

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C08F 2/06 C08F 4/605	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년11월21일 10-0505842 2005년07월26일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1998-0708044	(65) 공개번호	10-2000-0005326
(22) 출원일자	1998년10월09일	(43) 공개일자	2000년01월25일
번역문 제출일자	1998년10월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/005323	(87) 국제공개번호	WO 1997/38019
국제출원일자	1997년04월01일	국제공개일자	1997년10월16일

(81) 지정국

    국내특허 : 아일랜드, 브라질, 캐나다, 중국, 일본, 대한민국,

    EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

(30) 우선권주장      08/630,650      1996년04월10일      미국(US)

(73) 특허권자      유니로알 케미칼 캄파니, 인크.  
    미합중국, 06749 코네티컷, 미들버리, 벤슨로드

(72) 발명자      길리스 다니엘 존  
    미국 코네티컷 06516, 웨스트 헤븐, 오우션 어베뉴 375

    칼피리스 리차드  
    미국 코네티컷 06410, 체서, 샹바르크 코얼트 190

(74) 대리인      최승민  
    신영무

심사관 : 홍성란

(54) 폴리올레핀 탄성중합체의 제조를 위한 중합반응방법, 메탈로센 프로촉매의 활성화를 위한 양이온-생성조촉매, 물리적 특성의 특이한 결합을 지니는 폴리올레핀 탄성중합체 및 그들로부터 제조된 제품

요약

고분자량(Mw), 고무니점도(ML<sub>1+4</sub>, 125°C), 저 다분산성 지수(Mw/Mn), 저 유리전이온도(Tg) 및 저 히스테리시스(tan δ) 특성을 독특하게 결합하여 지니고 있는 폴리올레핀 탄성중합체가, 특정 형태의 메탈로센 촉매를 사용하는 중합반응의 방법에 의하여 제조된다. 폴리올레핀 탄성중합체는, 호스, 벨트 및 몰딩재와 같은 고무제품, 하나 이상의 다른 탄화수소 중합체를 함유하는 중합체 배합물 및 탄성 중합체가 점도 변형체로서 작용하는 윤활유를 포함하는 다양한 제품의 제조에 유용하다. 또한, 바람직하게는 올레핀 모노머의 존재하에, 메탈로센 프로촉매를 활성화하기 위한 양이온-생성 조촉매도 개시된다.

대표도

도 1

명세서

발명의 배경

1. 발명의 분야

본 발명은, 에틸렌, 프로필렌과 같은 다른  $\alpha$ -올레핀 및, 임의로 디엔으로부터 유도된, 폴리올레핀 탄성중합체의 제조를 위한 액상 중합반응 방법, 중합반응 공정에서 채택될 수 있는 메탈로센 프로촉매(procatalyst)를 활성화하기 위한 양이온-생성 조촉매, 바람직하게, 높은 분자량(Mw), 고 무니 점도( $ML_{1+4}$ , 125°C), 저 다분산성 지수(Mw/Mn), 저 유리전이온도(Tg) 및 저 히스테리시스( $\tan \delta$ )를 지니는, 결과적으로 생성된 폴리올레핀 탄성 중합체 및 그로부터 제조된, 호스, 벨트 및 몰딩과 같은 고무제품, 하나 이상의 다른 탄화수소 중합체를 함유하는 중합체 배합물 및 탄성중합체가 점도 변형체로서 기능을 하는 윤활유를 포함하는 다양한 제품에 관한 것이다.

2. 종래 기술의 설명

오늘날 생산되는 가장 통상적인 폴리올레핀 탄성중합체는 에틸렌 및 프로필렌의 공중합체(EP) 및 에틸렌, 프로필렌 및 디엔의 3원 혼성중합체(EPDM)이다. 보통의 EP 탄성중합체는 유기 과산화물과 같은 경화제를 사용하여 경화될 수 있는 반면에, 경화제로서 유허을 사용하는 데는 디엔을 첨합시킬 필요가 있게 된다. EPDM 탄성중합체는, 지글러-나타 촉매와 같은 바나듐-유기알루미늄 촉매로 통상 제조된다.

잘 알려진 EP 및 EPDM 중합체와 함께, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 스티렌 및 그들 결합체와 같이, 프로필렌 대신에 기타  $\alpha$ -올레핀을 첨합하는 공중합체 및 3원 혼성중합체도 알려져 있다. EPDM은 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 디엔 탄성중합체(EODE)의 좀더 일반적인 카테고리를 대표한다. EODE들 중에서, EPDM은 양호한 내후성, 내산성 및 고저온도 성능에 요구되는 용도에 요망되는 많은 특성 때문에, 특별한 탁월성을 달성하였다. EPDM의 주목할 만한 용도에는 호스, 가스켓, 동력전달벨트, 콘베이어 벨트, 범퍼, 자동압출 및 성형품, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 및 부틸 고무와 같은 고무 및 플라스틱용 배합성분, 창틀재, 섬유 코팅재, 윤활유용 점도 변형제, 타이어 사이드월 및 루핑 및 기타 막 용도에서 구두창 및 히일 및 기타 많은 고무제품에서의 사용이 포함된다. EPDM의 다른 주목할 만한 용도는, 그 뛰어난 유전특성 때문에, 와이어 및 케이블 피복에 사용하는 것이다.

EPDM은, 예를들면 3% 이상인, 비교적 높은 디엔 함량을 요하는데 필요 조건인, 합리적으로 빠른 경화속도 및 높은 경화상태를 갖는 것이 요망된다. EPDM 탄성중합체에 대한 경화속도 및 경화된 제품의 최종 특성은 첨합된 디엔의 형태에 좌우된다. 예를들면, 비교 가능한 디엔 중량 퍼센트 기준으로, 디엔으로서 5-에틸리덴-2-노르보르넨(ENB)으로 제조된 EPDM은, 디시클로펜타디엔(DCPD) 또는 1,4-헥사디엔(HD)을 함유하는 EPDM 보다, 유허 경화제를 사용하여, 신속한 경화속도를 갖게 된다.

경화된 EPDM의 특성에 관하여는, 터모노마로서 헥사디엔으로 제조된 EPDM이 양호한 내열성을 지니는 것으로 알려져 있다. 대부분의 공업적 탄성중합체 용도에 있어서, EPDM은 300,000 이상의 중량 평균 분자량(Mw) 또는 무니 점도로 표현할 때, 125°C에서의  $ML_{1+4}$ 가 20 이상이어야 한다. 많은 용도에 있어서, EPDM의 분자량 분포(MWD)가, 약 7미만 및 바람직하게는 약 5미만인 수평균 분자량에 대한 중량 평균 분자량의 비(Mw/Mn), 즉 다분산성 지수로 특성화되는 것이 또한 요망된다.

인장강도, 가공성 및 점착성과 같은 EPDM 탄성중합체의 특성은 그 결정성의 정도에 관련될 수 있다. 대부분의 공업적 용도에 있어서, 탄성중합체가 플라스틱 보다 분자량이 높기 때문에, 결정성의 정도가 너무 높으면, 정상 온도에서의 EPDM 가공을 곤란하게 할 수 있다. 특히 호스, 튜브공사, 와이어 및 케이블과 같은 용도에 있어서 양호한 물리적 특성이 요망되기는 하나, 과도한 결정도는 EPDM으로 하여금 높은 경도 및 강성도를 나타내게 하여, "고무" 표면이라기 보다는 "플라스틱" 표면이 되어 표면 점착성이 불량한 결과를 초래하게 된다.

일반적으로, 에틸렌, 프로필렌 및 보다 높은  $\alpha$ -올레핀의 단중합체 및 공중합체인 공업적으로 유용한 플라스틱은, EPDM과 같은 에틸렌- $\alpha$ -올레핀인 공업적으로 유용한 탄성중합체와 같이 높은 분자량을 가질 필요는 없다. 각각에 사용된 촉매에 있어서, 탄성중합체 범위에 있는 Mw의 조성물을 지닌 공중합체를 제조할 때, 고 Mw 플라스틱 공중합체를 제공하는 촉매는, 탄성중합체 용도로는 부적합한 저 Mw 중합체를 생성할 수도 있다. 마찬가지로, 불필요한 MWD 변화가 발생하거나 또는 조성분포가 변할 수 있다. 따라서, 플라스틱의 제조를 위한 촉매 성능이 탄성중합체의 제조를 위한 촉매성능을 나타내는 것은 아니다.

최근의 EPDM 제조에 있어서, 고분자량 EPDM 탄성중합체의 제조에 관습적으로 채택되는 촉매는  $VC1_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $VO(AC)_3$  또는  $VO(OR)_3$ 와 같은 가용성 바나듐 촉매인데, 여기서 R은 유기알루미늄 화합물과 함께 알킬그룹이다. 바나듐 촉매의 활성은 비교적 낮은데, 예를들면 50~20Kg 중합체/g 바나듐을 제조한다.

현행 EPDM의 공업적 규격에 있어서, 결정도는 중합체의 에틸렌 함량 및 그 제조에 사용된 촉매 시스템 양방의 함수가 된다. 소정의 중합체 조성에 있어서, 촉매 시스템은 결정화할 수 있는 긴 에틸렌 배열에 존재하는 에틸렌 단위의 구획을 조절한다. 임의의 소정 촉매 및 반응기 구성으로, 에틸렌 함량이 보다 높은 중합체가, 보다 긴 에틸렌 배열을 가지며, 보다 결정상이 된다.

바나듐 촉매를 기초로 한 현행 EPDM 제조에 있어서, 생성물, EPDM 중합체는 약 55중량% 이하의 에틸렌 함량에서 완전히 비정질(비결정성)이다. 반대로, 에틸렌 함량이 약 55중량% 이상에서는, EPDM이 현저한 결정성을 갖게 된다. 결정성의 정도는 에틸렌의 백분율보다는 EPDM의 디엔 함량에 덜 영향을 받는다.

촉매 시스템이 EPDM 탄성중합체의 공업적 제조에 유용하기 위하여는, 중합체의 결정도가 대부분의 용도에 있어서 현재 구입 가능한 공업적 규격의 EPDM의 결정도와 대략 필적할 수 있는 것이 요망된다.

메탈로센 촉매는 전형적으로, 입체적으로 봉쇄 부위를 형성하기 위하여 고리 구조 사이에 끼인 전이금속 원자로 구성된다. 메탈로센 촉매로 제조된 플라스틱은, 증가된 충격 강도 및 질감도, 양호한 용융 특성 및 필름에서의 개선된 투명성을 갖기 쉽다.

실제 작업에 있어서, 중합체 제조에 있어서 메탈로센 촉매가 효율적으로 전통적인 촉매를 대체할 수 있는 정도는, 비용 및 시스템의 효율성에 좌우된다. 메탈로센 촉매는 종래의 지글러-나타 촉매보다 현저히 많은 비용이 소요되나 메탈로센 시스템은 상당히 생산성이 더 높다. 일부 경우에 있어서, 지글러-나타 촉매에 대하여 상대적으로 증가된 메탈로센 촉매의 생산성은, 촉매 파운드당 제조된 중합체의 양이 1~2배의 범위에 도달한다.

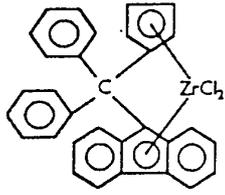
폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 에틸렌과 선상 저 밀도 폴리에틸렌(LLDPE)와 같은  $\alpha$ -올레핀의 공중합체를 제조하기 위하여 알루미늄옥산-활성화 메탈로센 촉매가 최근 도입된 이래, EPDM 탄성중합체의 제조에 이들 촉매를 적용하기 위한 일부 노력이 이루어져 왔다. 이와같은 사용을 위하여는, 촉매가 합리적인 중합반응 시간내에 고수율의 EPDM을 제조하고, 디엔 모노머(들)의 적절한 첨함을 조래하며 및 모노머의 랜덤 분포를 제공하여, 넓은 범위에 걸쳐 Mw의 양호한 조절이 가능하면서 상대적으로 좁은 MWD를 산출하는 것이 요망된다.

카민스키(Kaminsky) 등의, J. Poly. Sc. Vol. 23, 2151~2164 (1985)는 저분자량의 EPDM 탄성중합체, 즉 Mw가 약 150,000 이하인 것을 제조하기 위하여 메탈로센-메틸알루미늄옥산(MAO) 촉매 시스템을 사용하는 것을 개시하고 있다. 이와같은 촉매는 긴 반응시간이 요구되며 수율이 낮아서 공업적인 EPDM 제조에는 비실용적이다. 마찬가지로, 일본특허 제 62-121,771호는 높은 에틸렌 함량의 에틸렌-1-부텐-디엔 탄성중합체를 저 수율로 산출하는 메탈로센-촉매작용 중합반응 공정을 설명하고 있다.

MAO와 같은 알루미늄옥산에 의하여 활성화된 메탈로센 촉매의 사용을 특징으로 하는, EPDM의 제조를 위한 기타 중합반응 공정이 개시되어 있는데, 예를들면, 미국특허 제 4,871,705, 5,001,205, 5,229,478 및 5,442,020호, EP 347,129 및 WO 95/16716호이다. 다음에 보다 상세히 논의하는 바와 같이, 고분자량 탄성중합체의 제조가 관련되는, 메탈로센 촉매가 보다 광범위하게 공업적으로 사용되는데 있어서의 문제점은 적어도 부분적으로는, 메탈로센을 납득할 수 있을 정도로 활성화하는데 매우 다량의 알루미늄옥산 조촉매가 필요하다는데 있다.

EPA 593,083호는 하기 가교 결합된 메탈로센 촉매(1)를 사용하여 EPDM의 제조를 위한 가스상 중합반응 공정을 설명하고 있다:

[화학식 1]



1

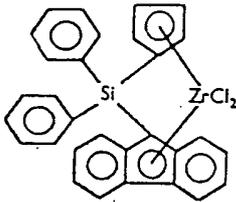
디페닐메틸렌  
(시클로펜타디에닐) (플루오레닐)  
지르코늄 디클로라이드

그러나, 가스상 중합반응은 다수의 기술적 애로점을 일으키는 경향이 있으며 그중 하나가 반응기 오염화인데, 이것은 이와같은 형태의 EPDM 탄성중합체 제조방법이 산업계에서 일반적으로 수용되기 위하여는 극복할 필요가 있는 문제점이다.

EPA 612,769 및 EP 653,445호 모두는, 본 발명의 목적인 고 분자량 탄성중합체와는 대조적으로 선상 저[분자량] 프로필렌-디엔 탄성중합체(LLPDE) 제조를 위한 액상 중합반응 공정에 있어서의 메탈로센 촉매(1)의 사용을 개시하고 있다.

미국특허 제5,401,817호는 하기 가교 결합된 메탈로센 촉매(2)를 사용하는 중합반응 공정을 기재하고 있다:

[화학식 2]



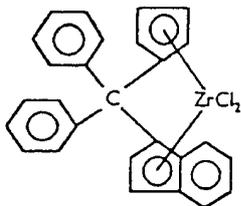
2

디페닐실릴 (시클로펜타디에닐)  
(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드

그러나 이 특허에서는 탄성중합체의 제조에 관한 언급은 없다.

그린(Green) 등의, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 657~665 (1994)는 하기 가교결합된 메탈로센 촉매(3)을 사용하는 프로필렌 및 스티렌의 중합반응을 기재하고 있다:

[화학식 3]



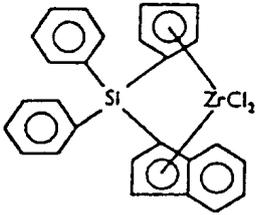
3

디페닐메틸렌  
(시클로펜타디에닐)(인테닐)  
지르코늄 클로라이드

이 문헌에는 탄성중합체의 제조에 관한 언급이 없다.

카민스키등의, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 2273~2275 (1995)는 에틸렌과 거대 시클로알켄의 중합반응을 위하여 MAO와 함께, 하기 가교결합된 메탈로센 촉매(4)를 기재하고 있다:

[화학식 4]

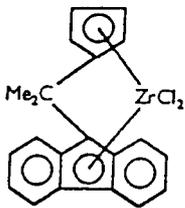


4

디페닐실릴  
(시클로펜타디에닐)(인테닐)  
지르코늄 디클로라이드

본 발명의 다른 하나의 관점은, 모든 가교결합된 메탈로센 촉매가 고 분자량의 탄성중합체를 제공하지는 않는다는 발견에 있다. 즉, 예를들면, 오직 2개의 시클로펜타디에닐-유도 리간드를 연결시키는 가교결합 그룹의 특성에서만 상기 메탈로센 (1)~(4)와 상이한, 하기 가교결합된 메탈로센 촉매(5)는, 저 분자량 (<50,000)의 에틸렌-프로필렌 공중합체를 제공한다는 것이 판명되었다. 이 결과와는 대조적으로 및 본원에서 발견된 바와같이, 활성화된 메탈로센 촉매(1)는 고분자량 (>300,000)의 탄성중합체를 제공한다.

[화학식 5]

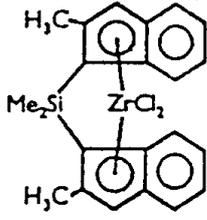


5

디페닐메틸렌  
(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)  
지르코늄 디클로라이드

각각 비스(인테닐) 및 비스(플루오레닐) 구조를 지니는 하기 가교결합된 촉매(6) 및 (7)은, 고분자량의 비정질 에틸렌-프로필렌 공중합체를 제공할 수 있다:

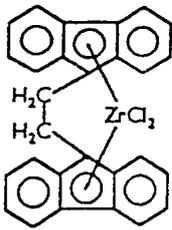
[화학식 6]



6

라세믹-디메틸실릴  
비스(2-메틸인덴일)  
지르코늄 디클로라이드

[화학식 7]



7

에틸렌-가교결합  
비스(플루오레닐)  
지르코늄 디클로라이드

메탈로센 (6) 및 (7)은 단일중합체의 제조용으로 미국특허 제5,145,819호 (인덴일) 및 5,436,305호 (플루오레닐)에 기재되어 있다. 이들 양 특허의 어디에도, 개시된 메탈로센이 EPDM 형 탄성중합체의 제조용으로 사용된다는 언급은 없다.

앞서 언급한 바와 같이, 메탈로센이 공업적으로 널리 이용되는데 있어서 방해가 되는 하나의 요소는 조촉매로서 알루미늄 옥산을 사용한다는데 있다. 알루미늄옥산은 고가이며, 그들이 결합되는 메탈로센 촉매를 활성화시키기 위하여는 다량이 소요된다.

#### 발명의 요약

본 발명의 하나의 목적은, 촉매 조성물로서 가교결합 그룹이 2개 이상의 거대 그룹을 소유하는 활성화된 가교결합 메탈로센을 사용하여 폴리올레핀 탄성중합체를 제조하기 위하여, 용액 또는 슬러리 조건하에서 및 배치식 또는 연속적으로 수행되는, 액상 중합반응 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 하나의 목적은 EPDM과 같은 고분자량의 EODE 및 EP를 제공하기 위한 올레핀의 중합반응 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 특정 형태의 양이온-생성 조촉매에 의하여 활성화된 메탈로센 프로촉매를 포함하는 촉매작용적으로 활성화된 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 하나의 목적은 고분자량, 고 무니 점도, 저 다분산성 지수, 저 유리전이 온도 및 저 히스테리시스를 지니는 폴리올레핀 탄성중합체 및 상기 탄성중합체로 제조된 다양한 제품을 제공하는 것이다.

본 발명의 이들 및 기타 목적을 달성하는데 있어서, 탄성 중합체를 제공하기 위하여 에틸렌, 하나 이상의 다른 α-올레핀 및, 임의로 하나 이상의 디엔 모노머의 액상 중합반응을 위한 방법이 제공되는데, 상기 방법은 액상 중합반응 조건하에서

모노머를, (a) 메탈로센 프로촉매, 바람직하게는 2개 이상의 거대 그룹을 소유하는 가교결합 작용 그룹을 함유하는 것, 및 (b) 조촉매, 바람직하게는 앞으로 설명하는 바와 같은, 양이온-생성 조촉매의 결합에 의하여 제조된 생성물을 포함하는, 촉매작용적으로 유효량의 촉매 조성물과 접촉시키는 단계를 포함한다.

본 발명의 방법에 의하여 제조된 폴리올레핀 탄성중합체는 그 자체가 신규의 것으로, 동일량의 동일 올레핀이 첨합된 공지의 폴리올레핀 탄성중합체에 있어서의 동일 특성과 비교하여, 고 분자량(Mw), 고 무니 점도(ML<sub>1+4</sub>, 125°C), 저 다분산성 지수(Mw/Mn), 저 유리전이온도(Tg) 및 저 히스테리시스(tan δ)를 함께 지닌다. 이들 탄성중합체는, 공지의 탄성중합체로 제조된 동일 제품에 비하여, 그로부터 제조된 제품에 유리한 특성을 부여한다.

여기서 사용된 "메탈로센" 및 "메탈로센 프로촉매"라는 용어는 전이금속 M, 하나 이상의 비-시클로펜타디에닐-유도 리간드 X 및 O 또는 하나의 이중원자 함유 리간드 Y를 소유하는 화합물을 가르키는데, 여기서 리간드는 M에 배위결합되고, 수에 있어서 그 원자가에 해당한다. 폴리올레핀 단일중합체 및 공중합체를 제공하기 위한 올레핀의 중합반응에 사용될 수도 있는 메탈로센 촉매를 제공하기 위하여 그 활성화에 유용한 조촉매와 같은 화합물 및/또는 하나 이상의 메탈로센 촉매를 사용하는 중합반응 방법이, 다른 것들 중에서, 미국 특허 제4,752,597; 4,892,851; 4,931,417; 4,931,517; 4,933,403; 5,001,205; 5,017,714; 5,026,798; 5,034,549; 5,036,034; 5,055,438; 5,064,802; 5,086,134; 5,087,677; 5,126,301; 5,126,303; 5,132,262; 5,132,380; 5,132,381; 5,145,819; 5,153,157; 5,155,080; 5,225,501; 5,227,478; 5,229,478; 5,241,025; 5,243,002; 5,278,119; 5,278,265; 5,281,679; 5,296,434; 5,304,614; 5,308,817; 5,324,800; 5,328,969; 5,329,031; 5,330,948; 5,331,057; 5,349,032; 5,372,980; 5,374,753; 5,385,877; 5,391,629; 5,391,789; 5,399,636; 5,401,817; 5,406,013; 5,416,177; 5,416,178; 5,416,228; 5,427,991; 5,439,994; 5,441,920; 5,442,020; 5,449,651; 5,453,410; 5,455,365; 5,455,366; 5,459,117; 5,466,649; 5,470,811; 5,470,927; 5,477,895; 5,491,205; 및 5,491,207호에 설명되어 있는데, 여기서 그 내용을 참고로 인용한다.

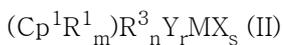
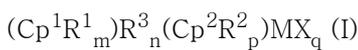
**도면의 간단한 설명**

제1도는 본 발명의 범위내(실시예 21) 및 범위 밖(비교실시예 30)의 양이온-생성 조촉매에 의하여 활성화된 메탈로센 프로촉매의 안정성을 그래프로 비교한 것인데, 촉매의 안정성은 시간에 걸쳐 소모된 모노머의 양으로 나타난다.

바람직한 구체예의 설명

본 중합반응 방법은 메탈로센 프로촉매를 적절한 조촉매로 활성화시킴으로써 제조된 촉매조성물을 여기서 사용한다.

메탈로센 프로촉매는 바람직하게는, 하기 일반식의 일방이나 또는 양방의 메탈로센 화합물 중의 하나이거나 또는 이들의 혼합물이다:



여기서 리간드(Cp<sup>1</sup>R<sup>1</sup><sub>m</sub>)의 Cp<sup>1</sup> 및 리간드(Cp<sup>2</sup>R<sup>2</sup><sub>p</sub>)의 Cp<sup>2</sup>는 동일 또는 상이한 시클로펜타디에닐 고리이고, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 할로젠 또는 히드로카르빌, 할로카르빌, 약 20 탄소원자까지를 함유하는 할로카르빌-치환 유기준금속 그룹 또는 히드로카르빌-치환 유기준금속이고, m은 0~5, p는 0~5 및 회합된 시클로펜타디에닐 고리의 인접한 탄소 원자 상의 2개의 R<sup>1</sup> 및/또는 R<sup>2</sup> 치환체는 함께 결합되어 4~약 20 탄소원자를 함유하는 고리를 형성할 수 있으며, R<sup>3</sup>는 가교결합작용 그룹이고, n은 0 또는 1, Y는 이중원자가 M에 배위결합되어 있는, 이중원자 함유 리간드이고, M은 원자가가 3~6 인 전이금속이며, 각 X는 비-시클로펜타디에닐 리간드인데, 독립적으로, 할로젠 또는 히드로카르빌, 옥시히드로카르빌, 할로카르빌, 히드로카르빌-치환 유기준금속, 옥시히드로카르빌-치환 유기준금속 또는 약 20까지의 탄소원자를 함유하는 할로카르빌-치환 유기준금속 그룹이며, q는 M의 원자가에서 2를 뺀 것과 같으며, r은 n의 값을 가지며, s는 r이 0일 때는 M의 원자가에서 1을 뺀 것과, r이 1일 때는 M의 원자가에서 2를 뺀 것과 같다.

이들 및 기타 유용한 메탈로센 프로촉매의 제조방법은 당분야에 공지되어 있으며 본 발명의 일부를 구성하지 않는다.

메탈로센 프로촉매(1)는 알루미늄 옥산 또는, 바람직하게는, 앞으로 설명할 양이온-생성 조촉매로 활성화될 수 있다. 메탈로센 프로촉매가 완전히 화학식(II)중의 하나인 경우이면, 이것은 상술한 양이온-생성 조촉매로 활성화된다. 그러나, 메탈로센 프로촉매가 화학식(I)중의 하나이고 조촉매가 완전히 알루미늄옥산인 경우에는, 리간드(Cp<sup>1</sup>R<sup>1</sup><sub>m</sub>)는 리간드(Cp<sup>2</sup>R<sup>2</sup><sub>p</sub>)와 상이해야 하며 가교결합작용 그룹 R<sup>3</sup>는 2 이상의 거대 그룹을 함유해야 하며 n의 값은 1이 되어야 한다. 이들 가교결합된 메탈로센 중에서, 가교결합작용 그룹 R<sup>3</sup>가 하기 구조를 갖는 것이 바람직한다,

[화학식 8]



여기서 거대그룹 R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 각각, 독립적으로, 20까지 및 바람직하게는 6~약 12 탄소원자 및 산소, 유황, 3차 질소, 보론 또는 인과 같은, 0~3개의 이중원자를 함유하는 시클로히드로카르빌 그룹이거나 또는 상기 그룹을 함유하며, 특히 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 시클로알케닐, 헤테로시클로알케닐, 아릴, 헤테로아릴, 알카릴, 알킬헤테로아릴, 아랄킬, 헤테로아랄킬 등이며, M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고, q는 2 및 각 x는 할로젠이다.

가교결합된 메탈로센의 이 바람직한 그룹중에서, 리간드(Cp<sup>1</sup>R<sup>1</sup><sub>m</sub>)가 비치환 시클로펜타디에닐이고, 리간드(Cp<sup>2</sup>R<sup>2</sup><sub>p</sub>)가 인데닐 또는 플루오레닐이며, M이 지르코늄, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>가 각각 페닐이고, 각 X 리간드가 염소인 것들이 보다 바람직하다. 이들 보다 바람직한 메탈로센은 상기 공지의 메탈로센 화합물 (1)~(4)에 해당한다.

본 발명의 중합반응 방법에 사용될 수 있는 기타 바람직한 가교결합 메탈로센(I)에는 다음이 포함된다:

디페닐메틸렌(인데닐)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드,

디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(4,5,6,7-테트라히드로인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(2-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디페닐메틸렌(2,4-디메틸시클로-펜타디에닐)(3',5'-디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

디페닐메틸렌(2-메틸-4-tert-부틸시클로-펜타디에닐)(3'-tert-부틸-5'-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

디크실릴메틸렌(2,3,5-트리메틸시클로펜타디에닐)(2',4',5'-트리메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

디크실릴메틸렌(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)(3',5'-디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

디크실릴메틸렌(2-메틸-4-tert-부틸시클로펜타디에닐)(3'-tert-부틸-5'-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

디크실릴메틸렌(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드,

디-0-톨릴메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,4-디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

디-0-톨릴메틸렌(시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(테트라메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디클로라이드,  
 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드,  
 디시클로헥실메틸렌(시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디클로라이드,  
 디시클로헥실메틸렌(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드,  
 디시클로헥실메틸렌(2-메틸시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드,  
 디페닐실릴(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)(3',5'-디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,  
 디페닐실릴(2,3,5-트리메틸시클로펜타디에닐)(2,4,5-트리메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,  
 테트라페닐디실릴(시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디클로라이드,  
 테트라페닐디실릴(3-메틸시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디클로라이드,  
 테트라페닐디실릴(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드,  
 디-0-톨릴실릴(시클로펜타디에닐)(트리메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,  
 디-0-톨릴실릴(시클로펜타디에닐)(테트라메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,  
 디-0-톨릴실릴(시클로펜타디에닐)(3,4-디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,  
 디-0-톨릴실릴(시클로펜타디에닐)(트리에틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,  
 디벤질실릴(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드,  
 디벤질실릴(시클로펜타디에닐)(2,7-디-t-부틸플루오레닐)지르코늄 디클로라이드 및,  
 디시클로헥실실릴(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드,  
 화학식(II)의 바람직한 메탈로센 프로촉매에 있어서, n 및 r은 모두 1, M의 원자가는 4, X는 할로젠 및 S는 2이다. 본 발명의 양이온-생성 조촉매에 의하여 활성화될 수 있는, 이와같은 바람직한 메탈로센 프로촉매(II)을 예시하면 다음과 같다:  
 디메틸실릴(테트라메틸시클로펜타디에닐)(시클로헥실아미도)지르코늄 디클로라이드,  
 디메틸실릴(3,4-디메틸시클로펜타디에닐)(시클로헥실아미도)하프늄 디클로라이드,  
 디메틸실릴(테트라메틸시클로펜타디에닐)(부틸아미도)티타늄 디클로라이드,  
 디메틸실릴(3,4-디-t-부틸시클로펜타디에닐)(시클로도데실아미도)티타늄 디클로라이드,  
 디메틸실릴(2,5-디메틸시클로펜타디에닐)(시클로도데실아미도)티타늄 디클로라이드,  
 디-n-프로필실릴(2,5-디메틸시클로펜타디에닐)(p-n-부틸페닐아미도)티타늄 디클로라이드,  
 디-이소프로필실릴(2-인데닐)(시클로헥실아미도)지르코늄 디할라이드,  
 디페닐실릴(테트라-n-프로필시클로펜타디에닐)(이소프로필아미도)지르코늄 디할라이드, 및

디메틸메틸렌(2-메틸-5-t-부틸시클로펜타디에닐)(디메틸아미도)지르코늄 디할라이드.

화학식(I)의 바람직한 가교결합 메탈로센 프로촉매와 함께 사용되는 조촉매, 또는 활성제는 전술한 바와 같이, 메탈로센 프로촉매를 활성화하는 것으로 알려진 임의의 알루미늄옥산이 될 수 있다. MAO와 같은 알킬알루미늄옥산을 포함하는 알루미늄옥산 조촉매의 보다 상세한 내용은, 예를들면 미국특허 제5,227,478호를 참조하기 바란다. 일반적으로, 가교결합 메탈로센 프로촉매는, 약 0.0001~약 0.02, 바람직하게는 약 0.0002~약 0.015 및 보다 바람직하게는 약 0.0002~약 0.1 밀리몰/리터의 그 전이금속 함량으로 표현되는 일정량으로 반응기내에 존재할 수 있다. 이들 양의 전이금속에 대응하여, 알루미늄옥산 조촉매는 약 0.01~약 100, 바람직하게는 약 0.02~약 75 및 보다 바람직하게는 약 0.025~약 50 밀리몰/리터의 양으로 이용될 수 있다. 물론, 가교결합 메탈로센 프로촉매 및 알루미늄옥산 조촉매의 최적량은 특정 프로촉매 및 선택된 조촉매와 기타 가변적인 중합반응 방법에 따라 어느 정도 좌우된다는 것을 인식하여야 한다.

알루미늄옥산 조촉매를 사용할 때, 메탈로센 프로촉매를 적절히 활성화하는데 필요한 알루미늄옥산의 양을 감소시키기 위하여, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리(n-프로필)알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리(n-부틸)알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄 등과 같은 트리알킬알루미늄을 포함하는 것이 유리할 수 있다. 일반적으로, 임의의 트리알킬알루미늄은, 메탈로센 프로촉매에 대하여 약 1~약 1000 및 바람직하게는 약 2~약 500의 몰비로 이용될 수 있다.

그러나, 바람직하게는, 아래에서 설명하는 조성물의 양이온-생성 조촉매가 메탈로센 프로촉매(I) 및 (II)를 활성화시키는 데 사용된다. 이 바람직한 조촉매는 상술한 바람직한 가교결합 메탈로센 뿐만 아니라, 가교결합이든 비가교결합이든, 본 발명과 관련된 임의의 메탈로센 프로촉매에 있어서도 알루미늄옥산에 대한 부분적인 또는 완전한 대체품으로서 사용될 수 있다. 좀더 구체적으로, 본 양이온-생성 조촉매는 제1성분으로서, 메탈로센 프로촉매의 하나 이상의 X 리간드를 그 전체 수까지, 독립적으로 수소원자 또는 약 20까지의 탄소원자를 함유하는 카르보히드릴 그룹 또는 약 20까지의 탄소원자를 함유하는 옥시카르보히드릴 그룹으로 교환할 수 있는 금속- 및/또는 준금속-함유 화합물; 제2성분으로서, 하나 이상의 전자 끌기 치환체를 지니는 하나 이상의 아릴 그룹을 갖는, 중성 금속- 및/또는 준금속-함유 화합물; 및 제3성분으로서, 하나 이상의 전자 끌기 치환체를 지니는 하나 이상의 아릴 그룹을 갖는, 음이온 금속- 및/또는 준금속-함유 화합물을 포함한다.

메탈로센 프로촉매의 활성화는, 메탈로센과 상술한 성분들의 양이온-생성 조촉매를 동시에 또는 임의의 순서로 및 그들 사이에 임의의 시간 간격으로 결합시킴으로써 달성될 수 있다. 아래에서 논의하는 이유 때문에, 프로촉매의 현장에서의, 즉 모노머가 존재하는 중합반응 반응기내에서의 활성화가 바람직하다. 그러나, 예를들면 메탈로센 프로촉매를 조촉매의 제1성분과 반응시킨 후 이 반응생성물을 조촉매의 제2 및 제3 성분과 동시에 또는 순서적으로, 올레핀 모노머와 함께 또는 부재하에 결합시키는 기타 방법으로 프로촉매의 활성화를 달성하는 것도 본 발명의 범위에 속한다. 일반적으로, 메탈로센 프로촉매에 대한 조촉매의 제1성분의 몰비는 1~약 500 및 바람직하게는 약 2~약 500으로 변할 수 있으며, 메탈로센 프로촉매에 대한 조촉매의 제2 및 제3성분의 몰비는 독립적으로, 약 0.5~약 10 및 바람직하게는 약 0.8~약 5로 변할 수 있다.

본 양이온-생성 조촉매를 제공하기 위한 금속- 또는 준금속-함유 제1성분은 유리하게 일반식이  $AlR^4R^5R^6$ 인 알루미늄 화합물이 될 수 있는데, 여기서  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$  각각은 독립적으로 알킬과 같은 히드로카르빌, 또는 약 20까지의 탄소원자를 함유하는, 알콕시와 같은, 옥시히드로카르빌 그룹, 또는 수소인데, 단  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$  중 2개 이하만이 수소일 수 있다. 적절한 알루미늄 화합물에는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리(n-프로필)알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리(n-부틸)알루미늄, 트리(n-프로필)알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리(n-헥실)알루미늄, 트리(n-옥틸)알루미늄, 디메틸알루미늄 히드라이드, 디에틸 알루미늄 히드라이드, 디이소프로필 알루미늄 히드라이드, 디(n-프로필)알루미늄 히드라이드, 디이소부틸 알루미늄 히드라이드, 디(n-부틸)알루미늄 히드라이드, 디메틸알루미늄 에톡시드, 디(n-프로필)알루미늄 에톡시드, 디이소부틸 알루미늄 에톡시드, 디(n-부틸)알루미늄 에톡시드 등이 포함된다. 상술한 알루미늄 화합물중 트리알킬알루미늄이 바람직하며, 이들 중 트리에틸 알루미늄 및 트리아이소부틸알루미늄이 보다 바람직하다. 조촉매의 제1성분으로서 사용될 수 있는 추가적인 대표적 화합물은 알카리 금속, 유기금속, 알카리토 유기금속 및 유기금속 할로겐화물(예를들면, 그리그나드 시약), 보론, 아연, 갈륨, 게르마늄, 비소, 텔루륨, 수은, 납 등과 같은 금속 및 유기 준금속의 히드로카르빌 복합체이다.

바람직한 조촉매를 제공하는데 유용한 제2성분에는 보란류가 포함되는데, 예를들면 트리스(펜타플루오로페닐)보란, 트리스(메톡시페닐)보란, 트리스(트리플루오로메틸-페닐)보란, 트리스(3,5-디[트리플루오로메틸]페닐)보란, 트리스(테트라플루오로크시틸)보란, 트리스(테트라플루오로-0-톨릴)보란 등이 있다. 상기 보란 중, 트리스(펜타플루오로페닐)보란 및 트리스(3,5-디[트리플루오로메틸]페닐)보란이 바람직하다. 기타 유용한 제2성분에는 상기 화합물의 알루미늄 동족체가 포함된다.

바람직한 조촉매에 사용될 수 있는 특정 제3성분에는 붕산염이 포함되는데, 예를들면 리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 리튬 테트라키스(트리플루오로메틸페닐)보레이트, 리튬 테트라키스(3,5-디[트리플루오로메틸]페닐)보레이트, 소듐 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 포타슘 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 마그네슘 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 티타늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 텅 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등이 있다.

상기 붕산염중, 리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 리튬 테트라키스(3,5-디[트리플루오로메틸]페닐)보레이트가 바람직하다. 기타 유용한 제3성분에는 상기 화합물의 알루미늄산염 동족체가 포함된다.

활성화된 메탈로센 촉매 조성물이 우선 제조된 후 다음에 중합반응 반응기에 도입될 수 있다. 그러나, 상기 바람직한 양이온-생성 조촉매를 사용할 경우에는, 메탈로센 프로촉매를 현장에서, 말하자면 모노머의 존재하에서 조촉매 성분으로 활성화하는 것이 매우 바람직하다. 이와같은 현장에서의 활성화 작업에는 상당한 이점이 있다.

각 X 리간드가 할로젠인 메탈로센 프로촉매는 매우 안정한 화합물이며, 별도의 취급 또는 저장 요구 조건을 갖지 않는다. 그러나, 하나 이상의 X 리간드가 수소원자 또는 히드로카르빌 그룹인 메탈로센은, 산소, 습기, 빛 및/또는 열에 노출될 때 분해되기가 매우 쉽다. 미리 제조할 경우, 이들 메탈로센이 이와같은 모든 조건이 배제된 상태에서 저장되도록 주의하여야 한다. 이와같은 경우는 극히 불안정한 메탈로센 수소화물에 특히 해당된다. 이들 이유 때문에, 메탈로센 프로촉매가 모노머의 존재하에 중합반응 반응기내에서 바람직한 조촉매로 활성화되는 것이 바람직한 것이다. 이와같은 방법으로 프로촉매를 활성화하면 촉매적으로 불활성인 분해 생성물을 형성할 가능성을 제거하거나 또는 크게 줄일 수 있다.

메탈로센 프로촉매의 현장 활성화 방법에는 또다른 현저한 이점이 있다. 즉, 현장 활성화방법은 조촉매의 알루미늄 성분의 양을 조정하는데 유연성을 부여하여, 예를들면 극성 불순물의 반응성 제거 작용을 통하여, 중합반응 반응기내의 공정 조건을 보완하게 된다. 미리 제조된 메탈로센 수소화물, 히드로카르빌 또는 옥시히드로카르빌을 사용하면 상기와 같은 제거제를 별도로 보급하여야 할 필요가 생기는데, 이것은 중합반응의 공정을 복잡하게 하는 결과가 된다. 또한, 올레핀 모노머 존재하의 활성화 방법은, 중합반응 반응기에 도입하기 전에 미리 활성화된 동일 촉매에 비하여, 현저히 높은 초기 중합반응 활성을 초래한다는 것이 판명되었다.

탄성 중합체의 제조용으로 적합한  $\alpha$ -올레핀은 3~약 20의 탄소원자를 함유하는데, 프로필렌, 1-부텐, 3-메틸부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-디센, 1-도데센, 및 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌 등과 같은 비닐 방향족 모노머가 포함되는데, 프로필렌이 선택된  $\alpha$ -올레핀이다.

임의의 디엔 모노머(들)는 공액 결합되거나 비공액 결합될 수 있다. 공액결합 모노머에는 부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔 및 시클로펜타디엔이 포함된다.

적절한 비공액 디엔의 예로는, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,6-헵타디엔 및 1,7-옥타디엔과 같은 직쇄 비고리 디엔; 4-메틸-1,5-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔, 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔 및 디히드로미르센과 디히드로 오시넨의 혼합 이성체와 같은 가지쇄 비고리 디엔; 1,4-시클로헥사디엔, 1,5-시클로옥타디엔 및 1,5-시클로도데카디엔과 같은 비치환 및 치환 고리 디엔; 및 테트라히드로인덴, 메틸테트라히드로인덴, 디시클로펜타디엔, 비시클로-(2,2,1)-헵타-2,6-디엔과 같은 다중고리 디엔; 알케닐, 알킬리덴, 시클로알케닐, 5-메틸렌-2-노르보르넨, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 5-프로페닐-2-노르보르넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보르넨, 5-부테닐-2-노르보르넨, 5-(4-시클로펜테닐)2-노르보르넨, 5-시클로헥실리덴-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨 및 노르보르나디엔과 같은 시클로알킬리덴 노르보르넨이 있다. EODO의 제조에 전형적으로 사용되는 디엔중에서, 바람직한 것은 1,4-헥사디엔, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 5-비닐리덴-2-노르보르넨, 5-메틸렌-2-노르보르넨 및 디시클로펜타디엔인데, 이들 중 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 1,4-헥사디엔 및 디시클로펜타디엔이 보다 바람직하다.

1,4-헥사디엔, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 1-메틸시클로펜타디엔, 인덴등과 같이, 제품 탄성중합체에 거의 가지쇄 결합을 초래하지 않는 디엔을 사용할 경우에는 모노머 혼합물내에 가재쇄 결합을 제공하는 디엔을 포함시키는 것이 탄성중합체 제품의 성상에 유리할 수 있다. 가재쇄 결합작용 디엔은 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔 또는 4-메틸-1,5-헥사디엔과 같은 가지쇄 또는 비가지쇄 비고리 디엔; 시클로펜타디엔, 3-메틸-1,4-시클로펜타디엔, 비닐 시클로헥센 또는 노르보르나디엔과 같은 치환 또는 비치환 고리 디엔; 5-메틸렌-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨, 5-프로페닐-2-노르보르넨 또는 5-부테닐-2-노르보르넨과 같은 알케닐-치환 노르보르넨; 부타디엔, 이소프렌 또는 2,3-디메틸부타디엔과 같은 공액 비고리 디엔; 및 디비닐벤젠과 같은 디알케닐 방향족 디엔을 포함한다.

바람직한 탄성중합체 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체 및 EODE는 약 90까지, 바람직하게는 약 30~약 85, 및 보다 바람직하게는 약 35~약 80중량% 에틸렌을 함유할 수 있는데, 잔류성분은  $\alpha$ -올레핀(들) 및 임의의 디엔 모노머(들)이다. 디엔 모노머(들)는 사용될 때, 약 0.1~약 30, 바람직하게는 약 1~약 25, 및 보다 바람직하게는 약 10~약 20중량%의 양으로 EODE에 첨합될 수 있다.

본 발명의 촉매를 사용하는, 상술한 모노머의 중합반응은 액상에서, 즉, 용액 또는 슬러리 공정에서, 연속적으로나 또는 배치식으로 수행된다. 이들 공정은 일반적으로 약  $-20^{\circ}\text{C}$ ~약  $300^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는 약  $0^{\circ}\text{C}$ ~약  $200^{\circ}\text{C}$  범위의 온도, 및 약 5~약 2000 psig의 압력에서 수행된다. 사용될 수 있는 희석용매는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄등과 같은 직쇄 또는 가지쇄 탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 지방족 메틸시클로펜탄, 메틸시클로헥산, 메틸시클로헵탄 등과 같은 고리 및 지방족 고리 탄화수소, 및 톨루엔, 크실렌 등과 같은 알킬-치환 방향족 화합물을 포함한다.

전형적인 배치 용액 중합반응 공정은, 우선 시클로헥산과 같은 탄화수소 용매를 교반된 탱크 반응기에 도입함으로써 수행될 수 있다. 다음에, 에틸렌, 프로필렌과 같은  $\alpha$ -올레핀, 및 디엔(들)(사용된 경우)을 포함하는 모노머 보급물이 액상에 살포된다. 다음에 조촉매의 탄화수소 용액에 뒤이어 메탈로센 프로촉매의 탄화수소 용액이 반응기내의 액상에 첨가된다. 중합반응 속도는 촉매의 농도에 의하여 조절된다. 반응기 온도는 냉각코일 수단에 의하여 조절되며, 반응기의 초기 총 압력은 가스상 모노머(들)의 일정유량에 의하여 유지된다. 중합반응 속도보다도 반응기를 통한 가스(들)의 유속을 빠르게 유지함으로써 반응기내의 조건은 안정상태 조건에 접근하게 된다. 탄성중합체 생성물의 에틸렌 함량은 사용된 메탈로센 촉매 및 반응기에 보급되는 모노머들의 상대적인 공급속도를 조정함으로써 조절되는 반응기내의  $\alpha$ -올레핀에 대한 에틸렌의 비율에 의하여 측정된다. 중합반응 및 촉매의 탈활성화 다음 탄성중합체의 응고후에 후자는 적절한 수단에 의하여 회수되어 필요에 따라 다시 가공처리 될 수 있다.

슬러리 중합반응 공정에 있어서,  $\alpha$ -올레핀(들)의, 임의의 디엔(들) 및 촉매 조성물의 성분이 첨가되어 있는 탄화수소 희석제에, 고체의 현탁액, 미립자상 중합체가 형성된다. 슬러리상 중합반응은 용액상 중합반응과 매우 유사하게 진행된다.

본 발명의 중합반응 방법에 의하여 제조될 수 있는 바람직한 폴리올레핀 탄성중합체는, 고 분자량( $M_w$ ), 고 무니 점도( $ML_{1+4}$ ), 저 다분산성 지수( $M_w/M_n$ ), 저 유리전이온도( $T_g$ ) 및 저 히스테리시스( $\tan \delta$ )성의 독특한 결합을 지니게 되는데, 이와같은 특성은 공지의 폴리올레핀 탄성중합체의 특성과 구별된다. 경화전의, 본 발명의 신규의 폴리올레핀 탄성중합체는  $M_w$ 가 약 200,000~약 2,000,000, 바람직하게는 약 275,000~약 1,750,000 및 보다 바람직하게는 약 300,000~약 1,500,000이고,  $125^{\circ}\text{C}$ 에서의  $ML_{1+4}$ 가 약 10~약 200, 바람직하게는 약 15~약 175 및 보다 바람직하게는 약 20~약 150이며,  $M_w/M_n$ 은 약 1.25~약 10, 바람직하게는 약 1.5~약 8.5 및 보다 바람직하게는 약 2.0~약 7.5이고,  $T_g(^{\circ}\text{C})$ 는 약  $-25$ 미만, 바람직하게는 약  $-30$  미만 및 보다 바람직하게는  $-35$  미만이며 및  $\tan \delta$ 는 약 0.3~약 7, 바람직하게는 약 0.35~약 6 및 보다 바람직하게는 약 0.4~약 5 이다.

이들 유리한 특성은 다양한 제품의 개발에 이용될 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 탄성중합체와, 폴리( $\alpha$ -올레핀) 단일 중합체 및 공중합체, 폴리스티렌, 에틸렌/시클로올레핀 공중합체, 부틸 고무, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔 등과 같이, EPDM과 같은 탄성중합체와 함께 양립할 수 있는 것으로 알려진 하나 이상의 기타 탄화수소 중합체를 함유하는 중합체 배합물이 제조될 수 있다. 본 탄성중합체는, 호스, 튜브재료, V-벨트, 콘베이어 벨트, 타이밍 벨트 및 산업용 평 벨트를 포함하는 동력 전달 벨트, 공기 스프링, 루핑 격막, 창틀재, 부상, 진동설치대, 교량 베어링 패드, 구두창 및 히일, 와이어 또는 케이블용 피복재 등과 같은 광범위한 임의의 고무제품류에 첨합될 수 있다.

중합체 배합물의 제조를 용이하게 하기 위하여, 본 탄성중합체는 다른 탄화수소 중합체와 혼합되기 전에 유전 중합체로서 제공될 수 있다. 탄성중합체는, 중합반응 반응기로부터 회수된 후에 중합체에 오일을 첨가하는 잘 알려진 방법에 의하여 유전될 수 있다. 오일은 전형적으로 100 중량부의 탄성중합체 당 약 5~약 150 중량부의 오일량으로, 나프텐 또는 파라핀유로부터 선택될 수 있다. 또다른 방법으로, 오일의 일부 또는 전부가 배합 작업중에 탄성중합체 및 기타 탄화수소 중합체에 첨가될 수 있다.

본 발명의 탄성중합체는, 하나 이상의 가황제, 촉진제, 활성제, 지연제 등을 함유하는 가황 즉 경화 팩키지와 같은 임의의 많은 통상적인 배합 성분과, 공지의 방법으로 배합될 수 있다. 기타 보통의 배합 성분에는 오존화 방지제, 산화 방지제, 가소화유, 연화제, 충전제, 보강재, 피그먼트 및 카본 블랙이 포함된다.

## 실시에

하기 실시예들은, 본 발명(실시예 1~27)의 예시적인 것 및 공지 중합반응 방법, 촉매 및 탄성중합체(비교 실시예 1~48)의 예시적인 것을 포함한다. 이들 실시예에서 사용된 프로촉매, MAO 조촉매, 양이온-생성 조촉매 성분, 용매 및 모노머는 다음과 같다:

1. 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드 [ $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ]
2. 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디클로라이드  
[ $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$ ]
3. 디페닐실릴(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디클로라이드  
[ $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$ ]
4. 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(인덴일)지르코늄디클로라이드  
[ $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9'-Ind})\text{ZrCl}_2$ ]
5. 디페닐실릴(시클로펜타디에닐)(인덴일)지르코늄디클로라이드  
[ $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp-9'-Ind})\text{ZrCl}_2$ ]
6. 디메틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디클로라이드  
[ $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$ ]
7. 라세믹-디메틸실릴비스(2-메틸인덴일)지르코늄디클로라이드  
[ $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ]
8. 디메틸실릴비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드  
[ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ ]
9. 디메틸실릴비스(플루오레닐)지르코늄디클로라이드 [ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$ ]
10. 라세믹-에틸렌비스(인덴일)지르코늄디클로라이드 [ $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ]
11. 라세믹-디메틸실릴비스(인덴일)지르코늄디클로라이드  
[ $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ]
12. 라세믹-에틸렌비스(인덴일)hafnium디클로라이드 [ $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$ ]
13. 라세믹-디메틸실릴비스(인덴일)hafnium디클로라이드  
[ $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$ ]
14. 디메틸실릴(테트라메틸시클로펜타디에닐)(t-부틸아미드)티타늄디클로

라이드  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}^*)(\text{NBu}^t)\text{TiCl}_2]$

15. 트리스(펜타플루오로페닐)보란  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$

16. 트리틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트  $[\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

17. 디메틸알리리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트

$[\text{HNMe}_2\text{PhB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

18. 리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트  $[\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

19. 메틸 알루미늄옥산[MAO]

20. 트리이소부틸알루미늄  $[\text{Al}(\text{Bu}^i)_3]$ , 헥산중 25중량% Al, 0.86M Al.

헥산용매가 3Å 분자체상에서 정제되었다. 톨루엔 용매가 용융된 나트륨으로부터 증류되고, 건조, 탈산소화 아르곤으로 탈가스화되었다. 모두가 고순도급 모노마인 에틸렌 및 프로필렌이, 분자체 및 탈산소화 촉매 위를 통과함으로써 정제되었다. 디엔 모노머 5-에틸리텐-2-노르보르넨[ENB], 디시클로펜타디엔[DCPD], 5-비닐-2-노르보르넨[VNB] 및 1,7-옥타디엔[OD]이 활성화 알루미늄나상에서 탈억제되고 4Å 분자체상에서 저장되었다.

탄성 중합체의 특성을 측정하기 위하여 하기 방법이 사용되었다.

중량평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 (Mw/Mn)

워터스(Waters) RA 401 굴절률 검출기 및 워터스 스티라겔(Waters Styragel) HT 칼럼(10E5 Å, 10E4 Å, 10E3 Å 및 10E6 Å)이 장치된 워터스 GPC 150C 겔투과 크로마토그래피상의 130°C의 올토디클로로벤젠에서, 탄성중합체의 분자량 Mw 및 Mn이 측정되었다. 분자량은 아메리칸 폴리머 스탠다드스 코포레이션(American Polymer Standards Corp.)의 폴리스티렌 기준에 대하여 고정된 용출시간으로부터 계산되었다(좁은 분자량 분포, 9,300~ $2.1 \times 10^6$ 의 Mn).

무니점도(125°C에서의  $ML_{1+4}$ )

탄성중합체의 무니점도, 125°C에서의  $ML_{1+4}$ 가 ASTM 표준 D1646에 따라 몬산토(Monsanto) 무니 점도계 모델 MV 2000 상에서 측정되었다.

유리전이온도(Tg)

20~25mg의 중합체가 150°C에서 15분간 용융된 후 실온에서 24시간 아닐링된 상태에서 시차주사열계량법에 의하여, 탄성 중합체의 유리전이 온도가 측정되었다. Tg는 페르킨 엘머(Perkin Elmer) DSC7 시차주사 열계량기상에서 기록된, 샘플의 가열곡선상에서 유리전이의 중간점으로 보고된다(가열속도, 20°C/분에서 -100°C ~ 180°C).

히스테레시스(Tan δ)

탄성중합체의 히스테레시스(tan δ; ASTM 표준 D945)가 몬산토 고무 가공처리 분석기(Monsanto Rubber Process Analyzer) 모델 RPA 2000을 사용하여 측정되고, 빈도수 0.25rad/s 및 스트레인 1°arc(14%)의 150°C에서 측정된 평균치로서 보고된다.

에틸렌; 프로필렌 비율 및 디엔 함량

ASTM 표준 D3900에 따라, 페르킨-엘머 적외선 스펙트로포토메타 모델 파라곤(Paragon) 1000 PC 상의 얇은 중합체 필름에 대한 적외선 분광법에 의하여, 탄성중합체의 에틸렌:프로필렌 비율 및 디엔함량이 측정되었다.

#### 일반적인 액상 중합반응 방법 A(MAO 조촉매 사용)

메탈로센 프로촉매가 하이포바이얼(hypovial)로 계량되어 아르곤하에서 격렬히 저으면서 적절한 일정량의 MAO용액과 결합되었다. 생성된 촉매용액은 사용전 30분간 노화되었다. 하나의 중합반응 과정에 있어서, 0.056 그램(100 마이크로몰)의 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디클로라이드[Ph<sub>2</sub>C(Cp-9-Flu) ZrCl<sub>2</sub>]가 40.0ml의 MAO 용액과 반응되었다. 이 결과, Zr=2.0mM 및 Al/Zr 비가 1250인 촉매 용액이 산출되었다.

다음에, 2리터 유리 반응기에, 1500ml의 헥산, 1.0mmol Al에 해당하는 1.2ml Al(Bu)<sup>i</sup><sub>3</sub>, 적절한 일정량의 디엔, 및 각 50psi의 에틸렌 및 프로필렌(로타메타상에서 측정된 질량유속)을 넣고 열량적으로 평형을 이루도록 하였다.

다음에 촉매 용액은 반응기에 주입되었다. 에틸렌 및 프로필렌은 50psi의 반응기 압력을 유지하는데 요구되는 대로 공급되었다. 중합반응은 100ml의 산성화 메탄올(1 용적% 농축된 HCl)로 종결되고 생성된 중합체는 응집된 후 분쇄건조되었다.

#### 일반적인 액상 중합반응 방법 B(양이온-생성 조촉매 사용)

2리터 유리반응기에, 1,500ml의 헥산, 1.2ml의 Al(Bu)<sup>i</sup><sub>3</sub>, 적절한 일정량의 디엔, 및 각 50psi의 에틸렌 및 프로필렌(로타메타상에서 측정된 질량유속)을 넣고 열량적으로 평형을 이루도록 하였다. 1.0ml의 10mM 용액인 촉매, Ph<sub>2</sub>C(Cp-9-Flu) ZrCl<sub>2</sub>(0.056g, 10ml 톨루엔 중 100 마이크로몰)가 반응기에 주입되어, 2분간 Al(Bu)<sup>i</sup><sub>3</sub>와 반응하도록 방치되었다.

조촉매의 잔류성분, 예를들면 10ml의 톨루엔 중의 1.0ml의 10mM 용액인 B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(1.102g, 100 마이크로몰) 및 LiB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>(0.152g, 100 마이크로몰)이 반응기에 주입되었다. 에틸렌 및 프로필렌은 50psi의 반응기 압력을 유지하는데 요구되는 대로 공급되었다. 중합반응은 100ml의 산성화 메탄올(1 용적% 농축된 HCl)로 종결되고 생성된 중합체는 응집된 후 분쇄건조되었다.

중합체 생성물은 E:P 비율 및 디엔 함량을 측정하기 위하여 IR 분광분석법에 의하여 분석되었다. 또한, 대부분의 샘플에 대하여 분자량(Mw), 열전이(DSC), tan δ 및 125℃에서의 무니 점도가 측정되었다.

특정 중합반응 조건 및 각 실시예에 대하여 생성된 중합체의 물리적 특성이 하기 표 1~6에 요약된다.

#### 비교실시예 1~19

상술한 액상 중합반응 방법 A를 이용하여, 가교결합작용 그룹이 거대그룹을 결합하고 있는, 몇 개의 MAO-활성화 가교결합 메탈로센 촉매가 EP 및 EPDM-형 탄성중합체의 제조에 사용되었다. 각 중합반응의 조건 및 얻어진 중합체의 특성이 하기 표 1에 요약된다.

[표 1]

비교실시예 1~19

A. 중합반응 조건 및 결과													
화합물 실시예	프로촉매	M	$\mu\text{mol}$ M	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	보급 E:P	디엔 형태	mL	mmol $\text{Al}(\text{Bu}^1)_3^*$	mmol $\text{Al}(\text{MAO})$	MAO/ M	시간 (분)	수율 (g)	활성 $\text{kg/aZr/h}$
1	rac-Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>		2.5	40	2:1	--	--	1.0	2.8	1000	10	79	2009
2	rac-Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>		10.0	40	2:1	ENB	10.0	1.0	11.2	1000	10	204	1292
3	rac-Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>		10.0	40	2:1	DCPD	10.0	1.0	11.2	1000	10	110	695
4	rac-Et(Ind) <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>		25.0	40	1:1	--	--	1.0	42.0	1500	30	68	31
5	rac-Et(Ind) <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>		50.0	40	1:1	ENB	5.0	1.0	28.0	500	30	100	22
6	rac-Et(Ind) <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>		50.0	40	1:1	DCPD	5.0	1.0	28.0	500	30	87	20
7	rac-Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>		2.5	40	2:1	--	--	1.0	2.2	872	10	83	2171
8	rac-Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>		10.0	40	2:1	ENB	10.0	1.0	8.7	872	10	147	966
9	rac-Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>		10.0	40	2:1	DCPD	10.0	1.0	8.7	872	10	43	281
10	rac-Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>		50.0	40	2:1	--	--	1.0	43.6	872	30	67	15
11	rac-Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>		100.0	40	2:1	ENB	10.0	1.0	87.2	872	30	36	4
12	rac-Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>		100.0	40	2:1	DCPD	10.0	1.0	87.2	872	30	32	4
13	rac-Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>		2.0	40	2:1	--	--	1.0	3.1	1560	10	53	1718
14	rac-Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>		16.0	40	2:1	ENB	5.0	1.0	12.5	1560	15	32	88
15	rac-Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>		16.0	40	2:1	DCPD	5.0	1.0	12.5	1560	15	10	28
16	Me <sub>2</sub> Si(Flu) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>		2.6	40	2:1	--	--	1.0	2.8	1080	10	147	3714
17	Me <sub>2</sub> Si(Flu) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>		10.4	40	2:1	ENB	5.0	1.0	11.2	1080	10	77	461
18	Me <sub>2</sub> Si(Flu) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>		10.4	40	2:1	DCPD	5.0	1.0	11.2	1080	10	77	486
19	Me <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>		20.0	40	1:1	--	--	1.0	20.6	1030	30	91	99

\* MAO/Zr 및 MAO/Hf 비율을 감소시키기 위하여 첨가

B. 중합체 특성									
화합물 실시예	Mw $\times 10^{-3}$	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	ML <sup>144</sup> (125 $^{\circ}\text{C}$ )	중합체 E:P	디엔 (wt%)	T <sub>g</sub> ( $^{\circ}\text{C}$ )	tan $\delta$	평 가	
1	161	1.85	low	82:18	--	-39	n.d	저무니	
2	142	2.15	low	69:31	6.6	-49	n.d	저무니	
3	159	1.92	low	80:20	9.9	-31	n.d	저무니	
4	616	2.06	90	59:41	--	-57	n.d	저활성	
5	514	2.19	70	59:41	3.7	-52	n.d	저활성	
6	582	2.37	91	59:41	4.5	-51	n.d	저활성	
7	184	2.03	low	76:24	--	-38	n.d	저무니	
8	164	2.07	low	70:30	4.9	-45	n.d	저무니	
9	197	1.83	low	80:20	11.0	-28	n.d	저무니	
10	443	2.31	n.d.	65:35	--	-55	n.d	저활성	
11	162	2.02	low	68:32	12.1	-42	n.d	저활성	
12	213	1.84	low	69:31	13.6	-38	n.d	저활성	
13	336	1.98	35	80:20	--	-39	2.7	--	
14	330	1.86	45	78:22	0.0	-38	2.9	디엔첨합 없음; 활성의 디엔 억제	
15	320	1.89	n.d	79:21	0.0	-38	3.4	디엔첨합 없음; 활성의 디엔 억제	
16	486	2.05	52	68:32	--	-58	n.d	--	
17	477	1.96	48	83:17	0.0	-61	n.d	디엔첨합 없음; 활성의 디엔 억제	
18	409	1.95	43	79:21	0.0	-58	n.d	디엔첨합 없음; 활성의 디엔 억제	
19	44	1.92	low	58:42	--	n.d	n.d	저무니, 저활성	

이들 데이터가 나타내는 바와 같이, 지르코늄 기재 메탈로센 촉매의 사용을 나타내는 비교실시예 1~3 및 7~9는 저 무 니 점도의 중합체를 산출하고, 하프늄 기재 메탈로센 촉매의 사용을 나타내는 비교실시예 4~6 및 10~12는 수용할 수 없 을 정도로 낮은 활성을 나타내었다. 비교실시예 1~13에 사용된 모든 촉매는 프로필렌에 대하여 비교적 불량한 활성을 보 였다. 비교실시예 13~18은 3원 중합체는 없이, 공중합체만을 산출하였으며; 디엔 첨합이 없었으며 및 디엔 억제제가 관측 되었다. 비교실시예 19는 낮은 촉매활성을 나타내고 및 생성된 탄성중합체는 무니점도가 낮았다.

실시예 1~3

상술한 액상 중합반응 방법 A를 이용하여, 탄성중합체 제조용으로, 가교결합작용 그룹이 2개의 거대 그룹을 함유하는 MAO-활성화 가교결합 메탈로센 촉매가 사용되었다. 각 중합반응의 조건 및 생성된 탄성중합체의 특성이 하기 표 2에 요약된다.

[표 2]

비교실시예 1~3

A. 중합반응 조건											
실시예	프로촉매	M	$\mu\text{mol}$ M	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	보급 E:P	디엔 형태	mL	mmol $\text{Al}(\text{Bu}^1)_3^*$	mmol $\text{Al}(\text{MAO})$	MAO/ M	
1	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$		10.0	40	2:1	--	--	1.0	25.0	2500	
2	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$		10.0	40	2:1	ENB	10.0	1.0	25.0	2500	
3	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$		10.0	40	2:1	DCPD	10.0	1.0	25.0	2500	
* MAO/Zr 비율을 감소시키기 위하여 첨가											
B. 중합 반응 조건 및 중합체 특성											
실시예	시간 분	수율 (g)	활성 $\text{kg/qZr/h}$	$M_w$ $\times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$\text{ML}^{144}$ ( $125^{\circ}\text{C}$ )	중합체 E:P	디엔 (wt%)	Tg( $^{\circ}\text{C}$ )	tan $\delta$	평가
1	15	99	433	260	1.92	22	71:29	--	-43	n.d	양호한 결과를 위하여 MAO/Zr 비율이 요구됨
2	15	90	394	232	2.00	20	70:30	7.2	-41	n.d	양호한 결과를 위하여 MAO/Zr 비율이 요구됨
3	15	92	403	232	2.02	21	71:29	6.9	-39	n.d	양호한 결과를 위하여 MAO/Zr 비율이 요구됨

이들 실시예에서, 수율이 높았으며 양호한 E:P 비율이 지속적으로 달성되었다. 실시예 2 및 3에서, 디엔이 성공적으로 중합체에 첨합되어 EPDM 탄성중합체를 제공하였다. 모든 탄성중합체는 양호한 특성을 나타내었다. 실시예 1~3도, 양호한 결과를 초래하는데 필요한, 메탈로센에 대한 MAO의 전형적으로 높은 비율을 나타내었다.

실시예 4~9

이들 실시예에서 사용된 중합반응 방법은 실시예 1~3에서 사용된 것과 유사한 것으로, 생성된 EPDM형 탄성중합체의 소정의 특성, 구체적으로는 무니점도,  $M_w$ ,  $M_w/M_n$  및 tan  $\delta$  값에 대하여, 가지치기 약제(branching agent)로서 추가의 디엔 모노머를 사용하는 이점을 나타내기 위한 것이다. 각 중합반응의 조건 및 생성된 중합체의 특성은 표 3에 요약된다.

[표 3]

비교실시예 4~9

A. 중합반응 조건											
실시예	프로촉매 M	$\mu\text{mol M}$	T (°C)	보급 E:P	디엔 형태 mL	가지치기 형태 mL	약제 mL	mmol Al(Bu) <sup>1</sup> <sub>3</sub> *	mmol Al(MAO)	MAO/M	
4	Ph <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>	10.0	70	2:1	ENB	5.0	--	--	1.0	25.0	2500
5	Ph <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>	10.0	70	2:1	ENB	4.88	VNB	0.12	1.0	25.0	2500
6	Ph <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>	10.0	70	2:1	ENB	4.75	VNB	0.25	1.0	25.0	2500
7	Ph <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>	10.0	70	2:1	ENB	4.5	VNB	0.5	1.0	25.0	2500
8	Ph <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>	10.0	40	2:1	ENB	9.5	OD	0.5	1.0	12.5	1250
9	Ph <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>	10.0	70	2:1	ENB	9.5	OD	0.5	1.0	12.5	1250

B. 중합체 결과 및 중합체 특성											
실시예	시간 분	수율 (g)	활성 kg/qZr/h	M <sub>w</sub> ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	ML <sup>124</sup> (125°C)	중합체 E:P	디엔 (wt%)	Tq(°C)	tan δ	평가
4	15	90	394	214	1.93	16	77:23	5.6	-33	4.5	양호한 결과를 위하여 MAO/Zr 비율이 요구됨
5	15	92	404	227	2.08	21	76:24	5.5	-37	1.8	양호한 결과를 위하여 MAO/Zr 비율이 요구됨
6	15	89	390	272	2.42	31	77:23	5.6	-35	0.9	양호한 결과를 위하여 MAO/Zr 비율이 요구됨
7	15	91	399	354	2.75	44	77:23	5.1	-34	0.6	양호한 결과를 위하여 MAO/Zr 비율이 요구됨
8	15	36	156	378	2.18	91	75:25	13.0	n.d.	n.d.	양호한 결과를 위하여 MAO/Zr 비율이 요구됨
9	15	34	148	291	2.26	65	77:23	16.4	n.d.	n.d.	양호한 결과를 위하여 MAO/Zr 비율이 요구됨

실시예 8 및 9에서 보다 MAO/메탈로센 비율이 2배 이상 높은 실시예 4~7은, 최적 공정 결과를 달성하기 위하여는 매우 높은 MAO/메탈로센 비율을 이용하는 것이 필요하다는 것을 보여주고 있는 실시예 8 및 9보다도 높은 수율 및 활성을 초래한다. 실시예 5~9는, 가지치기 약제 디엔을 첨합시키면 가지치기 약제가 함유되지 않은 실시예 4의 탄성중합체보다 상대적으로 각 탄성중합체의 무니점도, Mw, Mw/Mn 및 tan δ 값 (측정된 경우)에 있어서 개선된 결과를 초래한다는 것을 보여준다.

비교실시예 20~23; 실시예 10~19

상술한 액상 중합반응 방법 B를 이용하여, EPDM 탄성중합체를 제조하는데 메탈로센 촉매가 사용되었는데, 상기 촉매는 그 가교결합 작용 그룹이 2개의 거대 그룹을 소유하며, 본 발명의 범위내(실시예 10~19) 및 범위밖(비교실시예 20~23)의 양이온-생성 조촉매에 의하여 활성화되었다. 각 중합반응의 조건 및 생성된 중합체의 특성은 표 4에 요약된다.

[표 4]

비교실시예 4-9

A. 중합반응 조건													
화합물 실시예/ 실시예	프로촉매	M	μmol M	T (°C)	보급 E:P	디엔 형태	가치치기 약제			양이온-생성 조촉매			
							형태	mL	mL	mmol Al(Bu) <sup>1</sup> <sub>3</sub>	보존 화합물(몰)	μmol B	B/M
20	Ph <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>		10.0	70	2:1	ENB	4.5	VNB	0.5	1.0	B	20	2
21	Ph <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>		10.0	70	2:1	ENB	4.5	VNB	0.5	1.0	Ph <sub>3</sub> C	10	1
22	Ph <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>		10.0	70	2:1	ENB	4.5	VNB	0.5	1.0	HNMe <sub>2</sub> Ph	20	2
23	Ph <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>		10.0	70	2:1	ENB	4.5	VNB	0.5	1.0	LiB	20	2
10	Ph <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>		10.0	70	2:1	ENB	4.5	VNB	0.5	1.0	LiB+B	20	2
11	Ph <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>		10.0	40	1:1	ENB	9.75	VNB	0.25	1.0	LiB+B	20	2
12	Ph <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>		10.0	40	1.25:1	ENB	9.75	VNB	0.25	1.0	LiB+B	20	2
13	Ph <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>		10.0	40	1.5:1	ENB	9.75	VNB	0.25	1.0	LiB+B	20	2
14	Ph <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>		10.0	40	1.5:1	ENB	9.65	VNB	0.35	1.0	LiB+B	20	2
15	Ph <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>		10.0	40	2:1	ENB	9.75	OD	0.25	1.0	LiB+B	20	2
16	Ph <sub>2</sub> Si(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>		10.0	40	1:1	ENB	4.82	VNB	0.18	1.0	LiB+B	20	2
17	Ph <sub>2</sub> Si(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>		10.0	40	1.25:1	ENB	4.82	VNB	0.18	1.0	LiB+B	20	2
18	Ph <sub>2</sub> Si(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>		10.0	40	1.5:1	ENB	4.82	VNB	0.18	1.0	LiB+B	20	2
19	Ph <sub>2</sub> Si(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>		10.0	40	2:1	ENB	4.82	VNB	0.18	1.0	LiB+B	20	2

\*B = B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; Ph<sub>3</sub>C = Ph<sub>3</sub>CB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>; HNMe<sub>2</sub>Ph = (HNMe<sub>2</sub>Ph)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>; LiB = LiB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>.

B. 중합체 결과 및 중합체 특성												
화합물 실시예/ 실시예	시간 분	수율 (g)	활성 kg/qZr/h	M <sub>w</sub> ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	ML <sup>144</sup> (125°C)	중합체 E:P	디엔 (wt%)	T <sub>g</sub> (°C)	tan δ	평가	
20	10	12	80	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	단명	
21	10	55	362	415	2.96	53	74:26	4.5	-37	0.53	초기 활성은 매우	
22	10	111	730	620	3.38	127	n.d.	n.d.	-34	n.d.	높으나 단명 초기 활성은 매우 높	
23	10	0	--	--	--	--	--	--	--	--	으나 단명; 겔 형성	
10	10	96	635	421	2.58	62	74:26	4.3	-39	0.61	요구됨 활성 없음	
11	10	99	655	233	2.47	36	52:48	7.2	-50	1.5	MAO 촉매로 제조된	
12	10	111	734	287	2.60	51	61:39	6.8	-49	0.89	것보다 우수	
13	10	106	705	334	2.74	62	66:34	7.4	-47	0.72	MAO 촉매로 제조된	
14	10	115	761	430	3.53	78	59:41	5.6	-50	n.d.	것보다 우수	
15	10	101	670	613	3.63	94	70:30	7.4	-44	0.42	MAO 촉매로 제조된	
16	10	75	495	699	2.20	--	66:34	3.8	-43	1.03	것보다 우수	
17	10	68	453	820	2.37	--	70:30	4.3	n.d.	n.d.	무니점도가	
18	10	66	435	935	2.36	--	74:26	4.4	n.d.	n.d.	측정할 수 없음	
19	10	74	488	928	2.39	--	77:23	4.3	n.d.	n.d.	무니점도가	
											측정할 수 없음	

이들 데이터가 나타내는 바와 같이, 비교실시예 20~23에서 사용된 촉매는 수명이 짧고, 초기의 높은 활성후에는 거의 또는 전혀 활성을 나타내지 못했다(비교 실시예 23의 촉매는 활성이 전혀 없었다). 이들 결과와는 대조적으로, 본 발명에 의한 양이온-생성 조촉매의 사용을 보여주는 실시예 10~19는 전 중합반응 기간에 걸쳐 지속적으로 양호한 활성을 나타냈는데, 이 결과는 비교실시예의 양이온-생성 조촉매보다 그 안정성이 매우 높다는 것을 의미한다. 이와같은 결과는, 본 발명의 양이온-생성 조촉매의 보존-함유 화합물이 비교실시예 20 및 23에서와 같이 개별적으로 사용될 때는 수용 불가능한 결과를 초래한다는 것을 생각할 때, 한층 더 놀라운 현상이다.

비교실시예 24~43; 실시예 20~24

비교실시예 20~23/실시예 10~19에서와 본질적으로 동일한 방법을 사용하여, 본 발명의 범위내(실시예 20~24) 및 범위밖(비교실시예 24~43)의 양이온-생성 조촉매에 의하여 활성화된 다양한 메탈로센 촉매도, 중합반응이 수행되었다. 각 중합반응의 조건 및 그 결과가 표 5에 요약된다.

[표 5a]

비교실시예 24~43; 실시예 20~24

A. 중합반응 조건														
화합물 실시예/ 실시예	프로촉매	μmol M	T (°C)	보급 E:P	mL ENB	양이온-생성 조촉매		μmol B	시간 B/M	수율 분	활성 (g) kg/qZr/h	평가		
						mmol Al(Bu) <sup>t</sup> <sub>3</sub>	보론 화합물(들)							
24	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	2.5	40	1:1	5.0	1.0	B	5	2	10	7	175	단명 활성 없음	
25	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	2.5	40	1:1	5.0	1.0	LiB	5	2	10	0	--	활성 없음	
26	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	2.5	40	1:1	5.0	1.0	Ph <sub>3</sub> C	5	2	10	53	894	초기 활성은 매우 높으나 단명	
27	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	2.5	40	1:1	5.0	1.0	HNMe <sub>2</sub> Ph	5	2	10	38	649	초기 활성은 높으나 단명	
20	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	2.5	40	1:1	5.0	1.0	LiB+B	5	2	10	37	631	시간에 따라 활성이 저하 되지 않음	
28	Me <sub>2</sub> Si(Cp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	10.0	40	1:1	5.0	1.0	B	20	2	10	9	58	단명	
29	Me <sub>2</sub> Si(Cp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	10.0	40	1:1	5.0	1.0	LiB	20	2	10	5	36	활성이 매우 낮음	
30	Me <sub>2</sub> Si(Cp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	10.0	40	1:1	5.0	1.0	Ph <sub>3</sub> C	20	2	10	30	212	활성이 매우 높으나 단명	
31	Me <sub>2</sub> Si(Cp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	10.0	40	1:1	5.0	1.0	HNMe <sub>2</sub> Ph	20	2	10	20	139	초기 활성이 높으나 단명 겔 형성	
21	Me <sub>2</sub> Si(Cp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	10.0	40	1:1	5.0	1.0	LiB+B	20	2	10	24	175	시간에 따라 활성이 저하 되지 않음	
32	rac-Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	2.5	40	1:1	5.0	1.0	B	5	2	10	10	292	단명	
33	rac-Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	2.5	40	1:1	5.0	1.0	LiB	5	2	10	0	--	활성 없음	
34	rac-Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	2.5	40	1:1	5.0	1.0	Ph <sub>3</sub> C	5	2	10	228	5642	초기 활성은 매우 높으나 단명	
35	rac-Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	2.5	40	1:1	5.0	1.0	HNMe <sub>3</sub> Ph	5	2	10	169	4239	초기 활성이 높으나 단명 겔 형성	
22	rac-Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	2.5	40	1:1	5.0	1.0	LiB+B	5	2	10	146	3712	시간에 따라 활성이 저하 되지 않음	
36	Me <sub>2</sub> C(Cp-9- Flu)ZrCl <sub>2</sub>	10.0	40	1:1	5.0	1.0	B	20	2	10	9	65	단명	
37	Me <sub>2</sub> C(Cp-9- Flu)ZrCl <sub>2</sub>	10.0	40	1:1	5.0	1.0	LiB	20	2	10	0	--	활성 없음	
38	Me <sub>2</sub> C(Cp-9- Flu)ZrCl <sub>2</sub>	10.0	40	1:1	5.0	1.0	Ph <sub>3</sub> C	20	2	10	69	467	초기 활성이 매우 높으나 단명	
39	Me <sub>2</sub> C(Cp-9- Flu)ZrCl <sub>2</sub>	10.0	40	1:1	5.0	1.0	HNMe <sub>3</sub> Ph	20	2	10	46	321	초기 활성이 높으나 단명 겔 형성	

[표 5b]

A. 중합반응 조건 (계속)														
화합물 실시예/ 실시예	프로촉매	M	μmol M	T (°C)	보급 E:P	mL ENB	양이온-생성 조촉매		μmol B	시간 B/M	수율 분	활성		평가
							mmol Al(Bu <sup>i</sup> ) <sub>3</sub>	보론 화합물*				(g)	kg/gZr/h	
23	Me <sub>2</sub> C(Cp-9-Flu)ZrCl <sub>2</sub>		10.0	40	1:1	5.0	1.0	LiB+B	20	2	10	55	380	시간에 따라 약간의 활성 저하
40	Me <sub>2</sub> Si(Cp*)(NBu <sup>i</sup> )TiCl <sub>2</sub>		10.0	40	1:1	5.0	1.0	B	20	2	10	8	97	단명
41	Me <sub>2</sub> Si(Cp*)(NBu <sup>i</sup> )TiCl <sub>2</sub>		10.0	40	1:1	5.0	1.0	LiB	20	2	10	0	--	활성 없음
42	Me <sub>2</sub> Si(Cp*)(NBu <sup>i</sup> )TiCl <sub>2</sub>		10.0	40	1:1	5.0	1.0	Ph <sub>3</sub> C	20	2	10	107	1349	초기 활성은 매우 높으나 단명
43	Me <sub>2</sub> Si(Cp*)(NBu <sup>i</sup> )TiCl <sub>2</sub>		10.0	40	1:1	5.0	1.0	HNMe <sub>2</sub> Ph	20	2	10	90	1154	초기 활성은 높으나 단명 겔 형성
24	Me <sub>2</sub> Si(Cp*)(NBu <sup>i</sup> )TiCl <sub>2</sub>		10.0	40	1:1	5.0	1.0	LiB+B	20	2	10	94	1196	시간에 따라 활성이 저하되지 않음

\*B = B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; Ph<sub>3</sub>C = Ph<sub>3</sub>CB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>; HNMe<sub>2</sub>Ph = (HNMe<sub>2</sub>Ph)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>; LiB = LiB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>.

Al(Bu<sup>i</sup>)<sub>3</sub>+ Ph<sub>3</sub>C 조촉매는 높은 초기 활성을 지닌 활성화 메탈로센 촉매를 산출(비교실시예 26, 30, 34, 38 및 42)한 반면에, 그 활성은 본 발명의 양이온-생성 조촉매로 메탈로센 프로촉매를 활성화함으로써 제조된, 훨씬 안정한 촉매에 비하여 수명이 짧다. 이와같은 결과의 차이는 첨부된 제1도에 그래프로 도시되는데, 상기 도면은 Al(Bu<sup>i</sup>)<sub>3</sub>+ Ph<sub>3</sub>C(비교실시예 30)로 활성화된 프로촉매 및 Al(Bu<sup>i</sup>)<sub>3</sub>+ LiB+ B(실시예 21)로 활성화된 프로촉매 사이에 있어서, 시간에 따른 모노머의 소모에 대한 비교를 나타낸다. Al(Bu<sup>i</sup>)<sub>3</sub>+ Ph<sub>3</sub>C 조촉매로 얻어진 촉매는 대략 수분내에 모든 활성을 상실하는 반면에 본 발명의 Al(Bu<sup>i</sup>)<sub>3</sub>+ LiB+ B 조촉매로 얻어진 촉매는 중합반응의 전 10분간에 걸쳐 양호한 활성을 계속적으로 제공하였다.

Al(Bu<sup>i</sup>)<sub>3</sub>+ Ph<sub>3</sub>C 조촉매로 얻어진 메탈로센에 대하여 관측된 바와 대체적으로 동일한 류의 불안정성이, 비교실시예 27, 31, 35 및 39의 Al(Bu<sup>i</sup>)<sub>3</sub>+ HNMe<sub>2</sub>Ph 조촉매로 활성화된 메탈로센에서도 증명되었는데, 후자가 중합체의 겔화를 일으키는 더욱 불리한 현상을 나타내었다.

비교실시예 44~48; 실시예 25~27

비교실시예 44~48은 액상 중합반응 방법 A를 사용하며, 공지 MAO-활성화 촉매형태의 사용을 예시한다. 실시예 25~27은 액상 중합반응 방법 B를 사용하며, 비교실시예에서 사용된 동일 프로촉매를, 본 발명에 의한 양이온-생성 조촉매로 활성화시킴으로써 얻어진 촉매의 사용을 예시한 것이다. 중합반응의 조건, 그 결과 및 중합체 생성물의 특성이 표 6에 요약된다.

[표 6]

비교실시예 44-48; 실시예 25-27

A. 중합반응 조건														
화합물 실시예/ 실시예	프로촉매	μmol M	T (°C)	보급 E:P	디엔 형태	가지치기 디엔		MAO 조촉매		양이온-생성 조촉매		B	B/M	
						mL	형태	mmol Al(MAO)	MAO/ M	mmol Al(Bu <sup>1</sup> ) <sub>3</sub>	보론 화합물*			
44	Me <sub>2</sub> Si(Cp*)(NBu <sup>1</sup> )TiCl <sub>2</sub>	12.5	40	2:1	ENB	5.0	--	--	4.12	3300	1.0	--	--	--
45	Me <sub>2</sub> Si(Cp*)(NBu <sup>1</sup> )TiCl <sub>2</sub>	12.5	40	2:1	ENB	4.88	VNB	0.12	4.12	3300	1.0	--	--	--
46	Me <sub>2</sub> Si(Cp*)(NBu <sup>1</sup> )TiCl <sub>2</sub>	12.5	70	2:1	ENB	5.0	--	--	4.12	3300	1.0	--	--	--
47	Me <sub>2</sub> Si(Cp*)(NBu <sup>1</sup> )TiCl <sub>2</sub>	12.5	70	2:1	ENB	4.88	VNB	0.12	4.12	3300	1.0	--	--	--
48	Me <sub>2</sub> Si(Cp*)(NBu <sup>1</sup> )TiCl <sub>2</sub>	12.5	70	2:1	ENB	4.75	VNB	0.25	4.12	3300	1.0	--	--	--
25	Me <sub>2</sub> Si(Cp*)(NBu <sup>1</sup> )TiCl <sub>2</sub>	12.5	70	2:1	ENB	5.0	--	--	--	--	1.0	LiB+B	25	2
26	Me <sub>2</sub> Si(Cp*)(NBu <sup>1</sup> )TiCl <sub>2</sub>	12.5	70	2:1	ENB	4.75	OD	0.25	--	--	1.0	LiB+B	25	2
27	Me <sub>2</sub> Si(Cp*)(NBu <sup>1</sup> )TiCl <sub>2</sub>	12.5	70	2:1	ENB	4.5	OD	0.5	--	--	1.0	LiB+B	25	2

\*B = B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; LiB = LiB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>.

B. 중합체 결과 및 중합체 특성														
화합물 실시예/ 실시예	시간 분	수율 (g)	활성 kg/qZr/h	M <sub>w</sub> ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	ML <sub>1+4</sub> (125°C)	중합체 E:P	디엔 (wt%)	Tg(°C)	tan δ	평가			
44	30	48	326	338	2.00	42	59:41	5.8	-45	3.28	MAO/Zr 비율	높음		
45	30	50	337	438	2.26	72	62:38	5.8	-43	1.16	MAO/Zr 비율	높음		
46	15	72	484	323	2.02	37	70:30	4.1	-37	2.67	MAO/Zr 비율	높음, T <sub>2</sub> 높음		
47	15	83	555	368	2.13	44	69:31	3.7	-38	1.75	MAO/Zr 비율	높음, T <sub>2</sub> 높음		
48	15	74	498	384	2.21	53	71:29	3.8	-36	1.27	MAO/Zr 비율	높음, T <sub>2</sub> 높음		
25	15	93	618	509	2.31	89	68:32	4.2	-40	1.72	MAO에서 보다 활성, M <sub>w</sub> 높음			
26	15	91	601	540	2.57	94	67:33	3.8	-40	0.54	OD 매우 효율적			
27	15	92	622	598	2.77	104	68:32	3.9	-42	0.49	추가 OD에 대하여 거의 별도의 효과 없음			

프로촉매로서 MAO를 사용할 경우(비교실시예 44~48), 수용 가능한 촉매 활성을 달성하기 위하여는 비정상하게 높은 MAO/프로촉매 비율이 요구된다. 특히 고온(70°C)에서는, 프로필렌의 반응성이 바람직하지 못하며, 중합체 생성물의 Tg 수용할 수 없을 정도로 높다. 이들 결과와는 대조적으로, 프로촉매를 활성화하기 위하여 본 발명의 양이온-생성 조촉매를 사용하면(실시예 25~27), 보다 높은 수율 및 큰 활성을 제공하며 Mw, ML<sub>1+4</sub> 및 Tg가 보다 양호한 중합체를 생성한다.

본 발명의 하나의 선택적인 구체예에 있어서, 중합반응 기간중, 수소와 같은 공지의 연쇄 전달체의 사용을 통하여, 특정 최종 용도에 요망될 수도 있는 액상중합체일지라도, 본 명세서에 기재된 탄성중합체의 분자량이 의도적으로 및 실제적으로 저하되어 저분자량을 초래할 수 있다.

[표 7]

실시예 <sup>a</sup>	반응기에 충전					중합체 특성			
	디엔	mL	α-올레핀	mL	E:P	wt%		ML <sub>1+4</sub> (125℃)	평가
						디엔	α-올레핀 <sup>c</sup>		
28	ENB	25	--	--	65:35	20.1	--	65	선형상
29	DCPD	15	--	--	67:33	15.2	--	68	선형상
30	ENB	10	옥텐	10	65:35	6.1	8.2	39	약간 가지상
31	ENB	5	이소프렌	10	68:32	3.0	6.4	86	가지상
32	ENB	10	스티렌	10	69:31	6.1	5.7	67	약간 가지상
33	ENB	20	옥텐	30	b	15.3	26	22	약간 가지상

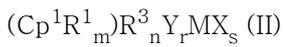
주; a. 중합반응 조건; 1500mL 헥산, 40℃, 50psig에서의 에틸렌;프로필렌 질량유동비 1:1  
 트리이소부틸 알루미늄=0.67mM, [Ph<sub>2</sub>Cp-9-Flu)ZrCl<sub>2</sub>]=[LiB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]=[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]=7.67  
 마이크로몰  
 b. 프로필렌 없음.  
 c. FTIR에 의하여 계산.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

탄성중합체를 제조하기 위하여, 메탈로센 프로촉매를 조촉매와 결합시킴으로써 제조된 생성물로 된 촉매의 존재하 액상 탄성중합체 형성 중합반응 조건하에서 모노머를 중합시키는 단계를 포함하고,

상기 메탈로센 프로촉매는 하기 일반식 (I), (II) 또는 (I) 및 (II)의 화합물이고,



여기서, 리간드(Cp<sup>1</sup>R<sup>1</sup><sub>m</sub>)의 Cp<sup>1</sup> 및 리간드(Cp<sup>2</sup>R<sup>2</sup><sub>p</sub>)의 Cp<sup>2</sup>는 동일 또는 상이한 시클로펜타디에닐 고리이고,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 할로젠 또는 20까지의 탄소원자를 함유하는 히드로카르빌, 할로카르빌, 또는 히드로카르빌-치환 유기준금속, 또는 할로카르빌-치환 유기 준금속 그룹이고,

m은 0~5이고,

p는 0~5이고,

회합된 시클로펜타디에닐 고리의 인접한 탄소 원자상의 2개의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 치환체는 함께 결합되어 4~20 탄소원자를 함유하는 고리를 형성할 수 있으며,

R<sup>3</sup>는 가교결합작용 그룹이고,

n은 0 또는 1,

Y는 이종원자가 M에 배위결합되어 있는, 이종원자 함유 리간드이고,

M은 원자가가 3~6인 전이금속이며,

각 X는 비-시클로펜타디에닐 리간드인데, 독립적으로, 할로젠 또는 약 20까지의 탄소원자를 함유하는 히드로카르빌, 옥시히드로카르빌, 할로카르빌, 히드로카르빌-치환 유기준금속, 옥시히드로카르빌-치환 유기준금속, 또는 할로카르빌-치환 유기준금속 그룹이며,

q는 M의 원자가에서 2를 뺀 것과 같으며,

r은 n의 값을 가지며,

s는 r이 0일 때는 M의 원자가에서 1을 뺀 것과, r이 1일 때는 M의 원자가에서 2를 뺀 것과 같으며,

상기 조촉매는 메탈로센 프로촉매의 하나 이상의 X 리간드를 그 전체 수까지, 독립적으로, 수소원자 또는 20까지의 탄소원자를 함유하는 카르보히드릴 그룹 또는 20까지의 탄소원자를 함유하는 옥시카르보히드릴 그룹으로 교환할 수 있는 금속-, 준금속-, 또는 금속 및 준금속-함유 제1성분; 하나 이상의 전자 끌기 치환체를 지니는 하나 이상의 아릴 그룹을 갖는, 중성의 금속-, 준금속-, 또는 금속 및 준금속-함유 제2성분; 및 하나 이상의 전자 끌기 치환체를 지니는 하나 이상의 아릴 그룹을 갖는 음이온 금속-함유 제3성분 단독 또는 하나 이상의 전자 끌기 치환체를 갖는 하나 이상의 아릴 그룹을 갖는 준금속-함유 제3성분과 조합된 제3성분을 포함하는 양이온-생성 조촉매 또는 알루미늄옥산이며,

단, 메탈로센 프로촉매가 화학식(I) 중의 하나이고, 조촉매가 알루미늄옥산 단독 또는 알루미늄옥산과 부가된 트리알킬알루미늄의 조합물이면, 리간드(Cp<sup>1</sup>R<sup>1</sup><sub>m</sub>)는 리간드(Cp<sup>2</sup>R<sup>2</sup><sub>p</sub>)와 상이하며, 가교결합작용 그룹 R<sup>3</sup>는 2이상의 거대 그룹을 함유하며 및 n은 1이고, 프로촉매가 완전히 화학식(II)중의 하나이면, 조촉매는 양이온-생성 조촉매를 포함하는 것인 에틸렌 및 하나 이상의 기타 α-올레핀을 하나 이상의 디엔 모노머 없이 또는 없이 액상 중합반응하는 방법.

### 청구항 2.

제1항에 있어서, 메탈로센 프로촉매(I)에서, 가교결합 작용그룹 R<sup>3</sup>가 하기 구조를 지니는 방법.

[화학식 9]



여기서 거대그룹 R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 각각 독립적으로, 20까지의 탄소원자 및 0~3개의 이종원자를 함유하는 시클로히드로카르빌 그룹이거나 또는 상기 그룹을 함유한다.

### 청구항 3.

제2항에 있어서, 시클로히드로카르빌 그룹이 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 시클로알케닐, 헤테로시클로알케닐, 아릴, 헤테로아릴, 알카릴, 알킬헤테로아릴, 아랄킬, 또는 헤테로아랄킬 그룹인 방법.

### 청구항 4.

제1항의 따른 에틸렌의 액상 중합반응 방법에 의하여 제조되고, 200,000 내지 2,000,000의 Mw, 10 내지 200의 125℃에서의  $ML_{1+4}$ , 1.25 내지 10의 Mw/Mn, -25℃ 내지 -50℃의 Tg, 및 0.3 내지 7의 tanδ 값을 갖는 탄성중합체.

도면

도면1

