$R^{12}$, Q, n 및 j)

[0070] Y는 제14족 원자이며, 예를 들면, 탄소 원자, 규소 원자, 저마늄 원자 및 주석 원자를 들 수 있고, 바람직하게는 탄소 원자 또는 규소 원자이며, 보다 바람직하게는 탄소 원자이다.

[0071] M은 타이타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 하프늄 원자이며, 바람직하게는 지르코늄 원자이다.

[0072] $R^1$~$R^{12}$는 수소 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 규소 함유기, 질소 함유기, 산소 함유기, 할로젠 원자 및 할로젠 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 치환기이며, 각각 동일해도 상이해도 된다. 또한, $R^1$부터 $R^{12}$까지의 인접한 치환기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, 서로 결합하고 있지 않아도 된다.

[0073] 여기에서, 탄소수 1~20의 탄화수소기로서는, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 3~20의 환상 포화 탄화수소기, 탄소수 2~20의 쇄상 불포화 탄화수소기, 탄소수 3~20의 환상 불포화 탄화수소기, 탄소수 1~20의 알킬렌기, 탄소수 6~20의 아릴렌기 등이 예시된다.

[0074] 탄소수 1~20의 알킬기로서는, 직쇄상 포화 탄화수소기인 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 알릴(allyl)기, n-뷰틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데카닐기 등, 분기상 포화 탄화수소기인 아이소프로필기, 아이소뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, t-아밀기, 네오펜틸기, 3-메틸펜틸기, 1,1-다이에틸프로필기, 1,1-다이메틸뷰틸기, 1-메틸-1-프로필뷰틸기, 1,1-프로필뷰틸기, 1,1-다이메틸-2-메틸프로필기, 1-메틸-1-아이소프로필-2-메틸프로필기, 사이클로프로필메틸기 등이 예시된다. 알킬기의 탄소수는 바람직하게는 1~6이다.

[0075] 탄소수 3~20의 환상 포화 탄화수소기로서는, 환상 포화 탄화수소기인 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기, 노보넨일기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기 등, 환상 포화 탄화수소기의 수소 원자가 탄소수 1~17의 탄화수소기로 치환된 기인 3-메틸사이클로펜틸기, 3-메틸사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 4-사이클로헥실사이클로헥실기, 4-페닐사이클로헥실기 등이 예시된다. 환상 포화 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 5~11이다.

[0076] 탄소수 2~20의 쇄상 불포화 탄화수소기로서는, 알켄일기인 에텐일기(바이닐기), 1-프로펜일기, 2-프로펜일기(알릴기), 1-메틸에텐일기(아이소프로펜일기) 등, 알킨일기인 에틴일기, 1-프로핀일기, 2-프로핀일기(프로파질기) 등이 예시된다. 쇄상 불포화 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 2~4이다.

[0077] 탄소수 3~20의 환상 불포화 탄화수소기로서는, 환상 불포화 탄화수소기인 사이클로펜타다이엔일기, 노보닐기, 페닐기, 나프틸기, 인덴일기, 아줄렌일기, 페난트릴기, 안트라센일기 등, 환상 불포화 탄화수소기의 수소 원자가 탄소수 1~15의 탄화수소기로 치환된 기인 3-메틸페닐기(m-톨릴기), 4-메틸페닐기(p-톨릴기), 4-에틸페닐기, 4-t-뷰틸페닐기, 4-사이클로헥실페닐기, 바이페닐릴기, 3,4-다이메틸페닐기, 3,5-다이메틸페닐기, 2,4,6-트라이메틸페닐기(메시틸기) 등, 직쇄상 탄화수소기 또는 분기상 포화 탄화수소기의 수소 원자가 탄소수 3~19의 환상

포화 탄화수소기 또는 환상 불포화 탄화수소기로 치환된 기인 벤질기, 큐밀기 등이 예시된다. 환상 불포화 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 6~10이다.

[0078] 탄소수 1~20의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 다이메틸메틸렌기(아이소프로필리덴기), 에틸메틸렌기, 메틸에틸렌기, n-프로필렌기 등이 예시된다. 알킬렌기의 탄소수는 바람직하게는 1~6이다.

[0079] 탄소수 6~20의 아릴렌기로서는, o-페닐렌기, m-페닐렌기, p-페닐렌기, 4,4'-바이페닐렌기 등이 예시된다. 아릴렌기의 탄소수는 바람직하게는 6~12이다.

[0080] 규소 함유기로서는, 탄소수 1~20의 탄화수소기에 있어서, 탄소 원자가 규소 원자로 치환된 기인 트라이메틸실릴기, 트라이에틸실릴기, t-뷰틸다이메틸실릴기, 트라이아이소프로필실릴기 등의 알킬실릴기, 다이메틸페닐실릴기, 메틸다이페닐실릴기, t-뷰틸다이페닐실릴기 등의 아릴실릴기, 펜타메틸다이실란일기, 트라이메틸실릴메틸기 등이 예시된다. 알킬실릴기의 탄소수는 1~10이 바람직하고, 아릴실릴기의 탄소수는 6~18이 바람직하다.

[0081] 질소 함유기로서는, 아미노기나, 전술한 탄소수 1~20의 탄화수소기 또는 규소 함유기에 있어서, =CH- 구조 단위가 질소 원자로 치환된 기, $-CH_2-$ 구조 단위가 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 원자로 치환된 기, 또는 $-CH_3$ 구조 단위가 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 원자 또는 나이트릴기로 치환된 기인 다이메틸아미노기, 다이에틸아미노기, N-모폴린일기, 다이메틸아미노메틸기, 사이아노기, 피롤리딘일기, 피페리딘일기, 피리딘일기 등, N-모폴린일기 및 나이트로기 등이 예시된다. 질소 함유기로서는, 다이메틸아미노기, N-모폴린일기가 바람직하다.

[0082] 산소 함유기로서는, 수산기나, 전술한 탄소수 1~20의 탄화수소기, 규소 함유기 또는 질소 함유기에 있어서, $-CH_2-$ 구조 단위가 산소 원자 또는 카보닐기로 치환된 기, 또는 $-CH_3$ 구조 단위가 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 산소 원자로 치환된 기인 메톡시기, 에톡시기, t-뷰톡시기, 페녹시기, 트라이메틸실록시기, 메톡시에톡시기, 하이드록시메틸기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, t-뷰톡시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 1-메톡시에틸기, 1-에톡시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-메톡시에틸기, 2-에톡시에틸기, n-2-옥사뷰틸렌기, n-2-옥사펜틸렌기, n-3-옥사펜틸렌기, 알데하이드기, 아세틸기, 프로피온일기, 벤조일기, 트라이메틸실릴카보닐기, 카바모일기, 메틸아미노카보닐기, 카복시기, 메톡시카보닐기, 카복시메틸기, 에토카복시메틸기, 카바모일메틸기, 퓨란일기, 피란일기 등이 예시된다. 산소 함유기로서는, 메톡시기가 바람직하다.

[0083] 할로젠 원자로서는, 제17족 원소인 불소, 염소, 브로민, 아이오딘 등이 예시된다.

[0084] 할로젠 함유기로서는, 전술한 탄소수 1~20의 탄화수소기, 규소 함유기, 질소 함유기 또는 산소 함유기에 있어서, 수소 원자가 할로젠 원자에 의해 치환된 기인 트라이플루오로메틸기, 트라이브로모메틸기, 펜타플루오로에틸기, 펜타플루오로페닐기 등이 예시된다.

[0085] Q는 할로젠 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 음이온 배위자 및 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자로부터 동일 또는 상이한 조합으로 선택된다.

[0086] 할로젠 원자 및 탄소수 1~20의 탄화수소기의 상세는 전술한 바와 같다. Q가 할로젠 원자인 경우에는, 염소 원자가 바람직하다. Q가 탄소수 1~20의 탄화수소기인 경우에는, 해당 탄화수소기의 탄소수는 1~7인 것이 바람직하다.

[0087] 음이온 배위자로서는, 메톡시기, t-뷰톡시기, 페녹시기 등의 알콕시기, 아세테이트, 벤조에이트 등의 카복실레이트기, 메실레이트, 토실레이트 등의 설포네이트기 등을 예시할 수 있다.

[0088] 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자로서는, 트라이메틸포스핀, 트라이에틸포스핀, 트라이페닐포스핀, 다이페닐메틸포스핀 등의 유기 인 화합물, 테트라하이드로퓨란, 다이에틸 에터, 다이옥세인, 1,2-다이메톡시에테인 등의 에터 화합물 등을 예시할 수 있다.

[0089] j는 1~4의 정수이며, 바람직하게는 2이다.

[0090] n은 1~4의 정수이고, 바람직하게는 1 또는 2이며, 더 바람직하게는 1이다.

[0091] ($R^{13}$ 및 $R^{14}$)

[0092] $R^{13}$ 및 $R^{14}$는 수소 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 아릴기, 치환 아릴기, 규소 함유기, 질소 함유기, 산소 함유기, 할로젠 원자 및 할로젠 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 치환기이며, 각각 동일해도

상이해도 된다. 또한, $R^{13}$ 및 $R^{14}$는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, 서로 결합하고 있지 않아도 된다.

[0093] 탄소수 1~20의 탄화수소기, 규소 함유기, 질소 함유기, 산소 함유기, 할로젠 원자 및 할로젠 함유기의 상세에 대해서는, 전술한 바와 같다.

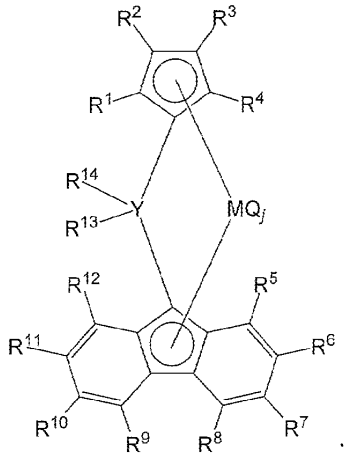
[0094] 아릴기로서는, 전술한 탄소수 3~20의 환상 불포화 탄화수소기의 예와 일부 중복되지만, 방향족 화합물로부터 유도된 치환기인 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 안트라센일기, 페난트렌일기, 테트라센일기, 크라이센일기, 피렌일기, 인덴일기, 아줄렌일기, 피롤릴기, 피리딜기, 퓨란일기, 싸이오펜일기 등이 예시된다. 아릴기로서는, 페닐기 또는 2-나프틸기가 바람직하다.

[0095] 상기 방향족 화합물로서는, 방향족 탄화수소 및 헤테로환식 방향족 화합물인 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 테트라센, 크라이센, 피렌, 인덴, 아줄렌, 피롤, 피리딘, 퓨란, 싸이오펜 등이 예시된다.

[0096] 치환 아릴기로서는, 전술한 탄소수 3~20의 환상 불포화 탄화수소기의 예와 일부 중복되지만, 상기 아릴기가 갖는 1 이상의 수소 원자가 탄소수 1~20의 탄화수소기, 아릴기, 규소 함유기, 질소 함유기, 산소 함유기, 할로젠 원자 및 할로젠 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 치환기에 의해 치환되어 이루어지는 기를 들 수 있고, 구체적으로는 3-메틸페닐기(m-톨릴기), 4-메틸페닐기(p-톨릴기), 3-에틸페닐기, 4-에틸페닐기, 3,4-다이메틸페닐기, 3,5-다이메틸페닐기, 바이페닐릴기, 4-(트라이메틸실릴)페닐기, 4-아미노페닐기, 4-(다이메틸아미노)페닐기, 4-(다이에틸아미노)페닐기, 4-모폴린일페닐기, 4-메톡시페닐기, 4-에톡시페닐기, 4-페녹시페닐기, 3,4-다이메톡시페닐기, 3,5-다이메톡시페닐기, 3-메틸-4-메톡시페닐기, 3,5-다이메틸-4-메톡시페닐기, 3-(트라이플루오로메틸)페닐기, 4-(트라이플루오로메틸)페닐기, 3-클로로페닐기, 4-클로로페닐기, 3-플루오로페닐기, 4-플루오로페닐기, 5-메틸나프틸기, 2-(6-메틸)피리딜기 등이 예시된다.

[0097] 상기 식[I]로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(A)에 있어서, n은 1인 것이 바람직하다. 이와 같은 가교 메탈로센 화합물(이하 「가교 메탈로센 화합물(A-1)」이라고도 한다)은 하기 화학식[II]로 표시된다.

[0098]

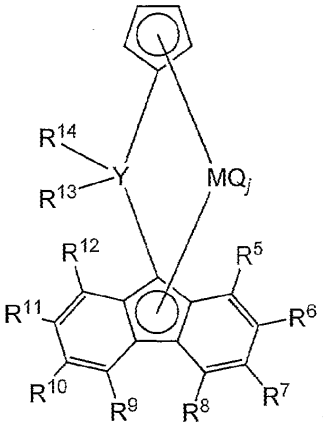


… [II]

[0099] 식[II]에 있어서, Y, M, $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, $R^7$, $R^8$, $R^9$, $R^{10}$, $R^{11}$, $R^{12}$, $R^{13}$, $R^{14}$, Q 및 j의 정의 등은 전술한 바와 같다.

[0100] 가교 메탈로센 화합물(A-1)은, 상기 식[I]에 있어서의 n이 2~4의 정수인 화합물에 비해, 제조 공정이 간소화되고, 제조 비용이 저감되어, 나아가서는 이 가교 메탈로센 화합물(A-1)을 이용함으로써 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 비용이 저감된다는 이점이 얻어진다.

[0101] 상기 식[II]로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(A-1)에 있어서, $R^1$, $R^2$, $R^3$ 및 $R^4$는 모두 수소인 것이 바람직하다. 이와 같은 가교 메탈로센 화합물(이하 「가교 메탈로센 화합물(A-2)」라고도 한다)은 하기 화학식[III]으로 표시된다.




… [III]

[0102]

[0103] 식[III]에 있어서, Y, M, $R^5$, $R^6$, $R^7$, $R^8$, $R^9$, $R^{10}$, $R^{11}$, $R^{12}$, $R^{13}$, $R^{14}$, Q 및 j의 정의 등은 전술한 바와 같다.

[0104] 가교 메탈로센 화합물(A-2)는, 상기 식[I]에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$ 및 $R^4$ 중 어느 1개 이상이 수소 원자 이외의 치환기로 치환된 화합물에 비해, 제조 공정이 간소화되고, 제조 비용이 저감되어, 나아가서는 이 가교 메탈로센 화합물(A-2)를 이용함으로써 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 비용이 저감된다는 이점이 얻어진다. 또한, 일반적으로 고온 중합을 행하는 것에 의해, 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 랜덤성은 저하된다는 것이 알려져 있지만, 해당 가교 메탈로센 화합물(A-2)를 포함하는 올레핀 중합 촉매의 존재하에서 에틸렌과 탄소수 3~20의 α-올레핀으로부터 선택되는 1종 이상의 모노머를 공중합하는 경우, 고온 중합이더라도, 얻어지는 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 랜덤성이 높다는 이점도 얻어진다.

[0105] 상기 식[III]으로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(A-2)에 있어서, $R^{13}$ 및 $R^{14}$ 중 어느 한쪽이 아릴기 또는 치환 아릴기인 것이 바람직하다. 이와 같은 가교 메탈로센 화합물(A-3)은, $R^{13}$ 및 $R^{14}$가 모두 아릴기 및 치환 아릴기 이외의 치환기인 경우에 비해, 생성되는 에틸렌/α-올레핀 공중합체 중의 이중 결합량이 적다는 이점이 얻어진다.

[0106] 가교 메탈로센 화합물(A-3)에 있어서, $R^{13}$ 및 $R^{14}$ 중 어느 한쪽이 아릴기 또는 치환 아릴기이며, 다른 쪽이 탄소수 1~20의 알킬기인 것이 더 바람직하고, $R^{13}$ 및 $R^{14}$ 중 어느 한쪽이 아릴기 또는 치환 아릴기이며, 다른 쪽이 메틸기인 것이 특히 바람직하다. 이와 같은 가교 메탈로센 화합물(이하 「가교 메탈로센 화합물(A-4)」라고도 한다)은, $R^{13}$ 및 $R^{14}$가 모두 아릴기 또는 치환 아릴기인 경우에 비해, 생성되는 에틸렌/α-올레핀 공중합체 중의 이중 결합량과 중합 활성의 밸런스가 우수하고, 이 가교 메탈로센 화합물을 이용함으로써 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 비용이 저감된다는 이점이 얻어진다.

[0107] 어떤 일정한 중합기 내 전체압 및 온도의 조건하에서 중합을 실시하는 경우에 있어서, 수소 도입에 의한 수소 분압의 상승은 중합 모노머인 올레핀의 분압의 저하를 야기하고, 특히 수소 분압이 높은 영역에 있어서 중합 속도를 저하시킨다는 문제를 일으킨다. 중합 반응기는 그의 설계상 허용되는 내부 전체압이 제한되어 있기 때문에, 특히 저분자량의 올레핀 중합체를 제조할 때에 과도한 수소 도입을 필요로 하면, 올레핀 분압이 현저하게 저하되기 때문에, 중합 활성이 저하되는 경우가 있다. 그러나, 가교 메탈로센 화합물(A-4)를 이용하여 본 발명의 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 제조하는 경우, 상기 가교 메탈로센 화합물(A-3)을 이용하는 경우에 비해, 중합 반응기에 도입되는 수소량이 저감되어, 중합 활성이 향상되고, 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 비용이 저감된다는 이점이 얻어진다.

[0108] 상기 가교 메탈로센 화합물(A-4)에 있어서, $R^6$ 및 $R^{11}$은 인접한 치환기와 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되는, 탄소수 1~20의 알킬기 및 탄소수 1~20의 알킬렌기인 것이 바람직하다. 이와 같은 가교 메탈로센 화합물(이하 「가교 메탈로센 화합물(A-5)」라고도 한다)은, $R^6$ 및 $R^{11}$이 탄소수 1~20의 알킬기 및 탄소수 1~20의 알킬렌기 이외의 치환기로 치환된 화합물에 비해, 제조 공정이 간소화되고, 제조 비용이 저감되어, 나아가서는 이 가교 메탈로센 화합물(A-5)를 이용함으로써 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 비용이 저감된다는 이점이 얻어진다.

[0109] 상기 화학식[I]로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(A), 상기 화학식[II]로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(A-1), 상기 화학식[III]으로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(A-2), 및 상기 가교 메탈로센 화합물(A-3), (A-4) 및 (A-5)에 있어서, M은 지르코늄 원자인 것이 더 바람직하다. M이 지르코늄 원자인 상기 가교 메탈로센 화합물을 포함하는 올레핀 중합 촉매의 존재하에서 에틸렌과 탄소수 3~20의 α-올레핀으로부터 선택되는 1종 이상의 모노머를 공중합하는 경우, M이 타이타늄 원자 또는 하프늄 원자인 경우에 비해 중합 활성이 높아, 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 비용이 저감된다는 이점이 얻어진다.

[0110] (가교 메탈로센 화합물(A)의 예시 등)

[0111] 이와 같은 가교 메탈로센 화합물(A)로서는,

[0112] [다이메틸메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이메틸메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이메틸메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-3,6-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이메틸메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이메틸메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-테트라메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [사이클로헥실리덴(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [사이클로헥실리덴(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [사이클로헥실리덴(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-3,6-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [사이클로헥실리덴(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [사이클로헥실리덴(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-테트라메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, 다이페닐메틸렌(η$^5$-2-메틸-4-t-뷰틸사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-3,6-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, 다이페닐메틸렌[η$^5$-(2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)](η$^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-테트라메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [메틸페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [메틸페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [메틸페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-3,6-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [메틸페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [메틸페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-테트라메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [메틸(3-메틸페닐)메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [메틸(3-메틸페닐)메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [메틸(3-메틸페닐)메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-3,6-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [메틸(3-메틸페닐)메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [메틸(3-메틸페닐)메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-테트라메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이페닐실릴렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이페닐실릴렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이페닐실릴렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-3,6-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이페닐실릴렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-옥타메틸옥타하이드로

다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이페닐실릴렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-테트라메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [비스(3-메틸페닐)실릴렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [비스(3-메틸페닐)실릴렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [비스(3-메틸페닐)실릴렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-3,6-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [비스(3-메틸페닐)실릴렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [비스(3-메틸페닐)실릴렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-테트라메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이사이클로헥실실릴렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이사이클로헥실실릴렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이사이클로헥실실릴렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-3,6-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이사이클로헥실실릴렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [다이사이클로헥실실릴렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-테트라메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [에틸렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [에틸렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드,

[에틸렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-3,6-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [에틸렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드, [에틸렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-테트라메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드,

[0113] 이들 화합물의 지르코늄 원자를 하프늄 원자로 치환한 화합물 또는 클로로 배위자를 메틸기로 치환한 화합물

[0114] 등이 예시되지만, 가교 메탈로센 화합물(A)는 이들 예시로 한정되지 않는다. 한편, 예시한 가교 메탈로센 화합물(A)의 구성 부분인 $\eta^5$-테트라메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일은 4,4,7,7-테트라메틸-(5a,5b,11a,12,12a-$\eta^5$)-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로다이벤조[b,h]플루오렌일기, $\eta^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일은 1,1,4,4,7,7,10,10-옥타메틸-(5a,5b,11a,12,12a-$\eta^5$)-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로다이벤조[b,h]플루오렌일기를 각각 나타낸다.

[0115] <화합물(B)>

[0116] 본 발명에서 사용되는 중합 촉매는, 상기의 가교 메탈로센 화합물(A), 및 유기 금속 화합물(B-1), 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2) 및 가교 메탈로센 화합물(A)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물(B)를 포함한다.

[0117] 유기 금속 화합물(B-1)로서, 구체적으로는 하기와 같은 주기율표 제1, 2족 및 제12, 13족의 유기 금속 화합물이 이용된다.

[0118] (B-1a) 화학식 $R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q$

[0119] (식 중, $R^a$ 및 $R^b$는 서로 동일해도 상이해도 되고, 탄소수 1~15, 바람직하게는 1~4의 탄화수소기를 나타내며, X는 할로젠 원자를 나타내고, m은 $0<m\leq3$, n은 $0\leq n<3$, p는 $0\leq p<3$, q는 $0\leq q<3$의 수이며, 또한 m+n+p+q=3이다)

[0120] 로 표시되는 유기 알루미늄 화합물.

[0121] 이와 같은 화합물로서, 트라이메틸알루미늄, 트라이에틸알루미늄, 트라이-n-뷰틸알루미늄, 트라이-n-헥실알루미늄, 트라이-n-옥틸알루미늄 등의 트라이-n-알킬알루미늄,

[0122] 트라이아이소프로필알루미늄, 트라이아이소뷰틸알루미늄, 트라이sec-뷰틸알루미늄, 트라이-t-뷰틸알루미늄, 트라이-2-메틸뷰틸알루미늄, 트라이-3-메틸헥실알루미늄, 트라이-2-에틸헥실알루미늄 등의 트라이 분기상 알킬알

루미늄,

[0123] 트라이사이클로헥실알루미늄, 트라이사이클로옥틸알루미늄 등의 트라이사이클로알킬알루미늄,

[0124] 트라이페닐알루미늄, 트라이(4-메틸페닐)알루미늄 등의 트라이아릴알루미늄,

[0125] 다이아이소프로필알루미늄하이드라이드, 다이아이소뷰틸알루미늄하이드라이드 등의 다이알킬알루미늄하이드라이드,

[0126] 화학식 $(i\text{-}C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$(식 중, x, y, z는 양의 수이고, $z \leq 2x$이다.)로 표시되는 아이소프렌일알루미늄 등의 알켄일알루미늄,

[0127] 아이소뷰틸알루미늄메톡사이드, 아이소뷰틸알루미늄에톡사이드 등의 알킬알루미늄알콕사이드,

[0128] 다이메틸알루미늄메톡사이드, 다이에틸알루미늄에톡사이드, 다이뷰틸알루미늄뷰톡사이드 등의 다이알킬알루미늄알콕사이드,

[0129] 에틸알루미늄세스퀴에톡사이드, 뷰틸알루미늄세스퀴뷰톡사이드 등의 알킬알루미늄세스퀴알콕사이드,

[0130] 화학식 $R^a_{2.5}Al(OR^b)_{0.5}$ 등으로 표시되는 평균 조성을 갖는 부분적으로 알콕시화된 알킬알루미늄,

[0131] 다이에틸알루미늄페녹사이드, 다이에틸알루미늄(2,6-다이-t-뷰틸-4-메틸페녹사이드) 등의 알킬알루미늄아릴옥사이드,

[0132] 다이메틸알루미늄클로라이드, 다이에틸알루미늄클로라이드, 다이뷰틸알루미늄클로라이드, 다이에틸알루미늄브로마이드, 다이아이소뷰틸알루미늄클로라이드 등의 다이알킬알루미늄할라이드,

[0133] 에틸알루미늄세스퀴클로라이드, 뷰틸알루미늄세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄세스퀴브로마이드 등의 알킬알루미늄세스퀴할라이드,

[0134] 에틸알루미늄다이클로라이드 등의 알킬알루미늄다이할라이드 등의 부분적으로 할로젠화된 알킬알루미늄,

[0135] 다이에틸알루미늄하이드라이드, 다이뷰틸알루미늄하이드라이드 등의 다이알킬알루미늄하이드라이드,

[0136] 에틸알루미늄다이하이드라이드, 프로필알루미늄다이하이드라이드 등의 알킬알루미늄다이하이드라이드 및 그 밖의 부분적으로 수소화된 알킬알루미늄,

[0137] 에틸알루미늄에톡시클로라이드, 뷰틸알루미늄뷰톡시클로라이드, 에틸알루미늄에톡시브로마이드 등의 부분적으로 알콕시화 및 할로젠화된 알킬알루미늄

[0138] 등을 예시할 수 있다. 또한, 상기 화학식 $R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q$로 표시되는 화합물과 유사한 화합물도 사용할 수 있고, 예를 들면 질소 원자를 개재하여 2 이상의 알루미늄 화합물이 결합된 유기 알루미늄 화합물을 들 수 있다. 이와 같은 화합물로서 구체적으로는, $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ 등을 들 수 있다.

[0139] (B-1b) 화학식 $M^2AlR^a_4$

[0140] (식 중, $M^2$는 Li, Na 또는 K를 나타내고, $R^a$는 탄소수 1~15, 바람직하게는 1~4의 탄화수소기를 나타낸다.)

[0141] 로 표시되는 주기율표 제1족 금속과 알루미늄의 착알킬화물.

[0142] 이와 같은 화합물로서, $LiAl(C_2H_5)_4$, $LiAl(C_7H_{15})_4$ 등을 예시할 수 있다.

[0143] (B-1c) 화학식 $R^aR^bM^3$

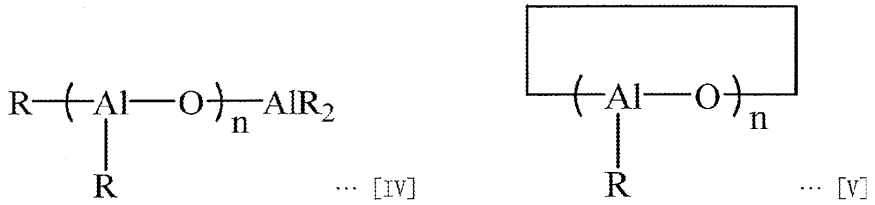
[0144] (식 중, $R^a$ 및 $R^b$는 서로 동일해도 상이해도 되고, 탄소수 1~15, 바람직하게는 1~4의 탄화수소기를 나타내며, $M^3$은 Mg, Zn 또는 Cd이다.)

[0145] 으로 표시되는 주기율표 제2족 또는 제12족 금속의 다이알킬 화합물.

[0146] 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2)로서는, 종래 공지의 알루미녹세인을 그대로 사용할 수 있다. 구체적으로는,

하기 화학식[IV] 및/또는 하기 화학식[V]로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0147]



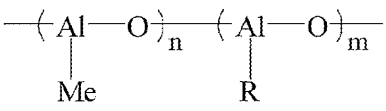
… [IV]　　… [V]

[0148] 식[IV] 및 [V] 중, R은 탄소수 1~10의 탄화수소기, n은 2 이상의 정수를 나타낸다.

[0149] 특히 R이 메틸기인 메틸알루미녹세인이고 n이 3 이상, 바람직하게는 10 이상인 것이 이용된다. 이들 알루미녹세인류에 약간의 유기 알루미늄 화합물이 혼입되어 있어도 지장 없다.

[0150] 본 발명에 있어서 에틸렌과 탄소수 3 이상의 α-올레핀의 공중합을 고온에서 행하는 경우에는, 일본 특허공개 평2-78687호 공보에 예시되어 있는 바와 같은 벤젠 불용성의 유기 알루미늄 옥시 화합물도 적용할 수 있다. 또한, 일본 특허공개 평2-167305호 공보에 기재되어 있는 유기 알루미늄 옥시 화합물, 일본 특허공개 평2-24701호 공보, 일본 특허공개 평3-103407호 공보에 기재되어 있는 2종류 이상의 알킬기를 갖는 알루미녹세인 등도 적합하게 이용할 수 있다. 한편, 본 발명에서 이용되는 경우가 있는 「벤젠 불용성의 유기 알루미늄 옥시 화합물」이란, 60℃의 벤젠에 용해되는 Al 성분이 Al 원자 환산으로 통상 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하, 특히 바람직하게는 2% 이하이고, 벤젠에 대해서 불용성 또는 난용성인 화합물이다.

[0151] 또한, 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2)로서, 하기 화학식[VI]으로 표시되는 수식 메틸알루미녹세인 등도 들 수 있다.



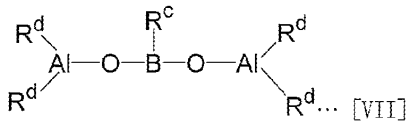
… [VI]

[0152]

[0153] 식[VI] 중, R은 탄소수 1~10의 탄화수소기, m 및 n은 각각 독립적으로 2 이상의 정수를 나타낸다.

[0154] 이 수식 메틸알루미녹세인은 트라이메틸알루미늄과 트라이메틸알루미늄 이외의 알킬알루미늄을 이용하여 조제되는 것이다. 이와 같은 화합물은 일반적으로 MMAO로 불리고 있다. 이와 같은 MMAO는 US4960878 공보 및 US5041584 공보에 예시되어 있는 방법으로 조제할 수 있다. 또한, 도소·파인켐사 등으로부터도 트라이메틸알루미늄과 트라이아이소뷰틸알루미늄을 이용하여 조제한, R이 아이소뷰틸기인 것이 MMAO나 TMAO라는 명칭으로 시판되고 있다. 이와 같은 MMAO는 각종 용매에 대한 용해성 및 보존 안정성을 개량한 알루미녹세인이며, 구체적으로는 상기 식[IV] 및 [V]로 표시되는 화합물 중 벤젠에 대해서 불용성 또는 난용성인 화합물과는 달리, 지방족 탄화수소나 지환족 탄화수소에 용해된다.

[0155] 또, 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2)로서, 하기 화학식[VII]로 표시되는 보론을 포함한 유기 알루미늄 옥시 화합물도 들 수 있다.



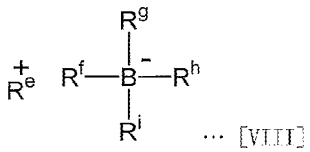
… [VII]

[0156]

[0157] 식[VII] 중, $R^c$는 탄소수 1~10의 탄화수소기를 나타낸다. $R^d$는 서로 동일해도 상이해도 되고, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1~10의 탄화수소기를 나타낸다.

[0158] 가교 메탈로센 화합물(A)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)(이하, 「이온화 이온성 화합물」 또는 간단히 「이온성 화합물」로 약칭하는 경우가 있다)으로서는, 일본 특허공개 평1-501950호 공보, 일본 특허공개 평1-502036호 공보, 일본 특허공개 평3-179005호 공보, 일본 특허공개 평3-179006호 공보, 일본 특허공개 평3-207703호 공보, 일본 특허공개 평3-207704호 공보, USP 5321106호 공보 등에 기재된 루이스산, 이온성 화합물, 보레인 화합물 및 카보레인 화합물 등을 들 수 있다. 또, 헤테로폴리 화합물 및 아이소폴리 화합물도 들 수 있다.

[0159] 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 이온화 이온성 화합물은 하기 화학식[VIII]로 표시되는 붕소 화합물이다.



... [VIII]

[0160]

[0161] 식[VIII] 중, $R^{e+}$로서는, $H^+$, 카베늄 양이온, 옥소늄 양이온, 암모늄 양이온, 포스포늄 양이온, 사이클로헵틸트라이엔일 양이온, 전이 금속을 갖는 페로세늄 양이온 등을 들 수 있다. $R^f$~$R^i$는 서로 동일해도 상이해도 되고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 규소 함유기, 질소 함유기, 산소 함유기, 할로젠 원자 및 할로젠 함유기로부터 선택되는 치환기이며, 바람직하게는 치환 아릴기이다.

[0162] 상기 카베늄 양이온으로서 구체적으로는, 트라이페닐카베늄 양이온, 트리스(4-메틸페닐)카베늄 양이온, 트리스(3,5-다이메틸페닐)카베늄 양이온 등의 삼치환 카베늄 양이온 등을 들 수 있다.

[0163] 상기 암모늄 양이온으로서 구체적으로는, 트라이메틸암모늄 양이온, 트라이에틸암모늄 양이온, 트라이(n-프로필)암모늄 양이온, 트라이아이소프로필암모늄 양이온, 트라이(n-뷰틸)암모늄 양이온, 트라이아이소뷰틸암모늄 양이온 등의 트라이알킬 치환 암모늄 양이온, N,N-다이메틸아닐리늄 양이온, N,N-다이에틸아닐리늄 양이온, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄 양이온 등의 N,N-다이알킬아닐리늄 양이온, 다이아이소프로필암모늄 양이온, 다이사이클로헥실암모늄 양이온 등의 다이알킬암모늄 양이온 등을 들 수 있다.

[0164] 상기 포스포늄 양이온으로서 구체적으로는, 트라이페닐포스포늄 양이온, 트리스(4-메틸페닐)포스포늄 양이온, 트리스(3,5-다이메틸페닐)포스포늄 양이온 등의 트라이아릴포스포늄 양이온 등을 들 수 있다.

[0165] $R^{e+}$로서는, 상기 구체예 중, 카베늄 양이온, 암모늄 양이온 등이 바람직하고, 특히 트라이페닐카베늄 양이온, N,N-다이메틸아닐리늄 양이온, N,N-다이에틸아닐리늄 양이온이 바람직하다.

[0166] 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 이온화 이온성 화합물 중, 카베늄 양이온을 포함하는 화합물로서, 트라이페닐카베늄테트라페닐보레이트, 트라이페닐카베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이페닐카베늄테트라키스{3,5-다이-(트라이플루오로메틸)페닐}보레이트,
트리스(4-메틸페닐)카베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리스(3,5-다이메틸페닐)카베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 예시할 수 있다.

[0167] 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 이온화 이온성 화합물 중, 트라이알킬 치환 암모늄 양이온을 포함하는 화합물로서, 트라이에틸암모늄테트라페닐보레이트, 트라이프로필암모늄테트라페닐보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄테트라페닐보레이트, 트라이메틸암모늄테트라키스(4-메틸페닐)보레이트, 트라이메틸암모늄테트라키스(2-메틸페닐)보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이에틸암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이프로필암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이프로필암모늄테트라키스(2,4-다이메틸페닐)보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄테트라키스(3,5-다이메틸페닐)보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄테트라키스{4-(트라이플루오로메틸)페닐}보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄테트라키스{3,5-다이(트라이플루오로메틸)페닐}보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄테트라키스(2-메틸페닐)보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄테트라페닐보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄테트라키스(4-메틸페닐)보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄테트라키스(4-메틸페닐)보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄테트라키스(2,4-다이메틸페닐)보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄테트라키스(3,5-다이메틸페닐)보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄테트라키스{4-(트라이플루오로메틸)페닐}보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄테트라키스{3,5-다이(트라이플루오로메틸)페닐}보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄 등을 예시할 수 있다.

[0168] 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 이온화 이온성 화합물 중, N,N-다이알킬아닐리늄 양이온을 포함하는 화합물로서, N,N-다이메틸아닐리늄테트라페닐보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스{3,5-다이(트라이플루오로메틸)페닐}보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄테트라페닐보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄테트라키스{3,5-다이(트라이플루오로메틸)페닐}보레이트, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄테트라페닐보레이트, N,N-2,4,6-펜타

메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 예시할 수 있다.

[0169] 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 이온화 이온성 화합물 중, 다이알킬암모늄 양이온을 포함하는 화합물로서, 다이-n-프로필암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 다이사이클로헥실암모늄테트라페닐보레이트 등을 예시할 수 있다.

[0170] 그 밖에, 본 출원인에 의해 개시되어 있는 이온성 화합물(예를 들면 일본 특허공개 2004-51676호 공보 참조)도 제한 없이 사용이 가능하다.

[0171] 상기의 이온성 화합물(B-3)은 1종 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다.

[0172] 유기 금속 화합물(B-1)로서는, 시판품이기 때문에 입수가 용이한 트라이메틸알루미늄, 트라이에틸알루미늄 및 트라이아이소뷰틸알루미늄이 바람직하다. 이 중, 취급이 용이한 트라이아이소뷰틸알루미늄이 특히 바람직하다.

[0173] 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2)로서는, 시판품이기 때문에 입수가 용이한 메틸알루미녹세인, 및 트라이메틸알루미늄과 트라이아이소뷰틸알루미늄을 이용하여 조제한 MMAO가 바람직하다. 이 중, 각종 용매에 대한 용해성 및 보존 안정성이 개량된 MMAO가 특히 바람직하다.

[0174] 이온성 화합물(B-3)으로서는, 시판품으로서 입수가 용이하고, 또한 중합 활성 향상에의 기여가 크기 때문에, 트라이페닐카베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트가 바람직하다.

[0175] 화합물(B)로서는, 이온성 화합물(B-3)이 바람직하다. 상기 화학식[I]로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(A)와 이온성 화합물(B-3)을 포함하는 올레핀 중합 촉매의 존재하에서 에틸렌과 탄소수가 3~20인 α-올레핀으로부터 선택되는 1종 이상의 모노머를 공중합하는 경우, 높은 중합 활성을 발현하고, 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조 비용이 저감된다는 이점이 얻어진다. 또한, 중합 활성이 크게 향상되기 때문에, 트라이아이소뷰틸알루미늄과 트라이페닐카베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트의 조합, 및 트라이아이소뷰틸알루미늄과 N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트의 조합이 특히 바람직하다.

[0176] <담체(C)>

[0177] 본 발명에서는, 올레핀 중합 촉매의 구성 성분으로서, 필요에 따라서 담체(C)를 이용해도 된다.

[0178] 본 발명에서 이용해도 되는 담체(C)는 무기 또는 유기의 화합물이고, 과립상 내지는 미립자상의 고체이다. 이 중 무기 화합물로서는, 다공질 산화물, 무기 염화물, 점토, 점토 광물 또는 이온 교환성 층상 화합물이 바람직하다.

[0179] 다공질 산화물로서, 구체적으로는 $SiO_2$, $Al_2O_3$, MgO, ZrO, $TiO_2$, $B_2O_3$, CaO, ZnO, BaO, $ThO_2$ 등, 또는 이들을 포함하는 복합물 또는 혼합물, 예를 들면 천연 또는 합성 제올라이트, $SiO_2$-MgO, $SiO_2$-$Al_2O_3$, $SiO_2$-$TiO_2$, $SiO_2$-$V_2O_5$, $SiO_2$-$Cr_2O_3$, $SiO_2$-$TiO_2$-MgO 등을 사용할 수 있다. 이들 중, $SiO_2$ 및/또는 $Al_2O_3$을 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 다공질 산화물은 종류 및 제법에 따라 그의 성상은 상이하지만, 본 발명에 바람직하게 이용되는 담체는, 입경이 0.5~300㎛, 바람직하게는 1.0~200㎛이고, 비표면적이 50~1000$m^2$/g, 바람직하게는 100~700$m^2$/g의 범위에 있으며, 세공 용적이 0.3~3.0$cm^3$/g의 범위에 있다. 이와 같은 담체는, 필요에 따라서 100~1000℃, 바람직하게는 150~700℃에서 소성하고 나서 사용된다.

[0180] 무기 염화물로서는, $MgCl_2$, $MgBr_2$, $MnCl_2$, $MnBr_2$ 등이 이용된다. 무기 염화물은 그대로 이용해도 되고, 볼 밀, 진동 밀에 의해 분쇄한 후에 이용해도 된다. 또한, 알코올 등의 용매에 무기 염화물을 용해시킨 후, 석출제에 의해 미립자상으로 석출시킨 것을 이용해도 된다.

[0181] 점토는 통상 점토 광물을 주성분으로 해서 구성된다. 또한, 이온 교환성 층상 화합물은 이온 결합 등에 의해, 구성되는 면이 서로 약한 결합력으로 평행하게 겹쳐 쌓인 결정 구조를 갖는 화합물이고, 포함되는 이온이 교환 가능한 것이다. 대부분의 점토 광물은 이온 교환성 층상 화합물이다. 또한, 이들 점토, 점토 광물, 이온 교환성 층상 화합물로서는, 천연산의 것에 한하지 않고, 인공 합성물을 사용할 수도 있다. 또한, 점토, 점토 광물 또는 이온 교환성 층상 화합물로서, 점토, 점토 광물, 또한 육방 세밀 패킹형, 안티몬형, $CdCl_2$형, $CdI_2$형 등의 층상의 결정 구조를 갖는 이온 결정성 화합물 등을 예시할 수 있다. 이와 같은 점토, 점토 광물로서는, 카올린, 벤토나이트, 목절(木節) 점토, 가이로메(Gairome) 점토, 알로페인, 히신거석(hisingerite), 파이로필라

이트, 운모군, 몬모릴로나이트군, 버미큘라이트, 녹니석(綠泥石)군, 팔리고스카이트, 카올리나이트, 나크라이트, 디카이트, 할로이사이트 등을 들 수 있고, 이온 교환성 층상 화합물로서는, α-$Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$, α-$Zr(HPO_4)_2$, α-$Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$, α-$Ti(HPO_4)_2$, α-$Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$, α-$Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, γ-$Zr(HPO_4)_2$, γ-$Ti(HPO_4)_2$, γ-$Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ 등의 다가 금속의 결정성 산성염 등을 들 수 있다. 본 발명에서 이용되는 점토, 점토 광물에는, 화학 처리를 실시하는 것도 바람직하다. 화학 처리로서는, 표면에 부착되어 있는 불순물을 제거하는 표면 처리, 점토의 결정 구조에 영향을 주는 처리 등, 어느 것이나 사용할 수 있다. 화학 처리로서 구체적으로는, 산 처리, 알칼리 처리, 염류 처리, 유기물 처리 등을 들 수 있다.

[0182] 이온 교환성 층상 화합물은, 이온 교환성을 이용하여, 층간의 교환성 이온을 다른 큰 벌키한 이온과 교환하는 것에 의해, 층간이 확대된 상태의 층상 화합물이어도 된다. 이와 같은 벌키한 이온은 층상 구조를 지지하는 지주적인 역할을 담당하고 있고, 통상 필러로 불린다. 또한, 이와 같이 층상 화합물의 층간에 다른 물질(게스트 화합물)을 도입하는 것을 인터칼레이션이라고 한다. 게스트 화합물로서는, $TiCl_4$, $ZrCl_4$ 등의 양이온성 무기 화합물, $Ti(OR)_4$, $Zr(OR)_4$, $PO(OR)_3$, $B(OR)_3$ 등의 금속 알콕사이드(R은 탄화수소기 등), $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$, $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$, $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^{+}$ 등의 금속 수산화물 이온 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용된다. 또한, 이들 화합물을 인터칼레이션할 때에, $Si(OR)_4$, $Al(OR)_3$, $Ge(OR)_4$ 등의 금속 알콕사이드(R은 탄화수소기 등) 등을 가수분해 중축합하여 얻은 중합물, $SiO_2$ 등의 콜로이드상 무기 화합물 등을 공존시킬 수도 있다. 또한, 필러로서는, 상기 금속 수산화물 이온을 층간에 인터칼레이션한 후에 가열 탈수하는 것에 의해 생성되는 산화물 등을 들 수 있다.

[0183] 이들 중, 바람직한 것은 점토 또는 점토 광물이고, 특히 바람직한 것은 몬모릴로나이트, 버미큘라이트, 펙톨라이트, 테니올라이트 및 합성 운모이다.

[0184] 담체(C)로서의 유기 화합물로서는, 입경이 0.5~300㎛의 범위에 있는 과립상 내지는 미립자상 고체를 들 수 있다. 구체적으로는, 에틸렌, 프로필렌, 1-뷰텐, 4-메틸-1-펜텐 등의 탄소 원자수가 2~14인 α-올레핀을 주성분으로 해서 생성되는 (공)중합체 또는 바이닐사이클로헥세인, 스타이렌을 주성분으로 해서 생성되는 (공)중합체, 및 그들의 변성체를 예시할 수 있다.

[0185] <상기 올레핀 중합 촉매를 이용한 에틸렌과 α-올레핀의 공중합>

[0186] 본 발명의 공중합체의 제조 방법은, 상기 올레핀 중합 촉매의 존재하에서, 에틸렌과 탄소수가 3~20인 α-올레핀을 공중합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0187] 본 발명에서 이용되는 α-올레핀으로서는, 프로필렌, 1-뷰텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-뷰텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 바이닐사이클로헥세인 등의 탄소수 3~20의 직쇄상 또는 분기상의 α-올레핀을 예시할 수 있다. α-올레핀으로서는, 탄소수 3~10의 직쇄상 또는 분기상의 α-올레핀이 바람직하고, 프로필렌, 1-뷰텐, 1-헥센 및 1-옥텐이 보다 바람직하며, 얻어지는 공중합체를 이용한 윤활유의 전단 안정성의 점에서 프로필렌이 가장 바람직하다. 이들 α-올레핀은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다.

[0188] 또한, 극성기 함유 모노머, 방향족 바이닐 화합물, 및 환상 올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종을 반응계에 공존시켜 중합을 진행시킬 수도 있다. 에틸렌 및 탄소수가 3~20인 α-올레핀의 합계 100질량부에 대해서, 다른 모노머는, 예를 들면 20질량부 이하, 바람직하게는 10질량부 이하의 양으로 이용할 수 있다.

[0189] 극성기 함유 모노머로서는, 아크릴산, 메타크릴산, 퓨마르산, 무수 말레산 등의 α,β-불포화 카복실산류, 및 이들의 나트륨염 등의 금속염류, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-프로필, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸 등의 α,β-불포화 카복실산 에스터류, 아세트산 바이닐, 프로피온산 바이닐 등의 바이닐에스터류, 아크릴산 글리시딜, 메타크릴산 글리시딜 등의 불포화 글리시딜류 등을 예시할 수 있다.

[0190] 방향족 바이닐 화합물로서는, 스타이렌, o-메틸스타이렌, m-메틸스타이렌, p-메틸스타이렌, o,p-다이메틸스타이렌, 메톡시스타이렌, 바이닐벤조산, 바이닐벤조산 메틸, 바이닐벤질아세테이트, 하이드록시스타이렌, p-클로로스타이렌, 다이바이닐벤젠, α-메틸스타이렌, 알릴벤젠 등을 예시할 수 있다.

[0191] 환상 올레핀으로서는, 사이클로펜텐, 사이클로헵텐, 노보넨, 5-메틸-2-노보넨, 테트라사이클로도데센 등의 탄소

수 3~30, 바람직하게는 3~20의 환상 올레핀류를 예시할 수 있다.

[0192] 본 발명의 공중합체의 제조 방법으로서는, 상기의 올레핀 중합 촉매의 존재하에서, 에틸렌과 탄소수가 3~20인 α-올레핀을 공중합하는 방법이고, 폴리머 중의 각각의 모노머 유래의 구성 단위의 비율의 합계를 100몰%로 했을 때에, 에틸렌 유래의 구성 단위의 비율이 30~70몰%의 범위에 있는 공중합체(단, 에틸렌 유래의 구성 단위와 α-올레핀 유래의 구성 단위의 합계를 100몰%로 한다)가 얻어지도록 중합하는 방법을 들 수 있다.

[0193] 에틸렌 유래의 구성 단위와 탄소수가 3~20인 α-올레핀 유래의 구성 단위의 몰비는, 원료의 모노머비를 조정하는 것에 의해 상기 범위 내로 할 수 있다. 에틸렌과 탄소수 3~20의 α-올레핀으로부터 선택되는 1종의 올레핀을 공중합하는 경우, 에틸렌 및 탄소수 3~20의 α-올레핀의 투입 몰비는, 통상 에틸렌:α-올레핀=10:90~99.9:0.1, 바람직하게는 에틸렌:α-올레핀=30:70~99.9:0.1, 더 바람직하게는 에틸렌:α-올레핀=50:50~99.9:0.1이다.

[0194] 랜덤성이 높은 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 생성 가능한 올레핀 중합 촉매를 사용하는 중합 방법에 의해, 고온 중합이 가능해진다. 즉, 해당 올레핀 중합 촉매를 사용하는 것에 의해, 고온 중합 시에 생성되는 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 랜덤성의 저하를 억제할 수 있다. 용액 중합에 있어서는, 생성된 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 포함하는 중합 용액의 점도가 고온에서 저하되기 때문에, 저온 중합 시에 비해 중합기 내의 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 농도를 높이는 것이 가능해지고, 결과적으로 중합기당 생산성이 향상된다. 본 발명에 있어서의 에틸렌 및 α-올레핀의 공중합은 용액 중합, 현탁 중합(슬러리 중합) 등의 액상 중합법 또는 기상 중합법 중 어느 것에 있어서도 실시할 수 있지만, 이와 같이 본 발명의 효과를 최대한 향수할 수 있다는 관점에서는 용액 중합이 특히 바람직하다.

[0195] 올레핀 중합 촉매의 각 성분의 사용법, 첨가 순서는 임의로 선택된다. 또한, 촉매 중의 각 성분의 적어도 2개 이상은 미리 접촉되어 있어도 된다.

[0196] 가교 메탈로센 화합물(A)(이하 「성분(A)」라고도 한다)는 반응 용적 1리터당, 통상 $10^{-9}$~$10^{-1}$몰, 바람직하게는 $10^{-8}$~$10^{-2}$몰이 되는 양으로 이용된다.

[0197] 유기 금속 화합물(B-1)(이하 「성분(B-1)」이라고도 한다)은, 성분(B-1)과, 성분(A) 중의 전이 금속 원자(M)의 몰비[(B-1)/M]가 통상 0.01~50000, 바람직하게는 0.05~10000이 되는 양으로 이용된다.

[0198] 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2)(이하 「성분(B-2)」라고도 한다)는, 성분(B-2) 중의 알루미늄 원자와 성분(A) 중의 전이 금속 원자(M)의 몰비[(B-2)/M]가 통상 10~5000, 바람직하게는 20~2000이 되는 양으로 이용된다.

[0199] 이온성 화합물(B-3)(이하 「성분(B-3)」이라고도 한다)은, 성분(B-3)과, 성분(A) 중의 전이 금속 원자(M)의 몰비[(B-3)/M]가 통상 1~10000, 바람직하게는 1~5000이 되는 양으로 이용된다.

[0200] 중합 온도는 통상 -50℃~300℃이고, 바람직하게는 100℃~250℃, 더 바람직하게는 130℃~200℃이다. 상기 범위의 중합 온도 영역에서는 온도가 높아짐에 따라, 중합 시의 용액 점도가 저하되고, 중합열의 제열도 용이해진다. 중합 압력은 통상 상압~10MPa 게이지압(MPa-G), 바람직하게는 상압~8MPa-G이다.

[0201] 중합 반응은 회분식, 반연속식, 연속식 중 어느 방법에 있어서도 행할 수 있다. 또, 중합을 반응 조건이 상이한 2개 이상의 중합기로 연속적으로 행하는 것도 가능하다.

[0202] 얻어지는 공중합체의 분자량은 중합계 중의 수소 농도나 중합 온도를 변화시키는 것에 의해 조절할 수 있다. 또, 사용하는 성분(B)의 양에 의해 조절할 수도 있다. 수소를 첨가하는 경우, 그의 양은 생성되는 공중합체 1kg당 0.001~5000NL 정도가 적당하다.

[0203] 액상 중합법에 있어서 이용되는 중합 용매는 통상 불활성 탄화수소 용매이고, 바람직하게는 상압하에 있어서의 비점이 50℃~200℃인 포화 탄화수소이다. 중합 용매로서는, 구체적으로는 프로페인, 뷰테인, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인, 도데케인, 등유 등의 지방족 탄화수소, 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 메틸사이클로펜테인 등의 지환족 탄화수소를 들 수 있고, 특히 바람직하게는 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인, 사이클로헥세인을 들 수 있다. 중합 대상인 α-올레핀 자신을 중합 용매로서 이용할 수도 있다. 한편, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류나 에틸렌클로라이드, 클로로벤젠, 다이클로로메테인 등의 할로젠화 탄화수소도 중합 용매로서 사용할 수 있지만, 환경에 대한 부하 경감의 시점 및 인체 건강에 대한 영향의 최소화의 시점에서는, 이들의 사용은 바람직하지 않다.

[0204] 올레핀 중합체의 100℃에서의 동점도는 중합체의 분자량에 의존한다. 즉 고분자량이면 고점도가 되고, 저분자

량이면 저점도가 되기 때문에, 전술한 분자량 조정에 의해 100℃에서의 동점도를 조정한다. 또한, 감압 증류와 같은 종래 공지의 방법에 의해 얻어진 중합체의 저분자량 성분을 제거함으로써, 얻어진 중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)를 3 이하로 조정할 수 있다. 또 얻어진 중합체에 대하여, 종래 공지의 방법에 의해 수첨을 행해도 된다. 수첨에 의해 얻어진 중합체의 이중 결합이 저감되면, 산화 안정성 및 내열성이 향상된다.

[0205] 올레핀 중합체의 유리전이점(Tg)은, 예를 들면 중합계 중의 에틸렌 농도나 수소 농도, 중합 온도 등을 변화시키는 것에 의해 조절할 수 있다.

[0206] <공중합체>

[0207] 본 발명의 공중합체는, 구성 단위인 에틸렌 단위의 함량이, 바람직하게는 30~70몰%, 보다 바람직하게는 40~65몰%, 특히 바람직하게는 45~60몰%의 범위이며, α-올레핀 단위의 함량이, 바람직하게는 30~70몰%, 보다 바람직하게는 35~60몰%, 특히 바람직하게는 40~55몰%의 범위이다. 각 단위의 조성이 상기 범위에 있는 것에 의해, 얻어지는 윤활유 조성물로서 우수한 온도·점도 특성을 발휘할 수 있다.

[0208] 본 발명의 공중합체의 중량 평균 분자량은 1,000~50,000의 범위이고, 바람직하게는 2,000~40,000, 더 바람직하게는 2,000~20,000, 특히 바람직하게는 5,000~20,000이다. 이 범위에 있으면, 윤활유에 이용한 경우의 기유에 대한 증점성과 전단 안정성이 우수하다.

[0209] 본 발명의 공중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.5 이하이고, 바람직하게는 1.1~2.5의 범위에 있으며, 보다 바람직하게는 1.2~2.2의 범위에 있다. 이 범위에 있으면, 얻어지는 윤활유 조성물의 전단 안정성이 우수하다.

[0210] 공중합체의 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량은 분자량 기지의 표준 물질(단분산 폴리스타이렌(PSt))을 이용하여 교정된 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정할 수 있고, 이들의 결과로부터 분자량 분포(Mw/Mn)를 산출할 수 있다. 분자량 분포가 넓으면 α-올레핀 (공)중합체 중에 포함되는 원하는 분자량으로부터 벗어난 보다 고분자량의 성분 및/또는 저분자량의 성분이 증가하고, 고분자량의 성분은 전술한 이유에 의해 전단 안정성을 저하시킨다.

[0211] 본 발명의 공중합체는, 시차 주사형 열량 측정(DSC)에 의해 측정되는 유리전이점(Tg)이, 통상 -50℃ 미만이고, 바람직하게는 -55~-90℃이며, 보다 바람직하게는 -60~-80℃의 범위에 있다. 이 범위에 있으면, 해당 공중합체를 함유하는 윤활유 조성물은 종래의 윤활유 조성물보다도 저온에서의 유동성이 우수하다.

[0212] 본 발명에 있어서, 공중합체의 시차 주사형 열량 측정(DSC)에 의한 유리전이점(Tg)은 이하의 방법에 의해 측정된다:

[0213] 샘플 팬을 DSC 셀에 배치하고, DSC 셀을 질소 분위기하에서 30℃(실온)로부터 150℃까지 10℃/분으로 승온하고, 이어서 150℃에서 5분간 유지한 후, 10℃/분으로 강온하여, DSC 셀을 -100℃까지 냉각한다(강온 과정). 이어서, 100℃에서 5분간 유지한 후, 10℃/분으로 승온하고, 승온 과정에서 얻어지는 엔탈피 곡선의 변곡점에서의 접선의 교점을 유리전이점(Tg)으로 한다. 유리전이점(Tg)을 구하는 방법은 JIS K7121 9.3에 기초하여 행했다.

[0214] 본 발명에 있어서의 공중합체는 하기 식[1]로 표시되는 B값이 1.1 이상, 바람직하게는 1.2 이상이다.

[0215] $$B = \frac{P_{OE}}{2 P_O \cdot P_E} \quad \cdots [1]$$

[0216] 식[1] 중, $P_E$는 에틸렌 성분의 함유 몰 분율을 나타내고, $P_O$는 α-올레핀 성분의 함유 몰 분율을 나타내고, $P_{OE}$는 전 dyad 연쇄의 에틸렌·α-올레핀 연쇄의 몰 분율을 나타낸다.

[0217] 상기 B값이 클수록, 블록적인 연쇄가 적고, 에틸렌 및 α-올레핀의 분포가 한결같으며, 조성 분포가 좁은 공중합체인 것을 나타내고 있다. 이 블록적 연쇄의 길이가 공중합체의 물성면에 있어서의 특성에 영향을 미치게 되고, B값이 클수록 블록적 연쇄가 짧아, 유동점이 낮아지며 양호한 저온 특성을 나타낸다.

[0218] B값은 공중합체 중에 있어서의 공중합 모노머 연쇄 분포의 랜덤성을 나타내는 지표이고, 상기 식[1] 중의 $P_E$, $P_O$ 및 $P_{OE}$는, $^{13}C$ NMR 스펙트럼을 측정하여, J. C. Randall[Macromolecules, 15, 353(1982)], J. Ray[Macromolecules, 10, 773(1977)] 등의 보고에 기초해서 구할 수 있다.

[0219] 본 발명에 의해 얻어지는 공중합체에 있어서, $^{1}$H-NMR로 측정되는 분자쇄 이중 결합의 바이닐, 바이닐리덴, 이치환 올레핀 및 삼치환 올레핀의 합계는, 수첨 조작 전에 있어서 1000탄소당 바람직하게는 8.0 미만, 보다 바람직하게는 5.0 미만, 더 바람직하게는 3.5 미만이다. 하한치는 바람직하게는 1000탄소당 0이다. 분자쇄 이중 결합량이 당해 범위 내에 있으면, 수첨 조작을 행했을 때에 불포화 부위가 충분히 수소화되기 때문에 산화 안정성의 관점에서 바람직하다. 수첨 조작 후의 분자쇄 이중 결합량은, 바람직하게는 1.0 미만, 보다 바람직하게는 0.5 미만, 더 바람직하게는 0.3 미만이면, 윤활유 조성물에 이용했을 때, 얻어지는 윤활유 조성물의 내열성이 양호해진다.

[0220] 본 발명의 공중합체는, 데칼린 용매를 이용하여 135℃에서 측정한 극한 점도([η])가, 바람직하게는 0.02~0.4의 범위이고, 보다 바람직하게는 0.04~0.38, 더 바람직하게는 0.04~0.25, 특히 바람직하게는 0.08~0.25이다. 이 범위에 있으면, 윤활유에 이용한 경우의 기유에 대한 증점성과 전단 안정성이 우수하다.

[0221] 본 발명에 있어서, 공중합체의 극한 점도([η])는 이하의 방법에 의해 측정된다:

[0222] 중합체 약 20mg을 데칼린 15ml에 용해시키고, 135℃의 오일욕 중에서 비점도 $\eta_{sp}$를 측정한다. 이 데칼린 용액에 데칼린 용매를 5ml 추가하여 희석 후, 마찬가지로 해서 비점도 $\eta_{sp}$를 측정한다. 이 희석 조작을 2회 더 반복하고, 농도(C)를 0에 외삽했을 때의 $\eta_{sp}/C$의 값을 극한 점도로서 채용한다.

[0223] $$[\eta]=\lim(\eta_{sp}/C)\ (C\rightarrow 0)$$

[0224] <윤활유 조성물>

[0225] 본 발명의 윤활유 조성물은 본 발명의 공중합체를 포함하고 있다. 본 발명의 공중합체의 함유량은, 윤활유 조성물 100질량%에 대해, 바람직하게는 1질량% 이상 100질량% 이하, 보다 바람직하게는 1질량% 이상 90질량% 이하, 특히 바람직하게는 2질량% 이상 70질량% 이하이다.

[0226] 본 발명의 윤활유 조성물에는, 필요에 따라서 저점도 기유를 첨가해도 된다. 본 발명의 윤활유 조성물에 이용되는 저점도 기유로서는 100℃에서의 동점도가 2~40$mm^2/s$의 범위에 있는, 종래 공지의 광물유, 합성 탄화수소유, 및 에스터유로부터 선택되는 적어도 1종의 기유가 이용된다.

[0227] 광물유는 정제의 방법에 따라 몇 가지의 등급이 있지만, 일반적으로 0.5~10%의 왁스분을 포함하는 광물유가 사용된다. 예를 들면, 수소 분해 정제법으로 제조된 유동점이 낮고, 점도 지수가 높은, 아이소파라핀을 주체로 한 조성의 고도 정제유를 이용할 수 있다.

[0228] 또한, 피셔·트롭쉬법에 의해 얻어진 가스 투 리퀴드(GTL) 기유도 적합하게 이용할 수 있는 기유이다. 이와 같은 GTL 기유는, 예를 들면, EP0776959, EP0668342, WO 97/21788, WO 00/15736, WO 00/14188, WO 00/14187, WO 00/14183, WO 00/14179, WO 00/08115, WO 99/41332, EP1029029, WO 01/18156 및 WO 01/57166에 기재되어 있는 것이다.

[0229] 합성 탄화수소유로서는, 예를 들면 α-올레핀 올리고머, 알킬벤젠류, 알킬나프탈렌류 등을 들 수 있고, 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다. 이 중 α-올레핀 올리고머로서는, 탄소 원자수 8~12의 올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종의 올레핀의 저분자량 올리고머(본 발명의 공중합체를 제외함)를 사용할 수 있다. 본 발명의 윤활유 조성물에 α-올레핀 올리고머를 이용하면, 극히 온도 점도 특성, 저온 점도 특성, 게다가 내열성이 우수한 윤활유 조성물이 얻어진다. 이와 같은 α-올레핀 올리고머는, 지글러 촉매, 루이스산을 촉매로 한 양이온 중합, 열 중합, 라디칼 중합에 의해 제조할 수 있다. 공업적으로도 입수 가능하고, 100℃ 동점도 2$mm^2/s$~100$mm^2/s$의 것이 시판되고 있다. 예를 들면, NESTE사제 NEXBASE, ExxonMobil Chemical사제 Spectrasyn, Ineos Oligmers사제 Durasyn, Chevron Phillips Chemical사제 Synfluid 등을 들 수 있다.

[0230] 알킬벤젠류, 알킬나프탈렌류의 대부분은, 통상 알킬쇄 길이가 탄소 원자수 6~14인 다이알킬벤젠 또는 다이알킬나프탈렌이고, 이와 같은 알킬벤젠류 또는 알킬나프탈렌류는 벤젠 또는 나프탈렌과 올레핀의 프리델 크래프츠 알킬화 반응에 의해 제조된다. 알킬벤젠류 또는 알킬나프탈렌류의 제조에 있어서 사용되는 알킬화 올레핀은 선상 또는 분지상의 올레핀 또는 이들의 조합이어도 된다. 이들의 제조 방법은, 예를 들면 미국 특허 제3,909,432호에 기재되어 있다.

[0231] 또한, 에스터는 공중합체와의 상용성의 관점에서 지방산 에스터가 바람직하고, 윤활유 조성물의 저점도 기유로

서 합성 탄화수소유를 이용하는 경우, 에스터를 가함으로써 윤활유 봉지제에 대해 양호한 팽윤 억제 효과가 얻어진다.

[0232] 지방산 에스터로서는 특별히 한정되지 않지만, 이하와 같은 탄소, 산소, 수소만으로 이루어지는 지방산 에스터를 들 수 있다.

[0233] 일염기산과 알코올로부터 제조되는 모노에스터; 이염기산과 알코올로부터, 또는 다이올과 일염기산 또는 산 혼합물로부터 제조되는 다이에스터; 다이올, 트라이올(예를 들면 트라이메틸올프로페인), 테트라올(예를 들면 펜타에리트리톨), 헥사올(예를 들면 다이펜타에리트리톨) 등과 일염기산 또는 산 혼합물을 반응시켜 제조한 폴리올에스터 등을 들 수 있다. 이들 에스터의 예로서는, 트라이데실펠라고네이트, 다이-2-에틸헥실아디페이트, 다이-2-에틸헥실아젤레이트, 트라이메틸올프로페인트라이헵타노에이트, 펜타에리트리톨테트라헵타노에이트 등을 에스터로서 들 수 있다.

[0234] 구체적으로는, 본 발명의 공중합체와의 상용성의 관점에서, 에스터를 구성하는 알코올 부위는 수산기가 2작용 이상인 알코올이 바람직하고, 지방산 부위는 탄소수가 8 이상인 지방산이 바람직하다. 단, 지방산에 대해서는 제조 비용의 점에 있어서, 공업적으로 입수가 용이한 탄소수가 20 이하인 지방산이 우위이다. 에스터를 구성하는 지방산은 1종이어도 되고, 2종 이상의 산 혼합물이어도 본 발명에서 개시되는 성능을 충분히 발휘한다. 보다 구체적으로는, 트라이메틸올프로페인 라우르산 스테아르산 혼합 트라이에스터나 다이아이소데실아디페이트 등을 들 수 있고, 이들은 공중합체와 같은 포화 탄화수소 성분과, 후술하는 극성기를 갖는 산화 방지제, 부식 방지제, 내마모제, 마찰 조정제, 유동점 강하제, 방청제 및 소포제 등의 안정제와의 상용성의 점에서 바람직하다.

[0235] 본 발명의 윤활유 조성물은, 저점도 기유로서 합성 탄화수소유를 이용하는 경우, 윤활유 조성물 전체를 100질량%로 했을 때에, 지방산 에스터를 5~20질량%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다. 5질량% 이상의 지방산 에스터를 함유하는 것에 의해, 각종 내연 기관, 공업 기계 내부에 있어서의 수지나 엘라스토머와 같은 윤활유 봉지재에 대해, 양호한 적합성이 얻어진다. 구체적으로는, 윤활유 봉지재의 팽윤을 억제할 수 있다. 산화 안정성 또는 내열성의 관점에서, 에스터의 양은 20질량% 이하인 것이 바람직하다. 윤활유 조성물에 광물유가 포함되는 경우, 광물유 그 자체가 윤활유 봉지제의 팽윤 억제 효과를 갖기 때문에, 지방산 에스터는 반드시 필요하지는 않다.

[0236] 또한, 본 발명의 윤활유 조성물은, 극압제, 청정 분산제, 점도 지수 향상제, 산화 방지제, 부식 방지제, 내마모제, 마찰 조정제, 유동점 강하제, 방청제 및 소포제 등의 첨가제를 포함하고 있어도 된다.

[0237] 본 발명의 윤활유 조성물에 이용되는 첨가제로서는 하기의 것을 예시할 수 있고, 이들을 단독 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다.

[0238] 극압제: 각종 내연 기관, 공업 기계가 고부하 상태에 노출된 경우에, 소부(燒付) 방지의 효과를 갖는 것의 총칭이며, 특별히 한정되지 않지만, 설파이드류, 설폭사이드류, 설폰류, 싸이오포스피네이트류, 싸이오카보네이트류, 황화 유지, 황화 올레핀 등의 황계 극압제; 인산 에스터, 아인산 에스터, 인산 에스터 아민염, 아인산 에스터 아민류 등의 인산류; 염소화 탄화수소 등의 할로젠계 화합물 등을 예시할 수 있다. 또한, 이들 화합물을 2종류 이상 병용해도 된다.

[0239] 한편, 극압 윤활 조건에 이르기까지, 탄화수소, 또는 윤활유 조성물을 구성하는 다른 유기 성분이, 가열, 전단에 의해 극압 윤활 조건 이전에 탄화되어 버려, 금속 표면에 탄화물 피막을 형성할 가능성이 있다. 이 때문에, 극압제 단독의 사용에서는, 탄화물 피막에 의해 극압제와 금속 표면의 접촉이 저해되어, 극압제의 충분한 효과를 기대할 수 없을 우려가 있다.

[0240] 극압제는 단독으로 첨가해도 되지만, 본 발명에 있어서의 윤활유 조성물은 공중합체와 같은 포화 탄화수소를 주성분으로 하기 때문에, 미리 사용하는 다른 첨가제와 함께, 광물유 또는 합성 탄화수소유 등의 윤활유 기유에 용해시킨 상태로 첨가하는 편이 분산성의 관점에서 바람직하다. 구체적으로는, 극압제 성분 등의 여러 성분을 미리 배합하고, 나아가 광물유 또는 합성 탄화수소유 등의 윤활유 기유에 용해시킨, 이른바 극압제 패키지를 선택하여 윤활유 조성물에 첨가하는 방법이 보다 바람직하다.

[0241] 바람직한 극압제(패키지)로서는, LUBRIZOL사제 Angramol-98A, AFTON CHEMICAL사제 HITEC 1532, AFTON CHEMICAL사제 HITEC 307, AFTON CHEMICAL사제 HITEC 3339, RHEIN CHEMIE사제 Additin RC 9410 등을 들 수 있다.

[0242] 청정 분산제: 금속 설포네이트, 금속 페네이트, 금속 포스파네이트, 석신산 이미드 등을 예시할 수 있다. 청정

분산제는, 필요에 따라서 윤활유 조성물 100질량%에 대해서 0~15질량%의 범위로 이용된다.

[0243] 이것도 이른바 다른 첨가제와 배합하고, 광물유 또는 합성 탄화수소유 등의 윤활유에 용해시킨 DI 패키지로서 공업적으로 입수 가능하고, 예를 들면 AFTON CHEMICAL사제 HITEC 3419D, AFTON CHEMICAL사제 HITEC 2426 등을 들 수 있다.

[0244] 내마모제: 이황화 몰리브데넘 등의 무기 또는 유기 몰리브데넘 화합물, 그래파이트, 황화 안티몬, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 예시할 수 있다. 내마모제는, 필요에 따라서 윤활유 조성물 100질량%에 대해서 0~3질량%의 범위로 이용된다.

[0245] 산화 방지제: 2,6-다이-tert-뷰틸-4-메틸페놀 등의 페놀계나 아민계의 화합물을 들 수 있다. 산화 방지제는, 필요에 따라서 윤활유 조성물 100질량%에 대해서 0~3질량%의 범위로 이용된다.

[0246] 방청제: 각종 아민 화합물, 카복실산 금속염, 다가 알코올 에스터, 인 화합물, 설포네이트 등의 화합물을 들 수 있다. 방청제는, 필요에 따라서 윤활유 조성물 100질량%에 대해서 0~3질량%의 범위로 이용된다.

[0247] 소포제: 다이메틸실록세인, 실리카 겔 분산체 등의 실리콘계 화합물, 알코올계 또는 에스터계의 화합물 등을 예시할 수 있다. 소포제는, 필요에 따라서 윤활유 조성물 100질량%에 대해서 0~0.2질량%의 범위로 이용된다.

[0248] 유동점 강하제: 유동점 강하제로서는, 여러 가지 공지의 유동점 강하제를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 유기산 에스터기를 함유하는 고분자 화합물이 이용되고, 유기산 에스터기를 함유하는 바이닐 중합체가 특히 적합하게 이용된다. 유기산 에스터기를 함유하는 바이닐 중합체로서는, 예를 들면 메타크릴산 알킬의 (공)중합체, 아크릴산 알킬의 (공)중합체, 퓨마르산 알킬의 (공)중합체, 말레산 알킬의 (공)중합체, 알킬화 나프탈렌 등을 들 수 있다.

[0249] 이와 같은 유동점 강하제는 융점이 -13℃ 이하이고, 바람직하게는 -15℃, 더 바람직하게는 -17℃ 이하이다. 유동점 강하제의 융점은 시차 주사형 열량계(DSC)를 이용하여 측정된다. 구체적으로는, 시료 약 5mg을 알루미늄팬에 담아 200℃까지 승온하고, 200℃에서 5분간 유지한 후, 10℃/분으로 -40℃까지 냉각하고, -40℃에서 5분 유지한 후, 10℃/분으로 승온할 때의 흡열 곡선으로부터 구한다.

[0250] 상기 유동점 강하제는 또, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의해 얻어지는 폴리스타이렌 환산 중량 평균 분자량이 20,000~400,000의 범위에 있고, 바람직하게는 30,000~300,000, 보다 바람직하게는 40,000~200,000의 범위에 있다.

[0251] 유동점 강하제는, 통상 0~2질량%의 범위로 이용된다.

[0252] 상기의 첨가제 이외에도, 항유화제, 착색제, 유성제(유성 향상제) 등을 필요에 따라서 이용할 수 있다.

[0253] 본 발명의 윤활유 조성물은 특정한 공중합체를 함유하고 있기 때문에, 전단 안정성이 우수하다. 전단 안정성은 독일 공업 규격 DIN 52350-6에 기재된 방법에 준거한 KRL 전단 안정성 시험에 의해 평가된다. 구체적으로는, 윤활유 조성물을 60℃에서 20hr 동안, 전단 조건하(1450rpm)에 두고, 시험 전의 100℃에서의 동점도에 대한 시험 후의 100℃에서의 동점도의 저하율을 구한다. 이 값이 작을수록 전단 안정성이 우수한 것을 나타낸다.

[0254] <용도>

[0255] 본 발명의 윤활유 조성물은 공업용 윤활유(기어유, 작동유) 및 그리스(greases)용 기유로서 이용하는 것이 가능하고, 특히 자동차용 윤활유로서 적합하다. 또한, 디퍼렌셜 기어유와 같은 자동차용 기어유, 또는 수동 변속기유, 자동 변속기유, 무단 변속기유 등과 같은 자동차용 구동유에도 적합하게 사용할 수 있다. 게다가 자동차 엔진유, 선박 실린더유에도 사용할 수 있다. 본 발명의 윤활유 조성물은, 자동차용 변속기유로서, 100℃에서의 동점도를 7.5㎟/s 이하, 바람직하게는 6.5㎟/s 이하, 더 바람직하게는 5.5㎟/s로 조정한 경우, 우수한 연비 절약 성능을 발휘한다.

[0256] **실시예**

[0257] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0258] [평가 방법]

[0259] 하기 실시예 및 비교예 등에 있어서, 에틸렌/α-올레핀 공중합체 및 윤활유 조성물의 물성 등은 이하의 방법으

로 측정했다.

[0260] <에틸렌 함유량(mol%)>

[0261] 니혼분광사제 푸리에 변환 적외 분광 광도계 FT/IR-610 또는 FT/IR-6100을 이용하여, 장쇄 메틸렌기의 가로 흔들림 진동에 기초하는 721$cm^{-1}$ 부근의 흡수와 프로필렌의 골격 진동에 기초하는 1155$cm^{-1}$ 부근의 흡수의 흡광도비(D1155$cm^{-1}$/D721$cm^{-1}$)를 산출하여, 미리 작성해 둔 검량선(ASTM D3900에서의 표준 시료를 사용하여 작성)으로부터 에틸렌 함유량(중량%)을 구했다. 계속해서, 100중량%로부터 상기의 방법으로 구한 에틸렌 함유량(중량%)을 빼서 프로필렌 함유량(중량%)을 구했다. 다음으로, 얻어진 에틸렌 함유량(중량%) 및 프로필렌 함유량(중량%)을 이용하여, 하기 식에 따라 에틸렌 함유량(mol%)을 구했다.

$$\text{에틸렌 함유량(mol\%)} = \frac{[\text{에틸렌 함유량(중량\%)} \div 28]}{[\text{에틸렌 함유량(중량\%)} \div 28] + [\text{프로필렌 함유량(중량\%)} \div 42]}$$

[0262]

[0263] <B값>

[0264] o-다이클로로벤젠/벤젠-$d_6$(4/1[vol/vol%])을 측정 용매로 하고, 측정 온도 120℃, 스펙트럼폭 250ppm, 펄스 반복 시간 5.5초, 펄스폭 4.7·sec(45° 펄스) 측정 조건하(100MHz, 니혼덴시 ECX400P), 또는 측정 온도 120℃, 스펙트럼폭 250ppm, 펄스 반복 시간 5.5초, 펄스폭 5.0·sec(45° 펄스) 측정 조건하(125MHz, 브루커·바이오스핀 AVANCE III cryo-500)에서 $^{13}C$ NMR 스펙트럼을 측정하고, 하기 식[1]에 기초하여 산출했다.

$$B = \frac{P_{OE}}{2P_O \cdot P_E} \quad \cdots [1]$$

[0265]

[0266] 식[1] 중, $P_E$는 에틸렌 성분의 함유 몰 분율을 나타내고, $P_O$는 α-올레핀 성분의 함유 몰 분율을 나타내고, $P_{OE}$는 전 dyad 연쇄의 에틸렌·α-올레핀 연쇄의 몰 분율을 나타낸다.

[0267] <중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn), 분자량 분포(Mw/Mn)>

[0268] 수 평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)는 도소주식회사제의 GPC(HLC-8320GPC)를 이용하여 이하와 같이 해서 측정했다. 분리 컬럼으로서 TSKgel SuperMultipore HZ-M(4본)을 이용하고, 컬럼 온도를 40℃로 하고, 이동상으로는 테트라하이드로퓨란(와코준야쿠사제)을 이용하고, 전개 속도를 0.35ml/분으로 하고, 시료 농도를 5.5g/L로 하고, 시료 주입량을 20마이크로리터로 하고, 검출기로서 시차 굴절계를 이용했다. 표준 폴리스타이렌으로서는, 도소사제(PStQuick MP-M)의 것을 이용했다. 각종 평균 분자량은, 범용 교정의 순서에 따라, 폴리스타이렌 분자량 환산으로 해서 계산했다.

[0269] 분자량 분포(Mw/Mn)는, 상기 측정법에 의해 측정한 Mw를, 동일하게 상기 측정법에 의해 측정한 Mn으로 나누어서 산출했다.

[0270] <극한 점도([η])>

[0271] 데칼린 용매를 이용하여, 135℃에서 측정했다. 중합체 약 20mg을 데칼린 15ml에 용해시키고, 135℃의 오일욕 중에서 비점도 $\eta_{sp}$를 측정했다. 이 데칼린 용액에 데칼린 용매를 5ml 추가하여 희석 후, 마찬가지로 해서 비점도 $\eta_{sp}$를 측정했다. 이 희석 조작을 2회 더 반복하고, 농도(C)를 0에 외삽했을 때의 $\eta_{sp}/C$의 값을 극한 점도로서 채용했다.

[0272] $[\eta] = \lim(\eta_{sp}/C)\ (C \rightarrow 0)$

[0273] <분자쇄 이중 결합량>

[0274] o-다이클로로벤젠-$d_4$를 측정 용매로 하고, 측정 온도 120℃, 스펙트럼폭 20ppm, 펄스 반복 시간 7.0초, 펄스폭 6.15μsec(45° 펄스) 측정 조건하에서, $^1H$ NMR 스펙트럼(400MHz, 니혼덴시 ECX400P)을 측정하여, 산출했다.

[0275] <DSC 측정>

[0276] 세이코인스트루먼트사 X-DSC-7000을 이용하여, 간이 밀폐할 수 있는 알루미늄 샘플 팬에 약 8mg의 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 넣어 DSC 셀에 배치하고, DSC 셀을 질소 분위기하에서 실온으로부터 150℃까지 10℃/분으로 승온하고, 이어서 150℃에서 5분간 유지한 후, 10℃/분으로 강온하여, DSC 셀을 -100℃까지 냉각했다(강온 과정). 이어서, 100℃에서 5분간 유지한 후, 10℃/분으로 승온하고, 승온 과정에서 얻어지는 엔탈피 곡선의 변곡점에서의 접선의 교점을 유리전이점(Tg)으로 했다. 유리전이점(Tg)을 구하는 방법은 JIS K7121 9.3에 기초하여 행했다.

[0277] <점도 특성>

[0278] 100℃ 동점도, 40℃ 동점도 및 점도 지수는 JIS K2283에 기재된 방법에 의해, 측정, 산출했다.

[0279] <KRL 전단 안정성>

[0280] 윤활유 조성물의 전단 안정성은 DIN 52350-6에 기재된 방법에 준거하여, KRL 전단 안정성 시험기를 이용해서 평가했다. 배합유를 60℃에서 20hr 동안, 전단 조건하(1450rpm)에 두고, 시험 전후에서의 100℃에서의 동점도의 저하율을 평가했다.

[0281] 상기 방법으로 전단 응력을 준 후, 동점도의 저하율이 10% 미만이면 양호한 내구성을 나타낸다. 동점도의 저하율이 5% 미만이면 극히 우수한 내구성을 나타낸다.

[0282] <초음파 전단 안정성>

[0283] 윤활유 조성물의 초음파 전단 안정성은, JASO M347에 준거하여, 60분의 초음파 조사를 행하고, 시험 전후의 100℃에서의 동점도의 저하율을 평가했다.

[0284] 상기 방법으로 전단 응력을 준 후, 동점도의 저하율이 5% 미만이면 양호한 내구성을 나타낸다. 동점도의 저하율이 1% 미만이면 극히 우수한 내구성을 나타낸다.

[0285] <저온 점도>

[0286] 저온 점도는 ASTM D2983에 준거하여, 소정의 온도에서 브룩필드 점도계에 의해 측정했다.

[0287] [메탈로센 화합물의 합성]

[0288] 실시예 및 비교예에서 이용한 메탈로센 화합물의 합성 방법을 이하에 나타낸다. 한편, 합성된 메탈로센 화합물 및 그의 전구체의 구조는, $^1$H NMR 스펙트럼(270MHz, 니혼덴시 GSH-270), FD-질량(이하 「FD-MS」라고 칭한다) 스펙트럼(니혼덴시 SX-102A) 등을 측정하여 결정했다.

[0289] <합성예 1>

[0290] [메틸페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드의 합성

[0291] (i) 6-메틸-6-페닐풀벤의 합성

[0292] 질소 분위기하, 200mL 3구 플라스크에 리튬 사이클로펜타다이엔 7.3g(101.6mmol) 및 탈수 테트라하이드로퓨란 100mL를 가하고 교반했다. 용액을 아이스욕으로 냉각하고, 아세토페논 15.0g(111.8mmol)을 적하했다. 그 후, 실온에서 20시간 교반하고, 얻어진 용액을 묽은 염산 수용액으로 퀜칭했다. 헥세인 100mL를 가하여 가용분을 추출하고, 이 유기층을 물, 포화 식염수로 세정 후 무수 황산 마그네슘으로 건조했다. 그 후, 용매를 증류 제거하고, 얻어진 점성 액체를 컬럼 크로마토그래피(헥세인)로 분리하여, 목적물(적색 점성 액체)을 얻었다. (수량 14.7g, 수율 78%). 6-메틸-6-페닐풀벤의 동정은 $^1$H NMR 스펙트럼으로 행했다. 이하에 그의 측정값을 나타낸다.

[0293] $^1$H NMR 스펙트럼(270MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.39(m, 5H), 6.64(m, 1H), 6.57(m, 1H), 6.48(m, 1H), 6.18(m, 1H), 2.54(s, 3H).

[0294] (ii) 메틸(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)(페닐)메테인의 합성

[0295] 질소 분위기하, 100mL 3구 플라스크에 2,7-다이-t-뷰틸플루오렌 2.01g(7.20mmol) 및 탈수 t-뷰틸메틸 에터 50mL를 첨가했다. 얼음욕으로 냉각하면서 n-뷰틸리튬/헥세인 용액(1.65M) 4.60mL(7.59mmol)를 서서히 첨가하고, 실온에서 16시간 교반했다. 6-메틸-6-페닐풀벤 1.66g(9.85mmol)을 첨가한 후, 가열 환류하에서 1시

간 교반했다. 얼음욕으로 냉각하면서 물 50mL를 서서히 첨가하고, 얻어진 2층의 용액을 200mL 분액 깔때기에 옮겼다. 다이에틸 에터 50mL를 가하여 몇 번 흔든 후 수층을 제거하고, 유기층을 물 50mL로 3회, 포화 식염수 50mL로 1회 씻었다. 무수 황산 마그네슘으로 30분간 건조한 후, 감압하에서 용매를 증류 제거했다. 소량의 헥세인을 가하여 얻은 용액에 초음파를 쬐인 바 고체가 석출되었으므로, 이것을 채취하여 소량의 헥세인으로 세정했다. 감압하에서 건조하여, 백색 고체로서 메틸(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)(페닐)메테인 2.83g(6.34mmol, 88.1%)을 얻었다. 메틸(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)(페닐)메테인의 동정은 FD-MS 스펙트럼으로 행했다. 이하에 그의 측정값을 나타낸다.

[0296] FD-MS 스펙트럼: M/z 446($M^+$).

[0297] (iii) [메틸페닐메틸렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드의 합성

[0298] 질소 분위기하, 100mL 슈렝크관에 메틸(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)(페닐)메테인 1.50g(3.36mmol), 탈수 톨루엔 50mL 및 THF 570μL(7.03mmol)를 순차적으로 첨가했다. 얼음욕으로 냉각하면서 n-뷰틸리튬/헥세인 용액(1.65M) 4.20mL(6.93mmol)를 서서히 첨가하고, 45℃에서 5시간 교반했다. 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 탈수 다이에틸 에터 40mL를 첨가하여 적색 용액으로 했다. 메탄올/드라이아이스욕으로 냉각하면서 사염화 지르코늄 728mg(3.12mmol)을 첨가하고, 실온까지 서서히 승온하면서 16시간 교반한 바, 적등색 슬러리가 얻어졌다. 감압하에서 용매를 증류 제거하여 얻어진 고체를 글로브 박스 내에 반입하고, 헥세인으로 세정한 후, 다이클로로메테인으로 추출했다. 감압하에서 용매를 증류 제거하여 농축한 후, 소량의 헥세인을 가하고, -20℃에서 방치한 바 적등색 고체가 석출되었다. 이 고체를 소량의 헥세인으로 세정한 후, 감압하에서 건조하는 것에 의해, 적등색 고체로서 [메틸페닐메틸렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 1.20g(1.98mmol, 63.3%)을 얻었다. [메틸페닐메틸렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드의 동정은 $^1$H NMR 스펙트럼으로 행했다. 이하에 그의 측정값을 나타낸다.

[0299] $^1$H NMR 스펙트럼(270MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.02(d, J=8.9Hz, 1H), 7.96(d, J=9.1Hz, 1H), 7.89-7.86(br, 1H), 7.78(br, 1H), 7.69-7.62(m, 2H), 7.59-7.50(m, 2H), 7.44-7.38(m, 2H), 6.40-6.37(m, 1H), 6.28-6.25(m, 1H), 6.05(br, 1H), 5.81-5.78(m, 1H), 5.60-5.57(m, 1H), 2.53(s, 3H), 1.37(s, 9H), 0.95(s, 9H).

[0300] <합성예 2>

[0301] [다이페닐메틸렌[$\eta^5$-(2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)]($\eta^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드의 합성

[0302] (i) 1-메틸-3-i-프로필-6,6-다이페닐풀벤의 합성

[0303] 질소 분위기하, 200mL 3구 플라스크에 1-메틸-3-i-프로필사이클로펜타다이엔(GC 순도: 88.5%) 2.13g 및 탈수 THF 100mL를 가했다. 얼음욕으로 냉각하면서 n-뷰틸리튬/헥세인 용액(1.63M) 10.7mL(17.4mmol)를 서서히 첨가한 후, 실온에서 4시간 교반했다. 다시 얼음욕으로 냉각하면서 DMI 2.37g(20.7mmol)을 서서히 첨가하고, 실온에서 30분간 교반했다. 그 후, 벤조페논 3.49g(19.2mmol)을 가하고, 가열 환류하에서 20시간 교반했다. 얼음욕으로 냉각하면서 물 50mL를 서서히 첨가하고, 추가로 다이에틸 에터 50mL를 가하고, 실온에서 30분간 교반했다. 얻어진 2층의 용액을 500mL 분액 깔때기에 옮기고, 유기층을 물 100mL로 3회, 포화 식염수 100mL로 1회 씻었다. 무수 황산 마그네슘으로 30분간 건조한 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하여 등갈색 고체를 얻었다. 실리카 겔 크로마토그래프(300g, 헥세인)에 의한 분리를 행하여, 적색 용액을 얻었다. 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 적색 유상물로서 1-메틸-3-i-프로필-6,6-다이페닐풀벤 2.09g(7.29mmol)을 얻었다. 1-메틸-3-i-프로필-6,6-다이페닐풀벤의 동정은 $^1$H NMR 스펙트럼으로 행했다. 이하에 그의 측정값을 나타낸다.

[0304] $^1$H NMR 스펙트럼(270MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.36-7.22(m, 10H), 6.25-6.23(m, 1H), 5.74-5.73(m, 1H), 2.68-2.52(m, 1H), 1.48(d, J=1.4Hz, 3H), 1.12(d, J=6.8Hz, 6H).

[0305] (ii) (2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)다이페닐메테인의 합

성

[0306] 질소 분위기하, 200mL 3구 플라스크에 옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌 1.73g(4.46mmol) 및 탈수 t-뷰틸메틸 에터 70mL를 첨가했다. 얼음욕으로 냉각하면서 n-뷰틸리튬/헥세인 용액(1.63M) 2.90mL(4.73mmol)를 서서히 첨가하고, 그 후 실온에서 7시간 교반했다. 1-메틸-3-i-프로필-6,6-다이페닐풀벤 834mg(2.91mmol)을 첨가한 후, 가열 환류하에서 17시간 교반했다. 실온까지 냉각한 후, 얼음욕으로 냉각하면서 물 50mL, 계속해서 다이에틸 에터 50mL를 서서히 첨가하고, 얻어진 2층의 용액을 500mL 분액 깔때기에 옮겼다. 몇 번 흔든 후 수층을 제거하고, 유기층을 물 100mL로 3회, 포화 식염수 100mL로 1회 씻었다. 무수 황산 마그네슘으로 30분간 건조한 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하여 고체를 얻었다. 얻어진 고체를 메탄올로 세정한 후, 실리카 겔 크로마토그래프(60g, 헥세인)에 의한 분리를 행하여, 무색의 용액을 얻었다. 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 백색 고체로서 (2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)다이페닐메테인 1.03g(1.53mmol, 52.5%)을 얻었다. (2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)다이페닐메테인의 동정은 FD-MS 스펙트럼으로 행했다. 이하에 그의 측정값을 나타낸다.

[0307] FD-MS 스펙트럼: M/z 673($M^+$).

[0308] (iii) [다이페닐메틸렌[$\eta^5$-(2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)]($\eta^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드의 합성

[0309] 질소 분위기하, 100mL 쉬렝크관에 (2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)다이페닐메테인 926mg(1.38mmol), 탈수 톨루엔 30mL 및 탈수 THF 0.24mL(3.0mmol)를 순차적으로 첨가했다. 얼음욕으로 냉각하면서 n-뷰틸리튬/헥세인 용액(1.63M) 1.80mL(2.93mmol)를 서서히 첨가하고, 45℃에서 4시간 교반한 바 적색 용액이 얻어졌다. 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 탈수 다이에틸 에터 30mL를 첨가하여 다시 적색 용액으로 했다. 메탄올/드라이아이스욕으로 냉각하면서 사염화 지르코늄 280mg(4.27mmol)을 첨가하고, 실온까지 서서히 승온하면서 17시간 교반한 바, 적색 슬러리가 얻어졌다. 감압하에서 용매를 증류 제거하여 얻어진 고체를 글로브 박스 내에 반입하고, 헥세인으로 추출했다. 감압하에서 용매를 증류 제거하여 농축하고, -20℃에서 재결정했다. 석출된 고체를 소량의 헥세인으로 세정하고, 감압하에서 건조하는 것에 의해, 적색 고체로서 [다이페닐메틸렌[$\eta^5$-(2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)]($\eta^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 345mg(0.414mmol, 34.5%)을 얻었다. [다이페닐메틸렌[$\eta^5$-(2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)]($\eta^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드의 동정은 $^1$H NMR 스펙트럼 및 FD-MS 스펙트럼으로 행했다. 이하에 그의 측정값을 나타낸다.

[0310] $^1$H NMR 스펙트럼(270MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.07-7.93(m, 5H), 7.80-7.76(m, 1H), 7.48-7.19(m, 6H), 6.96(s, 1H), 6.04(s, 1H), 5.99(d, J=3.0Hz, 1H), 5.40(d, J=3.0Hz, 1H), 2.57(sep, J=7.0Hz, 1H), 1.85(s, 3H), 1.7-1.6(br m, 8H), 1.50(s, 3H), 1.47(s, 3H), 1.43(s, 3H), 1.40(s, 3H), 1.11(d, J=7.0Hz, 3H), 1.07(s, 3H), 1.01(d, J=7.0Hz, 3H), 0.88(s, 3H), 0.86(s, 3H), 0.77(s, 3H)

[0311] FD-MS 스펙트럼: M/z 832($M^+$).

[0312] <그 밖의 메탈로센 화합물의 합성>

[0313] [에틸렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드는 일본 특허 제4367687호 공보에 기재된 방법으로 합성했다.

[0314] [다이페닐메틸렌($\eta^5$-2-메틸-4-t-뷰틸사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드는 WO 2004/087775에 기재된 방법으로 합성했다.

[0315] [다이메틸메틸렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드는 일본 특허공개 평4-69394호 공보에 기재된 방법으로 합성했다.

[0316] [다이페닐메틸렌($\eta^5$-사이클로펜타다이엔일)($\eta^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드는 일본 특허공개 평6-172433호 공보에 기재된 방법으로 합성했다.

[0317] [다이페닐실릴렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드는 J. Organomet. Chem., 509, 63(1996)에 기재된 방법으로 합성했다.

[0318] [비스(η$^5$-1,3-다이메틸사이클로펜타다이엔일)]지르코늄다이클로라이드는 일본 특허공고 평6-62642호 공보에 기재된 방법으로 합성했다.

[0319] [비스(η$^5$-1-메틸-3-n-뷰틸사이클로펜타다이엔일)]지르코늄다이클로라이드는 WO 95/04761에 기재된 방법으로 합성했다.

[0320] [에틸렌/α-올레핀 공중합체의 제조]

[0321] 이하의 실시예 및 비교예에 있어서 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 제조했다. 한편, 얻어진 에틸렌/α-올레핀 공중합체에 대하여, 필요에 따라서, 하기 방법으로 수첨 조작을 실시했다. 각 실시예 및 비교예에 있어서의 제조 조건, 및 얻어진 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 물성 등에 대해서는 표 1 및 표 2에 나타낸다.

[0322] <수첨 조작>

[0323] 내용적 1L의 스테인레스제 오토클레이브에 0.5질량% Pd/알루미나 촉매의 헥세인 용액 100mL 및 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 30질량% 헥세인 용액 500mL를 가하고, 오토클레이브를 밀폐한 후, 질소 치환을 행했다. 이어서, 교반을 하면서 140℃까지 승온하고, 계 내를 수소 치환한 후, 수소로 1.5MPa까지 승압하여 15분간 수첨 반응을 실시했다.

[0324] <실시예 1>

[0325] [에틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드에 의한 에틸렌/프로필렌 공중합(50℃)

[0326] 충분히 질소 치환된 내용적 1L의 유리제 중합기에 헵테인 250mL를 장입하고, 계 내의 온도를 50℃로 승온한 후, 에틸렌을 25L/hr, 프로필렌을 75L/hr, 수소를 100L/hr의 유량으로 연속적으로 중합기 내에 공급하고, 교반 회전수 600rpm으로 교반했다. 다음으로 트라이아이소뷰틸알루미늄 0.2mmol을 중합기에 장입하고, 이어서 MMAO 0.688mmol과 [에틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00230mmol을 톨루엔 중에서 15분 이상 예비 혼합한 것을 중합기에 장입하는 것에 의해 중합을 개시했다. 그 후, 에틸렌, 프로필렌, 수소의 연속적 공급을 계속하고, 50℃에서 15분간 중합을 행했다. 소량의 아이소뷰틸알코올을 계 내에 첨가하는 것에 의해 중합을 정지한 후, 미반응 모노머를 퍼지했다. 얻어진 폴리머 용액을, 0.2mol/l의 염산 100mL로 3회, 이어서 증류수 100mL로 3회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 폴리머를 80℃의 감압하에서 하룻밤 건조했다. 그 결과, 에틸렌-프로필렌 공중합체 1.43g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 48.4mol%, Mw는 17430, Mw/Mn은 2.1, [η]는 0.23dl/g, Tg는 -63℃, B값은 1.3, 분자쇄 이중 결합량(개/1000탄소)은 바이닐=0.05, 바이닐리덴=0.29, 이치환 올레핀<0.01, 삼치환 올레핀=0.09였다.

[0327] <실시예 2>

[0328] [다이페닐메틸렌(η$^5$-2-메틸-4-t-뷰틸사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드에 의한 에틸렌/프로필렌 공중합(50℃)

[0329] [에틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00230mmol 대신에 [다이페닐메틸렌(η$^5$-2-메틸-4-t-뷰틸사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00202mmol을 이용하고, MMAO 0.688mmol 대신에 MMAO 0.607mmol을 이용하고, 에틸렌의 유량을 25L/hr로부터 55L/hr로 변경하고, 프로필렌의 유량을 75L/hr로부터 45L/hr로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지의 조작으로 중합을 행했다. 그 결과, 에틸렌-프로필렌 공중합체 1.60g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 51.3mol%, Mw는 18380, Mw/Mn은 1.8, [η]는 0.24dl/g, Tg는 -62℃, B값은 1.1, 분자쇄 이중 결합량(개/1000탄소)은 바이닐=0.04, 바이닐리덴=0.12, 이치환 올레핀<0.01, 삼치환 올레핀=0.06이었다.

[0330] <실시예 3>

[0331] [다이메틸메틸렌(η5-사이클로펜타다이엔일)(η5-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드에 의한 에틸렌/프로필렌 공중합(50℃)

[0332] [에틸렌(η5-사이클로펜타다이엔일)(η5-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00230mmol 대신에 [다이메틸메틸렌(η5-사이클로펜타다이엔일)(η5-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00215mmol을 이용하고, MMAO 0.688mmol 대신에 MMAO 0.645mmol을 이용하고, 에틸렌의 유량을 25L/hr로부터 55L/hr로 변경하고, 프로필렌의 유량을 75L/hr로부터 45L/hr로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지의 조작으로 중합을 행했다. 그 결과, 에틸렌-프로필렌 공중합체 1.40g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 54.3mol%, Mw는 28805, Mw/Mn은 1.9, [η]는 0.34dl/g, Tg는 -60℃, B값은 1.3, 분자쇄 이중 결합량(개/1000탄소)은 바이닐=0.13, 바이닐리덴=1.10, 이치환 올레핀<0.01, 삼치환 올레핀=0.29였다.

[0333] <실시예 4>

[0334] [다이페닐실릴렌(η5-사이클로펜타다이엔일)(η5-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드에 의한 에틸렌/프로필렌 공중합(50℃)

[0335] [에틸렌(η5-사이클로펜타다이엔일)(η5-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00230mmol 대신에 [다이페닐실릴렌(η5-사이클로펜타다이엔일)(η5-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00288mmol을 이용하고, MMAO 0.688mmol 대신에 MMAO 0.868mmol을 이용하고, 에틸렌의 유량을 25L/hr로부터 35L/hr로 변경하고, 프로필렌의 유량을 75L/hr로부터 65L/hr로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지의 조작으로 중합을 행했다. 그 결과, 에틸렌-프로필렌 공중합체 2.31g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 50.6mol%, Mw는 27184, Mw/Mn은 1.9, [η]는 0.32dl/g, Tg는 -61℃, B값은 1.3, 분자쇄 이중 결합량(개/1000탄소)은 바이닐<0.01, 바이닐리덴=0.14, 이치환 올레핀<0.01, 삼치환 올레핀<0.01이었다.

[0336] <실시예 5>

[0337] [메틸페닐메틸렌(η5-사이클로펜타다이엔일)(η5-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드에 의한 에틸렌/프로필렌 공중합(50℃)

[0338] [에틸렌(η5-사이클로펜타다이엔일)(η5-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00230mmol 대신에 [메틸페닐메틸렌(η5-사이클로펜타다이엔일)(η5-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00397mmol을 이용하고, MMAO 0.688mmol 대신에 MMAO 1.192mmol을 이용하고, 에틸렌의 유량을 25L/hr로부터 55L/hr로 변경하고, 프로필렌의 유량을 75L/hr로부터 45L/hr로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지의 조작으로 중합을 행했다. 그 결과, 에틸렌-프로필렌 공중합체 1.59g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 49.9mol%, Mw는 34238, Mw/Mn은 1.9, [η]는 0.40dl/g, Tg는 -60℃, B값은 1.3, 분자쇄 이중 결합량(개/1000탄소)은 바이닐=0.08, 바이닐리덴=0.90, 이치환 올레핀<0.01, 삼치환 올레핀=0.22였다.

[0339] <실시예 6>

[0340] [메틸페닐메틸렌(η5-사이클로펜타다이엔일)(η5-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드에 의한 에틸렌/프로필렌 공중합(130℃)

[0341] 충분히 질소 치환된 내용적 1L의 유리제 중합기에 데케인 250mL를 장입하고, 계 내의 온도를 130℃로 승온한 후, 에틸렌을 25L/hr, 프로필렌을 75L/hr, 수소를 100L/hr의 유량으로 연속적으로 중합기 내에 공급하고, 교반 회전수 600rpm으로 교반했다. 다음으로 트라이아이소뷰틸알루미늄 0.2mmol을 중합기에 장입하고, 이어서 MMAO 1.213mmol과 [메틸페닐메틸렌(η5-사이클로펜타다이엔일)(η5-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00402mmol을 톨루엔 중에서 15분 이상 예비 혼합한 것을 중합기에 장입하는 것에 의해 중합을 개시했다. 그 후, 에틸렌, 프로필렌, 수소의 연속적 공급을 계속하고, 130℃에서 15분간 중합을 행했다. 소량의 아이소뷰틸 알코올을 계 내에 첨가하는 것에 의해 중합을 정지한 후, 미반응 모노머를 퍼지했다. 얻어진 폴리머 용액을, 0.2mol/l의 염산 100mL로 3회, 이어서 증류수 100mL로 3회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 폴리머를 80℃의 감압하에서 하룻밤 건조했다. 그 결과, 에틸렌-프로필렌 공중합체 0.77g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 54.9mol%, Mw는 4987, Mw/Mn은 1.8, [η]는

0.08dl/g, Tg는 -71℃, B값은 1.2, 분자쇄 이중 결합량(개/1000탄소)은 바이닐=1.09, 바이닐리덴=1.74, 이치환 올레핀=0.11, 삼치환 올레핀=0.28이었다.

[0342] <실시예 7>

[0343] [다이페닐메틸렌(η$^5$-2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드에 의한 에틸렌/프로필렌 공중합

[0344] 충분히 질소 치환된 내용적 2L의 스테인레스제 오토클레이브에 헵테인 780mL 및 프로필렌 110g을 장입하고, 계 내의 온도를 110℃로 승온한 후, 수소 1.35MPa, 에틸렌 0.44MPa을 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 했다. 다음으로 트라이아이소뷰틸알루미늄 0.4mmol, [다이페닐메틸렌(η$^5$-2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00025mmol 및 N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.0010mmol을 질소로 압입하고, 교반 회전수를 400rpm으로 하는 것에 의해 중합을 개시했다. 그 후, 에틸렌만을 연속적으로 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 유지하고, 110℃에서 8분간 중합을 행했다. 소량의 에탄올을 계 내에 첨가하는 것에 의해 중합을 정지한 후, 미반응의 에틸렌, 프로필렌, 수소를 퍼지했다. 얻어진 폴리머 용액을, 0.2mol/l의 염산 1000mL로 3회, 이어서 증류수 1000mL로 3회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 폴리머를 80℃의 감압하에서 하룻밤 건조했다. 그 결과, 에틸렌-프로필렌 공중합체 45.6g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 55.1mol%, Mw는 12110, Mw/Mn은 1.8, [η]는 0.17dl/g, Tg는 -64℃, B값은 1.1이었다. 또한, 분자쇄 이중 결합량(개/1000탄소)은 바이닐=0.10, 바이닐리덴=0.14, 이치환 올레핀<0.01, 삼치환 올레핀<0.01이고, 수첨 조작 후의 분자쇄 이중 결합량의 합계(개/1000탄소)는 0.1 미만이었다.

[0345] <실시예 8>

[0346] [다이페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드에 의한 에틸렌/프로필렌 공중합

[0347] 헵테인 740mL 및 프로필렌 130g을 장입하고, 계 내의 온도를 150℃로 승온한 후, 수소 0.65MPa, 에틸렌 0.26MPa을 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 하고, [다이페닐메틸렌(η$^5$-2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00025mmol 및 N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.0010mmol 대신에 [다이페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.000075mmol 및 N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.00075mmol을 이용하고, 150℃에서 5분간 중합을 행한 것 이외에는, 실시예 7과 마찬가지의 조작으로 중합을 행했다. 그 결과, 에틸렌-프로필렌 공중합체 18.0g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 53.8mol%, Mw는 10700, Mw/Mn은 1.8, [η]는 0.16dl/g, Tg는 -65℃, B값은 1.2였다. 또한, 분자쇄 이중 결합량(개/1000탄소)은 바이닐=0.35, 바이닐리덴=0.96, 이치환 올레핀=0.05, 삼치환 올레핀=0.07이고, 수첨 조작 후의 분자쇄 이중 결합량의 합계(개/1000탄소)는 0.3이었다.

[0348] <실시예 9>

[0349] [메틸페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드에 의한 에틸렌/프로필렌 공중합

[0350] 헵테인 850mL, 프로필렌 75g을 장입하고, 계 내의 온도를 150℃로 승온한 후, 수소 1.56MPa, 에틸렌 0.11MPa을 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 하고, [다이페닐메틸렌(η$^5$-2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00025mmol 및 N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.0010mmol 대신에, [메틸페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00015mmol 및 N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.0015mmol을 이용하고, 150℃에서 5분간 중합을 행한 것 이외에는, 실시예 7과 마찬가지의 조작으로 중합을 행했다. 그 결과, 에틸렌-프로필렌 공중합체 25.1g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 48.8mol%, Mw는 3570, Mw/Mn은 1.8, [η]는 0.06dl/g, Tg는 -76℃, B값은 1.1이었다. 또한, 분자쇄 이중 결합량(개/1000탄소)은 바이닐=0.70, 바이닐리덴=2.51, 이치환 올레핀=0.02, 삼치환 올레핀=0.15이고, 수첨 조작 후

의 분자쇄 이중 결합량의 합계(개/1000탄소)는 0.1 미만이었다.

[0351] <실시예 10>

[0352] [메틸페닐메틸렌(η5-사이클로펜타다이엔일)(η5-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드에 의한 에틸렌/프로필렌 공중합

[0353] 헵테인 710mL, 프로필렌 145g을 장입하고, 계 내의 온도를 150℃로 승온한 후, 수소 0.40MPa, 에틸렌 0.27MPa을 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 하고, [다이페닐메틸렌(η5-2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)(η5-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00025mmol 및 N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.0010mmol 대신에, [메틸페닐메틸렌(η5-사이클로펜타다이엔일)(η5-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00010mmol 및 N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.001mmol을 이용하고, 150℃에서 5분간 중합을 행한 것 이외에는, 실시예 7과 마찬가지의 조작으로 중합을 행했다. 그 결과, 에틸렌-프로필렌 공중합체 52.2g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 53.1mol%, Mw는 9660, Mw/Mn은 1.9, [η]는 0.14dl/g, Tg는 -66℃, B값은 1.2였다. 또한, 분자쇄 이중 결합량(개/1000탄소)은 바이닐=0.59, 바이닐리덴=2.14, 이치환 올레핀=0.06, 삼치환 올레핀=0.25이고, 수첨 조작 후의 분자쇄 이중 결합량의 합계(개/1000탄소)는 0.2였다.

[0354] <실시예 11>

[0355] [메틸페닐메틸렌(η5-사이클로펜타다이엔일)(η5-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드에 의한 에틸렌/프로필렌 공중합

[0356] 헵테인 910mL, 프로필렌 45g을 장입하고, 계 내의 온도를 130℃로 승온한 후, 수소 2.24MPa, 에틸렌 0.09MPa을 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 하고, [다이페닐메틸렌(η5-2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)(η5-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00025mmol 및 N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.0010mmol 대신에, [메틸페닐메틸렌(η5-사이클로펜타다이엔일)(η5-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00060mmol 및 N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.006mmol을 이용하고, 130℃에서 5분간 중합을 행한 것 이외에는, 실시예 7과 마찬가지의 조작으로 중합을 행했다. 그 결과, 에틸렌-프로필렌 공중합체 22.9g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 51.9mol%, Mw는 2680, Mw/Mn은 1.6, [η]는 0.05dl/g, Tg는 -77℃, B값은 1.1이었다. 또한, 분자쇄 이중 결합량(개/1000탄소)은 바이닐=0.24, 바이닐리덴=1.39, 이치환 올레핀=0.17, 삼치환 올레핀=0.05이고, 수첨 조작 후의 분자쇄 이중 결합량의 합계(개/1000탄소)는 0.1 미만이었다.

[0357] <비교예 1>

[0358] [비스(η5-1,3-다이메틸사이클로펜타다이엔일)]지르코늄다이클로라이드에 의한 에틸렌/프로필렌 공중합

[0359] 헵테인 210mL, 프로필렌 395g을 장입하고, 계 내의 온도를 80℃로 승온한 후, 수소 300mL, 에틸렌 0.32MPa을 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 하고, [다이페닐메틸렌(η5-2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)(η5-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00025mmol 및 N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.0010mmol 대신에, [비스(η5-1,3-다이메틸사이클로펜타다이엔일)]지르코늄다이클로라이드 0.00030mmol 및 N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.003mmol을 이용하고, 80℃에서 5분간 중합을 행한 것 이외에는, 실시예 7과 마찬가지의 조작으로 중합을 행했다. 그 결과, 에틸렌-프로필렌 공중합체 23.3g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 52.2mol%, Mw는 4420, Mw/Mn은 2.2, [η]는 0.08dl/g, Tg는 -74℃, B값은 1.0이었다. 또한, 분자쇄 이중 결합량(개/1000탄소)은 바이닐=0.08, 바이닐리덴=9.11, 이치환 올레핀=0.08, 삼치환 올레핀=0.20이고, 수첨 조작 후의 분자쇄 이중 결합량의 합계(개/1000탄소)는 1을 초과하여 잔존해 있었다.

[0360] <비교예 2>

[0361] [비스(η5-1-메틸-3-n-뷰틸사이클로펜타다이엔일)]지르코늄다이클로라이드에 의한 에틸렌/프로필렌 공중합

[0362] 헵테인 210mL, 프로필렌 395g을 장입하고, 계 내의 온도를 80℃로 승온한 후, 수소 300mL, 에틸렌 0.32MPa을 공

급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 하고, [다이페닐메틸렌(η$^5$-2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00025mmol 및 N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.0010mmol 대신에, [비스(η$^5$-1-메틸-3-n-뷰틸사이클로펜타다이엔일)]지르코늄다이클로라이드 0.00030mmol 및 N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.003mmol을 이용하고, 80℃에서 5분간 중합을 행한 것 이외에는, 실시예 7과 마찬가지의 조작으로 중합을 행했다. 그 결과, 에틸렌-프로필렌 공중합체 45.6g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 51.6mol%, Mw는 4530, Mw/Mn은 2.1, [η]는 0.08dl/g, Tg는 -75℃, B값은 1.0이었다. 또한, 분자쇄 이중 결합량(개/1000탄소)은 바이닐=0.07, 바이닐리덴=8.98, 이치환 올레핀=0.11, 삼치환 올레핀=0.13이고, 수첨 조작 후의 분자쇄 이중 결합량의 합계(개/1000탄소)는 1을 초과하여 잔존해 있었다.

[0363] <비교예 3>

[0364] [비스(η$^5$-1,3-다이메틸사이클로펜타다이엔일)]지르코늄다이클로라이드에 의한 에틸렌/프로필렌 공중합(50℃)

[0365] [에틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00230mmol 대신에 [비스(η$^5$-1,3-다이메틸사이클로펜타다이엔일)]지르코늄다이클로라이드 0.00622mmol을 이용하고, MMAO 0.688mmol 대신에 MMAO 1.871mmol을 이용하고, 에틸렌의 유량을 25L/hr로부터 5L/hr로 변경하고, 프로필렌의 유량을 75L/hr로부터 95L/hr로 변경하고, 수소의 유량을 100L/hr로부터 0L/hr로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지의 조작으로 중합을 행했다. 그 결과, 에틸렌-프로필렌 공중합체 0.72g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 52.5mol%, Mw는 4620, Mw/Mn은 2.0, [η]는 0.08dl/g, Tg는 -73℃, B값은 1.2, 분자쇄 이중 결합량(개/1000탄소)은 바이닐=0.07, 바이닐리덴=10.68, 이치환 올레핀=0.08, 삼치환 올레핀=0.13이었다.

[0366] <비교예 4>

[0367] [비스(η$^5$-1-메틸-3-n-뷰틸사이클로펜타다이엔일)]지르코늄다이클로라이드에 의한 에틸렌/프로필렌 공중합(50℃)

[0368] [에틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드 0.00230mmol 대신에 [비스(η$^5$-1-메틸-3-n-뷰틸사이클로펜타다이엔일)]지르코늄다이클로라이드 0.00720mmol을 이용하고, MMAO 0.688mmol 대신에 MMAO 2.160mmol을 이용하고, 에틸렌의 유량을 25L/hr로부터 10L/hr로 변경하고, 프로필렌의 유량을 75L/hr로부터 90L/hr로 변경하고, 수소의 유량을 100L/hr로부터 0L/hr로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지의 조작으로 중합을 행했다. 그 결과, 에틸렌-프로필렌 공중합체 1.19g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 46.9mol%, Mw는 3627, Mw/Mn은 2.0, [η]는 0.06dl/g, Tg는 -76℃, B값은 1.2, 분자쇄 이중 결합량(개/1000탄소)은 바이닐=0.05, 바이닐리덴=12.35, 이치환 올레핀=0.06, 삼치환 올레핀=0.11이었다.

표 1

표1-1

| | 성분(A) | | 성분(B) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | (B-1) | | (B-2) | | | | | | | |
| | 종류 | mmol | 종류 | mmol | 종류 | mmol | 에틸렌 유량 | 프로필렌 유량 | 수소 유량 | 중합 온도 | 중합 시간 | 폴리머 수량 | mileage |
| | | | | | | | L/hr | L/hr | L/hr | ℃ | min | g | kg/mmol-Zr |
| 실시예 1 | i | 0.00230 | a | 0.2 | b | 0.688 | 25 | 75 | 100 | 50 | 15 | 1.43 | 0.62 |
| 실시예 2 | ii | 0.00202 | a | 0.2 | b | 0.607 | 55 | 45 | 100 | 50 | 15 | 1.60 | 0.79 |
| 실시예 3 | iii | 0.00215 | a | 0.2 | b | 0.645 | 55 | 45 | 100 | 50 | 15 | 1.40 | 0.65 |
| 실시예 4 | iv | 0.00288 | a | 0.2 | b | 0.868 | 35 | 65 | 100 | 50 | 15 | 2.31 | 0.80 |
| 실시예 5 | v | 0.00397 | a | 0.2 | b | 1.192 | 55 | 45 | 100 | 50 | 15 | 1.59 | 0.40 |
| 실시예 6 | v | 0.00402 | a | 0.2 | b | 1.213 | 25 | 75 | 100 | 130 | 15 | 0.77 | 0.19 |
| 비교예 3 | viii | 0.00622 | a | 0.2 | b | 1.871 | 5 | 95 | 0 | 50 | 15 | 0.72 | 0.12 |
| 비교예 4 | ix | 0.00720 | a | 0.2 | b | 2.160 | 10 | 90 | 0 | 50 | 15 | 1.19 | 0.17 |

표1-2

| | 에틸렌/프로필렌 함유량 | Mw | Mn | Mw/Mn | [η] | Tg | B값 | 분자쇄 이중 결합량 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | 바이닐 | 바이닐리덴 | 이치환 | 삼치환 | Total |
| | mol%/mol% | | | | dl/g | ℃ | | 개/1000탄소 | 개/1000탄소 | 개/1000탄소 | 개/1000탄소 | 개/1000탄소 |
| 실시예 1 | 48.4/51.6 | 17430 | 8490 | 2.1 | 0.23 | -63 | 1.3 | 0.05 | 0.29 | <0.01 | 0.09 | 0.43 |
| 실시예 2 | 51.3/48.7 | 18380 | 10330 | 1.8 | 0.24 | -62 | 1.1 | 0.04 | 0.12 | <0.01 | 0.06 | 0.22 |
| 실시예 3 | 54.3/45.7 | 28805 | 15363 | 1.9 | 0.34 | -60 | 1.3 | 0.13 | 1.10 | <0.01 | 0.29 | 1.51 |
| 실시예 4 | 50.6/49.4 | 27184 | 14132 | 1.9 | 0.32 | -61 | 1.3 | <0.01 | 0.14 | <0.01 | <0.01 | 0.14 |
| 실시예 5 | 49.9/50.1 | 34238 | 17888 | 1.9 | 0.40 | -60 | 1.3 | 0.08 | 0.90 | <0.01 | 0.22 | 1.19 |
| 실시예 6 | 54.9/45.1 | 4987 | 2806 | 1.8 | 0.08 | -71 | 1.2 | 1.09 | 1.74 | 0.11 | 0.28 | 3.22 |
| 비교예 3 | 52.5/47.5 | 4620 | 2260 | 2.0 | 0.08 | -73 | 1.2 | 0.07 | 10.68 | 0.08 | 0.13 | 10.96 |
| 비교예 4 | 46.9/53.1 | 3627 | 1837 | 2.0 | 0.06 | -76 | 1.2 | 0.05 | 12.35 | 0.06 | 0.11 | 12.57 |

[0369]

[0370] 표 1 중의 성분(A), 성분(B-1) 및 성분(B-2)의 종류는 이하와 같다.

[0371] <성분(A)>

[0372] i: [에틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드

[0373] ii: [다이페닐메틸렌(η$^5$-2-메틸-4-t-뷰틸사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드

[0374] iii: [다이메틸메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드

[0375] iv: [다이페닐실릴렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드

[0376] v: [메틸페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드

[0377] viii: [비스(η$^5$-1,3-다이메틸사이클로펜타다이엔일)]지르코늄다이클로라이드

[0378] ix: [비스(η$^5$-1-메틸-3-n-뷰틸사이클로펜타다이엔일)]지르코늄다이클로라이드

[0379] <성분(B-1)>

[0380] a: 트라이아이소뷰틸알루미늄

[0381] <성분(B-2)>

[0382] b: MMAO

## 표 2

표 2-1

| | 성분 (A) | | 성분 (B) (B-1) | | 성분 (B) (B-3) | | 헬테인 | 프로필렌 | 수소 분압 | 에틸렌 분압 | 전체 압 | 중합 온도 | 중합 시간 | 폴리머 수량 | mileage |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 종류 | mmol | 종류 | mmol | 종류 | mmol | mL | g | MPa | MPa | MPa | ℃ | min | g | kg/mmol-Zr |
| 실시예 7 | vi | 0.00025 | a | 0.4 | c | 0.0010 | 780 | 110 | 1.35 | 0.44 | 3 | 110 | 8 | 45.6 | 182 |
| 실시예 8 | vii | 0.000075 | a | 0.4 | c | 0.00075 | 740 | 130 | 0.65 | 0.26 | 3 | 150 | 5 | 18.0 | 240 |
| 실시예 9 | v | 0.00015 | a | 0.4 | c | 0.0015 | 850 | 75 | 1.56 | 0.11 | 3 | 150 | 5 | 25.1 | 167 |
| 실시예 10 | v | 0.00010 | a | 0.4 | c | 0.001 | 710 | 145 | 0.40 | 0.27 | 3 | 150 | 5 | 52.2 | 522 |
| 실시예 11 | v | 0.00060 | a | 0.4 | c | 0.006 | 910 | 45 | 2.24 | 0.09 | 3 | 130 | 5 | 22.9 | 38 |
| 비교예 1 | viii | 0.00030 | a | 0.4 | c | 0.003 | 210 | 395 | 300mL | 0.32 | 3 | 80 | 5 | 23.3 | 78 |
| 비교예 2 | ix | 0.00030 | a | 0.4 | c | 0.003 | 210 | 395 | 300mL | 0.32 | 3 | 80 | 5 | 45.6 | 152 |

표 2-2

| | 에틸렌/프로필렌 함유량 | Mw | Mn | Mw/Mn | [η] | Tg | B값 | 분자쇄 이중 결합량 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | 바이닐 | 바이닐리덴 | 이치환 | 삼치환 | Total |
| | mol%/mol% | | | | dl/g | ℃ | | 개/1000탄소 | 개/1000탄소 | 개/1000탄소 | 개/1000탄소 | 개/1000탄소 |
| 실시예 7 | 55.1/44.9 | 12110 | 6760 | 1.8 | 0.17 | -64 | 1.1 | 0.10 | 0.14 | <0.01 | <0.01 | 0.24 |
| 실시예 8 | 53.8/46.2 | 10700 | 5810 | 1.8 | 0.16 | -65 | 1.2 | 0.35 | 0.96 | 0.05 | 0.07 | 1.42 |
| 실시예 9 | 48.8/51.2 | 3570 | 2000 | 1.8 | 0.06 | -76 | 1.1 | 0.70 | 2.51 | 0.02 | 0.15 | 3.38 |
| 실시예 10 | 53.1/46.9 | 9660 | 5200 | 1.9 | 0.14 | -66 | 1.2 | 0.59 | 2.14 | 0.06 | 0.25 | 3.04 |
| 실시예 11 | 51.9/48.1 | 2680 | 1640 | 1.6 | 0.05 | -77 | 1.1 | 0.24 | 1.39 | 0.17 | 0.05 | 1.85 |
| 비교예 1 | 52.2/47.8 | 4420 | 2030 | 2.2 | 0.08 | -74 | 1.0 | 0.08 | 9.11 | 0.08 | 0.20 | 9.46 |
| 비교예 2 | 51.6/48.4 | 4530 | 2190 | 2.1 | 0.08 | -75 | 1.0 | 0.07 | 8.98 | 0.11 | 0.13 | 9.28 |

[0383]

[0384] 표 2 중의 성분(A), 성분(B-1) 및 성분(B-3)의 종류는 이하와 같다.

[0385] <성분(A)>

[0386] vi:
[다이페닐메틸렌(η$^5$-2-메틸-4-i-프로필사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드

[0387] vii: [다이페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드

[0388] v: [메틸페닐메틸렌(η$^5$-사이클로펜타다이엔일)(η$^5$-2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일)]지르코늄다이클로라이드

[0389] viii: [비스(η$^5$-1,3-다이메틸사이클로펜타다이엔일)]지르코늄다이클로라이드

[0390] ix: [비스(η$^5$-1-메틸-3-n-뷰틸사이클로펜타다이엔일)]지르코늄다이클로라이드

[0391] <성분(B-1)>

[0392] a: 트라이아이소뷰틸알루미늄

[0393] <성분(B-3)>

[0394] c: N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트

[0395] [윤활유 조성물의 조제]

[0396] 이하의 윤활유 조성물의 조제에 있어서 이용된 에틸렌/α-올레핀 공중합체 이외의 성분은 이하와 같다.

[0397] 저점도 기유; 100℃ 동점도가 5.8mm$^2$/s인 합성 탄화수소유 PAO(NESTE사제 NEXBASE 2006, PAO-6), 100℃ 동점도가 3.0mm$^2$/s인 API(American Petroleum Institute) Group II 광유(SK LUBRICANTS사제 YUBASE-L3(광유 A)), 및 100℃ 동점도가 4.2mm$^2$/s 및 6.5mm$^2$/s인 API Group III 광유(각각 SK LUBRICANTS사제 YUBASE-4(광유 B), YUBASE-6(광유 C))

[0398] 폴리메타크릴레이트; EVONIK사제 VISCOPLEX 0-220(수 평균 분자량 23,000, PMA-A) 및 VISCOPLEX 0-110(수 평균 분자량 9,100, PMA-B)

[0399] 폴리뷰텐; JX일광일석사제 닛세키 폴리뷰텐 HV-1900(PB-A) 및 HV-300(PB-B)

[0400] 지방산 에스터; BASF사제 SYNATIVE ES TSTC

[0401] 극압제 패키지; AFTONCHEMICAL사제 HITEC-3339

[0402] 자동 변속기유용 DI 패키지; AFTON CHEMICAL사제 HITEC-2426

[0403] 유동점 강하제; BASF사제 IRGAFLO 720P

[0404] <자동차용 기어유>

[0405] 배합예 1~3에서는, Sciety of Automobile Engineers(SAE)에 의한 기어유 점도 규격 90에 맞추어, 100℃ 동점도가 약 14.0mm$^2$/s가 되도록 배합 조정을 행했다. 하기 배합예 및 비교 배합예에서 얻어진 윤활유 조성물의 윤활유 특성을 표 3에 나타낸다.

[0406] (배합예 1)

[0407] 실시예 9에서 얻어진 수첨 조작 후의 공중합체를 40.5질량%, 지방산 에스터를 15.0질량%, 극압제 패키지를 3.9질량%가 되도록 배합하고, 이것에 PAO-6을 가하여 전체를 100질량%가 되도록 조정했다.

[0408] (배합예 2)

[0409] 실시예 10에서 얻어진 수첨 조작 후의 공중합체를 14.0질량%, 지방산 에스터를 15.0질량%, 극압제 패키지를 3.9질량%가 되도록 배합하고, 이것에 PAO-6을 가하여 전체를 100질량%가 되도록 조정했다.

[0410] (배합예 3)

[0411] 실시예 8에서 얻어진 수첨 조작 후의 공중합체를 12.5질량%, 지방산 에스터를 15.0질량%, 극압제 패키지를 6.5질량%가 되도록 배합하고, 이것에 PAO-6을 가하여 전체를 100질량%가 되도록 조정했다.

[0412] (비교 배합예 1)

[0413] PMA-A를 18.4질량%, 지방산 에스터를 15.0질량%, 극압제 패키지를 3.9질량%가 되도록 배합하고, 이것에 PAO-6을 가하여 전체를 100질량%가 되도록 조정했다.

[0414] (비교 배합예 2)

[0415] PMA-B를 31.4질량%, 에스터를 15.0질량%, 극압제 패키지를 3.9질량%가 되도록 배합하고, 이것에 PAO-6을 가하여 전체를 100질량%가 되도록 조정했다.

표 3

[0416]

표 3

| | | 배합예 1 | 배합예 2 | 배합예 3 | 비교 배합예 1 | 비교 배합예 2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 9 공중합체 | 질량% | 40.5 | | | | |
| 실시예 10 공중합체 | 질량% | | 14.0 | | | |
| 실시예 8 공중합체 | 질량% | | | 12.5 | | |
| PMA-A | 질량% | | | | 18.4 | |
| PMA-B | 질량% | | | | | 31.4 |
| PAO-6 | 질량% | 40.6 | 67.1 | 70.5 | 62.7 | 49.7 |
| 지방산 에스터 | 질량% | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| 극압제 패키지 | 질량% | 3.9 | 3.9 | 3.9 | 3.9 | 3.9 |
| 100℃ 동점도 | $mm^2/s$ | 13.9 | 13.8 | 13.9 | 14.0 | 14.0 |
| 40℃ 동점도 | $mm^2/s$ | 92.8 | 84.5 | 85.1 | 73.5 | 85.2 |
| 점도 지수 | - | 153 | 166 | 168 | 198 | 168 |
| 저온 점도 (-40℃) | mPa·s | 49,000 | 32,000 | 30,000 | 21,000 | 41,000 |
| KRL 전단 안정성 | % | <1.0 | 1.2 | 4.2 | 29.8 | 4.5 |

[0417] 이 점도의 기어유는 자동차용 디퍼렌셜 기어유, 수동 변속기유 등에 적합하게 사용할 수 있다. 본 발명에서 얻어진 공중합체를 이용한 윤활유 조성물은, 일반적으로 자동차 기어유에 이용되고 있는 PMA-A를 이용한 비교 배합예 1과 비교하여, 전단 안정성이 크게 우수한 결과가 되었다. 또한, 전단 안정성이 비교 배합예 1보다 개선되어 있는 비교 배합예 2와 비교하면, 전단 안정성은 동등하지만 저온 점도가 우수한 결과가 되었다.

[0418] <자동차용 자동 변속기유>

[0419] 배합예 4 및 5는, 자동 변속기유용 DI 패키지를 이용하여, 시판 중인 자동 변속기유(도요타자동차사제 오토플루이드 WS)의 100℃ 동점도와 맞추기 위해, 5.5$mm^2/s$ 미만이 되도록 배합 조정을 행했다. 얻어진 윤활유 조성물의 윤활유 특성을 표 4에 나타낸다.

[0420] (배합예 4)

[0421] 실시예 10에서 얻어진 수첨 조작 후의 공중합체를 2.8질량%, DI 패키지를 8.0질량%, 유동점 강하제를 0.5질량%가 되도록 배합하고, 이것에 광유 A와 광유 B가 질량비로 2:3이 되도록 조정한 저점도 기유를 가하여 전체를 100질량%가 되도록 조정했다.

[0422] (배합예 5)

[0423] 실시예 8에서 얻어진 수첨 조작 후의 공중합체를 2.5질량%, DI 패키지를 8.0질량%, 유동점 강하제를 0.5질량%가 되도록 배합하고, 이것에 광유 A와 광유 B가 질량비로 2:3이 되도록 조정한 저점도 기유를 가하여 전체를 100질량%가 되도록 조정했다.

표 4

표 4

| | | 배합예 4 | 배합예 5 | 시판 자동 변속기유 |
|---|---|---|---|---|
| 실시예 10 공중합체 | 질량% | 2. 8 | | |
| 실시예 8 공중합체 | 질량% | | 2. 5 | |
| PB-A | 질량% | | | |
| PB-B | 질량% | | | |
| 광유 A | 질량% | 35. 5 | 35. 6 | |
| 광유 B | 질량% | 53. 2 | 53. 4 | |
| 유동점 강하제 | 질량% | 0. 5 | 0. 5 | |
| DI 패키지 | 질량% | 8. 0 | 8. 0 | |
| 100℃ 동점도 | $mm^2/s$ | 5. 47 | 5. 45 | 5. 46 |
| 40℃ 동점도 | $mm^2/s$ | 25. 9 | 25. 3 | 23. 4 |
| 점도 지수 | - | 152 | 156 | 182 |
| 저온 점도 (-40℃) | mPa·s | 8, 100 | 7, 900 | 10, 200 |
| 초음파 전단 안정성 | % | <1. 0 | <1. 0 | 2. 3 |

[0424]

[0425] 본 발명에서 얻어진 공중합체를 자동 변속기유에 이용하면, 시판유와 동등한 점도 지수 및 저온 점도에 더하여, 극히 우수한 전단 안정성을 나타낸다. 즉, 본 발명에서 얻어진 공중합체를 이용하는 것에 의해, 제조 시의 초기 점도를 더 낮출 수 있다.

[0426] 또한, DI 패키지를 변경하는 것에 의해, 마찬가지의 배합 조정으로 무단 변속기유에 있어서도 마찬가지의 효과가 얻어지고, DI 패키지 대신에 극압제 패키지를 이용하면 수동 변속기유로서도 적합하게 사용할 수 있다.

[0427] <공업용 윤활유>

[0428] 배합예 6 및 7은, International Organization for Standardization(ISO)에 의한 점도 규격 320에 맞추어, 40℃ 동점도가 약 288~352$mm^2/s$(ISO VG320)가 되도록 배합 조정을 행했다. 하기 배합예 및 비교 배합예에서 얻어진 윤활유 조성물의 윤활유 특성을 표 5에 나타낸다.

[0429] (배합예 6)

[0430] 실시예 10에서 얻어진 수첨 조작 후의 공중합체를 32.2질량%, 유동점 강하제 0.5질량%, 및 극압제 패키지를 1.2질량%가 되도록 배합하고, 이것에 광유 C를 더하여 전체를 100질량%가 되도록 조정했다.

[0431] (배합예 7)

[0432] 실시예 8에서 얻어진 수첨 조작 후의 공중합체를 28.1질량%, 유동점 강하제 0.5질량%, 및 극압제 패키지를 1.2질량%가 되도록 배합하고, 이것에 광유 C를 더하여 전체를 100질량%가 되도록 조정했다.

[0433] (비교 배합예 3)

[0434] PB-A를 28.6질량%, 유동점 강하제 0.5질량%, 및 극압제 패키지를 1.2질량%가 되도록 배합하고, 이것에 광유 C를 더하여 전체를 100질량%가 되도록 조정했다.

[0435] (비교 배합예 4)

[0436] PB-B를 41.4질량%, 유동점 강하제 0.5질량% 및 극압제 패키지를 1.2질량%가 되도록 배합하고, 이것에 광유 C를

더하여 전체를 100질량%가 되도록 조정했다.

표 5

표 5

| | | 배합예 6 | 배합예 7 | 비교 배합예 3 | 비교 배합예 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 10 공중합체 | 질량% | 32. 2 | | | |
| 실시예 8 공중합체 | 질량% | | 28. 1 | | |
| PB-A | 질량% | | | 28. 6 | |
| PB-B | 질량% | | | | 41. 4 |
| 광유 C | 질량% | 66. 1 | 70. 2 | 69. 7 | 56. 9 |
| 유동점 강하제 | 질량% | 0. 5 | 0. 5 | 0. 5 | 0. 5 |
| 극압제 패키지 | 질량% | 1. 2 | 1. 2 | 1. 2 | 1. 2 |
| 40℃ 동점도 | $mm^2/s$ | 331 | 337 | 308 | 301 |
| 저온 점도 (-30℃) | mPa·s | 135, 000 | 128, 000 | 163, 000 | 242, 000 |

[0437]

[0438] 본 발명에서 얻어진 공중합체를 이용한 윤활유 조성물은, 폴리뷰텐을 이용한 비교 배합예와 비교하여, 저온 점도가 크게 우수한 결과가 되었다.