

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

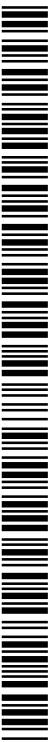


(43) 국제공개일
2011년 1월 6일 (06.01.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/002199 A2

- (51) 국제특허분류: C08F 4/6592 (2006.01) C08F 210/00 (2006.01)
C08F 4/65 (2006.01) C08F 210/12 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/004199
 - (22) 국제출원일: 2010년 6월 29일 (29.06.2010)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보: 10-2009-0059595 2009년 7월 1일 (01.07.2009) KR
 - (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).
 - (72) 발명자; 겸
 - (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 이은정 (LEE, Eun-Jung) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 노은동 열매마을 9단지 903동 1105호, 305-768 Daejeon (KR). 박성수 (PARK, Sung-Soo) [KR/KR]; 서울특별시 구로구 개봉3동 488영화아이닉스아파트 101동 1905호, 152-093 Seoul (KR). 서범두 (SEO, Beom-Doo) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 신성동 삼성한울아파트 110동 1304호, 305-707 Daejeon (KR). 박천일 (PARK, Cheon-Il) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 128동 1501호, 305-755 Daejeon (KR). 이충훈 (LEE, Choong-Hoon) [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산1동 햇님아파트 1동 403호, 302-737 Daejeon (KR). 하종주 (HA, Jong-Joo) [KR/KR]; 대전광역시 서구 도마2동 대아아파트 103동 503호, 302-731 Daejeon (KR). 이정
 - (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 서울시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, 135-080 Seoul (KR).
 - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))



WO 2011/002199 A2

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN ELASTOMER USING A TRANSITION METAL CATALYST

(54) 발명의 명칭 : 전이금속 촉매를 이용한 탄성 중합체의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing an elastomer. In detail, the method for producing an elastomer according to the present invention comprises a step of polymerizing ethylene, propylene and, selectively, a diene monomer in the presence of a catalyst composition containing a transition metal compound. The method for producing an elastomer according to the present invention produces a high molecular weight ethylene-propylene elastomer or a high molecular weight ethylene-propylene-diene elastomer at a high temperature.

(57) 요약서: 본 발명은 탄성 중합체의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명에 따른 탄성 중합체의 제조방법은 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 에틸렌, 프로필렌 및 선택적으로 디엔계 단량체를 중합하는 단계를 포함한다. 본 발명에 따른 탄성 중합체의 제조방법은 고온에서 고분자량의 에틸렌-프로필렌 탄성 공중합체 또는 에틸렌-프로필렌-디엔계 탄성 공중합체를 제조할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 전이금속 촉매를 이용한 탄성 중합체의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 탄성 중합체의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 고온에서 고분자량의 에틸렌-프로필렌 탄성 공중합체 또는 에틸렌-프로필렌-디엔계 탄성 공중합체의 제조방법에 관한 것이다. 본 출원은 2009년 7월 1일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2009-0059595호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

배경기술

- [2] "탄성 중합체"는 1940년에 처음으로 정의되었는데, 이는 가황된 천연 고무의 성질과 유사한 성질, 예를 들면 원래 길이의 2배 이상으로 신장하는 능력 및 이완시 그의 원래 길이와 거의 비슷한 길이로 매우 빠르게 수축하는 능력을 갖는 합성 열경화성 고급 중합체를 말한다.
- [3] 오늘날 생산되는 가장 통상적인 폴리올레핀 탄성 중합체는 에틸렌 및 프로필렌의 공중합체(EP), 및 에틸렌, 프로필렌 및 디엔의 3원 혼성중합체(EPDM)이다.
- [4] 종래에는 상기 폴리올레핀 탄성 중합체의 제조시 $VC1_4$, $VOCl_3$, $VO(AC)_3$ 등과 같은 가용성 바나듐 촉매를 사용하였으나, 상기 바나듐 촉매의 활성이 낮고, 특히 디엔 함유시에는 촉매 활성이 더 낮아지는 문제점이 있다. 또한, 폴리머 내 바나듐(V) 잔존량이 10ppm 이상일 경우에는 고분자 착색, 독성을 유도할 수 있으므로 공정 중에 촉매 잔사 제거(de-ashing) 단계가 추가적으로 필요하다.
- [5] 한편, 메탈로센 촉매는 고리 구조 사이에 끼인 전이금속 원자로 구성된다. 메탈로센 촉매로 제조되는 중합체는 충격 강도 및 질감도가 우수하고, 양호한 용융 특성 및 필름에서의 개선된 투명성을 갖기 쉽다는 장점이 있다. 상기 메탈로센 촉매는 종래의 지글러-나타 촉매보다 촉매 자체에는 많은 비용이 소요될 수 있으나, 생산성이 매우 뛰어나 촉매 잔사 제거 단계가 필요하지 않고, 프로필렌이나 디엔 공중합도가 뛰어나 넓은 영역의 다양한 공중합체를 만들 수 있다. 또한, 바나듐(V) 계에 비하여 고온에서 중합할 수 있으므로 공정적인 측면에서 EP(D)M 생산에 매우 유용하다
- [6] 카민스키(kaminsky)의 문헌(J. Polm. Sci. Vol. 23, p2151-64(1985))에는 EP 및 EPDM 탄성 중합체의 용액 중합을 위한 가용성 비스(사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디메틸-알루미늄 산 촉매 시스템의 용도가 기재되어 있고, 미국 특허 제5,229,478호에는 유사한 비스(사이클로펜타디에닐) 지르코늄계 촉매 시스템을 사용하는 슬러리 중합방법이 기재되어 있다.
- [7] 상기 종래의 촉매 시스템 하에서는, EP 및 EPDM 탄성 중합체의 제조시 디엔 단량체 성분의 반응성을 증가시킨 조건하에서 상기 EP 및 EPDM 탄성 중합체를

제조하여야 한다는 문제점이 있다. 이는 상기 미국 특허 제5,229,478호에 설명된바 있고, 아직도 해결해야 할 문제이다. EP 및 EPDM의 사용성에 영향을 주는 인자는 생산 비용 및 디엔 단량체의 비용이다. 일반적으로 디엔 단량체는 에틸렌 또는 프로필렌보다 더 비싼 단량체 물질이다. 또한, 디엔 단량체와 이전에 공지된 메탈로센 촉매의 반응성은 에틸렌 및 프로필렌보다 더 낮다. 따라서, 빠른 경화 속도로 EPDM을 제조하기 위한 디엔 혼입에 필요한 정도를 이루기 위해 최종 EPDM 생성물로 혼입되도록 목적된 디엔의 함량에 비해 실질적으로 과다한 디엔 단량체 농도를 사용하는 것이 필요하다. 미반응된 디엔 단량체의 실질적인 양이 재활용을 위해 중합체 반응기 유출물로부터 회수되어야 하기 때문에 제조비용이 불필요하게 증가하게 된다.

- [8] 또한, EPDM의 비용에 추가되는 것은 일반적으로 올레핀 중합 촉매의 디엔으로의 노출, 특히 최종 EPDM 생성물에서 필요 수준의 디엔 혼입을 생성하는데 필요한 디엔 단량체의 고농도가 종종 에틸렌 및 프로필렌 단량체의 중합을 진행시키는 속도 또는 활성을 감소시킨다는 사실이다. 따라서, 에틸렌-프로필렌 탄성 중합체 또는 다른 α -올레핀 공중합체 탄성 중합체의 제조에 비해 더 낮은 생산 및 더 긴 반응 시간이 필요하게 된다.

- [9] 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 제조하기 위하여 알루미늄산-활성화 메탈로센 촉매가 도입된 이래, 상기 탄성 중합체의 제조에 이들 촉매를 적용하기 위한 노력이 이루어져 왔으나, 합리적인 중합반응 시간 내에 고수율의 탄성 중합체를 제조하고, 고분자량의 탄성 중합체를 제조하는 방법은 아직까지 알려져 있지 않은 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

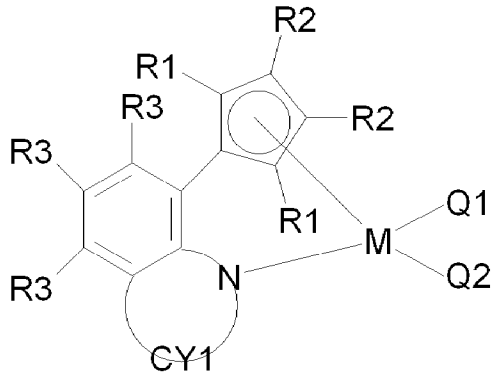
- [10] 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 고온에서 고분자량의 에틸렌-프로필렌 탄성 공중합체 또는 에틸렌-프로필렌-디엔계 탄성 공중합체를 고수율로 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 에틸렌, 프로필렌 및 선택적으로 디엔계 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 탄성 중합체의 제조방법을 제공한다.

- [12] [화학식 1]

- [13]



[14] 상기 화학식 1에서,

[15] R1 및 R2는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 2 내지 20의 알케닐 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼; 실릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 라디칼; 또는 하이드로카르빌로 치환된 4족 금속의 메탈로이드 라디칼이고; 상기 R1과 R2 또는 2개의 R2가 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼을 포함하는 알킬리덴 라디칼에 의해 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

[16] R3는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소; 할로젠 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 2 내지 20의 알케닐 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알콕시 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시 라디칼; 또는 아미도라디칼이고; 상기 R3 중에서 2개 이상의 R3은 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[17] CY1은 치환 또는 치환되지 않은 지방족 또는 방향족 고리이고, 상기 CY1에서 치환되는 치환기는 할로젠 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 2 내지 20의 알케닐 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알콕시 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시 라디칼; 또는 아미도 라디칼이며, 상기 치환기가 복수 개일 경우에는 상기 치환기 중에서 2개 이상의 치환기가 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[18] M은 4족 전이금속이고;

[19] Q1 및 Q2는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 2 내지 20의 알케닐 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알킬 아미도 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 아미도 라디칼; 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴 라디칼이다.

[20] 또한, 본 발명은 상기 탄성 중합체의 제조방법으로 제조된 탄성 중합체를 제공한다.

발명의 효과

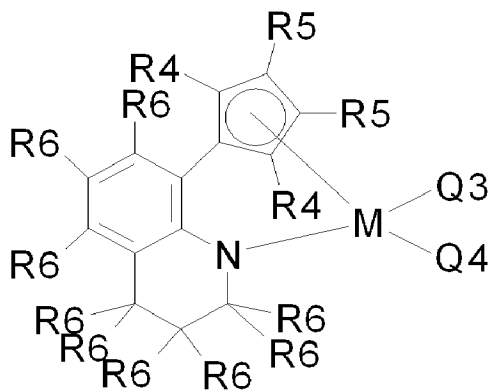
- [21] 본 발명에 따른 탄성 중합체의 제조방법은 고온에서 고분자량의 에틸렌-프로필렌 탄성 공중합체 또는 에틸렌-프로필렌-디엔계 탄성 공중합체를 고수율로 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [22] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.
- [23] 본 발명에 따른 탄성 중합체의 제조방법은 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 에틸렌, 프로필렌 및 선택적으로 디엔계 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [24] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물은 종래의 전이금속 화합물과는 달리, 퀴놀린계 아미도 그룹에 의해 금속 자리 주위가 견고한 5각형 구조로 매우 안정적으로 유지되고, 이에 따라 구조적으로 단량체들의 접근이 매우 용이하며, 상기 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 사용하여 에틸렌과 입체 장애가 큰 단량체들 간의 공중합에서 뛰어난 반응성을 보이게 된다. 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물은 상대적으로 다른 전이금속 화합물에 비해 프로필렌과 디엔 공중합도가 뛰어나고, 특히 100°C 이상의 고온에서 고수율로 EP 및 EPDM의 제조가 가능하다는 장점이 있다.
- [25] 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물에 대한 보다 구체적인 설명은 아래와 같다.
- [26] 상기 화학식 1에서, 하이드로카르빌은 하이드로카르본으로부터 수소 원자를 제거한 형태의 1가 기로서, 에틸, 페닐 등을 포함한다.
- [27] 상기 화학식 1에서, 메탈로이드는 준금속으로 금속과 비금속의 중간적 성질을 보이는 원소로서, 비소, 붕소, 규소, 텔루르 등을 포함한다.
- [28] 상기 전이금속 화합물은 상기 화학식 1의 화합물 중, 금속 주위의 전자적, 입체적 환경의 제어를 위해 좀 더 선호되는 화합물들로서는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 전이금속 화합물이 있다.

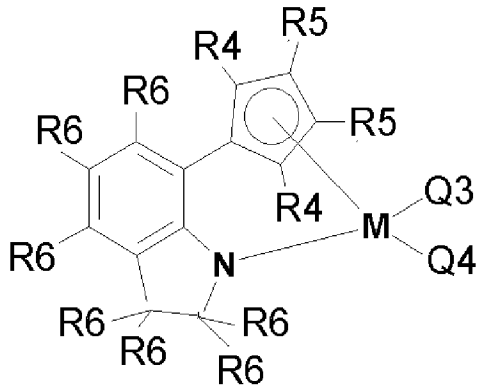
[29] [화학식 2]

[30]



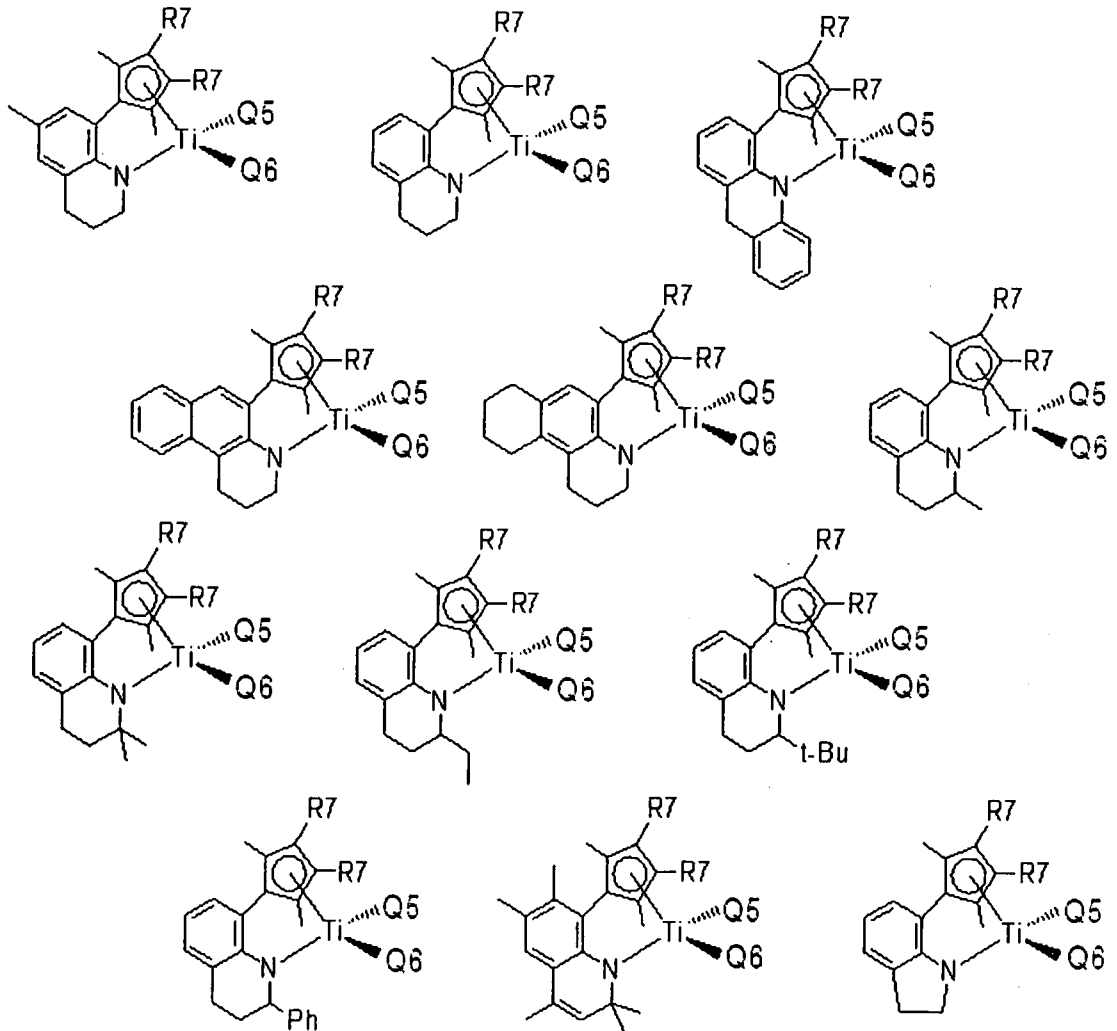
[31] [화학식 3]

[32]



- [33] 상기 화학식 2 및 화학식 3에서,
- [34] R4 및 R5는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼; 또는 실릴 라디칼이고;
- [35] R6은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 2 내지 20의 알케닐 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알콕시 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시 라디칼; 또는 아미도 라디칼이며; 상기 R6 중에서 2개 이상의 R6은 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;
- [36] Q3 및 Q4는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알킬 아미도 라디칼; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴 아미도 라디칼이고;
- [37] M은 4족 전이금속이다.
- [38] 상기 화학식 1에서, 금속 주위의 전자적 입체적 환경의 제어를 위해 더욱 선호되는 화합물들로서는 하기 구조의 전이금속 화합물이 있다.
- [39]

[39]



[40] 상기 구조식에서,

[41] R7은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸 라디칼 중에서 선택되며,

[42] Q5 및 Q6은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 메틸 라디칼, 디메틸아미도 라디칼, 또는 클로라이드 라디칼 중에서 선택된다.

[43] 본 발명에 따른 탄성 중합체의 제조방법에 있어서, 상기 촉매 조성물은 하기 화학식 4, 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 화합물 중 선택되는 1종 이상의 조촉매를 추가로 포함할 수 있다.

[44] [화학식 4]

[45] $-\text{Al}(\text{R}8)\text{-O}-$

[46] 상기 화학식 4에서,

[47] R8은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 탄화수소; 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소이고;

[48] n은 2 이상의 정수이며;

- [49] [화학식 5]
- [50] $D(R_8)_3$
- [51] 상기 화학식 5에서,
- [52] R_8 는 상기 화학식 4에서 정의된 바와 같고;
- [53] D 는 알루미늄 또는 보론이며;
- [54] [화학식 6]
- [55] $[L-H]^+[ZA_4]$ 또는 $[L]^+[ZA_4]$
- [56] 상기 화학식 6에서,
- [57] L 은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고;
- [58] H 는 수소 원자이며;
- [59] Z 는 13족 원소이고;
- [60] A 는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소, 알콕시 또는 페녹시로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.
- [61] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 예로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등이 있으며, 더욱 바람직한 화합물은 메틸알루미늄옥산이다.
- [62] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등이 포함되며, 더욱 바람직한 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄 중에서 선택된다.
- [63] 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물은 브론스테드 산인 양이온과 양립 가능한 비배위 결합성 음이온을 포함한다. 바람직한 음이온은 크기가 비교적 크며 준금속을 포함하는 단일 배위결합성 착화합물을 함유하는 것이다. 특히, 음이온 부분에 단일 붕소 원자를 함유하는 화합물이 널리 사용되고 있다. 이러한 관점에서, 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물은 단일 붕소 원자를 함유하는 배위결합성 착화합물을 포함하는 음이온을 함유한 염이 바람직하다.
- [64] 이러한 화합물의 구체적인 예로서, 트리알킬암모늄염의 경우에는 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(2-부틸)암모늄

테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄
 n-부틸트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄
 벤질트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄
 테트라키스(4-(t-부틸디메틸실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트,
 N,N-디메틸아닐리늄
 테트라키스(4-트리이소프로필실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트,
 N,N-디메틸아닐리늄 펜타플루오로페녹시트리스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 트리메틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트,
 트리에틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트,
 트리프로필암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트,
 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트,
 디메틸(t-부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트,
 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트,
 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트,
 N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄
 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 데실디메틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 도데실디메틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라데실디메틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 헥사데실디메틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 옥타데실디메틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 에이코실디메틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디도데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디테트라데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디헥사데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디옥타데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디에이코실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리도데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리테트라데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리헥사데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리옥타데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에이코실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 데실디(n-부틸)암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 도데실디(n-부틸)암모늄

- 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 옥타데실디(n-부틸)암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디도데실아닐리늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N-메틸-N-도데실아닐리늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디(도데실)암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 예로 들 수 있다.
- [65] 또한, 디알킬암모늄염의 경우에는 디-(i-프로필)암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디사이클로헥실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 예로 들 수 있다.
- [66] 또한, 카르보늄염의 경우에는 트로필륨
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸륨
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 벤젠(디아조늄)
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 예로 들 수 있다.
- [67] 특히, 바람직한 화합물로는 N,N-디메틸아닐리늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리부틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디(옥타데실)메틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디(옥타데실)(n-부틸)암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸륨
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트로필륨
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 예로 들 수 있다.
- [68] 본 발명에 따른 탄성 중합체의 제조방법에 있어서, 상기 촉매 조성물은 상기
 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물과 상기 화학식 4 또는 화학식 5로
 표시되는 화합물을 접촉시켜 혼합물을 얻는 단계; 및 상기 혼합물에 상기 화학식
 6으로 표시되는 화합물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법으로부터 제조될 수
 있다.
- [69] 상기 촉매 조성물에서, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물 대 상기
 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 화합물의 몰비는 1:5 내지 1:500 인 것이
 바람직하고, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물 대 상기 화학식 6으로
 표시되는 화합물의 몰비는 1:1 내지 1:10 인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는
 것은 아니다.
- [70] 본 발명에 따른 탄성 중합체의 제조방법에 있어서, 상기 촉매 조성물은 반응
 용매를 추가로 포함할 수 있고, 상기 반응 용매로는 펜탄, 헥산, 헵탄 등과 같은
 탄화수소계 용매; 벤젠, 톨루엔 등과 같은 방향족계 용매 등을 들 수 있으나,
 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [71] 본 발명에 따른 탄성 중합체의 제조방법에 있어서, 상기 디엔계 단량체는 공액
 디엔계 단량체 및 비공액 디엔계 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는
 디엔계 단량체를 포함할 수 있다.
- [72] 상기 공액 디엔계 단량체로는 부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔-1,3,
 1,2-디메틸부타디엔-1,3, 1,4-디메틸부타디엔-1,3, 1-에틸부타디엔-1,3,

- 2-페닐부타디엔-1,3, 헥사디엔-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 등을 들 수
있고, 1,3-펜타디엔이 보다 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [73] 상기 비공액 디엔계 단량체로는 지방족 디엔계 단량체, 환상 디엔계 단량체,
방향족 디엔계 단량체, 트리엔계 단량체 등을 들 수 있다.
- [74] 상기 지방족 디엔계 단량체로는 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔,
2-메틸-1,5-헥사디엔, 1,6-헵타디엔, 6-메틸-1,5-헵타디엔, 1,6-옥타디엔,
1,7-옥타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 1,13-테트라데카디엔, 1,19-에이코사디엔
등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [75] 상기 환상 디엔계 단량체로는 1,4-사이클로헥사디엔,
비사이클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔, 5-에틸리덴-2-노보넨, 5-메틸렌-2-노보넨,
5-비닐-2-노보넨, 비사이클로[2.2.2]옥트-2,5-디엔, 4-비닐사이클로헥스-1-엔,
비사이클로[2.2.2]옥트-2,6-디엔, 1,7,7-트리메틸비사이클로-[2,2,1]헵트-2,5-디엔,
디사이클로펜타디엔, 메틸테트라하이드로인덴,
5-알릴비사이클로[2,2,1]헵트-2-엔, 1,5-사이클로옥타디엔 등을 들 수 있으나,
이에만 한정되는 것은 아니다.
- [76] 상기 방향족 디엔계 단량체로는 1,4-디알릴벤젠, 4-알릴-1H-인덴 등을 들 수
있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [77] 상기 트리엔계 단량체로는 2,3-디이소프로페닐리덴-5-노보넨,
2-에틸리덴-3-이소프로필리덴-5-노보넨, 2-프로페닐-2,5-노보나디엔,
1,3,7-옥타트리엔, 1,4,9-데카트리엔 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은
아니다.
- [78] 상기 비공액 디엔계 단량체로는 5-에틸리덴-2-노보넨, 1,4-헥사디엔,
디사이클로펜타디엔이 보다 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [79] 본 발명에 따른 탄성 중합체의 제조방법에 있어서, 상기 탄성 중합체는 에틸렌
및 프로필렌을 포함하는 탄성 중합체 또는 에틸렌, 프로필렌 및 디엔계 단량체를
포함하는 탄성 중합체일 수 있다.
- [80] 본 발명에 따른 탄성 중합체의 제조방법에 있어서, 상기 에틸렌 및 프로필렌을
포함하는 탄성 중합체 내 에틸렌의 함량은 20 ~ 90 중량% 및 프로필렌의 함량은
10 ~ 80 중량%일 수 있고, 에틸렌의 함량은 30 ~ 85 중량% 및 프로필렌의 함량은
15 ~ 70 중량%인 것이 바람직하며, 에틸렌의 함량은 30 ~ 80 중량% 및
프로필렌의 함량은 20 ~ 70 중량%인 것이 보다 바람직하다.
- [81] 또한, 상기 에틸렌, 프로필렌 및 디엔계 단량체를 포함하는 탄성 중합체 내
에틸렌의 함량은 20 중량% 이상 90 중량% 미만, 프로필렌의 함량은 10 ~ 80
중량% 및 디엔계 단량체의 함량은 0 초과 20 중량% 이하일 수 있고, 에틸렌의
함량은 30 중량% 이상 85 중량% 미만, 프로필렌의 함량은 15 ~ 70 중량% 및
디엔계 단량체의 함량은 0 초과 17 중량% 이하인 것이 바람직하며, 에틸렌의
함량은 30 중량% 이상 80 중량% 미만, 프로필렌의 함량은 20 ~ 70 중량% 및

- 디엔계 단량체의 함량은 0 초과 15 중량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [82] 본 발명에 따른 탄성 중합체의 제조방법에 있어서, 상기 중합은 종래에 공지된 조건, 즉 0 ~ 250°C의 온도 및 대기압 ~ 1,000기압의 압력에서 수행될 수 있다. 또한, 현탁액, 용액, 슬러리, 기상 및 다른 중합방법 조건은 경우에 따라 사용될 수 있으나, 용액 중합방법 조건, 특히 연속 용액 중합방법이 바람직하다. 연속 용액 중합에 사용되기 위해서 중합 온도는 100 ~ 180°C가 적합하다. 지지체는 사용될 수 있으나, 바람직하게는 촉매가 균일 기법에 사용되고, 즉 이들은 용액에 용해된다.
- [83] 또한, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 탄성 중합체의 제조방법으로 제조된 탄성 중합체를 제공한다.
- [84] 본 발명에 따른 탄성 중합체는 프로필렌, 디엔계 단량체와 같은 공단량체의 혼입도가 높고, 전환율이 높으며, 높은 활성을 갖는 특징이 있다. 특히, 종래에는 기술적, 경제적 이유로 인하여 디엔계 단량체의 혼입도를 증가시키기 어려웠으나, 본 발명에서는 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 이용함으로써, 상기 디엔계 단량체의 혼입도, 전환율 등을 용이하게 증가시킬 수 있는 특징이 있다.
- [85] 본 발명에 따른 탄성 중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.5 ~ 15 일 수 있고, 1.8 ~ 10 인 것이 바람직하며, 2 ~ 6 인 것이 보다 바람직하다.
- [86] 본 발명에 따른 탄성 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 10,000 ~ 1,000,000 일 수 있고, 20,000 ~ 800,000 인 것이 바람직하며, 40,000 ~ 600,000 인 것이 보다 바람직하고, 60,000 ~ 500,000 인 것이 특히 바람직하다.
- [87] 일반적으로, 탄성 중합체의 점도는 125°C에서 전단 유동계를 사용하여 ASTM D 1646-89에 따라 측정된 무늬 점도를 특징으로 한다.
- [88] 본 발명에 따른 탄성 중합체의 무늬 점도는 1 ~ 150 일 수 있고, 5 ~ 125 인 것이 바람직하며, 10 ~ 100 인 것이 보다 바람직하고, 15 ~ 80 인 것이 특히 바람직하다.
- [89] 또한, 탄성 중합체의 밀도는 ASTM D-792에 따라 측정될 수 있고, 본 발명에 따른 탄성 중합체의 밀도는 0.850 ~ 0.895 g/cm³ 일 수 있고, 0.853 ~ 0.885 g/cm³ 인 것이 바람직하며, 0.855 ~ 0.875 g/cm³ 인 것이 보다 바람직하다.

발명의 실시를 위한 형태

- [90] 이하 하기 실시예에 의거하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단, 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명이 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [91] <실시예>
- [92] <리간드 및 금속 화합물의 합성>
- [93] 유기 시약 및 용매는 알드리치 사와 머크 사에서 구입하여 표준방법으로 정제하여 사용하였다. 합성의 모든 단계에서 공기와 수분의 접촉을 차단하여 실험의 재현성을 높였다. 화합물의 구조를 입증하기 위해 400MHz 핵자기

- 공명기(NMR) 및 X-ray 분광기를 이용하여 각각 스펙트럼과 도식을 얻을 수 있었다.
- [94] 본원의 실시예에 사용된 촉매 화학식 1의 제조방법은 한국 특허 KR 0,820,542, 한국 특허 출원번호 2007-0042084에 기재되어 있다.
- [95] 비교예에 사용된 촉매인 다우의 디메틸실릴(t-부틸아미도)(테트라메틸시클로펜타디에닐)티타늄 디클로라이드 촉매는 미국의 Boulder Scientific 사로부터 구입하여, 그대로 에틸렌 공중합 반응에 사용하였다.
- [96] <물성 평가(용융지수, 녹는점, 밀도, 무늬 점도, 분자량)>
- [97] 고분자의 용융 지수(Melt Index, MI)는 ASTM D-1238(조건 E, 190°C, 2.16Kg 하중)로 측정하였다.
- [98] 고분자의 녹는점(T_m)은 TA사에서 제조한 시차주사열량계(DSC: Differential Scanning Calorimeter 2920)를 이용하여 얻었다. 즉, 온도를 200°C까지 증가시킨 후, 5분 동안 그 온도에서 유지하고 그 다음 30°C까지 내리고, 다시 온도를 증가시켜 DSC 곡선의 꼭대기를 녹는점으로 하였다. 이 때, 온도의 상승과 내림의 속도는 10 °C/min 이고, 녹는점은 두 번째 온도가 상승하는 동안 얻어진다.
- [99] 또한, 고분자의 밀도(Density)는 산화 방지제(1,000ppm)로 처리된 샘플을 180°C 프레스 몰드(Press Mold)로 두께 3mm, 반지름 2cm의 시트를 제작하고 10 °C/min으로 냉각하여 메틀러(Mettler) 저울에서 측정하였다.
- [100] 고분자의 무늬 점도는 125°C에서 전단 유동계를 사용하여 ASTM D 1646-89에 따라 측정하였다.
- [101] 고분자의 분자량은 3개의 선형 혼합된 베드 컬럼이 장착된 Polymer Laboratory사의 PL-GPC 220에 의하여 측정하였다. 온도 160°C에서 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로 사용하여 1.0ml/분의 유속으로 측정하였다.
- [102] <실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 ~ 2> 에틸렌-프로필렌 탄성 공중합체의 제조
- [103] 2L 오토클레이브 반응기에 헥산(1.0L) 용매와 원하는 양의 프로필렌 공단량체를 채웠다. 반응기를 중합온도 120°C로 가열하고 에틸렌을 약 35bar로 포화시켰다. 트리이소부틸알루미늄 화합물(50mmol)로 처리된 촉매(2mmol)와 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 조촉매 용액(10mmol)을 실린더에 채운 후, 반응기 중으로 주입하였다. 중합 반응은 8분간 반응기 내의 압력을 35bar로 유지하기 위해 에틸렌을 계속 주입하면서 진행하였다. 반응열은 반응기 내부 냉각 코일을 통해 제거하여 중합 온도를 최대한 일정하게 유지하였다. 중합 반응 후 고분자 용액은 반응기의 하부로 배출되었고 과량의 에탄올을 가하여 냉각시켰다. 얻어진 고분자는 진공 오븐에서 12시간 이상 건조되었다.
- [104] <실시예 3 및 비교예 3> 에틸렌-프로필렌 탄성 공중합체의 제조
- [105] 실시예 3 및 비교예 3은 트리이소부틸알루미늄 화합물(25 μ mol)로 처리된 촉매(1 μ mol) 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 조촉매

용액(5 μ mol)가 사용된 것 외에는 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~2와 같은 방법으로 중합되었다.

[106] 실시예 1~3 및 비교예 1~3의 중합 조건은 하기 표 1에 나타내었고, 제조된 고분자의 물성은 하기 표 2에 나타내었다.

[107] 표 1

	프로필렌(M)	중합 시작 온도(°C)	최대 중합 온도(°C)
실시예 1	2.0	120	155.2
실시예 2	1.2	120	170.6
실시예 3	0.8	120	130.4
비교예 1	2.0	120	126.6
비교예 2	1.2	120	124.5
비교예 3	1.6	120	122.2

[108] 표 2

	활성도(Kg /mmol-Ti hr)	용융지수 (g/10min)	밀도(g/cc)	Tm(°C)	C2(wt%)	C3(wt%)	C3전환율(wt%)
실시예 1	176.3	0.18	0.853	-	68.1	31.9	13.9
실시예 2	272.3	0	0.865	42.8	72.0	28.0	34.5
실시예 3	129.0	0	0.875	53.2	75.0	25.0	11.5
비교예 1	150.4	0.10	0.861	46.4	67.9	32.1	4.51
비교예 2	103.5	0	0.891	82.2	83.0	17.0	8.02
비교예 3	122.2	0	0.875	61.7	74.4	25.6	1.42

[109] 상기 표 1 및 2에서, 실시예의 촉매는 본원의 촉매인 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)테트라메틸시클로펜타디에닐-N]티타늄 디메틸을 사용하였고, 비교예의 촉매는 다우사의 디메틸실릴(t-부틸아미도)(테트라메틸시클로펜타디에닐) 티타늄 디클로라이드를 사용하였다.

- [110] 상기 표 1 및 2의 결과에서 보듯이 본원의 촉매는 비교예 촉매에 비해 높은 온도에서 뛰어난 활성과 프로필렌 전환율이 높아 밀도가 낮은 탄성 중합체의 제조에 매우 적합한 촉매임을 나타내고 있다. 실시예 1과 비교예 1을 보면 중합 조건은 동일하나 중합열이 실시예 1에서 30°C 이상 발생하며, 프로필렌 전환율은 3배 이상 좋고, 매우 낮은 밀도의 탄성 중합체가 얻어진다. 실시예 2와 비교예 2를 보면 그 차이는 더 현격하다. 본원의 촉매는 중합열이 50°C 이상 발생하고, 그 활성 또한 2.7배 이상 높으며, 프로필렌 공단량체의 혼입도가 높아 프로필렌 함량이 28%에 이르는 밀도 0.865 g/cc의 탄성 중합체를 만들 수 있었다. 프로필렌의 전환율 역시 4배 이상의 차이를 보여 본원의 촉매가 비교예 촉매에 비해 고온에서 훨씬 더 경제적으로 에틸렌-프로필렌 탄성 공중합체를 제조할 수 있는 촉매임을 보이고 있다.
- [111] 실시예 3과 비교예 3은 밀도 0.875 g/cc의 탄성 중합체 제조시 본원의 촉매와 비교예 촉매의 효율을 비교해보았다. 촉매 활성 측면에서는 5배 이상의 차이를 보이며 더 높은 온도에서 프로필렌 전환율이 높은 결과를 보였다.
- [112] <실시예 4~6 및 비교예 4~6> 에틸렌, 프로필렌 및 5-에틸리덴-2-노보넨의 삼원 탄성 공중합체의 제조
- [113] 2L 오토클레이브 반응기에 헥산(1.0L) 용매와 적정량의 5-에틸리덴-2-노보넨(ENB)을 반응기 내부로 투입하였다. 반응기를 중합온도 115°C로 가열하고 프로필렌을 반응기에 첨가하여 7.5bar가 될 때까지 충분히 포화시켰다. 에틸렌을 반응기에 첨가하여 약 16bar에 도달하게 하였다. 트리이소부틸알루미늄 화합물(125mmol)로 처리된 촉매(5mmol)와 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 조촉매 용액(25mmol)을 실린더에 채운 후, 반응기 중으로 주입하였다. 중합 반응은 8분간 반응기 내의 압력을 16bar로 유지하기 위해 에틸렌을 계속 주입하면서 진행하였다. 반응열은 반응기 내부 냉각 코일을 통해 제거하여 중합 온도를 최대한 일정하게 유지하였다. 중합 반응 후 고분자 용액은 반응기의 하부로 배출되었고 과량의 에탄올을 가하여 냉각시켰다. 얻어진 고분자는 진공 오븐에서 12시간 이상 건조되었다.
- [114] 실시예 4~6 및 비교예 4~6에 따라 제조된 고분자의 물성을 하기 표 3에 나타내었다.
- [115] 표 3

	ENB(M)	수율(g/8 min)	활성도(K g/mmol-T i hr)	Mw	무너짐도	C2(wt %)	C3(wt %)	ENB(wt%)	ENB 전환율(wt %)
실시예 4	0	53.7	80.5	139,590	10.9	46.0	54.0	0	0
실시예 5	0.05	43.8	65.7	160,335	15.8	38.0	54.6	7.4	50.6
실시예 6	1	32.8	49.2	189,082	25.6	39.2	47.8	13.0	34.2
비교예 4	0	56.7	85.1	53,897	측불	-	-	0	0
비교예 5	0.05	54.0	81.0	51,551	측불	44.3	50.3	5.3	45.8
비교예 6	1	49.5	74.2	61,115	측불	42.1	50.0	7.9	31.3

[116] 상기 표 3에서 보듯이 본원의 실시예 촉매는 비교예 촉매에 비해 EDPM의 제조시 높은 분자량을 가진 탄성 중합체가 형성된다. 또한, 중합체 내의 5-에틸리텐-2-노보넨의 함량이 높고, 디엔의 전환율이 EDPM 제조에 적합한 촉매임을 알 수 있다.

[117]

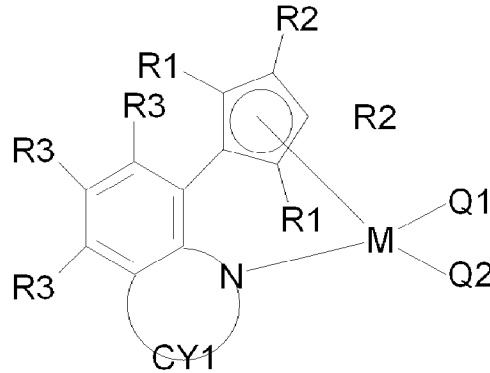
[118]

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 에틸렌 및 프로필렌을 중합시키는 단계를 포함하는 탄성 중합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R1 및 R2는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 2 내지 20의 알케닐 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼; 실릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 라디칼; 또는 하이드로카르빌로 치환된 4족 금속의 메탈로이드 라디칼이고; 상기 R1과 R2 또는 2개의 R2가 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼을 포함하는 알킬리딘 라디칼에 의해 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며; R3는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소; 할로젠 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 2 내지 20의 알케닐 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알콕시 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시 라디칼; 또는 아미도라디칼이고; 상기 R3 중에서 2개 이상의 R3은 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며; CY1은 치환 또는 치환되지 않은 지방족 또는 방향족 고리이고, 상기 CY1에서 치환되는 치환기는 할로젠 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 2 내지 20의 알케닐 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알콕시 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시 라디칼; 또는 아미도 라디칼이며, 상기 치환기가 복수 개일 경우에는 상기 치환기 중에서 2개 이상의 치환기가 서로 연결되어 지방족 또는 방향족

고리를 형성할 수 있으며;

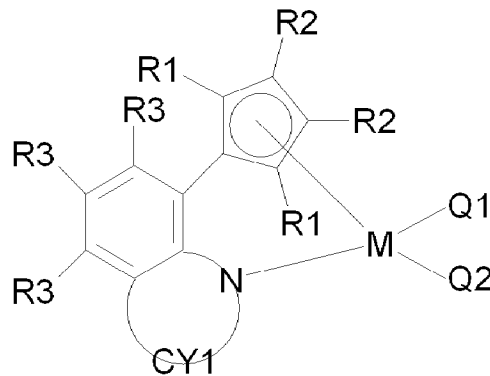
M은 4족 전이금속이고;

Q1 및 Q2는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 2 내지 20의 알케닐 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도 라디칼; 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴 라디칼이다.

[청구항 2]

하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 에틸렌, 프로필렌 및 디엔계 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 탄성 중합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R1 및 R2는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 2 내지 20의 알케닐 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼; 실릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 라디칼; 또는 하이드로카르빌로 치환된 4족 금속의 메탈로이드 라디칼이고; 상기 R1과 R2 또는 2개의 R2가 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼을 포함하는 알킬리덴 라디칼에 의해 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

R3는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소; 할로젠 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 2 내지 20의 알케닐 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 라디칼;

탄소수 1 내지 20의 알콕시 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시 라디칼; 또는 아미도라디칼이고; 상기 R3 중에서 2개 이상의 R3은 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며; CY1은 치환 또는 치환되지 않은 지방족 또는 방향족 고리이고,

상기 CY1에서 치환되는 치환기는 할로젠 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 2 내지 20의 알케닐 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알콕시 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시 라디칼; 또는 아미도 라디칼이며, 상기 치환기가 복수 개일 경우에는 상기 치환기 중에서 2개 이상의 치환기가 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

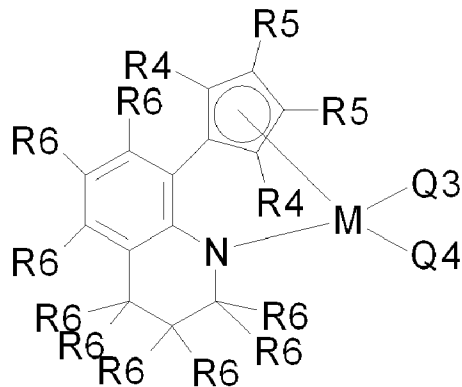
M은 4족 전이금속이고;

Q1 및 Q2는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 2 내지 20의 알케닐 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알킬 아미도 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 아미도 라디칼; 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴 라디칼이다.

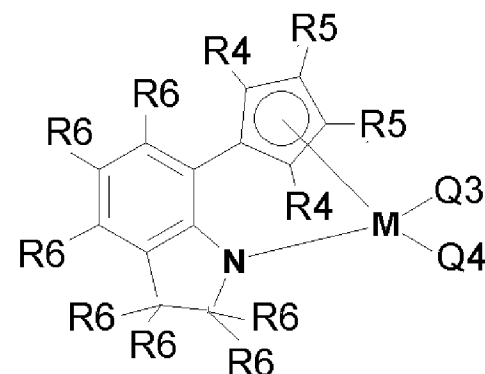
[청구항 3]

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 전이금속 화합물인 것을 특징으로 하는 탄소 중합체의 제조방법:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

R4 및 R5는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼; 또는 실릴 라디칼이고;

R6은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 2 내지 20의 알케닐 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴 라디칼; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알콕시 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시 라디칼; 또는 아미도 라디칼이며; 상기 R6 중에서 2개 이상의 R6은 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

Q3 및 Q4는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 알킬 아미도 라디칼; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴 아미도 라디칼이고; M은 4족 전이금속이다.

[청구항 4]

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 촉매 조성물은 하기 화학식 4, 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 화합물 중 선택되는 1종 이상의 조촉매를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 탄성 중합체의 제조방법:

[화학식 4]

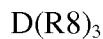


상기 화학식 4에서,

R8는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 탄화수소; 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소이고;

n은 2 이상의 정수이며;

[화학식 5]

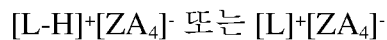


상기 화학식 5에서,

R8는 상기 화학식 4에서 정의된 바와 같고;

D는 알루미늄 또는 보론이며;

[화학식 6]



상기 화학식 6에서,

L은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고;

H는 수소 원자이며;

Z는 13족 원소이고;

A는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소, 알콕시 또는

- 폐녹시로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서, 상기 촉매 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물과 상기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 화합물을 접촉시켜 혼합물을 얻는 단계; 및 상기 혼합물에 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법으로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 탄성 중합체의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물 대 상기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 화합물의 몰비는 1:5 내지 1:500 인 것을 특징으로 하는 탄성 중합체의 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 5에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물 대 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물의 몰비는 1:1 내지 1:10 인 것을 특징으로 하는 탄성 중합체의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서, 상기 탄성 중합체 내 에틸렌의 함량은 20 ~ 90 중량% 및 프로필렌의 함량은 10 ~ 80 중량%인 것을 특징으로 하는 탄성 중합체의 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 2에 있어서, 상기 디엔계 단량체는 5-에틸리덴-2-노보넨, 1,4-헥사디엔 및 디사이클로펜타디엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄성 중합체의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 2에 있어서, 상기 탄성 중합체 내 에틸렌의 함량은 20 중량% 이상 90 중량% 미만, 프로필렌의 함량은 10 ~ 80 중량% 및 디엔계 단량체의 함량은 0 초과 20 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 탄성 중합체의 제조방법.
- [청구항 11] 청구항 1 또는 청구항 2에 따른 탄성 중합체의 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 탄성 중합체.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서, 상기 탄성 중합체의 분자량 분포(M_w/M_n)는 1.5 ~ 15 인 것을 특징으로 하는 탄성 중합체.
- [청구항 13] 청구항 11에 있어서, 상기 탄성 중합체의 중량 평균 분자량(M_w)은 10,000 ~ 1,000,000 인 것을 특징으로 하는 탄성 중합체.
- [청구항 14] 청구항 11에 있어서, 상기 탄성 중합체의 무늬 점도는 1 ~ 150 인 것을 특징으로 하는 탄성 중합체.
- [청구항 15] 청구항 11에 있어서, 상기 탄성 중합체의 밀도는 0.850 ~ 0.895 g/cm^3 인 것을 특징으로 하는 탄성 중합체.