

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08F 297/08 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월29일 10-0564499 2006년03월20일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1999-7007041	(65) 공개번호	10-2000-0070780
(22) 출원일자	1999년08월04일	(43) 공개일자	2000년11월25일
번역문 제출일자	1999년08월04일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/002735	(87) 국제공개번호	WO 1998/34970
국제출원일자	1998년02월06일	국제공개일자	1998년08월13일

(81) 지정국 국내특허 : 브라질, 캐나다, 중국, 일본, 대한민국, 멕시코, 싱가포르,

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

(30) 우선권주장	60/037,323	1997년02월07일	미국(US)
	60/046,812	1997년05월02일	미국(US)
	60/067,782	1997년12월10일	미국(US)

(73) 특허권자 엑손모빌 케미칼 패턴즈 인코포레이티드
미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200

(72) 발명자 마켈에릭제이
미국텍사스주77345킹우드내츨렐브릿지드라이브4534

 웡웨이킹
미국텍사스주77059휴스턴새도우폴스코트13707

 테크메지안아멘에이치
미국텍사스주77345킹우드에버그린클리프트레일2806

 피콕크앤드류제이
미국텍사스주77062휴스턴아일랜드메도우코트810

(74) 대리인 김창세
 장성구

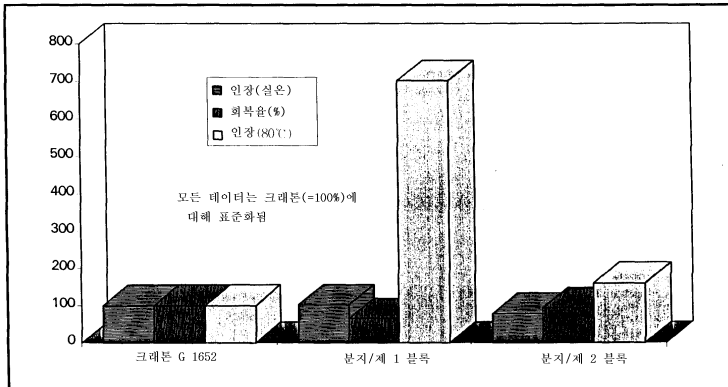
심사관 : 박노춘

(54) 분지된 올레핀 공중합체로부터 제조된 열가소성 엘라스토머 조성물

요약

본 발명은, A) DSC로 측정할 때 10°C 이하의 Tg; B) 80°C 보다 높은 Tm; C) 300% 이상의 파단 신도; D) 1500psi (10,300kPa) 이상의 인장 강도; 및 E) 50% 이상의 탄성 복원율을 가지며 삽입 중합반응할 수 있는 올레핀계 불포화 단량체로부터 유도된 분지된 올레핀 공중합체를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, A) 40%보다 높은 쇄 말단 기 불포화도를 갖는 공중합체를 형성하기에 충분한 조건하에 중합반응에서 에틸렌 또는 프로필렌 및 임의로는 하나 이상의 공중합성 단량체를 중합하는 단계; 및 B) A)의 생성물과 에틸렌 및 하나 이상의 단량체를 공중합하여서 분지된 올레핀 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는, 본 발명의 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 분지된 올레핀 공중합체 조성물은 스티렌 블록 공중합체 조성물에 대한 대체물로서 및 기타 전형적인 열가소성 엘라스토머 용도로 적합하다.

대표도



명세서

기술분야

본 발명은 저 결정도의 폴리에틸렌 골격에 결합된 결정성 폴리올레핀 측쇄를 갖는 분지된 올레핀 공중합체로 이루어진 열가소성 엘라스토머 조성물에 관한 것이다.

배경기술

삼블록 및 다블록 공중합체는, "경질(hard)"(결정성 또는 유리질) 블록을 연결시키는 "연질(soft)"(엘라스토머성) 블록으로 인해 열가소성 엘라스토머("TPE")로서 유용한 엘라스토성 중합체 관련 분야에서 널리 알려져 있다. 경질 블록은 전형적인 사용 온도에서 중합체 망상구조를 결합시킨다. 그러나, 중합체가 경질 블록의 용융 온도 또는 유리 전이 온도 이상으로 가열될 때, 상기 중합체는 열가소성 거동을 나타내면서 쉽게 유동한다. 예컨대, 홀든(G.Holden)과 레게(N.R.Legge)의 문헌 [Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review, Oxford University Press, 1987]을 참조한다.

가장 잘 알려진 부류의 시판중인 TPE 중합체는 스티렌계 블록 공중합체(SBC)이며, 전형적으로는 스티렌-이소프렌-스티렌 및 스티렌-부타디엔-스티렌 등의 전형적으로 선형 삼블록 중합체이다. 상기 삼블록 중합체 중에서, 스티렌-부타디엔-스티렌 삼블록 중합체는 수소화에 의해 본질적으로 스티렌-(에틸렌-부텐)-스티렌 블록 공중합체로 전환된다. 또한, 방사형 및 별형으로 분지된 SBC 공중합체가 널리 알려져 있다. 이들 공중합체는 전형적으로 후속적인 음이온성 중합반응 또는 선형 이블록 공중합체의 화학적 커플링에 의해 제조된다. 전형적인 SBC 및 TPE의 유리 전이 온도(Tg)는 약 80 내지 90°C 이하이고, 따라서 보다 높은 온도 사용 조건하에서 이들 공중합체의 효율성에는 한계가 있다. 아가왈(S.L.Aggarwal)의 문헌 [Structures and Properties of Block Polymers and Multiphase Polymer Systems: An Overview of Present Status and Future Potential, Sixth Biennial Manchester Polymer Symposium, UMIST Manchester, March 1976]을 참조한다.

올레핀의 삽입 또는 배위 중합반응은 공정의 효율성 및 공급물의 비용 차이라는 두 가지 이유로 인해 공중합체 생성물을 제공하는 보다 경제적으로 효율적인 수단을 제공할 수 있다. 따라서, 에틸렌 및 C₃-C₈ α-올레핀과 같은 올레핀계 불포화 단량체로부터 제조된 유용한 TPE 중합체가 개발되었으며, 이 또한 널리 알려져 있다. 예로는 폴리프로필렌과 같은 열가소성 올레핀("TPO")과 에틸렌-프로필렌 공중합체의 물리적 블렌드, 및 에틸렌-프로필렌 또는 에틸렌-프로필렌-디올레핀

상이 폴리프로필렌 매트릭스중에서 충분히 분산된 불연속 유연상 입자를 유지하도록 동적으로 가황된 유사한 블렌드를 포함한다. 레계의 문헌[Thermoplastic elastomer categories: a comparison of physical properties, ELASTOMERICS, pages 14-20 (Sept., 1991)] 및 상기 문헌에 인용된 문헌을 참고한다.

올레핀 중합을 위한 메탈로센 촉매의 이용이 당해 분야에 추가적으로 기여하였다. 미국 특허 제 5,391,629호는 에틸렌 및 α-올레핀 단량체로부터 제조된 테이퍼링된 블록 선형 중합체를 포함하는 열가소성 엘라스토머 컴파운드를 기재하고 있다. 경질 부분과 연질 분절을 갖는 중합체는 상기 분절 둘다를 제조할 수 있는 단일 부위 메탈로센 촉매를 사용하여 제조할 수 있다고 한다. 고밀도 폴리에틸렌 또는 이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌의 경질 블록 및 에틸렌-프로필렌 고무의 연질 블록을 갖는 선형 열가소성 엘라스토머가 예로 제공되어 있다. 일본 특허 공개공보 92-337308호는 이소택틱 폴리프로필렌을 형성하기 위해 우선 프로필렌을 중합시킨 후 폴리프로필렌을 에틸렌 및 프로필렌과 공중합시킴으로써 제조된 폴리올레핀 공중합체에 대하여 기재하고 있으며, 상기에서 2가지 중합반응은 유기알루미늄 화합물 및 규소-가교된 비스사이클로펜타디에닐 지르코늄 디할라이드 화합물의 존재하에 실시되었다.

로세(D.J.Lohse), 다타(S.Datta) 및 크레스게(E.N.Kresge)의 문헌[Macromolecules 24, 561 (1991)]은 에틸렌, 프로필렌 및 디올레핀의 삼원중합반응에 의해 시클릭 디올레핀의 작용기를 갖는 EP 골격을 기재하고 있다. 통계적으로 작용기를 갖는 EP의 "연질 블록"은 이어서 이소택틱 폴리프로필렌을 생성시키는 촉매의 존재하에 프로필렌과 공중합되었다. 이러한 방식으로 "경질" 블록 폴리프로필렌 쇠의 일부는 이들이 형성될 때 EP의 "연질" 블록상에 있는 잔류한 올레핀계 불포화에 의해 그래프트된다. 유럽 특허 공개공보 제 0 366 411호를 참조한다. 다중 작용을 갖는 쇠가 후속 반응에서 사용되는 이러한 반응 종류의 한계는 당해 분야에서 켈이라고 전형적으로 불리우는 바람직하지 않은 고분자량 물질이 형성되는 것이다. 미국 특허 제 4,999,403호는 EPR 골격내 작용기가 반응 기를 갖는 이소택틱 폴리프로필렌을 그래프트시키는데 사용되는 유사한 그래프트 공중합체 화합물을 기재하고 있다. 상기 문헌 둘다에서, 그래프트 공중합체가 이소택틱 폴리프로필렌과 에틸렌-프로필렌 고무의 블렌드에 대해 상용화제(compatibilizer) 화합물로서 유용하다고 한다.

발명의 요약

본 발명은, A) DSC로 측정될 때 10°C 이하의 Tg; B) 80°C 보다 높은 용점(Tm); C) 300% 이상, 바람직하게는 500% 보다 큰 파단 신도; D) 1,500psi(10,300kPa) 이상, 바람직하게는 2,000psi(13,800kPa) 이상의 인장 강도; 및 E) 50% 이상의 탄성 복원율을 갖는 것으로, 삽입 중합반응을 할 수 있는 올레핀계 불포화 단량체로부터 유도된 분지된 올레핀 공중합체를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 분지된 올레핀 공중합체는 올레핀 및 임의로는 하나 이상의 공중합성 단량체로부터 유도된 결정성 측쇄를 포함하여, Tm이 80°C보다 높고, 수 평균분자량(Mn)이 1,500 초과 45,000 미만인 중합체이다. 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은, A) 40% 보다 높은 쇠-말단 기 불포화도를 갖는 결정성 또는 유리질 공중합체를 형성하기에 충분한 조건하에 중합반응에서 올레핀을, 임의로는 하나 이상의 공중합성 단량체와 공중합시키는 단계; 및 B) 단계 A)로부터의 생성물을 에틸렌 및 하나 이상의 공중합성 단량체와 공중합시켜 분지된 올레핀 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조될 수 있다. 이러한 열가소성 엘라스토머 조성물은 통상적으로 중요한 SBC 공중합체의 탄성과 비교할 때 필적하거나 우수한 탄성을 나타내고, 따라서 이러한 시판되는 중요한 종류의 제품에 대해 공급물 원료 및 산업상 제조의 또 다른 수단을 제공한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 시판중인 스티렌 블록 공중합체 열가소성 엘라스토머와 본 발명의 분지된 올레핀 공중합체의 물리적 특성을 측정하여 비교한 것을 예시한 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은 공중합체 골격과 중합체 측쇄 둘다가 활성화된 전이 금속 유기금속 촉매 화합물에 의해 배위 또는 삽입 조건하에서 중합된 모노올레핀으로부터 유도된 분지된 공중합체로 이루어진다. 측쇄는 경질 상도메인(본 발명에서는 당해 기술에서 이해되는 의미에 따른다)에 적합한 결정질, 반결정질 또는 유리질 특성을 나타내도록 공중합되어서, 열가소성 엘라스토머 조성물의 상보적인 연질 상도메인 특성에 적합하도록 측쇄보다는 덜 결정질이거나 또는 덜 유리질인, 바람직하게는 실질적으로 무정형인 중합체 골격에 결합된다.

결정성 측쇄는 삽입 중합반응 조건하에서 결정질 또는 유리질 중합체 분절을 형성할 수 있는 화학적 단위로 구성된다. 이러한 기준을 충족시키는 공지된 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 3-메틸-1-펜텐 및 이들의 공중합체이고, 예를 들면 α-올레핀, 시클릭 올레핀 또는 스티렌계 공단량체와의 에틸렌 공중합체를 포함한다. 공단량체의 양이 결정도를 붕괴시키기에 불

충분하여 Tm이 80℃ 미만으로 낮아진다면 에틸렌 또는 프로필렌 공중합체 측쇄가 바람직하다. 적합한 공단량체는 C₃-C₂₀ α-올레핀 및 한 쌍으로 이치환된 단량체, C₅-C₂₅ 시클릭 올레핀, 스티렌계 올레핀, 및 시클릭 및 스티렌계 올레핀의 보다 적은 탄소수의 (C₃-C₈) 알킬 치환된 동족체를 포함한다. 따라서, 전형적으로는, 측쇄는 에틸렌 85 내지 100몰%와 공단량체 0 내지 15몰%, 바람직하게는 에틸렌 90 내지 99몰%와 공단량체 1 내지 10몰%, 가장 바람직하게는 에틸렌 94 내지 98몰%와 공단량체 2 내지 6몰%을 포함한다. 다르게는, 측쇄는 프로필렌 90 내지 100몰%와 공단량체 0 내지 10몰%, 바람직하게는 프로필렌 92 내지 99몰%와 공단량체 1 내지 8몰%, 가장 바람직하게는 프로필렌 95 내지 98몰%와 공단량체 2 내지 5몰%을 포함한다. 특히, 측쇄의 Mn이 약 3000 이상으로 증가할수록, 메짐성(embrittlement)을 최소화시키기 위해 소량의 공단량체, 예컨대 공단량체 약 0.2 내지 4.0몰%을 투입하는 것이 바람직하다. 공단량체는 결정도의 붕괴능 이외의 특성을 기준으로 선택할 수 있으며, 예컨대 보다 긴 올레핀 공단량체(예: 1-옥텐)가 개선된 폴리에틸렌 필름 인열에 대하여는 1-부텐과 같은 보다 짧은 올레핀에 비해 바람직할 것이다. 폴리에틸렌 필름의 탄성 또는 차단성의 개선을 위하여 노르보르넨 또는 알킬-치환된 노르보르넨과 같은 시클릭 공단량체가 α-올레핀에 비해 바람직할 수 있다.

측쇄는 예컨대, 1.1 내지 30, 전형적으로는 2 내지 8의 좁은 분자량 분포 또는 넓은 분자량 분포(Mw/Mn)를 가질 수 있다. 추가적으로, 측쇄는 상이한 공단량체 조성을 가질 수 있으며, 예컨대 미국 특허 시행령에 따라 참고로 인용된 미국 특허 제 5,382,630호에 기재된 직각형 조성 분포(CDBI > 50%)가 있다. 임의로는, 상이한 분자량 및/또는 조성물을 갖는 측쇄의 혼합물이 사용될 수 있다.

측쇄의 Mn은 1,500 내지 45,000 범위내에 있다. 바람직하게는, 측쇄의 Mn은 1,500 내지 30,000이고, 더욱 바람직하게는 Mn은 1,500 내지 25,000이다. 측쇄의 수는 측쇄의 Mn과 관련되어 (측쇄의 중량):(결합된 측쇄 사이에 있거나 바깥쪽에 있는 중합체 골격 분질의 총 중량)의 총 중량비는 60% 미만, 바람직하게는 40 내지 50%이다. 본원에서 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 및 차등 굴절률(DRI) 측정치에 의해 결정된다. 상기 종류에 속하는 바람직한 분지된 올레핀계 공중합체는 시차 주사 열량계로 측정(5℃/min 이상으로 주사하는 동안 80℃ 이상의 온도에서 기록된 열 유동을 통합하여 측정)할 때 90cal/g 이하의 용합 엔탈피(ΔH_f)를 갖는다.

골격 구조물의 측쇄 절단을 고려할 때 골격 또는 골격 중합체 분질은 측쇄보다 낮은 Tm(또는 Tm을 나타내지 않는 경우에는 Tg)을 가져야 한다. 따라서, 바람직하게는 측정가능한 결정도를 갖지 않거나 또는 -10℃보다 낮은 Tg를 갖는 화학적 단위 분질을 포함한다. 함께 고려하는 경우에 골격 분질은 전형적으로 80℃ 이하의 Tm 및 -10℃ 이하의 Tg를 갖는다. 엘라스토머성 골격이 특히 적합한데, 이는 전형적으로 에틸렌 및 하나 이상의 C₃-C₁₂ α-올레핀 또는 디올레핀으로 구성되며, 특히 프로필렌과 1-부텐으로 이루어진다. 그 밖에 공중합성 단량체는 한 쌍으로 이치환된 올레핀(예: 이소부틸렌), 시클릭 올레핀(예: 시클로펜텐, 노르보르넨 및 알킬-치환된 노르보르넨), 및 스티렌계 단량체(예: 스티렌과 알킬-치환된 스티렌)를 포함한다. 저 결정도 골격이 적합한데, 예를 들면 (전술한 바와 같이) 공단량체 함량이 높은, 예컨대 8몰%보다 높은 에틸렌 공중합체이다.

상기에서 지적한 바와 같이, 골격 질량은 전형적으로 전체 중합체 질량, 즉 골격과 측쇄 질량의 40중량% 이상을 포함하여서, 골격은 전형적으로 약 50,000 이상의 공칭 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는다. "공칭"이란 용어는 골격의 Mw의 직접적인 측정이 대개는 불가능하지만 공중합체 생성물의 특징이 모노올레핀만을 포함하는 중합체 골격과 측쇄 분지의 삽입 간의 밀접하게 근사한 중량과 관련된 Mw 측정치를 나타내는 것을 지적하기 위해 사용된다.

상기 측쇄와 골격을 포함하는 분지된 올레핀 공중합체는 실시예에 대해 정의된 바와 같이 GPC/DRI에 의해 측정될 때 50,000 이상의 Mw를 전형적으로 갖는다. Mw는 전형적으로 300,000을 초과하고, 바람직하게는 200,000을 초과하며, 500,000 이하이거나 또는 그 이상일 수 있다.

본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은, A) 40%보다 높은 측쇄 말단 불포화도, 80℃ 이상의 Tm 및 10℃ 이하의 Tg를 갖는 공중합체를 형성하기에 충분한 조건하에 중합반응에 에틸렌 또는 프로필렌을, 임의로는 하나 이상의 공중합성 단량체와 공중합시키는 단계; 및 B) 단계 A)로부터의 생성물을 에틸렌 및 하나 이상의 공중합성 단량체와 공중합시켜 분지된 올레핀 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조될 수 있다. 단계 A)에서 제조된 에틸렌계 매크로머(macromer)의 경우, Tg는 바람직하게는 -5℃ 미만이고, 더욱 바람직하게는 -10℃ 미만이다.

공정 단계 A)는 에틸렌 및 임의로는 하나 이상의 공중합성 단량체가 알킬알루미늄 조촉매에 의해 활성화된 전이 금속 올레핀 중합촉매와 접촉하는 용액 공정에 의해 유용하게 실시될 수 있으며, 이 때 알루미늄 대 전이 금속의 몰비는 약 220:1 미만이다. 이와 같이 형성된 말단 불포화된 공중합체 개체는, 단지 포화된 말단만을 갖는 공중합체 생성물을 분리하거나 분

리하지 않고, 활성화된 전이 금속 삽입 중합촉매, 특히 에틸렌 공중합체를 분지된 올레핀 공중합체에 결합시킬 수 있는 촉매를 사용하는 용액, 슬러리 또는 기상 에틸렌 중합반응에 의한 별도 반응에서 에틸렌 및 공중합성 단량체와 공중합될 수 있다.

또 다르게는, 공정 단계 A)는 프로필렌 및 임의로는 하나 이상의 공중합성 단량체가 입체 견고한 전이 금속 올레핀 중합촉매와 접촉하는 용액 공정에서 실시될 수 있으며, 상기 촉매는 임의의 적합한 조촉매에 의해 활성화되어 입체 규칙적인 폴리프로필렌을 생성할 수 있으며, 반응 온도는 다수의 개체가 말단 불포화된 중합체 쇄가 되도록 충분히 높은 온도에서, 예컨대 약 85°C보다 높게, 바람직하게는 약 90°C보다 높게 유지한다. 이와 같이 형성된 말단 불포화된 공중합체 개체는, 단지 포화 말단만을 갖는 공중합체 생성물을 분리하거나 분리하지 않고 활성화된 전이 금속 삽입 중합촉매, 구체적으로는 저결정도 골격을 갖는 분지된 올레핀 공중합체내로 프로필렌 공중합체를 결합시킬 수 있는 촉매를 사용하는 용액, 슬러리 또는 기상 에틸렌 중합반응에 의한 별도 반응에서 에틸렌 및 공중합성 단량체, 또는 저결정도 중합체의 제조에 적합한 그 밖에 선택된 단량체와 공중합될 수 있다.

촉매 에틸렌 공중합체를 형성하는데 충분한 조건은 기재된 촉매 올레핀-유도된 단위 구성 및 불포화 쇄 말단을 형성하는데 도움이 되는 촉매 및 공정 조건을 확보하는데 적합한 에틸렌 및 공단량체 반응물의 비를 사용함을 포함한다. 1997년 2월 7일자로 출원된 동시 계류중인 미국 특허 가출원 제 60/037323호의 교시는 적합한 촉매 선택에 특정적이며, 고수율의 비닐 불포화를 갖는 매크로머 공중합체 쇄를 제조하는데 사용된다. 불포화-함유 매크로머를 제조하는 단계 A)에서 사용된 메탈로센 촉매는 본질적으로 에틸렌의 삽입 중합반응을 가능하게 하는 임의의 촉매일 수 있으며, 높은 공단량체 결합능을 갖거나(하기 참조) 또는 낮은 공단량체 결합능을 갖는 촉매일 수 있다. 낮은 결합능을 갖는 촉매는 전형적으로 금속 배위 부위에서 더욱 밀집된 것이고, 미가교 메탈로센 촉매 및 치환된 미가교 메탈로센 촉매가 특히 적합하다. 비닐리덴-말단 에틸렌-1-부텐 공중합체를 고 수율로 제조할 수 있는 방법을 기재하고 있는 미국 특허 제 5,498,809호, 국제 특허 공개공보 WO 94/19436호 및 WO 94/13715호의 교시를 참조한다. 또한, 높은 수준의 비닐리덴 쇄-말단 불포화도를 갖는 에틸렌-이소부틸렌 공중합체의 제조방법에 대하여는, 1996년 5월 21일자로 출원된 동시 계류중인 미국 특허원 제 08/651,030호의 교시를 참조한다. 전술된 발명의 상세한 설명과 이하의 상세한 설명을 통틀어서, 불포화에 대해 언급할 때 "쇄-말단" 또는 "말단"이라는 용어는 쇄의 말단에 정확하게 위치하는 지에는 상관없이 삽입 중합반응에 적합한 올레핀 불포화를 의미한다. 또한, 235°C 이상의 결정 용점을 갖는 에틸렌-시클릭이 교대로 있는 올레핀 공중합체를 언급하고 있는 미국 특허 제 5,324,801호 및 미국 특허 제 5,621,054호를 참조하며, 이들 상세한 설명의 적합한 촉매를 이용하여 제조된 매크로머는 본 발명의 열가소성 엘라스토머의 경질 상 성분으로서 작용하는데 효과적인 유리질 양태를 갖는다. 이러한 의미를 나타내는 문장을 갖는 모든 문헌이 미국 특허 시행령에 따라 참고문헌으로 인용된다.

특정한 양태에서, 후속적인 공중합반응에서의 분지체로 적합한 중합성 비닐-함유, 에틸렌-함유 매크로머 생성물은, 알킬 알루미늄 활성화제(예: 메틸 알루미늄 산(MAO))중 알루미늄 대 전이 금속의 바람직한 몰비를 갖는 용액 중합반응 조건하에서 제조될 수 있다. 바람직하게는, 상기 함량은 20 이상 175 이하이며, 더욱 바람직하게는 20 이상 140 이하이며, 가장 바람직하게는 20 이상 100 이하이다. 반응의 온도, 압력 및 시간은 선택된 공정에 따라 좌우되지만, 일반적으로는 용액 공정의 일반적인 범위내에 있다. 따라서, 온도는 20 내지 200°C이고, 바람직하게는 30 내지 150°C이고, 더욱 바람직하게는 50 내지 140°C일 수 있다. 반응의 압력은 일반적으로는 대기압 내지 345MPa에서 변할 수 있으며, 바람직하게는 대기압 내지 182MPa에서 변할 수 있다. 전형적인 용액 반응의 경우, 온도는 전형적으로 주위 온도 내지 190°C이며, 압력은 주위 압력 내지 3.45MPa이다. 반응은 배치식으로 수행될 수 있다. 슬러리형 반응에 적합한 조건은 반응 온도가 중합체의 용점 미만의 온도로 제한되는 점을 제외하고는 용액 조건과 유사하다. 추가적인 선택적인 반응 형태에서, 초임계의 유체 매질은 250°C 이하의 온도 및 345MPa 이하의 압력에서 사용될 수 있다. 고온 및 고압 반응 조건하에서, 보다 저분자량, 예를 들어 약 1,500의 Mn의 매크로머 생성물이 전형적으로 제조된다.

또 다른 양태에서, 후속 공중합 반응에 대한 분지체로서 적합한 중합성 비닐-함유, 프로필렌-함유 매크로머 생성물은 이소택틱 또는 신디오택틱(syndiotactic) 폴리프로필렌을 제조하는데 적합한 메탈로센 촉매를 사용하여 용액 중합반응 조건하에서 제조할 수 있다. 높은 수준의 말단 비닐 불포화도를 갖는 프로필렌 매크로머의 바람직한 반응 공정은, 1997년 12월 10일자로 출원된 동시 계류중인 미국 특허원 제 60/067,783호(Attorney Docket No. 97B075)에 기재되어 있다. 전형적으로 이용되는 촉매는 입체 견고하고, 키랄성 또는 비대칭성이고, 가교된 메탈로센이다. 예컨대, 미국 특허 제 4,892,851호, 미국 특허 제 5,017,714호, 미국 특허 제 5,132,281호, 미국 특허 제 5,155,080호, 미국 특허 제 5,296,434호, 미국 특허 제 5,278,264호, 미국 특허 제 5,318,935호, 국제 특허 공개공보 WO-A-(PCT/US92/10066)호, 국제 특허 공개공보 WO-A-93/19103호, 유럽 특허 공개공보 EP-A2 0 577 581호, EP-A1 0 578 838호 및 스팔렉(Spaleck, W.) 등의 학술 논문[The Influence of Aromatic Substituents on the Polymerization Behavior of Bridged Zirconocene Catalysts, *Organometallics* 1994, 13, 954-963] 및 브린징거(Brinzinger, H.) 등의 문헌[ansa-Zirconocene Polymerization Catalysts with Annelated Ring Ligands-Effects on Catalytic Activity and Polymer Chain Lengths, *Organometallics* 1994, 13, 964-970] 및 여기에 언급된 문헌을 참조한다.

바람직하게는, 이소택틱 폴리프로필렌의 경우, 입체 견고한 전이 금속 촉매 화합물은 가교된 비스(인데닐) 지르코노센 및 하프노센으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직한 양태에서, 전이 금속 촉매 화합물은 디메틸실릴-가교된 비스(인데닐) 지르코노센 또는 하프노센이다. 더욱 바람직하게, 전이 금속 촉매 화합물은 디메틸실릴 (2-메틸-4-페닐인데닐) 지르코늄 또는 하프늄 디클로라이드 또는 디메틸이다. 또 다른 바람직한 양태에서, 전이 금속 촉매는 디메틸실릴-가교된 비스(인데닐) 하프노센, 예컨대 디메틸실릴 비스(인데닐)하프늄 디메틸 또는 디클로라이드이다. 높은 비율의 비닐 말단 결합을 갖는 프로필렌계 매크로머를 제조하는 방법은, a) 용액중에서 프로필렌 및 임의로는 미량의 공중합성 단량체를 입체 견고한 활성화된 전이 금속 촉매 화합물을 함유하는 촉매 조성물과 약 90 내지 약 120°C의 온도에서 접촉시키는 단계; 및 b) 약 2,000 내지 약 50,000달톤(Dalton)의 수 평균 분자량을 갖는 이소택틱 또는 신디오택틱 폴리프로필렌을 회수하는 단계를 포함한다.

바람직하게 용액은 탄화수소 용매를 포함한다. 더욱 바람직하게, 탄화수소 용매는 방향족이다. 또한, 프로필렌 단량체는 바람직하게는 95 내지 115°C의 온도에서 접촉된다. 더욱 바람직하게는, 100 내지 110°C의 온도가 사용된다. 가장 바람직하게는, 프로필렌 단량체는 105 내지 110°C의 온도에서 접촉된다. 반응의 압력은 일반적으로는 대기압 내지 345MPa에서 변할 수 있으며, 바람직하게는 대기압 내지 182MPa에서 변할 수 있다. 반응은 배치식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 적합한 슬러리형 반응의 조건도 또한 적합하며, 용액 조건과 유사한데, 중합반응은 전형적으로 적합한 압력하에서 액체 프로필렌중에서 실시된다. 모든 문헌이 미국 특허 시행령에 따라 참고문헌으로 인용된다.

추가적으로, 본 발명의 분지된 올레핀 공중합체 열가소성 엘라스토머 조성물은 40% 보다 높은 쇠-말단 기 불포화도를 갖는 에틸렌 또는 프로필렌 공중합체를 제조할 수 있는 하나 이상의 제 1 전이 금속 올레핀 중합촉매 및 에틸렌 또는 프로필렌 단독중합체 또는 공중합체 측쇄를 분지된 올레핀 공중합체로 결합시킬 수 있는 하나 이상의 제 2 전이 금속 올레핀 중합촉매를 포함하는 혼합된 촉매 시스템의 존재하에서 동시에 선택된 올레핀으로부터 직접 제조할 수 있다. 이와 같은 동일 반응계 방법은 결정질, 반결정질 또는 유리질 특성을 갖는 불포화 매크로머의 제조방법 및 분지된 공중합체가 제조되도록 저 결정도 골격을 구성하는 공단량체를 갖는 매크로머의 공중합반응 둘다를 허용하는 임의의 방법에 의해 실시될 수 있다. 기상, 슬러리 및 용액 공정은 이러한 공정에 유용한 것으로 공지된 온도 및 압력의 조건하에서 이용될 수 있다.

활성화될 때 높은 쇠-말단 불포화도를 이룰 수 있는 적합한 제 1 촉매 화합물은 높은 비닐 또는 비닐리덴-함유 매크로머의 제조방법에서 상기 언급한 화합물을 포함한다. 그러나, 바람직하게는 에틸렌 단독중합반응에 활성이지만 전술한 바와 같이 보다 많은 탄소수의 단량체를 상당량 결합시키지 않거나 또는 이에 수반하여 Mn이 감소하는 촉매가, 본 발명의 열가소성 공중합체 조성물을 제조하는 동시적인 방법 또는 동일 반응계의 방법에서의 결정질 또는 유리질 측쇄의 제조방법에 특히 적합하나, 단 Mn은 측쇄 최소치보다 높게 증가하거나 이보다 높게 유지될 수 있어야 한다.

적합한 제 2 촉매 화합물은 이용된 온도 및 압력 조건하에서 중합체 골격에 대해 Mn을 상당히 저하시키지 않으면서 충분한 공단량체 결합을 할 수 있는 화합물을 포함한다. 1997년 2월 7일자로 출원된 동시 계류중인 미국 특허 가출원 제 60/037323호의 교시는 적합한 촉매 선택에 특징적이며, 분지된 올레핀 공중합체를 제조하는데 이용되며, 다량의 공단량체 및 거대단량체(macromonomer) 결합에 적합한 촉매 화합물을 기재하고 있다. 여기에서 지적된 바와 같이, 비닐- 또는 비닐리덴-함유 매크로머, 에틸렌 및 공중합성 공단량체로부터 분지 올레핀 공중합체를 조합하는데 바람직한 촉매 화합물은, 미국 특허 제 5,198,401호, 미국 특허 제 5,270,393호, 미국 특허 제 5,324,801호, 미국 특허 제 5,444,145호, 미국 특허 제 5,475,075호, 미국 특허 제 5,635,573호, 국제 특허 공개공보 WO 92/00333호 및 국제 특허 공개공보 WO 96/00244호에 기재된 가교된 비스사이클로펜타디에닐 및 모노사이클로펜타디에닐 4족 금속 화합물을 포함하며, 또한 1995년 10월 20일자로 출원된 동시 계류중인 출원 제 08/545,973호에 기재된 가교되지 않은 모노사이클로펜타디에닐 4족 금속 화합물 및 미국 특허 제 5,318,935호 및 1997년 2월 24일자로 출원된 동시 계류중인 미국 특허원 제 08/803,687호에 기재된 비스-아미도 및 비스-아릴아미도 전이 금속 촉매를 포함하며, 또한 국제 특허 공개공보 WO 96/23010호에 기재된 α-다이민 니켈 촉매 착체를 함유한다. 이러한 교시에 따르면, 전이 금속 촉매 화합물은 전술한 바와 같이 활성화 조촉매 성분(예: 알킬 알룸옥산) 및 안정화 비배위 음이온을 제공할 수 있는 이온화 화합물과 함께 전형적으로 사용된다. 이러한 의미를 포함하는 문헌 각각의 교시가 미국 특허 시행령에 따라 참고문헌으로 인용된다.

산업 이용가능성

본 발명에 따른 열가소성 엘라스토머 조성물은 그 밖의 열가소성 엘라스토머 조성물이 사용되는 각종 용도로 사용된다. 이러한 용도는 스티렌 블록 공중합체, 예컨대 스티렌-이소프렌-스티렌 및 스티렌-부타디엔-스티렌 공중합체 및 이들의 수소화 동족체에 대해 공지된 용도를 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 용도는 접착제 조성물 및 몰딩 제품에서 골격 중합체와 같은 각종 용도를 포함한다. 이러한 용도는 SBC 공중합체 조성물의 상승된 사용 온도 범위, 전형적으로는 80 내지 90°C를 능가하는 사용 온도 범위에서 유리하다. 또한, 본 발명의 조성물은 폴리올레핀 블렌드의 상용화제 화합물로서 적합할 것이다. 추가로, 고유 인장 강도, 탄성, 및 용융 가공의 용이성으로 인해, 압출된 필름, 코팅 및 패키지 조성물은 통상적인 첨가제 및 부형제에 의해 임의로 개질된 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물을 포함하며 제조될 수 있

다. 또한, 쉽게 구입가능한 올레핀의 삽입 중합반응을 이용하는 바람직한 제조공정의 관점에서, 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은 낮은 에너지 투입 조건(저온 음이온성 중합반응, 또는 불연속 열가소성 엘라스토머 형태를 얻는데 가황이 필요한 다중 용융 가공 조건과 비교할 때)하에서 적은 비용의 정유 공급원료를 사용하여 제조할 수 있다.

산업상 이용 가능성

삭제

실시예

본 발명을 예시하기 위하여 하기 실시예가 제공된다. 이러한 실시예는 어떠한 의미에서든지 본 발명을 제한하는 것이 아니라 단지 예시 목적으로 제공된다.

일반 사항:

모든 중합반응은 온도 조절을 위한 물 자켓을 갖춘 1ℓ들이 지퍼클레이브(Zipperclave) 반응기에서 수행하였다. 눈금을 맞춘 투명한 유리컵을 이용하여 액체를 측정하여 반응기에 넣었다. 질소중 고온에서 활성화된 염기성 알루미늄이나 첫번째 통과시킴으로써 고 순도(99.5% 초과)의 핵산, 톨루엔 및 부텐 공급물을 정제하였고, 이어서 질소중 고온에서 활성화된 13x 분자체에서 정제하였다. 중합반응용 에틸렌을 질소-자켓을 입힌 라인에서 직접 공급하고 추가의 정제없이 사용하였다. 톨루엔중 10% 메틸알루미늄옥산(MAO)의 투명한 용액을 알베말레 인코포레이티드(Albemarle Inc.)로부터 스테인레스 강 실린더에 공급받고, 1ℓ들이 유리 용기에 나누어 넣고, 실험용 글러브-박스(glove-box)에서 주위 온도로 저장하였다. 전체 시스템 압력을 기록된 수준으로 유지시키기 위해 필요할 때마다 에틸렌을 반응기에 첨가하였다(반배치식 조작). 마테손(Matheson) 질량 유동계(모델 번호 8272-0424)를 사용하여 에틸렌 유속을 관측하였다. 반응 매질이 확실하게 혼합되는 것을 보장하기 위해서 750rpm에서 편평한 패들(paddle)형 교반기를 사용하였다.

반응기 준비:

임의의 중합체 잔류물을 용해시키기 위하여 반응기를 먼저 톨루엔중에서 150℃까지 가열하여 세정한 후, 냉각시키고, 물기를 없앤다. 이어서, 반응기를 110℃의 자켓 물을 이용하여 가열하고, 반응기를 약 30분 이하동안 유동 질소로 퍼징하였다. 반응 전에, 반응기를 10회의 질소 가압/배기 사이클(100psi 이하) 및 2회의 에틸렌 가압/배기 사이클(300psi 이하)을 이용하여 추가로 퍼징하였다. 상기 사이클은 3개의 목적, 즉 (1) 일시적인 오염물을 퍼징시키기 위해 압력 게이지와 같이 모든 막힌 말단에 완전히 스며들고, (2) 시스템내 질소를 에틸렌으로 대체하고, (3) 반응기에 시험 압력을 가압하는 목적을 수행한다.

촉매의 제조방법:

1.5ppm 미만의 H₂O 함량을 가진 불활성 대기중에서 모든 촉매의 제조방법을 시행하였다. 소량, 종종 1mg 미만의 촉매를 정확히 측정하기 위하여 새로 제조된 촉매 원료 용액/희석 방법을 촉매 제조 방법에서 사용하였다. 메탈로센의 용해도를 극대화시키기 위하여 톨루엔을 용매로서 사용하였다. 스테인레스 강 이동 튜브를 MAO로 세척하여서 불순물을 제거하고, 물기를 없애고, 활성화제 및 촉매를 피펫으로 첨가하는데, MAO를 먼저 첨가한다.

매크로머 합성법:

우선, 질소의 연속 유동하에서 촉매 이동 튜브를 반응기 배출구에 부착시켜서 주위 공기를 퍼징시킨다. 이어서, 반응기를 퍼징시키고 압력을 전술한 바와 같이 시험하였다. 이어서, 용매 600ml를 반응기에 투입하고 원하는 온도로 가열하였다. 공단량체(존재하는 경우)를 이어서 첨가하고, 온도를 평형이 되도록 한 다음, 염기 시스템 압력을 기록하였다. 에틸렌의 목적 분압을 염기 시스템의 압력에 더하였다. 에틸렌이 시스템을 포화시키도록 한 후(0 에틸렌 유동에 의해 나타남), 고압 용매를 이용하여 촉매를 펄스로 주입하였다. 전자 질량 유량계로부터 에틸렌 흡수를 관측함으로써 반응기 진행을 관측하였다. 원하는 양의 매크로머가 축적되었을 때, 에틸렌 유동을 중지하고, 30분동안 150℃까지 가열함(약 1분 이하)으로써 반응을 중지시켰다. 중지 단계의 마지막에, LCB 블록 조합체 반응에 대해 원하는 온도(미만)까지 반응기를 냉각시키고 매크로머 샘플을 분석을 위해 꺼내었다.

LCB 블록 구조물의 조합:

모든 장쇄 분지된(LCB) 올레핀 공중합체 조합 반응은 100psi에서 에틸렌, 및 MAO 활성화된 ($C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23}$) $TiCl_2$ 촉매를 사용하여 톨루엔중에서 수행하였다. 부텐을 대부분의 합성에서 공단량체로서 사용하였으나, LCB 함량을 정량하는데 사용되는 샘플을 제조하기 위하여 노르보르넨 공단량체를 이용하여 선별 반응을 수행하였다. 원하는 양의 중합체(전체 축적된 질량)가 제조되었을 때 메탄올을 주입하여서 반응을 중지시켰다. 에틸렌 흡수/반응기 압력 강하를 관측하여서 주입 약 10초내에 정지시켰다. 생성물을 과량의 이소프로필 알코올에 붓고, 건조될 때까지 증발시켰다. 또 다른 실시예(실시에 3)에서, Cp_2ZrCl_2 및 ($C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23}$) $TiCl_2$ 촉매를, 골격과 동시에 매크로머가 제조되어 골격에 결합되는 단일 단계의 혼합된 메탈로센 합성법에서 사용하였다.

촉매 쌍:

혼합된 메탈로센의 동일 반응계 실시예의 경우, 우수한 결합 촉매 및 열등한 결합 촉매 둘다가 사용되도록 메탈로센 촉매 쌍을 선택하였다. 이러한 기술을 위해 우수한 결합자는 전형적으로 열등한 결합자의 결합능의 3배, 더욱 바람직하게는 5 배의 결합능을 나타낼 것이다. 공단량체 결합능은 한정되어 있으며, 본 발명에 있어서는 각각의 촉매 화합물에 대해 하기와 같은 한정된 표준 반응 조건을 이용하여 부텐 결합의 중량% 측면에서 측정한다. 1ℓ들이 오토클레이브 반응기를 고 순도의 질소로 90℃에서 2시간동안 퍼징하였다. 이어서, 시스템을 유동 에틸렌을 이용하여 질소로 퍼징하였다. 이어서, 톨루엔 600ml와 액상 부텐 50ml를 첨가하였다. 시스템을 90℃에서 평형화시켰다. 이어서, 용액이 포화될 때까지 100psig에서 에틸렌을 첨가하였다. 촉매 1mg을 불활성 대기 글러브 박스에 있는 스테인레스 강 첨가 튜브에서 10중량%의 MAO 0.5ml에 첨가하였다. 촉매의 반응성에 따라, 다소의 촉매/MAO 용액이 과도한 반응 발열없이 상당한 정도의 중합반응을 이루는데 필요할 수 있다. 가압 용매를 사용하여 촉매를 반응기에 투입하였다. 필요시에 에틸렌을 첨가함으로써 반응기 압력을 반응내내 100psig로 유지하였다. 반응기내의 반응물 조성이 실질적으로 변하기 전에(반응 생성물의 분석에 의해 측정할 때 전환율이 20% 미만일 때) 반응을 종결하였다. 공단량체 결합은 1H NMR에 의해 측정되며, 탄소 1000개당 에틸기의 갯수로서 기록한다.

실시에 1

촉매 제조방법

상기 개략한 바와 같이 스테인레스 강 촉매 첨가 튜브를 준비하였다. 톨루엔중 10% 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액 1ml 분액을 첨가하고, 이어서 ($C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23}$) $TiCl_2$ 16mg을 함유하는 톨루엔 용액 5ml를 첨가하였다. 밀봉 튜브를 글러브 박스에서 꺼내서, 연속적인 질소 유동하에서 반응기 배출구에 연결하였다. 반응기 공급 다기관(manifold)의 가요성 스테인레스 강 라인을 연속적인 질소 유동하에서 첨가 튜브의 반대쪽 끝에 연결하였다.

매크로머 합성:

반응기를 질소로 퍼징하는 동시에 2개의 에틸렌 충전/퍼징 사이클(300psig 이하)을 사용하여 압력을 시험하였다. 이어서, 반응기 압력을 약 40psi 이하까지 증가시켜서 설치 조작중에 반응기 압력을 0보다 크게 유지되도록 하였다. 자켓 물 온도를 90℃로 설정하고 톨루엔 600ml 및 부텐 10ml를 반응기에 첨가하였다. 교반기를 750rpm으로 설정하였다. 추가의 에틸렌을 첨가하여, 기상의 에틸렌이 용액으로 흡수될 때 반응기 게이지 압력이 0보다 크게 유지되도록 하였다. 반응기 온도 조절기를 90℃로 설정하고, 시스템을 정상 상태에 도달하게 하였다. 이어서, 에틸렌 압력 조절기를 100psig로 설정하고, 에틸렌 흡수가 0이 됨에 의해 알 수 있는 정상 상태에 도달할 때까지 에틸렌을 시스템에 첨가하였다. 반응기를 단리시키고, 300psig로 가압된 톨루엔의 펄스를 이용하여 촉매 용액을 첨가 튜브로부터 반응기로 보냈다. 100psig의 에틸렌 공급 다기관을 즉시 반응기에 대해 개방시켜서, 반응에 의해 에틸렌이 소모되더라도 반응기 압력이 일정하게 유지되도록 하였다.

반응 15분후에, 반응 용액을 30분동안 150℃까지 신속히 가열한 후, 90℃로 냉각시켰다. 예비중합된 매크로머 샘플을 반응기로부터 회수하였다.

LCB 블록 공중합체 합성:

상기 개략한 바와 같이 스테인레스 강 촉매 첨가 튜브를 준비하였다. 톨루엔중 10% 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액 0.5ml 분액을 튜브에 첨가하고, 이어서 1ml당 $(C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23})TiCl_2$ 0.5mg을 함유하는 톨루엔 용액 1ml을 첨가하였다. 밀봉 튜브를 글러브 박스에서 제거하고, 연속적인 질소 유동하에서 반응기 배출구에 연결하였다. 반응기 공급 대기관의 가요성 스테인레스 강 라인을 연속적인 질소 유동하에서 첨가 튜브의 반대쪽 끝에 연결하였다.

반응기 온도 조절기를 90℃로 조절하였다. 이어서, 부텐 70ml을 매크로머-함유 반응기에 첨가하고, 시스템이 열 평형에 도달하게 하였다. 이어서, 100psig(전체)에서 에틸렌을 시스템에 첨가하였다. 시스템이 에틸렌으로 포화되도록 한 다음(0 에틸렌 유동에 의해 나타남), 촉매를 고압 용매를 사용하여 펄스로 주입하였다. 전자 질량 유동계로부터 에틸렌 흡수를 관독함으로써 반응 진행을 관측하였다. 15분후에 메탄올을 주입함으로써 반응을 종결시켰다. 생성물을 과량의 이소프로필 알코올에 붓고 건조될 때까지 증발시켰다. LCB 블록 공중합체의 전체 수율은 42.6g이었다.

실시예 2

촉매 제조방법:

상기 개략한 바와 같이 스테인레스 강 촉매 첨가 튜브를 제조하였다. 톨루엔중 10% 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액 0.5ml 분액을 첨가하고, 이어서 Cp_2ZrCl_2 8mg을 함유하는 톨루엔 용액 5ml을 첨가하였다. 밀봉 튜브를 글러브 박스에서 떼어내고 연속적인 질소 유동하에서 반응기 배출구에 연결시켰다. 반응기 공급 대기관의 가요성 스테인레스 강 라인을 연속적인 질소 유동하에서 첨가 튜브의 반대쪽 끝에 연결하였다.

매크로머 합성:

반응기를 질소로 퍼징하는 동시에 2회의 에틸렌 충전/퍼징 사이클(300psig 이하)을 이용하여 압력을 시험하였다. 이어서, 반응기 압력을 20psi 이하까지 증가시켜서 설치 조작중에 반응기 압력이 0보다 크게 유지되도록 하였다. 자켓 물 온도를 90℃로 설정하고 톨루엔 600ml 및 톨루엔중 80.6중량% 노르보르넨 2ml을 반응기에 첨가하였다. 교반기를 750rpm으로 설정하였다. 추가의 에틸렌을 첨가하여, 기상 에틸렌이 용액으로 흡수될 때 반응기 게이지 압력이 0보다 크게 유지되도록 하였다. 반응기 온도 조절기를 90℃로 설정하고, 시스템을 정상 상태에 도달하게 하였다. 이어서, 에틸렌 압력 조절기를 30psig로 설정하고, 0 에틸렌 흡수에 의해 측정되는 정상 상태에 도달할 때까지 에틸렌을 시스템에 첨가하였다. 반응기를 단리시키고, 300psig로 가압된 톨루엔의 펄스를 이용하여 촉매 용액을 첨가 튜브로부터 반응기로 보냈다. 30psig의 에틸렌 공급 대기관을 즉시 반응기에 대해 개방시켜서, 반응에 의해 에틸렌이 소모되더라도 반응기 압력이 일정하게 유지되도록 하였다.

반응 15분후에, 반응 용액을 30분동안 150℃까지 신속히 가열한 후, 90℃로 냉각시켰다. 예비중합된 매크로머 샘플을 반응기로부터 제거하였다.

LCB 블록 공중합체 합성:

상기 개략한 바와 같이 스테인레스 강 촉매 첨가 튜브를 제조하였다. 톨루엔중 10% 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액 0.5ml 분액을 첨가하고, 이어서 1ml당 $(C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23})TiCl_2$ 1mg을 함유하는 톨루엔 용액 1ml을 첨가하였다. 밀봉 튜브를 글러브 박스에서 제거하고, 연속적인 질소 유동하에서 반응기 배출구에 연결하였다. 반응기 공급 대기관의 가요성 스테인레스 강 라인을 연속적인 질소 유동하에서 첨가 튜브의 반대쪽 끝에 연결하였다.

반응기 온도 조절기를 60℃로 조절하였다. 이어서, 톨루엔중 80.6% 노르보르넨 60ml을 첨가하고, 시스템이 열 평형에 도달하게 하였다. 이어서, 100psig(전체)에서 에틸렌을 시스템에 첨가하였다. 시스템이 에틸렌으로 포화되도록(0 에틸렌 유동에 의해 나타남) 한 다음, 촉매를 고압 용매를 사용하여 펄스로 주입하였다. 전자 질량 유동계로부터 에틸렌 흡수를 관독함으로써 반응 진행을 관측하였다. 5분후에 메탄올을 주입함으로써 반응을 종결시켰다. 생성물을 과량의 이소프로필 알코올에 붓고 건조될 때까지 증발시켰다. LCB 블록 공중합체의 전체 수율은 91.9g이었다.

실시예 3

촉매 제조방법:

상기 개략한 바와 같이 스테인레스 강 촉매 첨가 튜브를 제조하였다. 톨루엔중 10% 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액 1ml 분액을 첨가하고, 이어서 $(C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23})TiCl_2$ 0.25mg과 Cp_2ZrCl_2 5 μ g를 함유하는 톨루엔 용액을 첨가하였다. 밀봉 튜브를 글러브 박스에서 떼어내고 연속적인 질소 유동하에서 반응기 배출구에 연결시켰다. 반응기 공급 다기관외의 가요성 스테인레스 강 라인을 연속적인 질소 유동하에서 첨가 튜브의 반대쪽 끝에 연결하였다.

동일 반응계에서의 LCB 블록 공중합체의 합성:

반응기를 질소로 퍼징하는 동시에 2회의 에틸렌 충전/퍼징 사이클(300psig 이하)을 이용하여 압력을 시험하였다. 이어서, 반응기 압력을 40psi 이하까지 증가시켜서 설치 조작중에 반응기 압력이 0보다 크게 유지되도록 하였다. 자켓 물 온도를 90°C로 설정하고 톨루엔 600ml 및 부텐 20ml을 반응기에 첨가하였다. 교반기를 750rpm로 설정하였다. 추가의 에틸렌을 첨가하여, 기상 에틸렌이 용액으로 흡수될 때 반응기 게이지 압력이 0보다 크게 유지되도록 하였다. 반응기 온도 조절기를 90°C로 설정하고, 시스템을 정상 상태에 도달하게 하였다. 이어서, 에틸렌 압력 조절기를 100psig로 설정하고, 0 에틸렌 흡수에 의해 측정되는 정상 상태에 도달할 때까지 에틸렌을 시스템에 첨가하였다. 반응기를 단리시키고, 300psig로 가압된 톨루엔의 펄스를 이용하여 촉매 용액을 첨가 튜브로부터 반응기로 보냈다. 100psig 에틸렌 공급 다기관을 즉시 반응기에 대해 개방시켜서, 반응에 의해 에틸렌이 소모되더라도 반응기 압력이 일정하게 유지되도록 하였다. 7분후에 메탄올을 주입함으로써 반응을 종결시켰다. 생성물을 과량의 이소프로필 알코올에 붓고 건조될 때까지 증발시켰다. LCB 블록 공중합체의 전체 수율은 18.5g이었다.

특성:

삭제

인장 데이터를 ASTM D-14 방법에 따라 실온 및 80°C에서 얻었다(도 1에서 실온 및 80°C에서의 파단시 인장 강도가 lb/in² 단위로 기록하는 반면, 파단 신도는 백분율로서 기록한다). 복원율은, 샘플을 150%로 신장한 후 10분동안 이완되는 것을 제외하고는 ASTM D-14 시험에 사용된 것과 동일한 샘플 견본을 이용하여 실온에서 측정하며, 본래 치수에 대한 복원율은 시험 샘플에 대한 기준 표식을 이용하여 직접 측정한다. 선택 샘플에 대한 인장 데이터는 통계적으로 분지된 LCB 블록 공중합체 배합물이 스티렌계 블록 공중합체(크라톤(Kraton: 등록상표))와 동일하거나 이를 초과하는 인장 강도를 나타내며, 또한 크라톤에 대해 약간 방어적이지만 상업적으로는 유용한 한도내에 충분히 포함되는 탄성 복원율을 가짐을 나타낸다(표 3과 도 1을 참조한다). 파단시 인장 강도는 노르보르넨 LCB 블록 공중합체(4,011psi)에서 가장 높은 반면 최상의 탄성 복원율(89%)은 혼합된 메탈로센 부텐 LCB 블록 공중합체에서 관측되었다. 저분자량(10K, Cp_2ZrCl_2 에 의해 촉매화됨) 및 고 Mn(30 내지 40K, $(C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23})TiCl_2$ 에 의해 촉매화됨) 매크로머는 유용한 특성을 갖는 LCB 블록 공중합체를 제공하였다.

에틸렌/부텐 LCB 블록 공중합체는 유사한 밀도를 갖는 이그젝트(EXACT, 등록상표) 4033(엑손 케미칼 캄파니(Exxon Chemical Company)) 에틸렌/부텐(E/B) 랜덤 공중합체보다 훨씬 뛰어난 엘라스토머 특성, 유사한 밀도를 갖는 엔게이지(ENGAGE: 등록상표) 8100(다우 케미칼 캄파니(Dow Chemical Company)) 에틸렌/옥텐(E/O) 랜덤 공중합체와 동일하거나 그보다 우수한 엘라스토머 특성을 나타낸다(표 2). 에틸렌/노르보르넨(E/NB) 선형 및 E/NB LCB 블록 대응물의 비교는 노르보르넨의 보다 적은 함량으로 인해 LCB 블록 공중합체가 대부분의 영역에서 다소 방어적임을 나타낸다. 물론, LCB 블록 공중합체 전부는 결정성 저분자량 분지 성분으로 인해 선형 대응물보다는 훨씬 높은 온도에서 용융한다. LCB 블록 공중합체의 무정형 성분의 용점 이상으로 가열될 때에도 LCB 블록 공중합체가 상당한 인장 강도를 유지하고 있음을 주목하는 것이 흥미롭다(80°C 인장 데이터를 참조한다). 관측된 고온 강도는 무정형 물질이 측쇄에 의해 고밀도 고 용융 대역에 고정되는 다중 블록형 망상구조에 기인한 것일 수 있다.

생성물 특징:

DRI 탐지기, 쇼텍스(Shodex) AT-806MS 칼럼을 갖춘 워터즈(Waters) 150C 고온 시스템을 이용하고 145°C의 시스템 온도에서 작동시켜서 분지된 올레핀 공중합체 생성물 샘플을 GPC로 분석하였다. 사용된 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠이었고, 이로부터 0.1mg/ml 농도의 중합체 샘플 용액을 주입용으로 제조하였다. 전체 용매 유속은 1.0ml/min이었고, 주입량은 300 μ l이었다. 좁은 폴리스티렌 시리즈(1989년 도료에 소재한 도소 코포레이션(Dosoh Corporation)에서 구입)를 이용하여 GPC 칼럼을 보정하였다. 품질 조절을 위해, 선형 PE 샘플 NBS-1475을 기준으로 한 대략적인 표준 보정을 이용하였

다. 각각 16개의 바이알 회전판(carousel)을 사용하여 표준 수행법을 실시하였다. 각 배치마다 첫 번째 샘플을 2회씩 주입하였다. 중합체 샘플의 용출후에, 워터즈 엑스퍼트 이즈(Waters Expert Ease) 프로그램을 이용하여 생성된 크로마토그램을 분석하여서 분자량 분포, 및 Mn, Mw 및 Mz 평균을 계산하였다.

중합체 분석:

분자량, 공단량체 함량, 및 반응 생성물의 불포화 기 구조 분포를 표 2에 기록하였다. 비닐 기의 선택성 뿐만 아니라 불포화 기 농도(탄소 1000개당 총 올레핀)가 알루미늄:금속 비가 감소하고 그 밖의 모든 다른 요인이 동일할 때 증가함이 발견되었다. 기록된 올레핀 공단량체 농도는 용액중 에틸렌 농도를 감소시킴(에틸렌 부분압을 감소시키거나 온도를 상승시킴)으로써 더욱 증가할 수 있다.

[표 2]
대표적인 LLDPE를 갖는 분지 공중합체 특성의 비교

특성	분지 공중합체 E/B(#1)	분지 공중합체 E/NB(#2)	분지 공중합체 E/B(#3)	엔게이지(등록 상표) 8100 E/O	이그젝트(등록 상표) 4033 E/B
밀도(g/ml) ASTM D-1505	0.887	>0.935	0.887	0.870	0.880
공단량체 (몰% ¹ H NMR)	15.5	5.65	12.6	12.1	11.7
융점(°C, DSC)	119.2	115.5	123.5	60	63
파단시 인장 psi(kPa) ASTM D-412	2401 (16,500)	4011 (27,700)	3054 (21,000)	1030 (7,100)	1780 (12,300)
파단 신도(%) ASTM D-412	905	386	669	950	740
150% 신장시 복원율(%)	76	60	87	76	50

E : 에틸렌, B : 부텐, NB : 노르보르넨, O : 옥텐

[표 3]
시판중인 삼블록 공중합체를 갖는 분지 공중합체 특성의 비교(도 1)

실시예	반응기	인장 강도 (psi/kPa) 25°C	신도(%) 25°C	복원율(%) 25°C	인장 강도 (psi/kPa) 80°C	신도(%) 80°C
1	이중	4011/27,000	594	60	1544/10,600	386
2	단일	3054/21,100	669	87	351/2,400	505
크래톤 (등록상표) G 1652		4002/27,600	580	95	220/13,500	86

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삽입 중합반응할 수 있는 올레핀계 불포화 단량체로부터 유도된 분지된 올레핀 공중합체를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로서, 상기 공중합체가, A) DSC로 측정할 때 10°C 이하의 Tg, 80°C 보다 높은 Tm 및 10,000 초과 45,000 미만의

수평균 분자량을 갖는 측쇄; B) DSC로 측정할 때 -10°C 이하의 T_g 를 갖는 엘라스토머성 골격 중합체 분질; C) 300% 이상의 파단 신도; D) 1500psi(10,300kPa) 이상의 인장 강도; 및 E) 50% 이상의 탄성 복원율을 갖는 것인 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

분지된 올레핀 공중합체가, 측쇄의 T_g 가 -10°C 미만이 되도록 에틸렌 및 임의적으로는 하나 이상의 공중합성 단량체로부터 유도된 측쇄를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

분지된 올레핀 공중합체가, 측쇄의 T_g 가 10°C 미만이고 T_m 이 110°C 이상이 되도록 프로필렌 및 임의적으로는 하나 이상의 공중합성 단량체로부터 유도된 측쇄를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 4.

제 1항에 있어서,

A) 40%보다 높은 쇠 말단 기 불포화도를 갖는 공중합체를 형성하기에 충분한 조건하에 중합반응에서 에틸렌을, 임의적으로는 하나 이상의 공중합성 단량체와 공중합시키는 단계; 및 B) 단계 A)로부터의 생성물을 에틸렌 및 하나 이상의 공중합성 단량체와 공중합시켜 분지된 올레핀 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 5.

제 4항에 있어서,

단계 A)가, 에틸렌 및 하나 이상의 공중합성 단량체를 알룸옥산 조촉매에 의해 활성화된 전이 금속 올레핀 중합촉매와 접촉시키는 용액 공정으로 실시되고, 이 때 알루미늄 대 전이 금속의 몰비가 220:1 미만인 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 6.

제 5항에 있어서,

단계 B)가 활성화된 전이 금속 삽입 중합촉매를 이용하는 용액, 슬러리 또는 기상 에틸렌 중합에 의한 별도의 반응으로 실시되는 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 7.

제 4항에 있어서,

단계 A)와 단계 B)가 40%보다 높은 쇠 말단-기 불포화도를 갖는 에틸렌 공중합체를 제조할 수 있는 하나 이상의 전이 금속 올레핀 중합촉매 및 에틸렌 공중합체를 분지된 올레핀 공중합체에 결합시킬 수 있는 하나 이상의 전이 금속 올레핀 중합촉매를 포함하는 혼합된 촉매 시스템의 존재하에 동시에 실시되는 열가소성 엘라스토머 조성물.

도면

도면1

