



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월01일
(11) 등록번호 10-1149755
(24) 등록일자 2012년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/12 (2006.01) C08F 4/6592
(2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0000748
(22) 출원일자 2009년01월06일
심사청구일자 2010년04월12일
(65) 공개번호 10-2010-0081485
(43) 공개일자 2010년07월15일
(56) 선행기술조사문헌
KR100252074 B1*
KR100639696 B1*
KR1020010052873 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스케이중합화학 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
(72) 발명자
임병탁
대전광역시 유성구 배울2로 24, 중앙하이츠빌
310동 1101호 (관평동)
김영욱
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 202동 1101호
(전민동, 엑스포아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 제조방법

(57) 요약

본 발명은 에틸렌/프로필렌/디엔으로 이루어진 공중합체를 용액중합으로 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전이금속 배위화합물의 촉매를 사용하여, 주요성분이 에틸렌, 프로필렌, 디엔 모노머로 이루어진 공중합체에 대한 것으로, 공중합체의 구성성분 및 특성은 다음과 같다.

- (a) 공중합체 내의 에틸렌의 함량은 30wt.% 에서 80wt.%
- (b) 공중합체 내의 프로필렌의 함량은 20wt.% 에서 60wt.%
- (c) 공중합체 내의 디엔의 함량은 0wt.% 에서 15wt.%

본 발명에서 제공하는 촉매 조성물은 시클로펜타디엔 유도체와 오르토(ortho-) 위치에 아릴 유도체가 치환된 아릴옥시기를 가진 음이온성 리간드를 최소 하나 이상 포함하는 전이금속 촉매 및 알루미늄 산, 또는 붕소 또는 알루미늄 화합물을 활성화제로 사용하는 촉매계로서 활성이 높고, 에틸렌과 프로필렌 그리고 디엔 화합물에 대한 반응성이 우수한 중합방법을 제공한다.

(72) 발명자

옥명안

대전광역시 유성구 배울2로 133, 경남아너스빌아파트 209동 302호 (용산동)

한정석

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 211동 1702호 (전민동, 엑스포아파트)

신동철

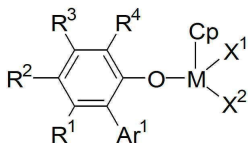
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 501동 1303호 (전민동, 엑스포아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1의 전이금속 메탈로센 촉매를 포함하는 촉매 조성물을 사용하여 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제조하는 방법.

[화학식 1]



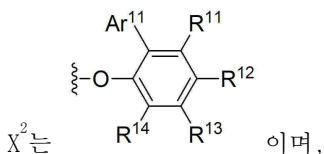
상기 식에서, M은 주기율표 상 4족의 전이금속이고;

Cp는 중심금속 M과 η⁵-결합할 수 있는 시클로펜타디에닐 고리 또는 시클로펜타디에닐 고리를 포함하는 융합 고리이며, 상기 시클로펜타디에닐 고리 또는 시클로펜타디에닐 고리를 포함하는 융합고리는 (C1-C20)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C20)알케닐 또는 (C6-C30)아르(C1-C20)알킬로 더 치환될 수 있으며;

R¹ 내지 R⁴는 서로 독립적으로 수소원자, 할로젠 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C10)알킬, (C1-C20)알콕시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오 또는 니트로일 수 있으며, 상기 R¹ 내지 R⁴는 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

Ar¹은 (C6-C30)아릴, 또는 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

X¹는 할로젠 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-C20)알킬티오 및 (C6-C30)아릴티오로 이루어진 군으로부터 선택되며;



R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴는 서로 독립적으로 수소원자, 할로젠 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C10)알킬, (C1-C20)알콕시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오 또는 니트로일 수 있으며, 상기 R¹¹ 내지 R¹⁴는 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

Ar¹¹은 (C6-C30)아릴, 또는 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

상기 R¹ 내지 R⁴, R¹¹ 내지 R¹⁴, X¹ 및 X²의 알킬, 아릴, 시클로알킬, 아르알킬, 알콕시, 알킬실록시, 아릴실록시, 알킬아미노, 아릴아미노, 알킬티오, 아릴티오 및 상기 Ar¹과 Ar¹¹의 아릴 또는 헤테로아릴은 할로젠 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C10)알킬, (C1-C20)알콕시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오, 니트로 또는 히드록시로 더 치환될 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

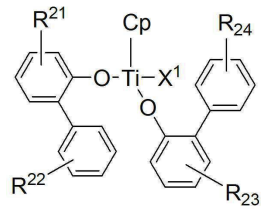
상기 화학식 1의 전이금속 촉매는 M이 Ti, Zr 또는 Hf인 것을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 3

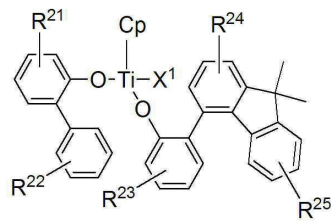
제2항에 있어서,

상기 전이금속촉매는 하기 화학식에서 선택되는 것을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제조하는 방법.

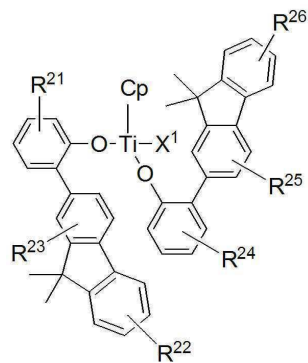
[화학식 1-6]



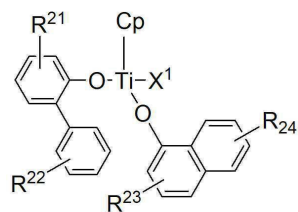
[화학식 1-7]



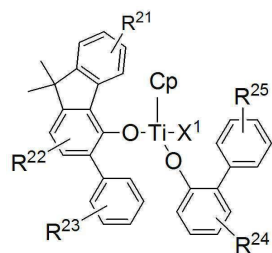
[화학식 1-8]



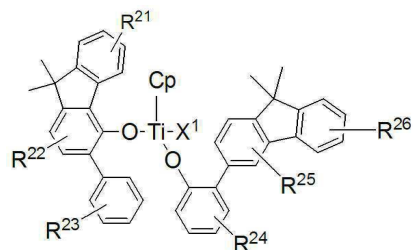
[화학식 1-9]



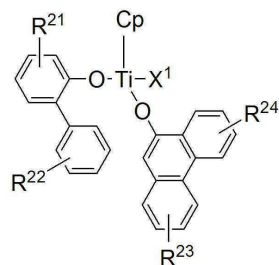
[화학식 1-10]



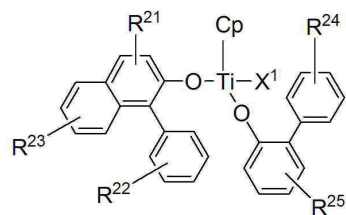
[화학식 1-11]



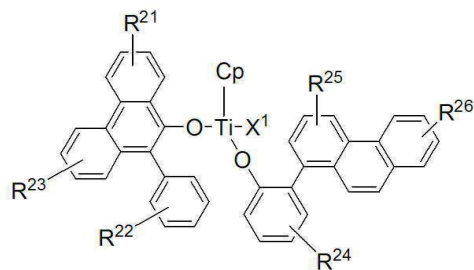
[화학식 1-12]



[화학식 1-13]



[화학식 1-14]



상기 R^{21} 내지 R^{26} 은 서로 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C10)알킬, (C1-C20)알콕시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오 또는 니트로일 수 있으며, 상기 R^{21} 내지 R^{26} 은 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있고; 상기 R^{21} 내지 R^{26} 의 알킬, 아릴, 시클로알킬, 아르알킬, 알콕시, 알킬실록시, 아릴실록시, 알킬아미노, 아릴아미노, 알킬티오 및 아릴티오는 할로겐

원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C10)알킬, (C1-C20)알콕시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오, 니트로 또는 히드록시로 더 치환될 수 있고;

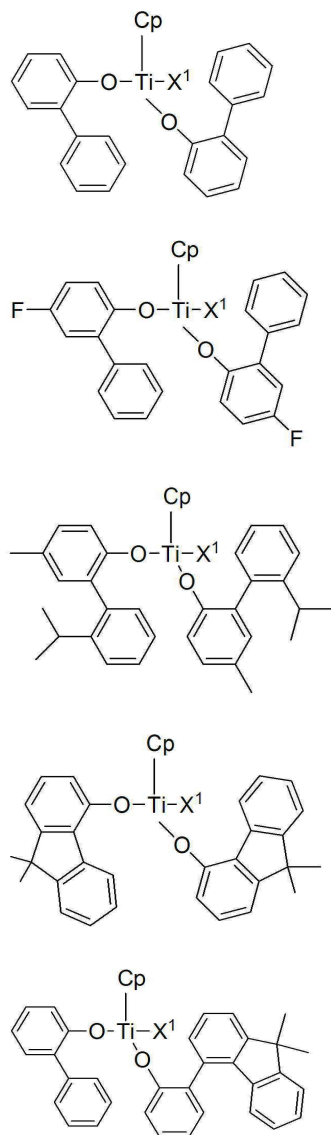
상기 Cp는 중심금속 Ti와 η⁵-결합할 수 있는 시클로펜타디에닐 고리 또는 시클로펜타디에닐 고리를 포함하는 융합고리이며, 상기 시클로펜타디에닐 고리 또는 시클로펜타디에닐 고리를 포함하는 융합고리는 (C1-C20)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C20)알케닐 또는 (C6-C30)아르(C1-C20)알킬로 더 치환될 수 있으며;

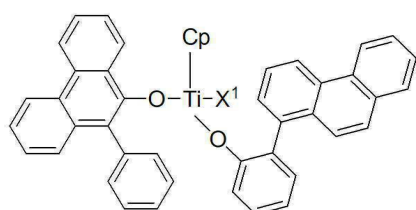
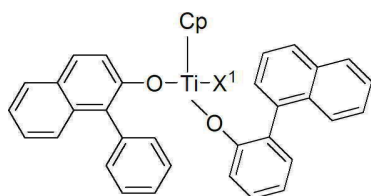
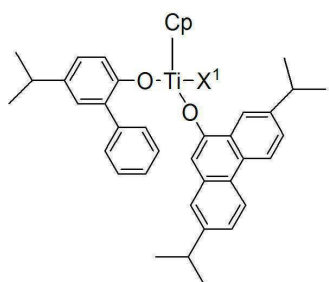
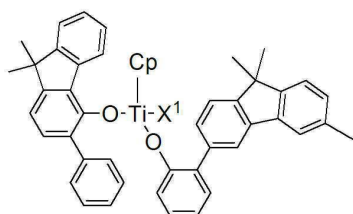
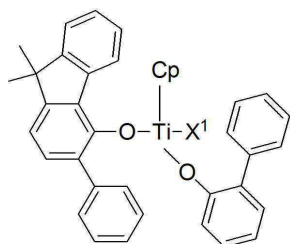
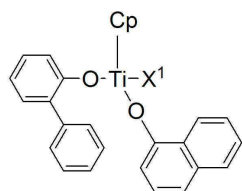
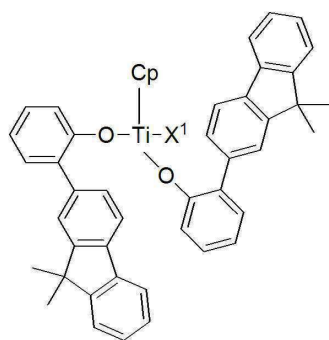
상기 X¹는 메틸 또는 Cl이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 전이금속촉매는 하기에서 선택되는 것을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제조하는 방법.





상기 Cp는 중심금속 Ti와 η⁵-결합할 수 있는 시클로펜타디에닐 고리 또는 시클로펜타디에닐 고리를 포함하

는 융합고리이며, 상기 시클로펜타디에닐 고리를 포함하는 융합고리는 (C1-C20)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C20)알케닐 또는 (C6-C30)아르(C1-C20)알킬로 더 치환될 수 있으며;

상기 X^1 는 메틸 또는 Cl이다.

청구항 5

제 3항에 있어서,

에틸렌의 함량이 30~80wt.%인 것을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 6

제 3항에 있어서,

프로필렌의 함량이 20~60wt.%인 것을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 7

제 3항에 있어서,

비공명 구조의 이중결합을 가지고 있는 폴리엔의 함량이 0보다 크고 15wt.%이하인 것을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 8

제 3항에 있어서,

반응압력이 5~100기압이고, 중합반응 온도가 50~250℃인 것을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 9

제 4항에 있어서,

상기 촉매 조성물은 전이금속 메탈로센 촉매; 및 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 붕소 화합물, 하기 화학식 5 또는 6으로 표시되는 알루미늄산 화합물 및 하기 화학식 7 내지 9로 표시되는 유기알루미늄 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 조촉매;를 포함하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제조하는 방법.

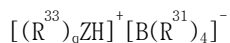
[화학식 2]



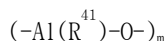
[화학식 3]



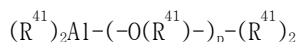
[화학식 4]



[화학식 5]



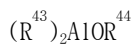
[화학식 6]



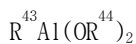
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



상기 화학식 2 내지 화학식 9에서,

B는 붕소원자이며; R^{31} 은 페닐이며, 상기 페닐은 붕소원자, 붕소 원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C20)알킬, 또는 붕소 원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C20)알콕시로부터 선택된 3 내지 5개의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

R^{32} 은 (C5-C7)시클로알킬 라디칼, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 라디칼 또는 (C6-C30)아르(C1-C20)알킬 라디칼이며;

Z는 질소 또는 인원자이며;

R^{33} 은 (C1-C20)알킬 라디칼 또는 질소원자와 함께 2개의 (C1-C4)알킬기로 치환된 아닐리니움 라디칼이며;

q는 2 또는 3의 정수이며;

R^{41} 은 선형 또는 비선형의 (C1-C20)알킬이며, m과 p는 5 내지 20의 정수이고; R^{42} , R^{43} 은 (C1-C20)알킬이며; E는 수소원자 또는 할로겐원자이며; r은 1 내지 3의 정수이며; R^{44} 은 (C1-C20)알킬 또는 (C6-C30)아릴이다.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 전이금속 메탈로센 촉매와 조촉매의 비율이 전이금속 M : 붕소원자 : 알루미늄 원자의 몰비 기준으로 1 : 0.5~15 : 5~500인 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 11

제 4항에 있어서,

상기 공중합체의 중량평균분자량은 60,000 내지 600,000 사이이며 분자량분포(Mw/Mn)는 2.0 내지 3.0인 것을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제조하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001]

본 발명은 에틸렌/프로필렌/디엔 공중합체의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 주기율표 4족 전이금속의 메탈로센 화합물을 촉매로 하여 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체는 내열성, 내후성, 내온존성과 같은 성질이 스티렌-부타디엔 고무, 부타디엔 고무에 비해 우수하기 때문에 자동차, 건축 및 산업용 소재로 많이 사용되고 있다. 종래에 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체는 주로 바나듐 화합물의 주촉매 성분과 알킬알루미늄 화합물의 조촉매 성분으로 구성되는 이른바 지글러-나타 촉매계가 상용되어 왔다. 이 제조방법으로 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제조 시 촉매의

활성이 낮기 때문에 많은 양의 촉매 사용이 불가피한 상황이다. 그리고 반응온도가 50℃ 이상에서는 촉매의 안정성이 떨어져 촉매활성이 급격히 낮아지는 특성을 가지고 있어서 실제 생산공정의 한계를 가지고 있다. 또한 바나듐 촉매는 알루미늄계 조촉매에 의한 환원정도에 따라 다가의 활성점이 존재하므로 형성된 공중합체의 조성 분포가 균일하지 못하다는 특성을 가지고 있다.

- [0003] 최근에 고효율 메탈로센 촉매를 이용하여 에틸렌-프로필렌-비공역디엔 공중합체를 제조하는 공정에 대한 많은 예를 제시하고 있다. 그러나 대부분의 예에서 메탈로센 주촉매 화합물을 조촉매 메틸알루미늄옥산으로 활성화시켜서 공중합시키는 방법을 제시하였다. 그러나 상기 촉매계로 적용할 경우 다량의 조촉매를 사용하여야 하므로 경제적인 관점에서 적합하지 않다. 그리고 중합반응 온도가 140℃ 이상일 경우 촉매의 활성이 급격히 감소하거나, 중합 반응 중 촉매금속으로부터 고분자쇄의 베타위치에 있는 수소에 의한 고분자쇄전이반응으로 인하여 고분자량의 제품을 생산하기가 어려운 문제를 갖고 있다.

발명의 내용

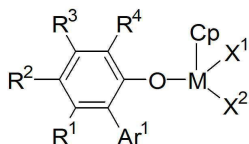
해결 하고자하는 과제

- [0004] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 연구한 결과, 시클로펜타디엔 유도체 및 오르토(ortho-) 위치에 치환된 아릴 유도체가 치환된 아릴옥시기를 가진 음이온성 리간드를 최소한 하나 이상 포함하는 촉매와, 알루미늄옥산, 붕소 또는 알루미늄 화합물을 활성화 촉매계가 고온에서도 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 중합에 있어서 우수한 촉매 활성을 나타낸다는 것을 발견하였다.
- [0005] 따라서, 본 발명의 목적은 활성이 높은 단일활성점 촉매 및 이러한 촉매 성분을 이용하여 고온 용액중합상태에서도 촉매활성의 유지가 가능한 에틸렌-프로필렌-디엔 중합체 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

- [0006] 이하, 본 발명에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0007] 본 발명은 중심금속이 4족 전이금속 주위에 시클로펜타디엔 유도체와 오르토(ortho-) 위치에 아릴 유도체가 치환된 아릴옥시기를 가진 음이온성 리간드를 최소 하나 이상 포함하는 촉매와, 알루미늄옥산, 붕소 또는 알루미늄 화합물을 활성화제로 사용하는 촉매 조성물 존재 하에서 에틸렌 함량이 30~80 wt.%이고, 프로필렌의 함량이 20~60wt.%이며, 디엔의 함량이 0보다 크고 15wt.% 이하인 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제조하는 방법에 대한 것이다.
- [0008] 본 발명에 사용될 수 있는 디엔 모노머는 이중결합이 2개 이상인 것으로, 그 예로는 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,5-헵타디엔, 1,6-헵타디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 1,7-노나디엔, 1,8-노나디엔, 1,8-데카디엔, 1,9-데카디엔, 1,12-테트라데카디엔, 1,13-테트라데카디엔, 3-메틸-1,4-헥사디엔, 3-메틸-1,5-헥사디엔, 3-에틸-1,4-헥사디엔, 3-에틸-1,5-헥사디엔, 3,3-디메틸-1,4-헥사디엔, 3,3-디메틸-1,5-헥사디엔, 5-비닐-2-노보넨, 2,5-노보나디엔, 7-메틸-2,5-노보나디엔, 7-에틸-2,5-노보나디엔, 7-프로필-2,5-노보나디엔, 7-부틸-2,5-노보나디엔, 7-펜틸-2,5-노보나디엔, 7-헥실-2,5-노보나디엔, 7,7-디메틸-2,5-노보나디엔, 7-메틸-7-에틸-2,5-노보나디엔, 7-클로로-2,5-노보나디엔, 7-브로모-2,5-노보나디엔, 7-플루오로-2,5-노보나디엔, 7,7-디클로로-2,5-노보나디엔, 1-메틸-2,5-노보나디엔, 1-에틸-2,5-노보나디엔, 1-프로필-2,5-노보나디엔, 1-부틸-2,5-노보나디엔, 1-클로로-2,5-노보나디엔, 1-브로모-2,5-노보나디엔, 5-이소프로필-2-노보넨, 1,4-시클로헥사디엔, 비시클로(2,2,1)헵타-2,5-디엔, 5-에틸리덴-2-노보넨, 5-메틸리덴-2-노보넨, 비시클로(2,2,2)옥타-2,5-디엔, 4-비닐시클로헥사-1-엔, 비시클로(2,2,2)옥타-2,6-디엔, 1,7,7-트리메틸비시클로-(2,2,1)헵타-2,5-디엔, 디시클로펜타디엔, 페틸테트라하이드로인덴, 5-아릴비시클로(2,2,1)헵타-2-엔, 1,5-시클로옥타디엔, 1,4-디아릴벤젠, 부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔-1,3, 1,2-부타디엔-1,3, 4-메틸펜타디엔-1,3, 1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 2,4-디메틸-1,3-펜타디엔, 3-에틸-1,3-펜타디엔 등이 있으며, 가장 바람직하게는 5-에틸리덴-2-노보넨, 디시클로펜타디엔이다.
- [0009] 상기 디엔 모노머는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 가공특성에 따라 선택될 수 있으며, 필요에 따라 2종 이상의 디엔 모노머를 혼합하여 사용할 수 있다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

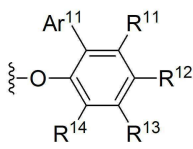
[0012] 상기 식에서, M은 주기율표 상 4족의 전이금속이고;

[0013] Cp는 중심금속 M과 η⁵-결합할 수 있으며 (C1-C20)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C20)알케닐, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬로 치환되거나 치환되지 않은 시클로펜타디에닐 음이온, 시클로펜타디에닐 고리, 또는 시클로펜타디에닐 고리를 포함하는 (C1-C20)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C20)알케닐, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬로 치환되거나 치환되지 않은 융합고리이며;

[0014] R¹ 내지 R⁴는 서로 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C10)알킬, (C1-C20)알콕시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴 아미노, (C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오, 니트로이거나, 또는 상기 R¹ 내지 R⁴는 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[0015] Ar¹은 (C6-C30)아릴, 또는 N, 부 O 및 S로터 선택된 하나 이상을 포함하는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0016] X¹ 및 X²는 서로 독립적으로 할로겐 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로 알킬, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-



(C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오, 및 로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[0017] R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴는 서로 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C10)알킬, (C1-C20)알콕시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오, 니트로이거나, 또는 상기 R¹¹ 내지 R¹⁴는 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[0018] Ar¹¹은 (C6-C30)아릴, 또는 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

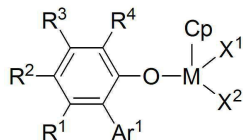
[0019] 상기 R¹ 내지 R⁴, R¹¹ 내지 R¹⁴, X¹ 및 X²의 알킬, 아릴, 시클로알킬, 아르알킬, 알콕시, 알킬실록시, 아릴실록시, 알킬아미노, 아릴아미노, 알킬티오, 아릴티오 및 상기 Ar¹과 Ar¹¹의 아릴 또는 헤테로 아릴은 할로겐 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C10)알킬, (C1-C20)알콕시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오, 니트로 또는 히드록시로 더 치환될 수 있다.

[0020] 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[0021] 본 발명에서 사용된 촉매는 하기 화학식 1의 전이금속 촉매 및 조촉매가 포함된 촉매조성물이다. 상기 조촉매에는 붕소화합물 및 알루미늄 화합물에서 선택되거나 이들의 혼합물이 포함될 수 있다.

[0022] 우선, 하기 화학식 1은 전이금속 주위에 시클로펜타디엔 유도체 및 오르토(ortho-)위치에 아릴 유도체가 치환된 아릴옥사이드 리간드를 최소 하나 이상 포함하고, 리간드 상호간 가교되지 않은 4족 전이금속 촉매이다.

[0023] [화학식 1]



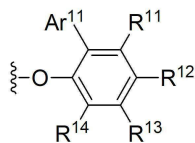
[0024]

[0025] *상기 화학식 1의 전이금속 촉매에서 중심금속인 M은 주기율표 상 4족의 전이금속이고 바람직하게는 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이다. 또한 상기 Cp는 중심금속 M과 η⁵-결합할 수 있으며, (C1-C20)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C20)알케닐, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬로 치환되거나 치환되지 않은 시클로펜타디에닐 음이온, 시클로펜타디에닐 고리, 또는 시클로펜타디에닐 고리를 포함하는 (C1-C20)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C20)알케닐, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬로 치환되거나 치환되지 않은 융합고리이다. 상기 시클로펜타디엔 음이온 또는 시클로펜타디에닐 고리를 포함하며 치환되거나 치환되지 않은 융합고리 유도체의 구체적인 예는, 시클로펜타디에닐, 메틸시클로펜타디에닐, 디메틸시클로펜타디에닐, 테트라메틸시클로펜타디에닐, 펜타메틸시클로펜타디에닐, 부틸시클로펜타디에닐, *sec*-부틸시클로펜타디에닐, *tert*-부틸메틸시클로펜타디에닐, 트리메틸실릴시클로펜타디에닐, 인데닐, 메틸인데닐, 디메틸인데닐, 에틸인데닐, 이소프로필인데닐, 플로레닐, 메틸플로레닐, 디메틸플로레닐, 에틸플로레닐, 이소프로필플로레닐 등이 있다.

[0026] 상기 화학식 1의 아릴페녹사이드 리간드 상의 R¹ 내지 R⁴에 관련하여서는, 서로 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C10)알킬, (C1-C20)알콕시, (C3-C20)알킬 실록시, (C6-C30)아릴 실록시, (C1-C20)알킬 아미노, (C6-C30)아릴 아미노, (C1-C20)알킬 티오, 니트로이거나, 상기 R¹ 내지 R⁴는 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[0027] Ar¹ 은 (C6-C30)의 아릴, 또는 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0028] X¹ 및 X²는 서로 독립적으로 할로겐 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노,



(C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오, 및 로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[0029] R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴ 는 서로 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C10)알킬, (C1-C20)알콕시, (C3-C20)알킬 실록시, (C6-C30)아릴 실록시, (C1-C20)알킬 아미노, (C6-C30)아릴 아미노, (C1-C20)알킬 티오, 니트로이거나, 또는 상기 R¹¹ 내지 R¹⁴는 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[0030] Ar¹¹ 은 (C6-C30)의 아릴, 또는 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

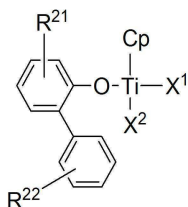
[0031] 상기 R¹ 내지 R⁴, R¹¹ 내지 R¹⁴, X¹ 및 X²의 알킬, 아릴, 시클로알킬, 아르알킬, 알콕시, 알킬실록시, 아릴실록시, 알킬아미노, 아릴아미노, 알킬티오, 아릴티오 및 상기 Ar¹과 Ar¹¹의 아릴 또는 헤테로 아릴은 할로겐 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C10)알킬, (C1-C20)알콕시, (C3-C20)알킬 실록시, (C6-C30)아릴 실록시, (C1-C20)알킬 아미노, (C6-C30)아릴 아미노, (C1-C20)알킬 티오, 니트로 또는 히드록시로 더 치환될 수 있다.

[0032] 상기 할로겐 원자의 예로서 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 원자를 들 수 있고; 상기 (C1-C20)알킬 또는 (C3-C20)시클로알킬의 예로서, 메틸, 에틸, *n*-프로필, 이소프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸, *n*-펜틸, 네오펀틸, *n*-헥실, *n*-옥틸, *n*-데실, *n*-도데실, *n*-펜타데실, 또는 *n*-에이코실이고, 이 중 바람직한 것은 메틸, 에틸, 이소프로필, *tert*-부틸이며; (C6-C30)아릴의 예를 들면, 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 플로레닐을 들 수 있고;

(C6-C30)아르(C1-C20)알킬기의 예로서 벤질, (2-메틸페닐)메틸, (3-메틸페닐)메틸, (4-메틸페닐)메틸, (2,3-디메틸페닐)메틸, (2,4-디메틸페닐)메틸, (2,5-디메틸페닐)메틸, (2,6-디메틸페닐)메틸, (3,4-디메틸페닐)메틸, (4,6-디메틸페닐)메틸, (2,3,4-트리메틸페닐)메틸, (2,3,5-트리메틸페닐)메틸, (2,3,6-트리메틸페닐)메틸, (3,4,5-트리메틸페닐)메틸, (2,4,6-트리메틸페닐)메틸, (2,3,4,5-테트라메틸페닐)메틸, (2,3,4,6-테트라메틸페닐)메틸, (2,3,5,6-테트라메틸페닐)메틸, (펜타메틸페닐)메틸, (에틸페닐)메틸, (n-프로필페닐)메틸, (이소프로필페닐)메틸, (n-부틸페닐)메틸, (sec-부틸페닐)메틸, (n-테트라데실페닐)메틸, 트리페닐메틸, 나프틸메틸 또는 안트라세닐메틸을 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 벤질, 트리페닐메틸이며; (C1-C20)알콕시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec-부톡시, tert-부톡시, n-펜톡시, 네오펜톡시, n-헥소시, n-옥톡시, n-도데소시, n-펜타데소시 또는 n-에이코소시를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시 또는 tert-부톡시이며; (C3-C20)알킬실록시 또는 (C6-C30)아릴실록시의 예로서 트리메틸실록시, 트리에틸실록시, 트리-n-프로필실록시, 트리이소프로필실록시, 트리-n-부틸실록시, 트리-sec-부틸실록시, 트리-tert-부틸실록시, 트리-이소부틸실록시, tert-부틸디메틸실록시, 트리-n-펜틸실록시, 트리-n-헥실실록시, 트리시클로헥실실록시, 페닐실록시, 디페닐실록시, 나프틸실록시를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 트리메틸실록시, tert-부틸디메틸실록시 또는 페닐실록시이다. 또한, (C1-C20)알킬아미노 또는 (C6-C30)아릴아미노의 예로서 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디-n-프로필아미노, 디이소프로필아미노, 디-n-부틸아미노, 디-sec-부틸아미노, 디-tert-부틸아미노, 디이소부틸아미노, tert-부틸이소프로필아미노, 디-n-헥실아미노, 디-n-옥틸아미노, 디-n-데실아미노, 디페닐아미노, 디벤질아미노, 메틸에틸아미노, 메틸페닐아미노, 벤질헥실아미노를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 디메틸아미노, 디에틸아미노 또는 디페닐아미노이며, (C1-C20)알킬티오 또는 (C6-C30)의 예로서, 메틸티오, 에틸티오, 이소프로필티오, 페닐티오, 나프틸티오를 들 수 있다.

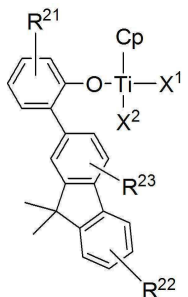
[0033] 상기 화학식 1의 구체적인 예로서 하기 화학식에서 선택될 수 있다.

[0034] [화학식 1-1]



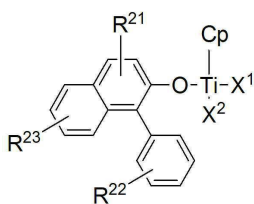
[0035]

[0036] [화학식 1-2]



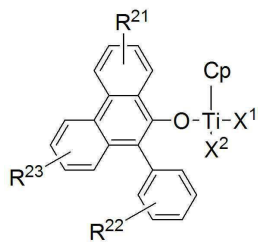
[0037]

[0038] [화학식 1-3]



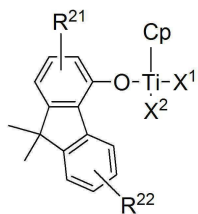
[0039]

[0040] [화학식 1-4]



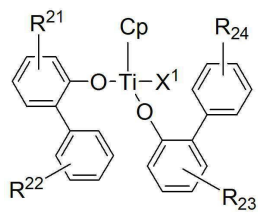
[0041]

[0042] [화학식 1-5]



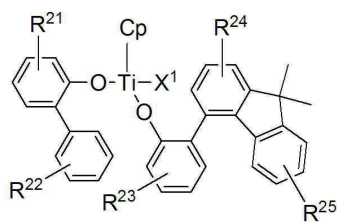
[0043]

[0044] [화학식 1-6]



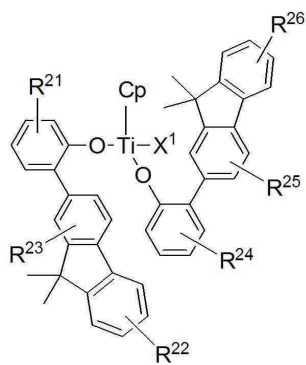
[0045]

[0046] [화학식 1-7]



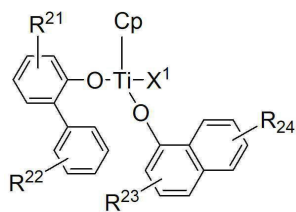
[0047]

[0048] [화학식 1-8]



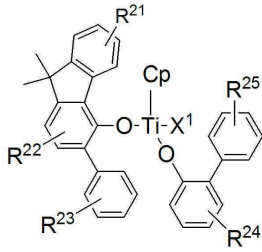
[0049]

[0050] [화학식 1-9]



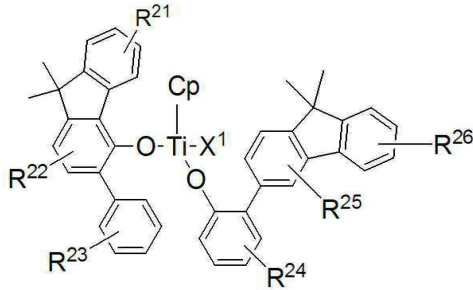
[0051]

[0052] [화학식 1-10]



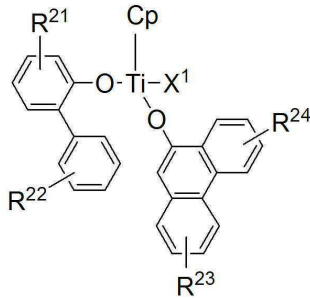
[0053]

[0054] [화학식 1-11]



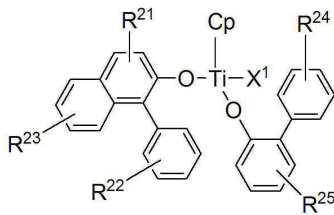
[0055]

[0056] [화학식 1-12]



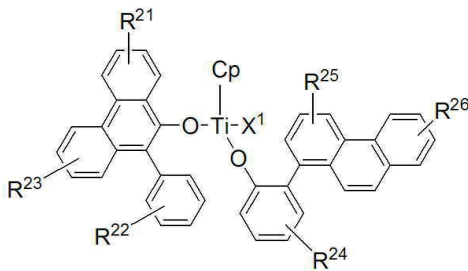
[0057]

[0058] [화학식 1-13]



[0059]

[0060] [화학식 1-14]



[0061]

[0062] 상기 R^{21} 내지 R^{26} 은 서로 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C10)알킬, (C1-C20)알콕시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오, 니트로이거나, 또는 상기 R^{21} 내지 R^{26} 은 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 지환

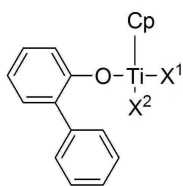
족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있고; 상기 R^{21} 내지 R^{26} 의 알킬, 아릴, 시클로알킬, 아르알킬, 알콕시, 알킬실록시, 아릴실록시, 알킬아미노, 아릴아미노, 알킬티오 및 아릴티오는 할로젠 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C10)알킬, (C1-C20)알콕시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오, 니트로 또는 히드록시로 더 치환될 수 있고;

[0063] 상기 Cp는 중심금속 Ti와 η⁵-결합할 수 있으며 (C1-C20)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C20)알케닐, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬로 치환되거나 치환되지 않은 시클로펜타디에틸 음이온, 시클로펜타디에닐 고리, 또는 시클로펜타디에닐 고리를 포함하는 (C1-C20)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C20)알케닐, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬로 치환되거나 치환되지 않은 융합고리이며;

[0064] 상기 X^1 및 X^2 는 메틸 또는 Cl이다.

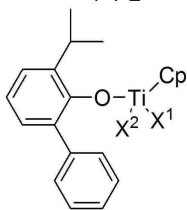
[0065] 더욱 구체적으로는, 상기 전이금속촉매는 하기에서 선택되는 것을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 제조방법을 제공한다.

1-1-1



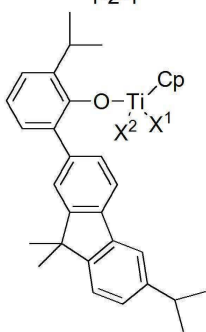
[0066]

1-1-2



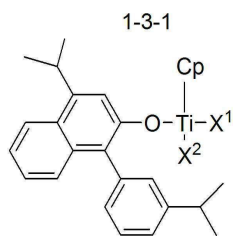
[0067]

1-2-1

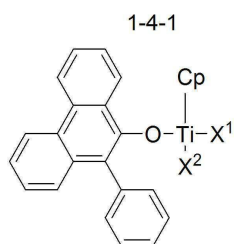


[0068]

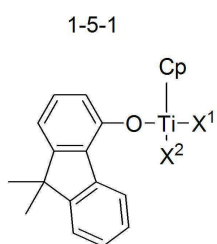
[0069]



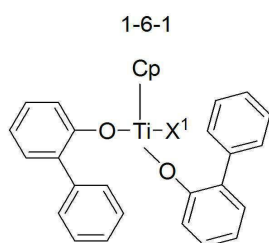
[0070]



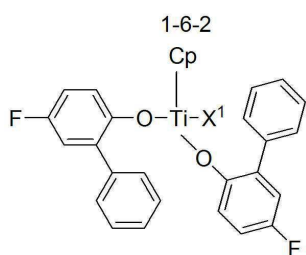
[0071]



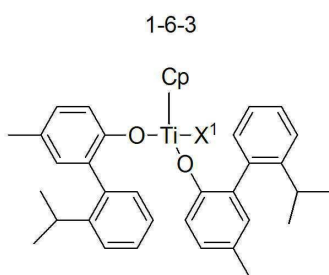
[0072]



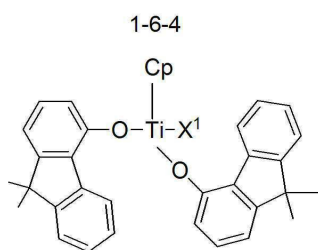
[0073]

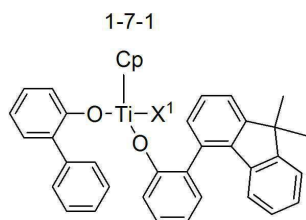


[0074]

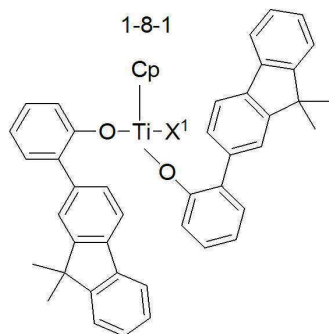


[0075]

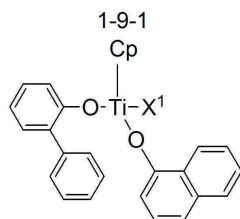




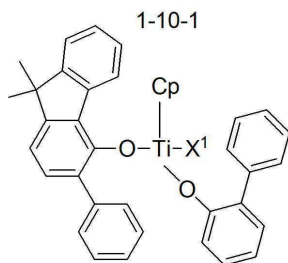
[0076]



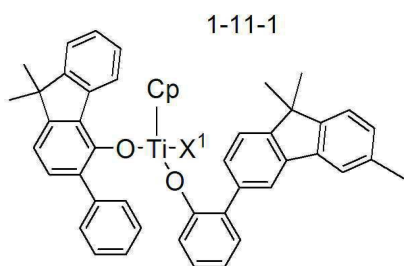
[0077]



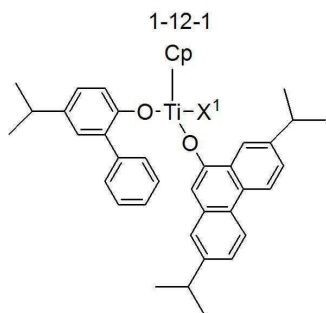
[0078]



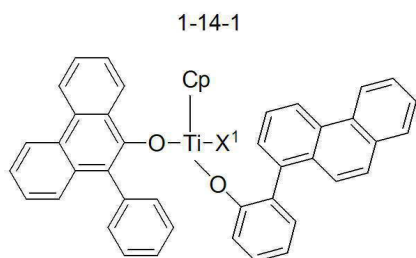
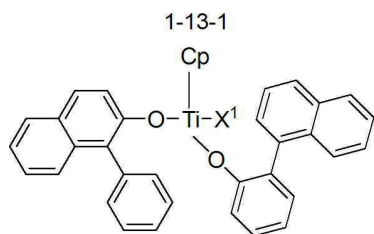
[0079]



[0080]



[0081]



상기 Cp는 중심금속 Ti와 η⁵-결합할 수 있으며 시클로펜타디에닐 고리, 또는 시클로펜타디에닐 고리를 포함하는 (C1-C20)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C20)알케닐, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬로 치환되거나 치환되지 않은 융합고리이며;

상기 X¹ 및 X²는 메틸 또는 Cl이다.

한편, 상기 화학식 1의 전이금속 촉매는 올레핀 중합에 사용되는 활성촉매 성분이 되기 위하여, 바람직하게는 본 발명에 따른 전이금속 화합물 중의 X 리간드를 추출하여 중심금속을 양이온화 시키면서 약한 결합력을 가진 반대이온, 즉 음이온으로 작용할 수 있는 알루미늄 화합물 또는 붕소 화합물, 또는 이들의 혼합물이 조촉매로서 사용된다. 이때 사용되는 유기알루미늄 화합물은 반응용매 내에서 촉매독으로 작용하는 미량의 극성물질을 제거하기 위함이지만 X리간드가 할로젠인 경우에는 알킬화제로서 작용할 수도 있다.

본 발명에서의 조촉매로 사용될 수 있는 붕소화합물은 미국특허 제5,198,401호에서 볼 수 있는 바와 같이 하기 화학식 2, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있다.

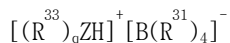
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 2 내지 화학식 4에서, B는 붕소원자; R³¹은 페닐이며, 상기 페닐은 불소원자, 불소 원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C20)알킬, 또는 불소 원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C20)알콕시로 부터 선택된 3 내지 5개의 치환기로 더 치환될 수 있으며; R³²는 (C5-C7)시클로알킬 라디칼 또는 (C1-C20)알킬 (C6-C20)아릴 라디칼, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬 라디칼, 예를 들면 트리페닐메틸 라디칼; Z는 질소 또는 인 원자; R³³은 (C1-C20)알킬 라디칼 또는 질소원자와 함께 2개의 (C1-C4)알킬기로 치환된 아닐리니움 라디칼; q는 2 또는 3의 정수이다.

상기 붕소계 조촉매의 바람직한 예로는 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 트리스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레인, 트리스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)보레인, 트리스(3,4,5-트리플루오로페닐)보레인, 트리스(2,3,4-트리플루오로페닐)보레인, 페닐비스(펜타플루오로페닐)보레인, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(3,4,5-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,2,4-트리플루오로페

닐)보레이트, 페닐비스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트를 들 수 있다. 또한 그것들의 특정 배합예로는 페로세늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 1,1'-디메틸메로세늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 은 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, 디이소프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디시클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 트리(메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 또는 트리(디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트가 포함되고, 이 중 가장 바람직한 것은 N,N-디메틸아닐리니움 테트라키스펜타플루오르페닐보레이트, 트리페닐메틸리니움 테트라키스펜타플루오르페닐보레이트 또는 트리스펜타플루오르보레인이고, 이 때 중심금속 M: 붕소원자의 물비는 바람직하게는 1:0.1~50, 보다 바람직하게는 1:0.5~15이다.

[0096] 본 발명에서 사용되는 알루미늄 화합물은 화학식 5 또는 화학식 6의 알루미늄옥산 화합물, 화학식 7의 유기알루미늄 화합물, 또는 화학식 8 또는 화학식 9가 유기알루미늄 히드로카빌옥사이드 화합물이 사용될 수 있다.

[0097] [화학식 5]

[0098] $*(-Al(R^{41})-O-)_m$

[0099] [화학식 6]

[0100] $(R^{41})_2Al-(-O(R^{41})-)_p-(R^{41})_2$

[0101] [화학식 7]

[0102] $(R^{42})_rAl(E)_{3-r}$

[0103] [화학식 8]

[0104] $(R^{43})_2AlOR^{44}$

[0105] [화학식 9]

[0106] $R^{43}Al(OR^{44})_2$

[0107] 상기 화학식 5 내지 화학식 9에서, R^{41} 은 선형 또는 비선형의 (C1-C20)알킬로서, 바람직하게는 메틸 또는 이소부틸이고, m과 p는 5 내지 20의 정수이고; R^{42} , R^{43} 은 (C1-C20)알킬; E는 수소원자 또는 할로젠원자; r은 1 내지 3의 정수; R^{44} 는 (C1-C20)알킬 또는 (C6-C30)아릴 중에서 선택될 수 있다.

[0108] 상기 알루미늄 화합물로 사용할 수 있는 구체적인 예로서, 알루미늄옥산 화합물로서 메틸알루미늄옥산, 개량메틸알루미늄옥산, 테트라이소부틸알루미늄옥산이 있고; 유기알루미늄 화합물의 예로서 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 및 트리헥실알루미늄을 포함하는 트리알킬알루미늄; 디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디프로필알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄클로라이드, 및 디헥실알루미늄클로라이드를 포함하는 디알킬알루미늄클로라이드; 메틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 프로필알루미늄디클로라이드, 이소부틸알루미늄디클로라이드, 및 헥실알루미늄디클로라이드를 포함하는 알킬알루미늄디클로라이드; 디메틸알루미늄히드라이드, 디에틸알루미늄히드라이드, 디프로필알루미늄히드라이드, 디이소부틸알루미늄히드라이드 및 디헥실알루미늄히드라이드를 포함하는 디알킬알루미늄히드라이드를 들 수 있으며, 바람직하게는 트리알킬알루미늄, 보다 바람직하게는 트리에틸알루미늄 및 트리이소부틸알루미늄이고, 이 때 중심금속인 M: 알루미늄원자의 물비는 바람직하게는 1:1 내지 1:2,000, 보다 바람직하게

는 1:5 내지 1:1,000이다.

- [0109] 또한, 중심금속 M:붕소원자:알루미늄원자의 몰비는 바람직하게는 1:0.1~50:1~1,000, 보다 바람직하게는 1:0.5~15:5~500이다.
- [0110] 본 발명에 의하여 제조된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체는 에틸렌과 프로필렌의 함을 기준하여 적어도 30wt.% 이상, 바람직하게는 40wt.% 이상의 에틸렌 함량; 적어도 20wt.%이상, 바람직하게는 30wt.%이상의 프로필렌 함량; 적어도 0.1wt.% 바람직하게는 0.5wt.% 이상의 디엔으로 구성되어 진다. 그리고 이 공중합체는 에틸렌과 프로필렌의 함을 기준하여 최대 80wt.%, 바람직하게는 75wt.% 이하의 에틸렌 함량; 최대 60wt.%, 바람직하게는 50wt.% 이하의 프로필렌 함량; 최대15wt.%, 바람직하게는 12wt.% 이하의 디엔으로 구성되어 진다. 이 공중합체의 중량평균분자량(Mw/Mn)은 60,000 내지 600,000 범위를 가지며, 2.0 내지 3.0의 분자량분포를 갖는다.
- [0111] 구체적으로 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 제조 시, 반응기 내의 압력은 1~1000기압이며, 더욱 바람직하게는 5~100기압이다. 또한 중합반응의 온도는 30~300℃ 사이이며, 바람직하기로는 50~250℃ 에서 행해지는 것이 효과적이다.
- [0112] 일반적으로 용액중합이 상기와 같은 고온에서 실시할 경우, 온도상승에 따라 촉매의 변형이나 열화가 발생하여 촉매의 활성이 낮아지게 되어 원하는 물성의 중합체를 수득하기 어려우나, 본발명에 따른 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 제조의 경우, 50~250℃ 의 범위에서도 촉매 안정성이 유지되며, 더욱 바람직하게는 80~200℃ 의 온도범위에서 안정된 촉매활성을 보인다.

효 과

- [0113] 본 발명에서 제시한 메탈로센 전이촉매를 활용한 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 제조법은 하기 표 1의 실시예에서 제시한 것과 같이 EPDM 중합체 중 에틸렌 대비 프로필렌의 비율이 Feed모노머의 비율과 유사할 정도로 프로필렌의 반응성이 매우 우수하고, [SRI PEP Review 2005-8]자료에 의한 메탈로센 EPDM 제조사인 엑슨모빌의 ENB 전환률(73.1%)보다 미반응 디엔이 거의 없을 정도로 디엔의 반응성이 우수하여 기존 에틸렌-프로필렌-비공역디엔 공중합체 제조법 대비 높은 반응효율을 확보할 수 있고, 또한 고온의 중합공정에서도 높은 생산성을 유지할 수 있는 매우 경제적인 제조법에 대한 것으로 상업적 활용가치가 높은 기술에 해당된다

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0114] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0115] 본 발명의 방법에 의해 제조된 공중합체는 중합체의 제조조건에 따라 다양한 분자량을 나타낸다. 분자량과 분자량 분포는 3단의 혼합겔럼으로 구성되어 있는 겔크로마토그래피를 통하여 측정하였다. 이때 사용한 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠 이었고, 측정온도는 120℃ 였다. 공중합체의 조성을 평가하기 위하여 필름상태의 시편을 프레스 시편제조기로 제조하였고, 이것을 적외선 분광기를 이용하여 에틸렌과 프로필렌의 비율 및 디엔의 함량을 정량화하였다.
- [0116] [실시예 1]
- [0117] 2L 용량의 스테인레스스틸 반응기에 n-헥산 1L를 넣은 다음 개량된 메틸알루미늄옥산-7(AKZO NOVEL, mMAO-7) 1.4g을 반응기에 투입하였다. 이 후 초기 조성에 맞추어 프로필렌/에틸렌의 무게비를 0.76으로 하여 반응기 압력이 5kg/cm² 까지 투입한 후 반응기의 온도를 80℃ 까지 가열하였다. 비스(2-페닐페녹시)(펜타메틸시클로펜타디에닐)티타늄(IV)메틸5μM과 트리페닐리튬테트라키스펜타플루오르페닐보레이트(99%, Boulder Scientific) 50μM을 순차적 투입함으로써 반응을 시작하였다. 반응이 진행될 때 반응기 내의 압력은 5kg/cm² 를 유지하도록 에틸렌과 프로필렌을 초기조성에 따라 지속적으로 공급하였다. 반응이 시작되자마자 발열반응으로 인하여 20℃ 이상 반응온도가 상승하였고, 15분 후 산소를 투입하여 반응을 종료하였다. 중합된 용액은 충분한 아세톤 용매에 침전시켜 회수한 후 상온에서 12시간 동안 진공건조한 결과 40g의 중합체를 얻었다. 중합체의 중량평균분자량은 70,000(g/mol), 분포도는 2.5였다. 그리고 적외선 분광법을 통한 중합체의 에틸렌 함량은 63 % 였다.

- [0118] [실시예 2]
- [0119] 폴리엔 모노머인 5-에틸리덴-2-노보넨(SigmaAldrich)를 4.1g을 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행한 결과 96g의 중합체를 얻었다, 중합체의 중량평균분자량은 70,000(g/mol), 분포도는 2.55였다, 그리고 적외선 분광법을 통한 중합체의 에틸렌 함량은 64 %였고, ENB의 함량은 4.5 % 였다.
- [0120] [실시예 3]
- [0121] 중합계시온도가 120℃ 인 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 수행한 결과 90g의 중합체를 얻었다. 중합체의 중량평균 분자량은 65,000(g/mol), 분포도는 2.8였다, 그리고 적외선 분광법을 통한 중합체의 에틸렌 함량은 66 %였고, ENB의 함량은 4.2 %였다.
- [0122] [실시예 4]
- [0123] 주촉매로 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-9', 9"-디메틸플루오렌-2'일)페녹시)티타늄(IV)인 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 수행한 결과 90g의 중합체를 얻었다. 중합체의 중량평균 분자량은 100,000(g/mol), 분포도는 2.7였다, 그리고 적외선 분광법을 통한 중합체의 에틸렌 함량은 60 %였고, ENB의 함량은 4.2 %였다.
- [0124] [비교예 1]
- [0125] 2L 용량의 스테인레스스틸 반응기에 n-헥산 1L를 넣은 다음 5-에틸리덴-2-노보넨(SigmaAldrich) 2.3g과 개량된 에틸알루미늄세스쿠이클로라이드(SigmaAldrich,EASC) 400 μ mol을 반응기에 투입하였다. 이 후 초기 조성에 맞추어 프로필렌/에틸렌의 무게비를 4.60으로 하여 반응기 압력이 5kg/cm² 까지 투입한 후 반응기의 온도를 50℃ 까지 가열하였다. 그리고 바나듐트리클로라이드(SigmaAldrich) 127 μ M을 투입함으로써 반응을 시작하였다. 반응이 진행될 때 반응기 내의 압력은 5kg/cm² 를 유지하도록 에틸렌과 프로필렌을 초기조성에 따라 지속적으로 공급하였다. 반응이 시작되자마자 발열반응으로 인하여 7℃ 이상 반응온도가 상승하였고, 15분 후 에탄올을 투입하여 반응을 종료하였다. 중합된 용액은 충분한 아세톤 용매에 침전시켜 회수한 후 상온에서 12시간 동안 진공건조한 결과 13g의 중합체를 얻었다. 중합체의 중량평균분자량은 70,000(g/mol), 분포도는 3.8 였다, 그리고 적외선 분광법을 통한 중합체의 에틸렌 함량은 68 %이었고 ENB의 함량은 6.5% 였다.

표 1

번호	Feed 모노머		EPDM 중합체	
	C3/C2 Ratio	ENB(g)	C3/C2 Ratio	ENB 전환율 (%)
비교예 1	4.6	2.1	0.47	37
실시예 1	0.76	0	0.59	-
실시예 2	0.76	4.2	0.56	94
실시예 3	0.76	4.2	0.52	90
실시예 4	0.76	4.2	0.67	90