

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 12월 31일 (31.12.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/209085 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 255/06 (2006.01) C08F 2/04 (2006.01)
C08F 236/02 (2006.01) C08F 210/18 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)

Jun Seok); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학
기술연구원, Daejeon (KR). 최수영 (CHOI, Soo Young);
305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구
원, Daejeon (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2014/005811

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW
FIRM); 135-912 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul
(KR).

(22) 국제출원일:

2014년 6월 30일 (30.06.2014)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2013-0075873 2013년 6월 28일 (28.06.2013) KR
10-2014-0040551 2014년 4월 4일 (04.04.2014) KR
10-2014-0047679 2014년 4월 21일 (21.04.2014) KR
10-2014-0080039 2014년 6월 27일 (27.06.2014) 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128,
Seoul (KR).

(72) 발명자: 김선근 (KIM, Sun Keun); 305-738 대전시 유성
구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박
성호 (PARK, Sung Ho); 305-738 대전시 유성구 문지로
188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 윤성철
(YOON, Sung Cheol); 305-738 대전시 유성구 문지로
188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 고준석 (KO,

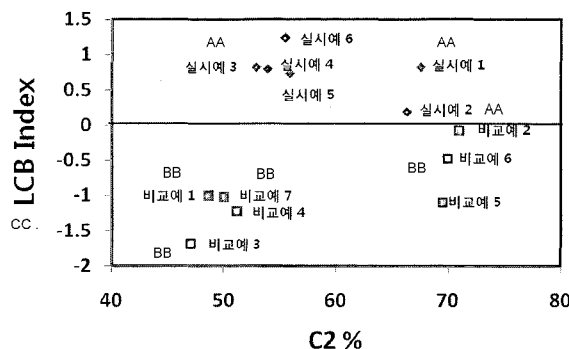
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: TERNARY ELASTOMERIC COPOLYMER COMPRISING DIENE AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 디엔을 포함하는 3원계 탄성 공중합체 및 이의 제조 방법

【도 1】



AA ... Example
BB ... Comparative example
CC ... LCB Index

(57) Abstract: The present invention relates to a ternary elastomeric copolymer having a long-chain branch, obtained in the presence of a group IV transition metal catalyst, and capable of achieving both excellent processability and excellent elasticity (flexibility), and a method for preparing the same. The ternary elastomeric copolymer is a copolymer of ethylene, an alpha-olefin having 3 to 20 carbon atoms, and a diene, i) having a weight average molecular weight of 100,000 to 500,000, measured by GPC; and ii) capable of having a positive value on the LCB index, which is the ratio of a first harmonic of the storage modulus of elasticity measured by a rubber process analyzer at 125°C, using the Large Angles of Oscillation and high Strains (LAOS) method, with respect to a fifth harmonic of the storage modulus of elasticity.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/209085 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, **공개:**
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 4 족 전이금속 촉매의 존재 하에 얻어진 우수한 가공성 및 탄성(유연성)을 동시에 충족할 수 있는 장쇄분지를 갖는 3 원계 탄성 공중합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 3 원계 탄성 공중합체는 에틸렌, 탄소수 3 내지 20의 알파올레핀 및 디엔의 공중합체로서, i) GPC로 측정된 중량 평균 분자량이 100,000 내지 500,000 이고, ii) LAOS(Large Angles of Oscillation and high Strains) 방법을 이용하여 125°C에서 고무 가공처리 분석기(Rubber Process Analyzer)로 측정된 저장 탄성율의 5차 고조파에 대한 저장 탄성율의 1차 고조파의 비율인 LCB Index가 양의 값을 가질 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

디엔을 포함하는 3원계 탄성 공중합체 및 이의 제조 방법

5 【기술분야】

본 발명은 에틸렌, 알파올레핀 및 디엔의 공중합체인 3원계 탄성 공중합체와, 이의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 우수한 기계적 물성 및 탄성(유연성)을 동시에 충족할 수 있는 장쇄분지를 갖는 3원계 탄성 공중합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

10

【발명의 배경이 되는 기술】

에틸렌, 프로필렌 등의 알파올레핀, 그리고 에틸리덴 노보넨 등의 디엔의 3원계 탄성 공중합체인 EPDM 고무는 주쇄에 불포화 결합을 갖지 않는 분자 구조를 가지며, 내후성, 내화학적 및 내열성 등이 일반적인 공액

15 디엔 고무보다 우수한 특성을 갖는다. 이러한 특성으로 인해, 상기 EPDM 고무와 같은 3원계 탄성 공중합체는 각종 자동차용 부품 재료, 전선 재료, 건축 및 각종 호스, 가스킷, 벨트, 범퍼 또는 플라스틱과의 블랜드 등의 공업용 재료 등에 널리 사용되고 있다.

이전부터 이러한 EPDM 고무 등의 3원계 탄성 공중합체는 주로 바나듐 화합물을 포함하는 촉매, 예를 들어, 바나듐계 지글러-나타 촉매를 사용하여 3종의 단량체를 공중합함으로써 제조되어 왔다. 그러나, 이러한 바나듐계 촉매는 낮은 촉매 활성으로 과량의 촉매를 사용할 필요가 있고, 이로 인해 공중합체 내 잔류 금속 함량이 높아지는 단점이 있다. 이에 따라, 공중합체 제조 후 촉매 제거 및 탈색 과정 등이 필요하고 수지 내 촉매

20 잔류분에 의해 내열성 악화, 이물질 발생 또는 가황반응 저해등을 야기할 수 있다. 또한, 상기 바나듐 화합물을 포함하는 촉매를 이용한 3원계 탄성 공중합체의 제조는 낮은 중합활성과 저온 중합조건으로 반응 온도 조절이 용이하지 못하고, 프로필렌과 디엔 등 공단량체 흡입량 조절이 용이치 못해 공중합체의 분자 구조 제어가 어려웠던 것이 사실이다. 따라서, 바나듐계

25 촉매를 사용하는 경우, 다양한 물성의 3원계 탄성 공중합체의 제조에

30

한계가 있어 왔다. 이러한 문제점으로 인해, 최근에는 바나듐계 지글러-나타 촉매 대신 메탈로센 계열의 4족 전이금속 촉매를 사용하여 EPDM 고무 등 3원계 탄성 공중합체를 제조하는 방법이 개발되고 있다.

이러한 4족 전이금속 촉매는 올레핀 중합에 있어 높은 중합 활성을 나타내며, 분자량이 보다 높은 공중합체의 제조를 가능케 할 뿐 아니라, 공중합체의 분자량 분포 및 조성 등의 조절이 용이하다. 또, 다양한 공단량체의 공중합이 가능한 장점이 있다. 예를 들어, 미국 특허 제 5,229,478 호, 미국 특허 제 6,545,088 호 및 한국 등록 특허 제 0488833 호 등에는 시클로펜타디에닐, 인데닐 또는 플루오레닐 등의 리간드로부터 얻어진 다양한 메탈로센계 4족 전이금속 촉매를 이용하여, 큰 분자량을 갖는 3원계 탄성 공중합체를 우수한 중합 활성으로 얻을 수 있음이 개시되어 있다.

그러나, 이러한 종래의 4족 전이금속 촉매를 사용해 3종의 단량체를 공중합할 경우, 알파올레핀의 공단량체 등에 대한 높은 반응성으로 인해 공중합체 사슬 내에 각 단량체에서 유래한 반복단위의 분포가 균일하지 못하게 되는 단점이 발생하였다. 그 결과, 우수한 탄성 및 유연성 등을 갖는 EPDM 고무 등 3원계 탄성 공중합체를 얻기 어려웠던 것이 사실이다.

또한, 미국특허 제5,902,867호 등에는 EPDM의 혼련 가공성 및 압출 가공성을 향상시키기 위해 분자량 분포를 넓혀 폴리머의 점도를 낮추는 방법이 개시되어 있지만, 이 경우 가교 고무 제품 내에 포함된 저분자량 성분에 의해 고분자가 가공 중에 분리되어 표면특성과 저온특성이 저하되는 한계가 존재한다.

이에 우수한 가공성 및 탄성(유연성)을 동시에 충족할 수 있는 장쇄분지를 갖는 3원계 탄성 공중합체 및 이를 높은 생산성 및 수율로 제조할 수 있는 제조 방법의 개발이 계속적으로 요구되고 있다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

(특허문헌 0001) 미국등록특허 제 5,229,478 호

30 (특허문헌 0002) 미국등록특허 제 6,545,088 호

(특허문헌 0003) 한국등록특허 제 0488833 호

(특허문헌 0004) 미국등록특허 제 5,902,867 호

【발명의 내용】

5 【해결하려는 과제】

이에 본 발명은 우수한 가공성 및 탄성(유연성)을 동시에 충족할 수 있는 장쇄분지를 갖는 3원계 탄성 공중합체를 제공하는 것이다.

본 발명은 또한, 상기 장쇄분지를 갖는 3원계 탄성 공중합체를 생산성 높게 제조할 수 있는 3원계 탄성 공중합체의 제조 방법을 제공하는
10 것이다.

【과제의 해결 수단】

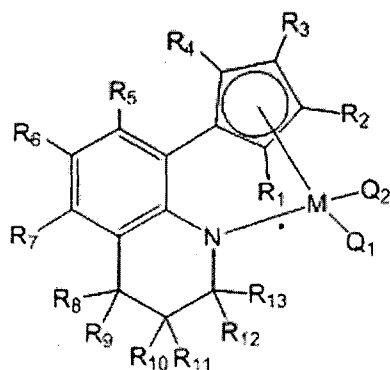
본 발명은 4족 전이금속 촉매의 존재 하에 얻어진, 에틸렌, 탄소수 3
내지 20의 알파올레핀 및 디엔의 공중합체로서,

15 i) GPC로 측정한 중량 평균 분자량이 100,000 내지 500,000이고,

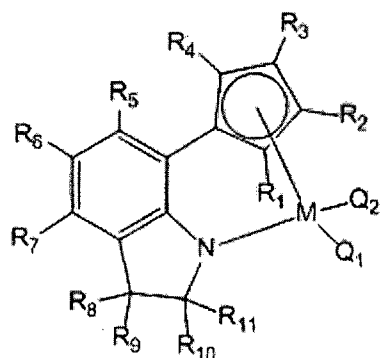
ii) LAOS(Large Angles of Oscillation and high Strains) 방법을 이용하여 125℃에서 고무 가공처리 분석기(Rubber Process Analyzer)로 측정한 저장 탄성율의 5차 고조파에 대한 저장 탄성율의 1차 고조파의 비율인 LCB Index가 양의 값을 갖는 3원계 탄성 공중합체를 제공한다.

20 본 발명은 또한, 하기 화학식 1로 표시되는 제 1 전이금속 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 제 2 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 40 내지 70 중량%의 에틸렌, 20 내지 50 중량%의 탄소수 3 내지 20의 알파올레핀 및 2 내지 20 중량%의 디엔을 포함하는 단량체 조성물을 연속적으로 반응기에 공급하면서 공중합하는 단계를 포함하는
25 상기 3원계 탄성 공중합체의 제조방법을 제공한다:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서,

- 5 R_1 내지 R_{13} 은 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 R_1 내지
- 10 R_{13} 중 이웃하는 서로 다른 2 개의 그룹은 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼을 포함하는 알킬리딘 라디칼에 의해 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

M 은 4족 전이금속이고;

- 15 Q_1 및 Q_2 는 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.

이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 3원계 탄성 공중합체 및 이의 제조 방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

5 먼저, 본 명세서에서 사용되는 “3원계 탄성 공중합체”의 용어는 특별히 다른 의미가 설명되지 않는 한, 다음과 같이 정의될 수 있다. 상기 “3원계 탄성 공중합체”는 에틸렌과, 탄소수 3 내지 20의 알파올레핀과, 디엔의 3 종의 단량체가 공중합된 임의의 탄성 공중합체(예를 들어, 가교 가능한 랜덤 공중합체)를 지칭할 수 있다. 이러한 “3원계 탄성 공중합체”의 대표적인 예로는, 에틸렌, 프로필렌 및 디엔의 공중합체인 EPDM 고무를 들 수 있다. 다만, 이러한 “3원계 탄성 공중합체”가 단 세 가지 단량체의 공중합체만을 지칭하지는 않으며, 상기 에틸렌과 함께, 알파올레핀의 범주에 속하는 한 가지 이상의 단량체 및 디엔의 범주에 속하는 한 가지 이상의 단량체가 공중합된 임의의 탄성 공중합체를 포함할 수 있음은 물론이다. 예를 들어, 에틸렌과, 프로필렌 및 1-부텐의 2종의 알파올레핀과, 에틸리덴 노보넨 및 1,4-헥사디엔의 2종의 디엔이 공중합된 탄성 공중합체 역시, 에틸렌과, 알파올레핀과, 디엔의 범주에 각각 속하는 3종의 단량체가 공중합된 것이므로, 상기 “3원계 탄성 공중합체”의 범주에 속할 수 있다.

20 한편, 발명의 일 구현예에 따르면, 4족 전이금속 촉매의 존재 하에 얻어진, 에틸렌, 탄소수 3 내지 20의 알파올레핀 및 디엔의 공중합체로서,

i) GPC로 측정한 중량 평균 분자량이 100,000 내지 500,000이고,

ii) LAOS(Large Angles of Oscillation and high Strains) 방법을 이용하여 125℃에서 고무 가공처리 분석기(Rubber Process Analyzer)로 측정한 저장 탄성율의 5차 고조파에 대한 저장 탄성율의 1차 고조파의 비율인 LCB Index가 양의 값을 갖는, 3원계 탄성 공중합체가 제공된다.

이러한 일 구현예의 3원계 탄성 공중합체는 에틸렌, 알파올레핀 및 디엔의 3종의 단량체가 일정한 함량 범위로 공중합된 것으로서, GPC로 측정하였을 때 약 100,000 내지 500,000, 혹은 약 150,000 내지 400,000, 혹은 200,000 내지 300,000의 비교적 큰 중량 평균 분자량을 갖는다.

이러한 큰 중량 평균 분자량은 4족 전이금속 촉매, 예를 들어, 메탈로센 계열에 속하는 후술하는 화학식 1 및 2의 제 1 및 제 2 전이금속 화합물의 우수한 활성에 기인하여 달성되는 것으로서, 일 구현예의 3원계 탄성 공중합체가 이러한 큰 분자량을 가짐에 따라, 상기 3원계 탄성 공중합체, 예를 들어, EPDM 고무는 우수한 기계적 물성을 나타낼 수 있다.

또한, 상기 일 구현예의 3원계 탄성 공중합체는, LAOS(Large Angles of Oscillation and high Strains) 방법을 이용하여 125℃에서 고무 가공처리 분석기(Rubber Process Analyzer)로 측정한 저장 탄성율의 5차 고조파에 대한 저장 탄성율의 1차 고조파의 비율인 LCB Index가 양의 값을 가질 수 있으며, 바람직하게는 약 0 초과 5 이하, 또는 약 0.01 내지 3.5의 값을 가질 수 있다.

이러한 관계를 충족하는 상기 일 구현예의 3원계 탄성 공중합체는 상기 LCB Index가 양의 값을 나타낼 수 있을 정도의 장쇄 분지도를 가지므로, 우수한 가공성을 나타내고 압출가공에 적합하며, 보다 향상된 탄성 및 유연성과 함께 우수한 기계적 물성 등을 동시에 충족할 수 있다.

그리고, 상기 일 구현예의 3원계 탄성 공중합체는 4족 전이금속 촉매의 존재 하에 얻어진 것일 수 있다. 특히, 상기 특성을 갖는 3원계 탄성 공중합체는 예를 들어, 메탈로센 계열에 속하는 4족 전이금속 촉매 특유의 우수한 생산성 및 수율로 제조될 수 있으며, 큰 분자량 및 이에 따른 우수한 기계적 물성을 충족하면서도, 종래에 메탈로센계 4족 전이금속 촉매로 제조된 EPDM 고무가 갖던 문제점을 해결하여 우수한 가공성, 탄성 및 유연성 등을 동시에 충족할 수 있다.

또한, 상기 에틸렌, 탄소수 3 내지 20의 알파올레핀 및 디엔의 공중합체는 40 내지 70 중량%의 에틸렌, 15 내지 55 중량%의 탄소수 3 내지 20의 알파올레핀 및 0.5 내지 20 중량%의 디엔의 공중합체 일 수 있다. 이러한 공중합체는 촉매 조성물의 존재 하에서, 40 내지 70 중량%의 에틸렌, 20 내지 50 중량%의 탄소수 3 내지 20의 알파올레핀 및 2 내지 20 중량%의 디엔을 포함하는 단량체 조성물을 연속적으로 반응기에 공급하면서 공중합하여 제조할 수 있으며, 특히, 각각의 단량체를 상기 비율로 포함함에 따라, 보다 우수한 탄성 및 유연성을 나타낼 수 있다.

한편, 상기 일 구현예의 3원계 탄성 공중합체의 LCB Index는 LAOS(Large Angles of Oscillation and high Strains) 방법을 이용하여 고무 가공처리 분석기(Rubber Process Analyzer)로 다음과 같이 측정할 수 있다. 먼저, 3원계 탄성 공중합체를 중합 및 제조한 후, 각 공중합체에
 5 대해, SCARABAEUS INSTRUMENTS SYSTEMS의 SIS V-50 고무 가공처리 분석기(Rubber Process Analyzer)로 정해진 온도(125℃)와 Frequency(0.2Hz)에서 스트레인(strain)을 0.2%에서 1250%까지 변화하면서 전단 저장탄성율의 거동을 측정한다. 그리고, 측정된 저장탄성율을 FT 변환하여 1차 고조파(Harmonics) 및 5차 고조파(Harmonics)를 도출한 후,
 10 5차 고조파에 대한 저장 탄성율의 1차 고조파의 비율을 LCB Index로 산출할 수 있다.

이 때, 측정된 저장 탄성율의 1차 고조파(1sr harmonics)와 5차 고조파를 각각 G'_1 , G'_5 이라 정의하면, LCB Index는 하기 일반식 1로 표시될 수 있다.

15 [일반식 1]

$$\text{LCB Index} = G'_1 / G'_5$$

이러한 방법으로, 일 구현예의 3원계 탄성 공중합체의 LCB Index를 산출한 결과, 상기 3원계 탄성 공중합체는 이전에 사용되던 4족 전이금속 촉매 제조 EPDM 고무 등에 비하여 장쇄 분지도가 높게 나타나, LCB Index가
 20 양의 값을 가질 수 있음이 확인되었다. 높은 장쇄 분지도 및 양의 LCB Index를 갖는 상기 일 구현예의 3원계 탄성 공중합체는 큰 분자량에 기인한 뛰어난 기계적 물성과 함께 우수한 탄성, 유연성 및 용융 가공성 등을 동시에 충족할 수 있음이 확인되었다.

그리고, 상기 일 구현예의 3원계 탄성 공중합체는 125℃에서 고무
 25 가공처리 분석기(Rubber Process Analyzer)로 측정한 1.0rad/s 및 100.0rad/s의 각진동수에서의 동적점도 차이가 약 30,000 Pa·s 이상일 수 있고, 바람직하게는 약 30,000 내지 50,000Pa·s 일 수 있다.

이러한 상기 일 구현예의 3원계 탄성 공중합체는 1.0rad/s 및 100.0rad/s의 각진동수에서의 동적점도 차이가 30,000Pa·s 이상을
 30 나타내므로, 실제 3원계 탄성 공중합체의 사용상태인 낮은 각진동수에서

높은 동적점도를 가져 우수한 기계적 물성을 나타냄과 동시에, 압사출 가공상태인 높은 각진동수에서 낮은 동적점도를 가지므로 우수한 탄성, 유연성 및 용융 가공성을 나타내어 압사출가공에 적합하다.

보다 구체적으로, 상기 3원계 탄성 공중합체는 1.0rad/s
5 각진동수에서의 동적점도는 30,000Pa·s 이상일 수 있고, 또는 33,000 내지 150,000 Pa·s 일 수 있다. 1.0rad/s의 각진동수는 실제 3원계 탄성 공중합체가 사용되는 상태와 유사한 상태로, 상기 공중합체는 1.0rad/s의 각진동수에서 30,000Pa·s 이상의 높은 동적점도를 가지므로, 우수한 기계적 물성을 나타낼 수 있다.

10 또한, 상기 3원계 탄성 공중합체는 100.0rad/s 각진동수에서의 동적점도는 5,000Pa·s 이하일 수 있고, 또는 4,500Pa·s 이하일 수 있다. 100.0rad/s 각진동수는 압사출 가공상태와 유사한 상태로, 상기 공중합체는 100.0rad/s의 각진동수에서 낮은 동적점도를 가지므로 우수한 탄성, 유연성 및 용융 가공성을 나타낼 수 있다.

15 이러한 상기 3원계 탄성 공중합체의 동적점도 차이 값은 고무 가공처리 분석기(Rubber Process Analyzer)로 다음과 같이 측정할 수 있다. 먼저, 3원계 탄성 공중합체를 중합 및 제조한 후, 각 공중합체에 대해, Monsanto 사의 RPA2000 MV 2000E 고무 가공처리 분석기(Rubber Process Analyzer)로 정해진 온도(125℃)와 0.1-210 rad/s 의 주파수 범위에서
20 동적점도(dynamic complex viscosity) 를 측정한다. 그리고, 측정된 1.0rad/s 각진동수에서의 동적점도와 100.0rad/s 각진동수에서의 동적점도의 차이 값을 산술적으로 계산하여 도출할 수 있다.

그리고, 상기 일 구현예의 3원계 탄성 공중합체는 EPDM 고무
등으로서의 적절한 물성 충족이 가능한 밀도 범위, 예를 들어, 약 0.840
25 내지 0.895 g/cm³, 혹은 약 0.850 내지 0.890 g/cm³ 의 밀도를 가질 수 있다.

또한, 상기 일 구현예의 3원계 탄성 공중합체는 EPDM 고무
등으로서의 적절한 물성 충족이 가능한 무늬 점도(1+4@125℃) 범위, 예를
들어, 약 1 MU 내지 180 MU, 혹은 약 5 MU 내지 150 MU, 혹은 약 20 MU내지
130 MU의 무늬 점도를 가질 수 있다. 상기 무늬점도(1+4@125℃)는 ASTM
30 D1646-04 근거하여 몬산토 알파2000 장비를 사용하여 측정할 수 있으며,

무늬점도가 20 MU 미만인 경우 장쇄분지에 따른 가공성 차이가 나타나지 않고 무늬점도가 130 MU를 초과하는 경우 본 발명에 의해 제조는 가능하지만 고점도에 의한 수지 생산성이 낮아 경제적으로 유리하지 않다.

또, 상기 일 구현예의 3원계 탄성 공중합체에서, 상기
 5 알파올레핀으로는, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-노나데센, 9-메틸-1-데센, 11-메틸-1도데센, 12-에틸-1-테트라데센 등의 탄소수 3 내지 20의 알파올레핀을 1종 이상 사용할 수 있으며, 이들 중에서도 탄소수 3 내지
 10 10의 알파올레핀, 대표적인 예로서 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐을 적절히 사용할 수 있다.

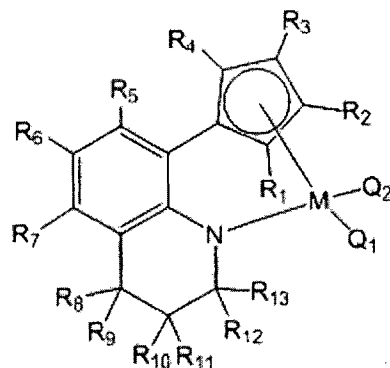
또, 상기 디엔으로는 비공액 디엔계 단량체를 사용할 수 있다. 이의 구체적인 예로는, 5-1,4-헥사디엔, 1,5-헵타디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-노나디엔, 1,8-데카디엔, 1,12-테트라데카디엔, 3-메틸-1,4-헥사디엔, 4-
 15 메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 4-에틸-1,4-헥사디엔, 3,3-다이메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헵타디엔, 5-에틸-1,4-헵타디엔, 5-메틸-1,5-헵타디엔, 6-메틸-1,5-헵타디엔, 5-에틸-1,5-헵타디엔, 4-메틸-1,4-옥타디엔, 5-메틸-1,4-옥타디엔, 4-에틸-1,4-옥타디엔, 5-에틸-1,4-옥타디엔, 5-메틸-1,5-옥타디엔, 6-메틸-1,5-옥타디엔, 5-에틸-1,5-
 20 옥타디엔, 6-에틸-1,5-옥타디엔, 6-메틸-1,6-옥타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 6-에틸-1,6-옥타디엔, 6-프로필-1,6-옥타디엔, 6-부틸-1,6-옥타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 4-메틸-1,4-노나디엔, 에틸리덴-2-노보넨, 5-메틸렌-2-노보넨, 5-(2-프로페닐)-2-노보넨, 5-(3-부테닐)-2-노보넨, 5-(1-메틸-2-프로페닐)-2-노보넨, 5-(4-펜테닐)-2-노보넨, 5-(1-메틸-3-
 25 부테닐)-2-노보넨, 5-(5-헥세닐)-2-노보넨, 5-(1-메틸-4-펜테닐)-2-노보넨, 5-(2,3-디메틸-3-부테닐)-2-노보넨, 5-(2-에틸-3-부테닐)-2-노보넨, 5-(6-헵테닐)-2-노보넨, 5-(3-메틸-헥세닐)-2-노보넨, 5-(3,4-디메틸-4-펜테닐)-2-노보넨, 5-(3-에틸-4-펜테닐)-2-노보넨, 5-(7-옥테닐)-2-노보넨, 5-(2-메틸-6-헵테닐)-2-노보넨, 5-(1,2-디메틸-5-헥세닐)-2-
 30 노보넨, 5-(5-에틸-5-헥세닐)-2-노보넨, 5-(1,2,3-트리메틸-4-펜테닐)-2-

노보넨, 5-프로필리덴-2-노보넨, 5-이소프로필리덴-2-노보넨, 5-부틸리덴-2-노보넨, 5-이소부틸리덴-2-노보넨, 2,3-다이소프로필리덴-5-노보넨, 2-에틸리덴-3-이소프로필리덴-5-노보넨, 2-프로페닐-2,2-노보나디엔 등을 들 수 있고, 이들 중에 선택된 디엔을 1종 이상 사용할 수 있다.

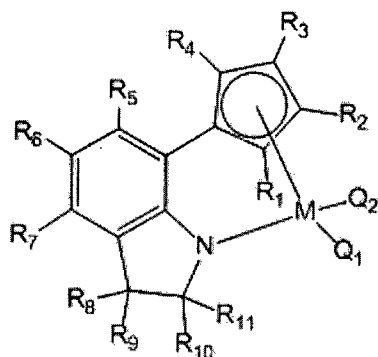
- 5 이들 디엔 중에서도 특히, 5-에틸리덴-2-노보넨, 5-메틸렌-2-노보넨, 또는 4-헥사디엔을 적절히 사용하여, 상기 일 구현예의 중량 평균 분자량과 LCB Index를 만족하는 3원계 탄성 공중합체를 제조할 수 있다. 한편, 종래 3원계 탄성 공중합체의 제조에 상기 디엔으로 사용되던 5-비닐-2-노보넨(VNB) 또는 디시클로펜타디엔(DCPD)은 이중결합을 2개 포함하고,
- 10 상기 2개의 이중결합이 중합반응에 참여하여 가교된 형태의 고분자 구조를 나타내므로 중합과정에서 겔 입자가 형성되거나, 공중합체의 분자량 조절이 어렵고 중합반응 또한 조절하기 어려운 한계가 있다.

- 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상술한 일 구현예의 3원계 탄성 공중합체의 제조 방법이 제공된다. 이러한 공중합체의 제조 방법은 하기 화학식 1로 표시되는 제 1 전이금속 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 제 2 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 40 내지 70 중량%의 에틸렌, 20 내지 50 중량%의 탄소수 3 내지 20의 알파올레핀 및 2 내지 20 중량%의 디엔을 포함하는 단량체 조성물을 연속적으로 반응기에
- 20 공급하면서 공중합하는 단계를 포함할 수 있다:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서,

- R_1 내지 R_{13} 은 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 R_1 내지
 R_{13} 중 이웃하는 서로 다른 2 개의 그룹은 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는
탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼을 포함하는 알킬리덴 라디칼에 의해 서로
연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

M은 4족 전이금속이고;

- Q_1 및 Q_2 는 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.

- 이하의 실시예 등을 통해서도 확인되는 바와 같이, 일정 함량의
단량체, 즉, 약 40 내지 70 중량%, 혹은 약 50 내지 70 중량%의 에틸렌, 약
15 내지 55 중량%, 혹은 약 25 내지 45 중량%의 탄소수 3 내지 20의
알파올레핀 및 약 0.5 내지 20 중량%, 혹은 약 2 내지 10 중량%의 디엔을
사용하는 한편, 이러한 각 단량체를 상기 화학식 1 혹은 2의 전이금속
촉매의 존재 하에 연속 중합 공정으로 제조함에 따라, 상술한 큰 분자량
범위 및 양의 LCB Index 값을 갖는 일 구현예의 3원계 탄성 공중합체가

높은 수율 및 생산성으로 얻어질 수 있음이 확인되었다.

이는 주로 상기 2종의 특정 촉매가 갖는 우수한 촉매 활성 및 공단량체 반응성에 기인할 수 있다. 상기 제 1 및 제 2 전이금속 화합물의 특정 촉매는 4족 전이금속 촉매로서의 우수한 촉매 활성을 나타내며, 특히 알파올레핀과 디엔 등의 공단량체에 대해 우수한 선택성과 공중합 반응성을 나타낼 수 있다. 더구나, 이들 2종의 특정 촉매를 사용함에 따라, 디엔이 비교적 높은 함량으로 고분자 사슬 내에 균일하게 분포되면서 공중합이 진행되도록 할 수 있다. 이는 상기 화학식 1 및 2의 특정 촉매가 퀴놀린계 아미도 그룹에 의해 금속 자리 주위가 견고한 5각링 및 6각링 구조로 매우 안정적으로 유지되고, 이에 따라 구조적으로 단량체들의 접근이 용이한 구조적 특성을 가지고 있기 때문으로 보인다. 즉, 상기 화학식 1 및 2의 특정 촉매는 상술한 촉매의 구조적 특성을 바탕으로 에틸렌과 알파올레핀이 공중합되는 동안 장쇄분지형태의 이중결합을 가지는 매크로머를 형성시킬 수 있고, 이는 다시 촉매와의 반응으로 공중합되어, 장쇄분지를 갖는 3원계 탄성 공중합체를 형성할 수 있다.

더구나, 이러한 제 1 및 제 2 전이금속 화합물의 2종의 특정 촉매를 사용하는 한편, 각 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 연속적으로 중합 반응기에 공급하면서 상기 공중합을 연속 공정으로 진행함에 따라, 상기 공단량체, 특히 디엔은 고분자 사슬 내에 더욱 균일하게 분포될 수 있다.

그 결과, 분자량이 높으면서도, 각 단량체가 균일하게 교대 분포되어 있으며, 장쇄분지를 갖는 3원계 탄성 공중합체가 생산성 및 수율 높게 제조될 수 있어 상술한 일 구현예의 특성, 예를 들어, 중량 평균 분자량이 100,000 내지 500,000이고, LCB Index가 양의 값을 갖는 등의 특성 등을 충족할 수 있다.

따라서, 다른 구현예의 제조 방법에 따르면, 상술한 일 구현예의 3원계 탄성 공중합체가 생산성 및 수율 높게 제조될 수 있고, 이러한 3원계 탄성 공중합체는 우수한 기계적 물성과, 보다 향상된 탄성 등을 동시에 충족하는 4족 전이금속 촉매로 제조된 EPDM 고무 등으로서 매우 바람직하게 사용될 수 있다.

다만, 상술한 2종의 특정 촉매를 사용하지 않거나, 이들 중 1종의

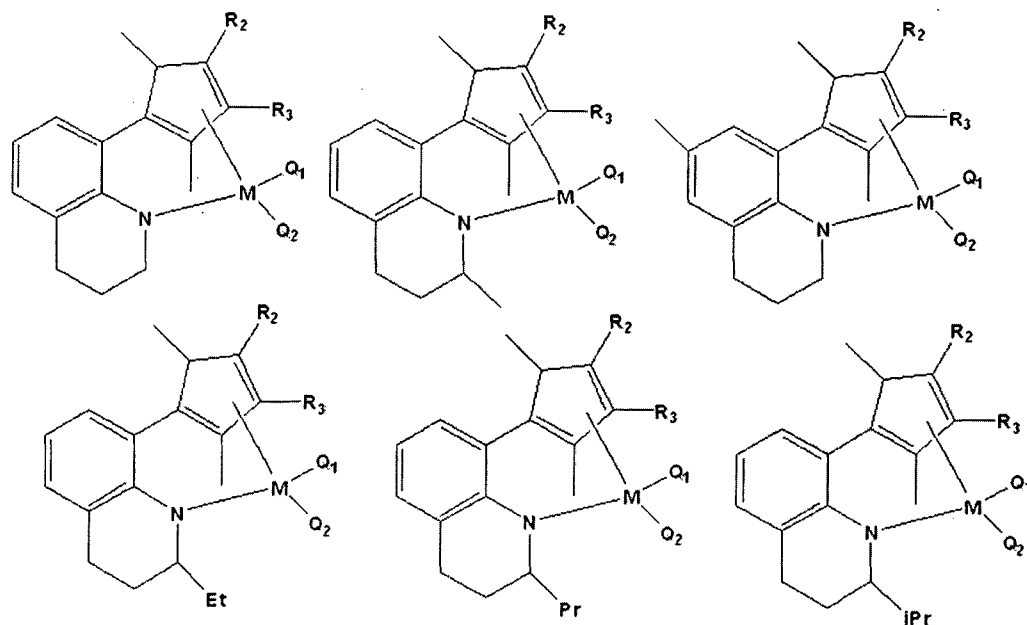
촉매만을 사용하거나, 상술한 각 단량체의 적절한 함량 범위, 특히 디엔의 함량 범위를 벗어나는 경우 등에 있어서는, 최종 제조된 3원계 탄성 공중합체가 일 구현예의 높은 분자량 범위나, LCB Index 값의 범위 등을 충족하지 못하게 될 수 있다.

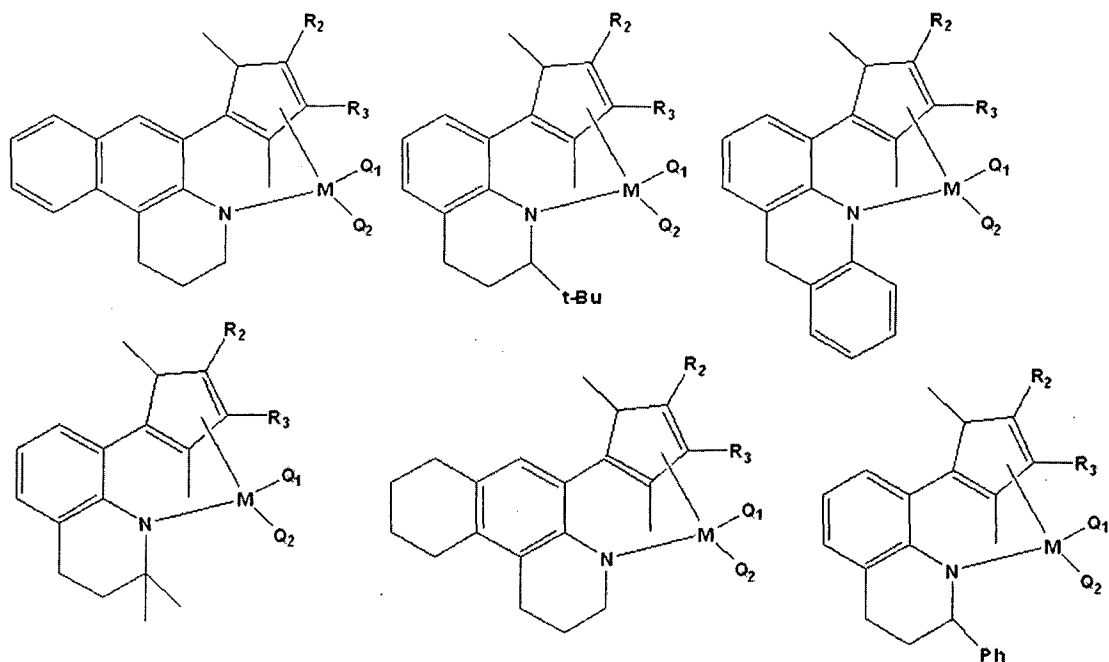
- 5 한편, 상술한 다른 구현예의 3원계 탄성 공중합체의 제조 방법에서, 상기 화학식 1 및 2로 표시되는 제 1 및 제 2 전이금속 화합물에 대한 보다 구체적인 설명은 아래와 같다.

 먼저, 상기 화학식 1 및 2에서, 하이드로카르빌은 하이드로카르본으로부터 수소 원자를 제거한 형태의 1가 작용기를 지칭할
10 수 있으며, 예를 들어, 에틸 등의 알킬기나, 페닐 등의 아릴기를 포괄하여 지칭할 수 있다.

 또, 화학식 1 및 2에서, 메탈로이드는 준금속으로 금속과 비금속의 중간적 성질을 보이는 원소로서, 예를 들어, 비소, 붕소, 규소 또는 텔루르 등을 지칭할 수 있다. 그리고, 상기 M은, 예를 들어, 티타늄, 지르코늄
15 또는 하프늄 등의 4족 전이금속 원소를 지칭할 수 있다.

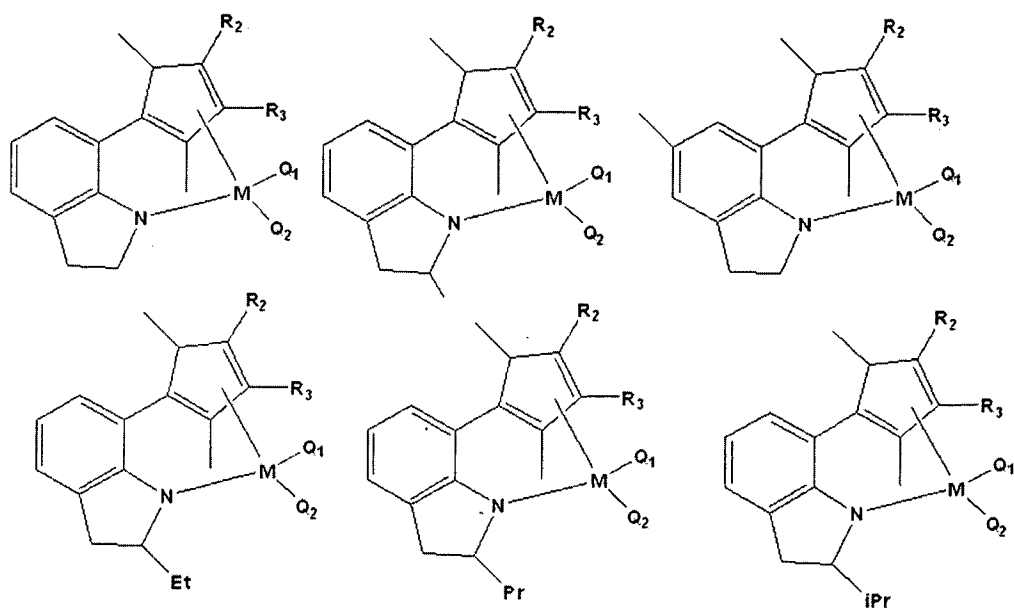
 이들 제 1 및 제 2 전이금속 화합물 중에서, 상기 화학식 1의 제 1 전이금속 화합물로는, 하기 식의 화합물들로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 적합하게 사용할 수 있다:

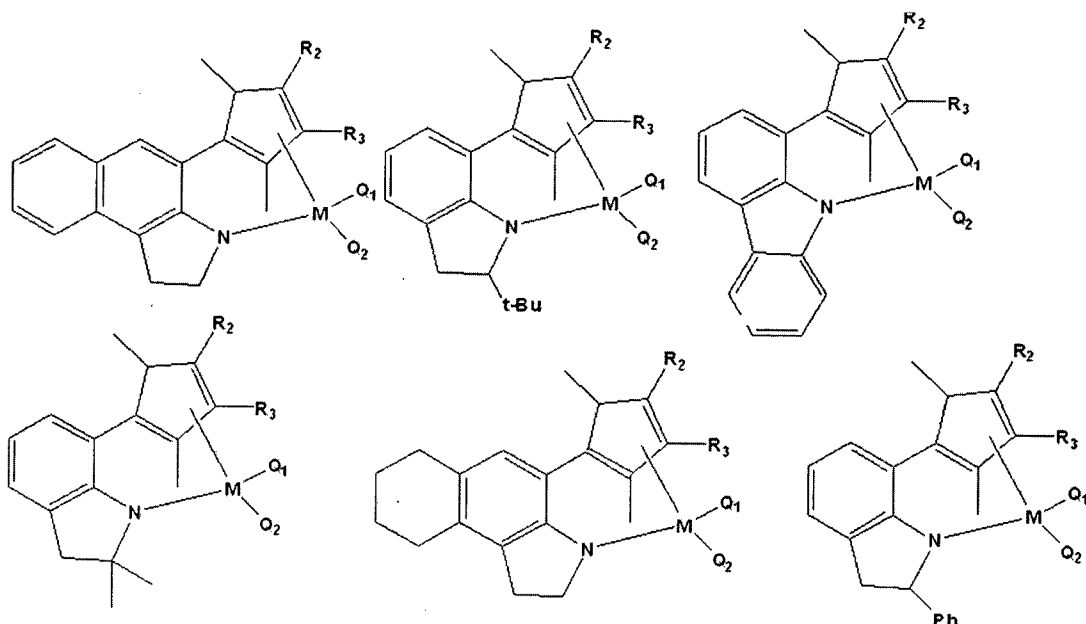




상기 식에서, R_2 및 R_3 은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸 라디칼이고, M 은 4족 전이금속이고, Q_1 및 Q_2 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 메틸 라디칼, 디메틸이미도 라디칼 또는 염소 라디칼이다.

또한, 나머지 화학식 2의 제 2 전이금속 화합물로는, 하기 식의 화합물들로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 적합하게 사용할 수 있다:

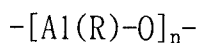




상기 식에서, R_2 및 R_3 은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸 라디칼이고, M은 4족 전이금속이고, Q_1 및 Q_2 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 메틸 라디칼, 디메틸이미도 라디칼 또는 염소 라디칼이다.

한편, 상기 다른 구현예의 제조 방법에서 사용되는 촉매 조성물은 상술한 제 1 및 제 2 전이금속 화합물 외에 하기 화학식 3, 화학식 4 및 화학식 5로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 조촉매 화합물을 더 포함할 수 있다:

10 [화학식 3]



상기 화학식 3에서,

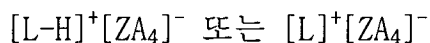
R은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 탄화수소; 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소이고; n은 2 이상의 정수이며;

[화학식 4]



상기 화학식 4에서, R은 상기 화학식 3에서 정의된 바와 같고; D는 알루미늄 또는 보론이며;

20 [화학식 5]



상기 화학식 5에서, 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 페녹시로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

이러한 조촉매 화합물에서, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 예로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 또는 부틸알루미늄옥산 등을 들 수 있다.

또, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 예로는, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리시클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론 또는 트리부틸보론 등을 들 수 있고, 이 중에서도 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 또는 트리아이소부틸알루미늄을 적절히 사용할 수 있다.

그리고, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 브론스테드 산인 양이온과 양립 가능한 비배위 결합성 음이온을 포함한다. 적절한 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 5로 표시되는 화합물로는 단일 붕소 원자를 함유하는 배위결합성 착화합물을 포함하는 음이온을 함유한 염이 적절히 사용될 수 있다.

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
 5 벤질트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-
 (t-부틸디메틸실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-
 디메틸아닐리늄 테트라키스(4-트라이소프로필실릴)-2,3,5,6-
 테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄
 펜타플루오로페녹시트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄
 10 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
 15 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,
 20 데실디메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 도데실디메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 테트라데실디메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 헥사데실디메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 옥타데실디메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 25 에이코실디메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 메틸디데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 메틸디도데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 메틸디테트라데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 메틸디헥사데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 30 메틸디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

메틸디에이코실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 트리데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리도데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리테트라데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리헥사데실암모늄
 5 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
 10 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디도데실아닐리늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N-메틸-N-도데실아닐리늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 메틸디(도데실)암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 예로 들 수 있다.

또한, 디알킬암모늄염의 경우에는, 디-(i-프로필)암모늄
 15 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 디시클로헥실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 예로 들 수 있다.

그리고, 카르보늄염의 경우에는 트로필륨
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸륨
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 벤젠(디아조늄)
 20 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 예로 들 수 있다.

한편, 상술한 3원계 탄성 공중합체의 제조 방법에서, 상술한 제 1 및
 제 2 전이금속 화합물과, 선택적으로 조촉매 화합물을 포함하는 촉매
 조성물은, 예를 들어, 상기 제 1 및 제 2 전이금속 화합물과, 상기 화학식
 3 또는 화학식 4의 조촉매 화합물을 접촉시켜 혼합물을 얻는 단계; 및 상기
 25 혼합물에 상기 화학식 5의 조촉매 화합물을 첨가하는 단계를 포함하는
 방법으로 제조될 수 있다.

또, 상기 촉매 조성물에서, 상기 제 1 전이금속 화합물 : 제 2
 전이금속 화합물의 몰비는 약 10 : 1 내지 1 : 10으로 될 수 있고, 상기 제
 1 및 제 2 전이금속 화합물을 합한 전체 전이금속 화합물 : 상기 화학식 3
 30 또는 화학식 4의 조촉매 화합물의 몰비는 약 1 : 5 내지 1 : 500로 될 수

있으며, 상기 전체 전이금속 화합물 : 상기 화학식 5의 조촉매 화합물의
 몰비는 약 1 : 1 내지 1 : 10으로 될 수 있다.

그리고, 상기 3원계 탄성 공중합체의 제조 방법에서, 상기 촉매
 조성물은 반응 용매를 추가로 포함할 수 있고, 상기 반응 용매로는 펜탄,
 5 헥산 또는 헵탄 등과 같은 탄화수소계 용매; 벤젠 또는 톨루엔 등과 같은
 방향족계 용매 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

또, 이미 상술한 바와 같이, 상기 단량체 조성물에 포함되는
 알파올레핀으로는, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-
 펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-데센, 1-운데센 또는 1-도데센 등을 사용할 수
 10 있으며, 상기 디엔으로는 비공액 디엔계 단량체를 사용할 수 있다.
 이중에서도, EPDM 고무의 제조에 통상적으로 사용되는 단량체, 예를 들어,
 상기 알파올레핀으로서 프로필렌과, 상기 디엔으로서 5-에틸리덴-2-노보넨,
 1,4-헥사디엔 또는 디시클로펜타디엔 등의 비공액 디엔계 단량체를 적절히
 사용할 수 있다.

15 그리고, 상술한 다른 구현예의 공중합체의 제조 방법에서, 상기
 공중합 단계는 약 100 내지 170℃의 온도, 혹은 약 100 내지 160℃의
 온도에서 진행할 수 있다. 상기 공중합 온도가 너무 낮은 경우, 3종의
 단량체가 균일하게 교대 분포된 3원계 탄성 공중합체의 합성이 어려울 수
 있으며, 중합 반응 온도가 너무 높은 경우 단량체 또는 제조된 공중합체가
 20 열 분해 될 수 있다. 또, 이러한 공중합은 용액 중합, 특히, 연속 용액
 중합 방법으로 진행할 수 있다. 이때, 상술한 촉매 조성물은 이러한 용액에
 용해된 균일계 촉매의 형태로 사용될 수 있다.

이러한 연속 용액 중합의 진행을 위해, 상술한 단량체 조성물과, 제
 1 및 제2 전이금속 화합물, 및 선택적으로 조촉매를 포함하는 촉매
 25 조성물을 반응기에 용액 상태로 연속적으로 공급하면서 상기 공중합 단계를
 진행할 수 있고, 공중합된 3원계탄성 공중합체를 반응기로부터 연속적으로
 배출시키면서 상기 공중합 단계를 연속 진행할 수 있다.

이러한 연속 용액 중합의 진행에 의해, 장쇄분지를 갖는 3원계 탄성
 공중합체를 보다 효과적으로 생산성 및 수율 높게 얻을 수 있게 된다.

【발명의 효과】

상술한 바와 같이, 본 발명에 따르면 우수한 가공성과, 보다 향상된 탄성 및 유연성 등을 나타내어 EPDM 고무 등으로서 매우 바람직하게 사용될 수 있는 4족 전이금속 촉매에 의해 장쇄분지를 갖는 3원계 탄성 공중합체가
5 제조된다.

또한, 본 발명에 따르면, 이러한 장쇄분지를 갖는 3원계 탄성 공중합체를 생산성 및 수율 높게 제조할 수 있는 공중합체의 제조 방법이 제공된다.

본 발명에 따라 얻어진 장쇄분지를 갖는 3원계 탄성 공중합체는
10 이전에 알려진 메탈로센계 4족 전이금속 촉매로 제조된 EPDM 고무 등의 한계를 극복하고, 우수한 탄성 및 유연성을 다른 물성과 함께 충족할 수 있으므로, 4족 전이금속 촉매 특유의 장점을 살리면서도 EPDM 고무 등으로서 매우 바람직하게 사용될 수 있다.

15 【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 및 비교예에서 제조한 3원계 탄성 공중합체의 LCB Index를 나타낸 그래프이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

20 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<리간드 및 전이금속 화합물의 합성>

25 모든 리간드 및 촉매합성은 공기와 수분의 접촉을 차단하는 질소분위기하에서 표준 쉘링크(Schlenk)와 글로브박스(Glove-box) 기술을 사용하여 수행되었으며 반응에 사용하는 유기용매는 표준방법으로 정제하여 사용하였다. 합성된 리간드와 촉매구조는 400MHz 핵자기 공명기(NMR) 및 X-ray 분광기를 이용하여 확인하였다.

30 하기 실시예에서 제 1 및 제 2 전이금속 화합물로는, 각각

[(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)테트라메틸시클로펜타디에닐-에타5, 케파-N]티타늄 디메틸 ([[(1,2,3,4-Tetrahydroquinolin-8-yl)tetramethylcyclopentadienyl-eta5,kapa-N]titanium dimethyl) 및 [(2-메틸인돌린-7-일)테트라메틸시클로펜타디에닐-에타5, 케파-N]티타늄 디메틸
 5 ([[(2-Methylindolin-7-yl)tetramethylcyclopentadienyl-eta5,kapa-N]titanium dimethyl)을 사용하였으며, 조촉매 화합물로는 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 트리이소부틸알루미늄을 사용하였다. 상기 제 1 및 제 2 전이금속 화합물은 한국 특허 등록 제 0,976,131 호의 실시예 2 및 14와 동일한 방법으로
 10 제조하여 사용하였고, 상기 조촉매 화합물은 이러한 한국 특허 등록 제 0,820,542 호의 실시예 9에서 사용된 것과 동일한 조촉매 화합물을 제조하여 사용하였다.

<실시예 1 내지 6> 에틸렌, 프로필렌 및 5-에틸리덴-2-노보넨의 15 3원계 탄성 공중합체의 제조

2L 압력 반응기를 이용하여, 연속적으로 에틸렌, 프로필렌 및 5-에틸리덴-2-노보넨의 3원 공중합 반응을 수행하였다. 상기 반응기 하부로부터 중합 용매로서 헥산을 시간당 6.7kg의 공급 속도로 연속 투입하고, 반응기 상부로부터 연속적으로 중합 용액을 빼내었다.

20 제 1 및 제 2 전이금속 화합물로는, 상술한 [(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)테트라메틸시클로펜타디에닐-에타5, 케파-N]티타늄 디메틸 및 [(2-메틸인돌린-7-일)테트라메틸시클로펜타디에닐-에타5, 케파-N]티타늄 디메틸을 헥산에 용해된 상태로 사용하였고, 시간당 24 내지 60 μmol 의 속도로 반응기에 투입하였다. 또, 조촉매 화합물로는 상술한 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를
 25 톨루엔에 용해된 상태로 사용하였고, 시간당 105 내지 270 μmol 의 속도로 반응기에 투입하였다. 또, 추가적인 조촉매 화합물로서 상술한 트리이소부틸알루미늄을 헥산에 용해된 상태로 사용하였고, 시간당 1800 내지 3200 μmol 의 속도로 반응기에 투입하였다.

30 단량체인 에틸렌은 시간당 890 내지 900g, 프로필렌은 450 내지 550g,

그리고, 5-에틸리덴-2-노보넨은 시간당 80 내지 250g의 속도로 반응기에 연속 공급하면서, 상기 공중합을 진행하였다.

반응기 내의 공중합 온도는 160℃ 근방에서 5-에틸리덴-2-노보넨의 공급 속도를 1mL/min부터 0.5mL/min씩 증가시키면서 130 내지 160℃ 사이로
5 조절하였다.

상술한 조건 하에, 연속 용액 중합으로 공중합을 진행하여, 실시예 1 내지 6의 3원계 탄성 공중합체를 균일한 용액 상태로 연속 제조하였고, 반응기 상부로부터 연속적으로 배출된 중합 용액은 에탄올 하에서 중합 반응이 정지된 후, 60℃의 진공 오븐에서 감압 건조되어 실시예 1 내지 6의
10 공중합체로 최종 제조되었다.

<비교예 1 내지 7> 상용화된 에틸렌, 프로필렌 및 5-에틸리덴-2-노보넨의 3원계 탄성 공중합체

메탈로센 촉매로 제조된 것으로 알려진 상용화된 EPDM 고무인
15 Exxon의 V-2502를 비교예 1의 3원계 탄성 공중합체로 하였고, 비교예 2~7은 메탈로센 촉매로 제조된 것으로 알려진 상용화된 EPDM 고무인 DOW의 3722, 4520, 4640, 4725, 4770, 4570을 순차대로 비교예 2에서 7까지 3원계 탄성 공중합체로 하였다.

20 <비교예 8> 상용화된 에틸렌, 프로필렌 및 5-에틸리덴-2-노보넨의 3원계 탄성 공중합체

지글러-나타 촉매로 제조된 것으로 알려진 상용화된 EPDM 고무인 금호 폴리켐의 KEP-2320을 비교예 8의 3원계 탄성 공중합체로 하였다.

25 <시험예 1> LCB Index의 측정

실시예 및 비교예에서 얻어진 공중합체를 SCARABAEUS INSTRUMENTS SYSTEMSS의 SIS V-50 고무 가공처리 분석기(Rubber Process Analyzer)로 정해진 온도(125℃)와 Frequency(0.2Hz)에서 스트레인(strain)을 0.2%에서 1250%까지 변화하면서 전단 저장탄성율의 거동을 측정하였다. 그리고,
30 측정된 저장탄성율을 FT 변환하여 1차 고조파(Harmonics) 및 5차

고조파(Harmonics)를 도출한 후, 5차 고조파에 대한 저장 탄성율의 1차 고조파의 비율을 LCB Index로 산출하여 하기 표 1과 도 1에 나타내었다.

이 때, 측정된 저장 탄성율의 1차 고조파(1st harmonics)와 5차 고조파를 각각 G'_1 , G'_5 이라 정의하면, LCB Index는 하기 일반식 1로 표시될 수 있다.

[일반식 1]

$$\text{LCB Index} = G'_1 / G'_5$$

<시험예 2> 동적점도 (dynamic complex viscosity)의 측정

동적점도(dynamic complex viscosity)는 ASTM D6204-01에 따라 고무가공처리 분석기(Rubber Process Analyzer)를 사용하여 측정하였다. Monsanto 사의 RPA2000 MV 2000E 장비모델을 사용하였고, 측정샘플은 산화방지제(Irganox 1076)로 처리한 공중합체 샘플을 프레스 몰드를 이용해 시트로 제작하고 이를 125℃에서 7% 변형(strain) 및 0.1-210 rad/s 의 주파수 범위에서 동적점도(dynamic complex viscosity)를 측정하였다. 실시예 및 비교예의 각 공중합체의 각진동수 변화에 대한 동적점도(dynamic complex viscosity)값과 그래프는 하기 표 2, 표 3에 나타내었다.

<시험예 3> 무늬점도의 측정

실시예 및 비교예에서 얻어진 공중합체의 무늬 점도는 125℃에서 ASTM D1646-04 근거하여 몬산토 알파2000 장비를 이용하여 측정하고 하기 표 1에 나타내었다.

<시험예 4> 중량 평균 분자량의 측정

실시예 및 비교예에서 얻어진 공중합체의 중량 평균 분자량은 3개의 선형 혼합된 베드 컬럼이 장착된 Polymer Laboratory 사의 PL-GPC 220에 의하여 측정하고, 하기 표 2에 나타내었다. 이때, 온도는 160℃이었고, 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로 사용하여 1.0ml/min의 유속으로 측정하였다.

[표 1]

	에틸렌	프로필렌	5-에틸리덴- 2-노보넨	무늬점도	LCB Index
	wt %	wt %	wt %	1+4 @ 125°C	
실시예 1	67.5	23.0	9.5	87	0.82
실시예 2	66.3	21.9	11.8	81.4	0.19
실시예 3	52.9	42.3	4.8	28.1	0.82
실시예 4	53.9	41.3	4.8	28.4	0.8
실시예 5	55.9	39.1	5	22.7	0.73
실시예 6	55.5	39.5	5	41	1.24
비교예 1	48.7	47	4.3	25.5	-1.01
비교예 2	71	28.5	0.5	18	-0.08
비교예 3	47.1	47.3	5.6	21	-1.69
비교예 4	51.2	43.6	5.2	39.4	-1.23
비교예 5	69.5	25.4	5.1	25.8	-1.1
비교예 6	70	25.1	4.9	70	-0.47
비교예 7	50	45.1	4.9	70	-1.03
비교예 8	54	41.2	4.8	28	-0.53

[표 2]

각진동수	동적점도(Pa · s)					
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
1.0rad/s	141,924	58,587	40,730	36,331	39,979	33,089
100.0rad/s	4,301	3,437	2,071	2,559	1,507	1,498
$\eta_{1.0-100.0}$	137,623	55,150	38,658	33,772	38,472	31,591
중량평균분자량	290,000	260,000	130,000	129,000	120,000	170,000

* 각진동수 1.0rad/s에서의 동적점도 값과 각진동수 100.0rad/s에서의 동적점도 값의 차이값이다.

5

[표 3]

각진동수	동적점도(Pa · s)
------	--------------

	비교예 2	비교예 3	비교예 5	비교예 8
1.0rad/s	23,335	22,130	30,187	28,146
100.0rad/s	1,588	1,697	1,924	2,506
* $\eta_{1.0-100.0}$	21,747	20,433	28,263	25,640
중량평균분자량	120,000	120,000	133,000	194,000

* 각진동수 1.0rad/s에서의 동적점도 값과 각진동수 100.0rad/s에서의 동적점도 값의 차이값이다.

상기 표 1 및 도 1을 참고하면, 실시예 1 내지 6의 공중합체는 LCB Index 값이 양의 값을 나타내지만, 비교예 1 내지 7의 공중합체는 음의 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

그리고, 상기 표 2, 표 3을 참고하면, 실시예 1 내지 6의 공중합체는 1.0rad/s 및 100.0rad/s 각진동수에서의 동적점도 값의 차이가 30,000 Pa·s 이상으로, 실제 3원계 탄성 공중합체의 사용상태에서와 압사출 가공상태에서의 동적점도 값의 차이가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

이로부터 실시예 1 내지 6의 3원계 탄성 공중합체는 보다 높은 장쇄 분지도를 가지므로, 기계적 물성이 우수하면서도, 용융 가공성이 우수하여 비교예에 비해 우수한 탄성, 유연성 및 가공성 등을 나타낼 것으로 예측된다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

4족 전이금속 촉매의 존재 하에 얻어진, 에틸렌, 탄소수 3 내지 20의 알파올레핀 및 디엔의 공중합체로서,

- 5 i) GPC로 측정한 중량 평균 분자량이 100,000 내지 500,000이고,
 ii) LAOS(Large Angles of Oscillation and high Strains) 방법을 이용하여 125℃에서 고무 가공처리 분석기(Rubber Process Analyzer)로 측정한 저장 탄성율의 5차 고조파에 대한 저장 탄성율의 1차 고조파의 비율인 LCB Index가 양의 값을 갖는, 3원계 탄성 공중합체.

10

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 LCB Index는 0 초과 5 이하의 값을 갖는, 3원계 탄성 공중합체.

15 【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 125℃에서 고무 가공처리 분석기(Rubber Process Analyzer)로 측정한 1.0rad/s 및 100.0rad/s의 각진동수에서의 동적점도 차이가 30,000 Pa·s 이상인 3원계 탄성 공중합체.

20 【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 1.0rad/s 각진동수에서의 동적점도는 30,000 Pa·s 이상인, 3원계 탄성 공중합체.

【청구항 5】

- 25 제1항에 있어서, 상기 100.0rad/s 각진동수에서의 동적점도는 5,000 Pa·s 이하인, 3원계 탄성 공중합체.

【청구항 6】

- 30 제 1 항에 있어서, 상기 에틸렌, 탄소수 3 내지 20의 알파올레핀 및 디엔의 공중합체는 40 내지 70 중량%의 에틸렌, 15 내지 55 중량%의

탄소수 3 내지 20의 알파올레핀 및 0.5 내지 20 중량%의 디엔의 공중합체인, 3원계 탄성 공중합체.

【청구항 7】

5 제 1 항에 있어서, 0.840 내지 0.895 g/cm³의 밀도를 갖는 3원계 탄성 공중합체.

【청구항 8】

10 제 1 항에 있어서, 5 내지 180의 무늬점도(1+4@125℃)를 갖는 3원계 탄성 공중합체.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서, 2 내지 4의 분자량 분포를 갖는 3원계 탄성 공중합체.

15

【청구항 10】

제 1 항에 있어서, 알파올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고, 디엔은 5-에틸리텐-2-노보넨, 5-메틸렌-2-노보넨 및 4-헥사디엔으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 3원계 탄성 공중합체.

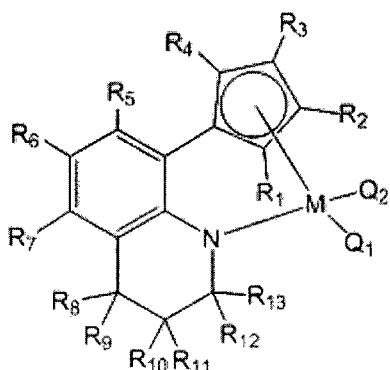
20

【청구항 11】

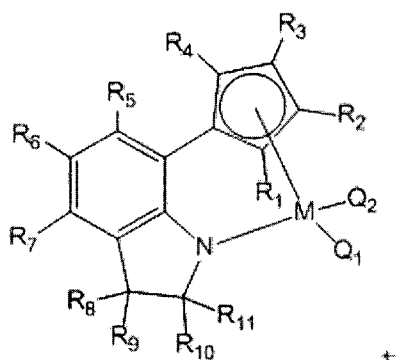
하기 화학식 1로 표시되는 제 1 전이금속 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 제 2 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 40 내지 70 중량%의 에틸렌, 20 내지 50 중량%의 탄소수 3 내지 20의 알파올레핀 및 2 내지 20 중량%의 디엔을 포함하는 단량체 조성물을 연속적으로 반응기에 공급하면서 공중합하는 단계를 포함하는 제 1 항의 3원계 탄성 공중합체의 제조방법:

25

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서,

- 5 R_1 내지 R_{13} 은 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 R_1 내지 R_{13} 중 이웃하는 서로 다른 2 개의 그룹은 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼을 포함하는 알킬리딘 라디칼에 의해 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

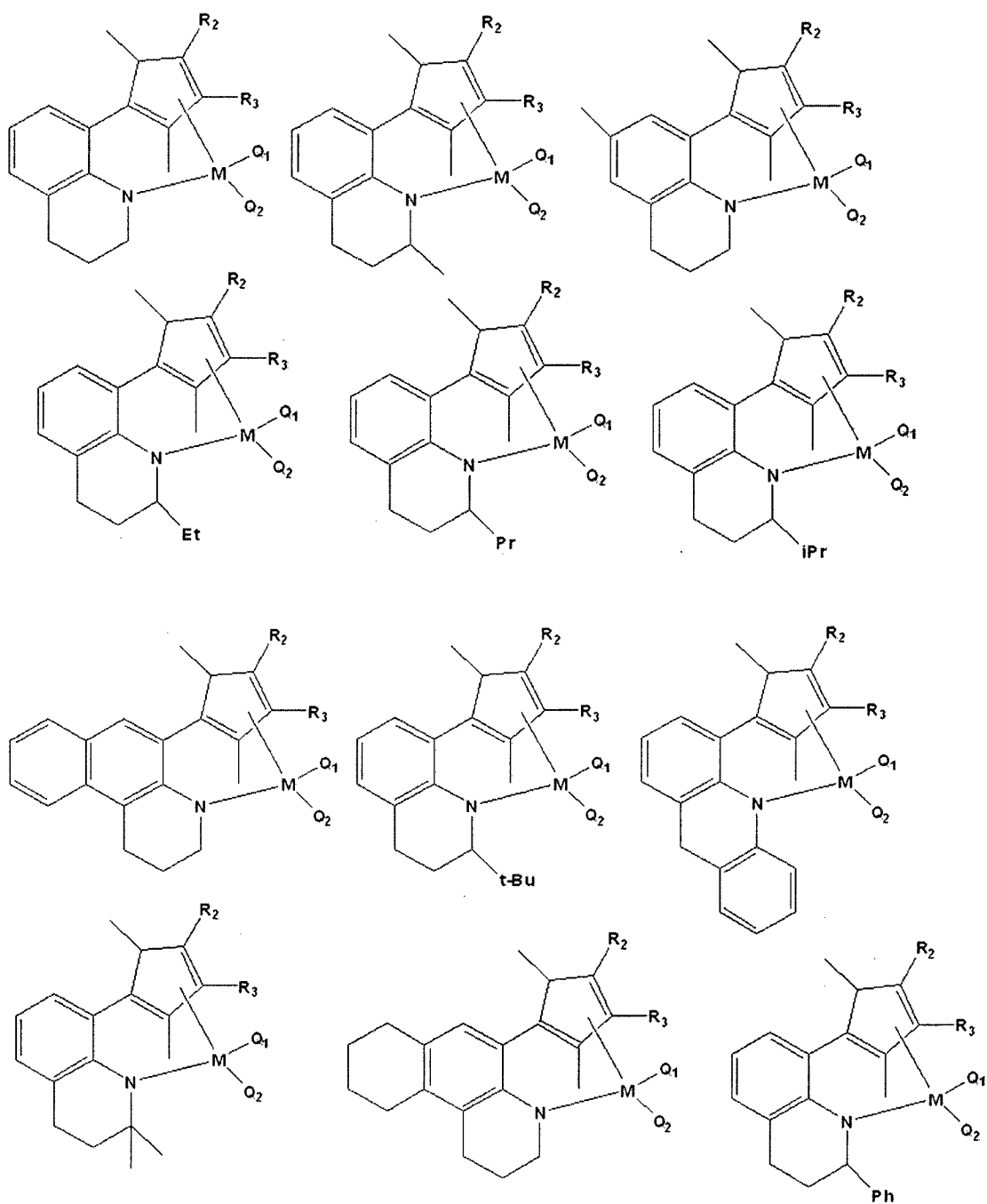
M 은 4족 전이금속이고;

- 15 Q_1 및 Q_2 는 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 12】

제 11 항에 있어서, 상기 제 1 전이금속 화합물은 하기 식의
5 화합물들로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 3원계 탄성 공중합체의
제조방법:

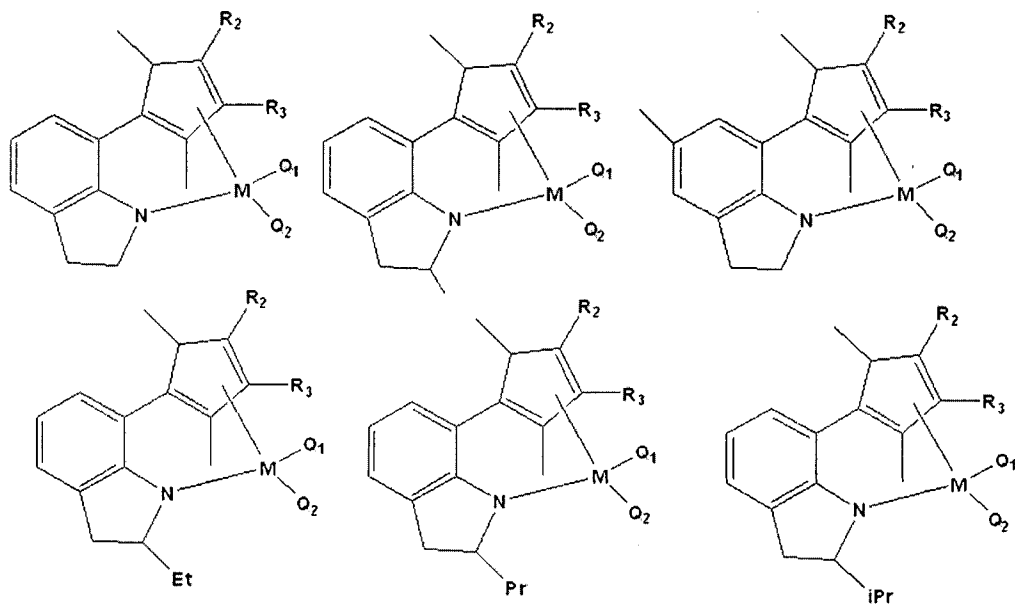


상기 식에서, R_2 및 R_3 은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸 라디칼이고, M 은 4족 전이금속이고, Q_1 및 Q_2 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 메틸 라디칼, 디메틸이미도 라디칼 또는 염소 라디칼이다.

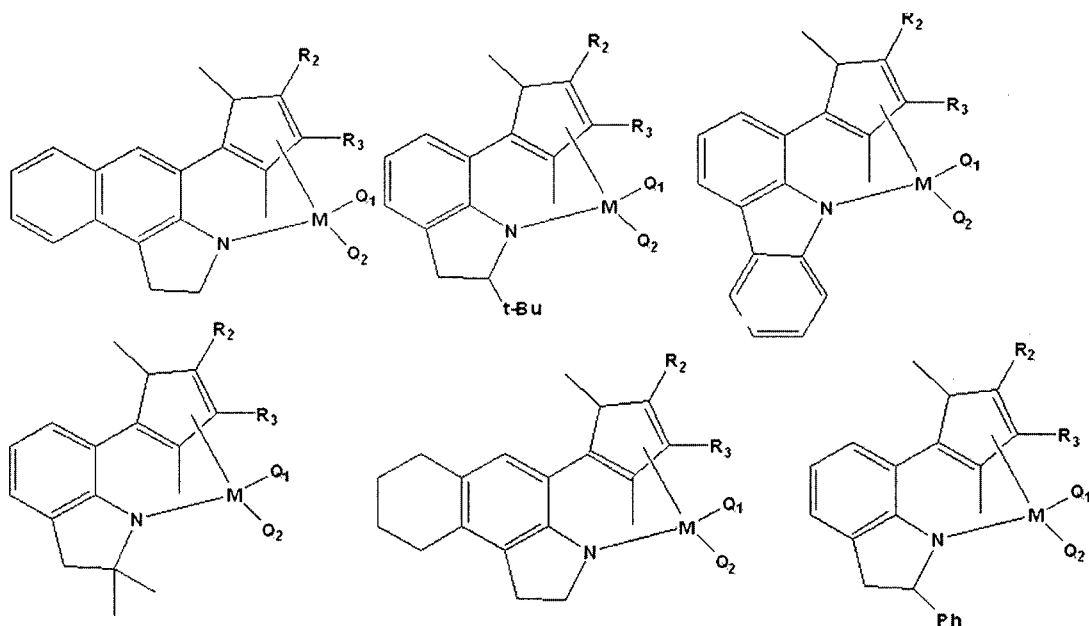
5

【청구항 13】

제 11 항에 있어서, 상기 제 2 전이금속 화합물은 하기 식의 화합물들로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 3원계 탄소 공중합체의 제조방법:



10

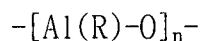


상기 식에서, R_2 및 R_3 은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸 라디칼이고, M은 4족 전이금속이고, Q_1 및 Q_2 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 메틸 라디칼, 디메틸이미도 라디칼 또는 염소 라디칼이다.

【청구항 14】

제 11 항에 있어서, 촉매 조성물은 하기 화학식 3, 화학식 4 및 화학식 5로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 조촉매 화합물을 더 포함하는 3원계 탄소 공중합체의 제조방법:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

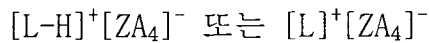
R은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 탄화수소; 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소이고; n은 2 이상의 정수이며;

[화학식 4]



상기 화학식 4에서, R은 상기 화학식 3에서 정의된 바와 같고; D는 알루미늄 또는 보론이며;

[화학식 5]



- 상기 화학식 5에서, 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 페녹시로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

【청구항 15】

- 제 11 항에 있어서, 알파올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고, 디엔은 5-에틸리덴-2-노보넨, 5-메틸렌-2-노보넨 및 4-헥사디엔으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 3원계 탄성 공중합체의 제조방법.

15 【청구항 16】

제 11 항에 있어서, 상기 단량체 조성물, 제 1 및 제 2 전이금속 화합물, 및 조촉매를 반응기에 용액 상태로 연속적으로 공급하면서 공중합하는 3원계 탄성 공중합체의 제조방법.

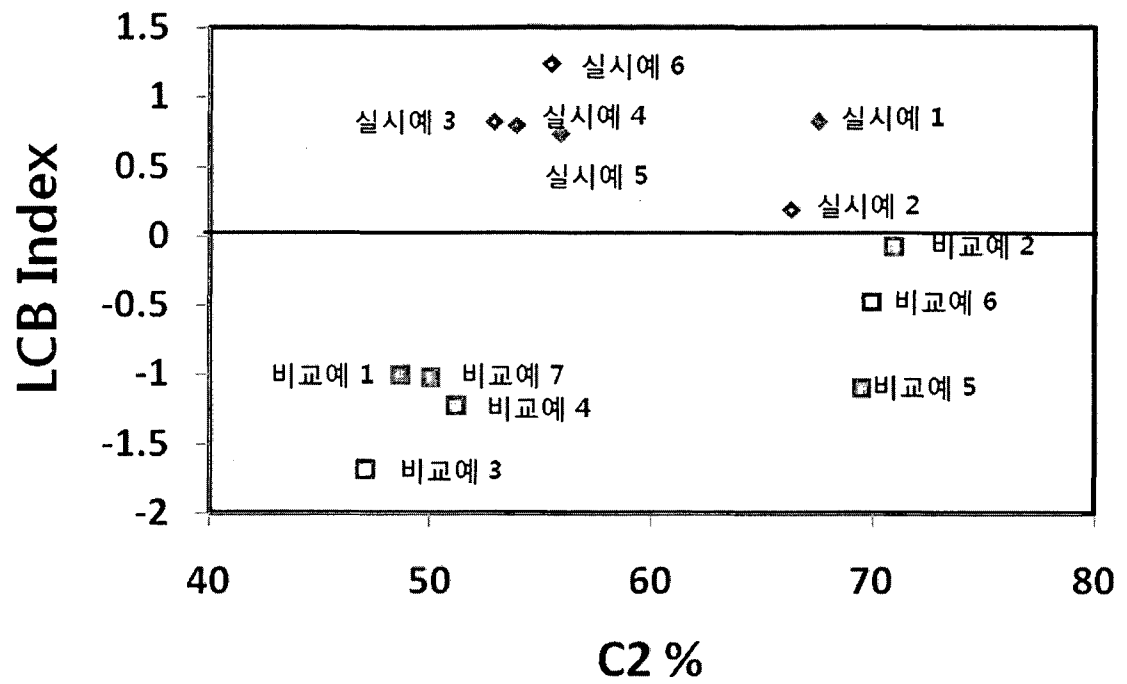
20 【청구항 17】

제 16 항에 있어서, 공중합된 3원계 탄성 공중합체를 반응기로부터 연속적으로 배출시키면서 상기 공중합 단계를 연속 진행하는 3원계 탄성 공중합체의 제조방법.

25 【청구항 16】

제 11 항에 있어서, 상기 공중합 단계는 100 내지 170 °C의 온도에서 수행되는, 3원계 탄성 공중합체의 제조방법.

【도 1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/005811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 255/06(2006.01)i, C08F 236/02(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 2/04(2006.01)i, C08F 210/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 255/06; C08F 4/65; C08F 4/6592; C08F 4/642; C08F 210/16; C08F 210/18; C08L 23/16; C08F 236/02; C08F 2/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: terpolymer, ethylene, olefin, diene, long chain branch, molecular weight, transition metal, catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0002153 A (LG CHEM. LTD.) 07 January 2011 Claims 1, 2, 10, 13 and table 3	1-17,16(1)
A	JP 09-512848 A (DSM N.V.) 22 December 1997 Claims 1, 6 and abstract	1-17,16(1)
A	JP 2005-517068 A (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 09 June 2005 Claims 1, 21 and abstract	1-17,16(1)
A	SUSANTA MITRA. et al., Structural Determination of Ethylene-Propylene-Diene Rubber (EPDM) Containing High Degree of Controlled Long-Chain Branching, Journal of Applied Polymer Science, March 2009, vol. 113, pages 2962-2972	1-17,16(1)
A	HENRI G. BURHIN et al., An Innovative Method to Investigate Polymer Long Chain Branching with FT-Rheology and Large Amplitude Oscillatory Shear(LAOS), CHEM LISTY 103, 2009, pages s48-s51	1-17,16(1)
	Note : Claim 16 is repeatedly indicated before and after claim 17 and claim 16, which is the claim after claim 17, is indicated as claim 16(1) by the present authority.	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 OCTOBER 2014 (07.10.2014)

Date of mailing of the international search report

07 OCTOBER 2014 (07.10.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/005811

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0002153 A	07/01/2011	CN 102482366 A	30/05/2012
		EP 2450384 A2	09/05/2012
		JP 05-589074 B2	10/09/2014
		JP 2012-531503 A	10/12/2012
		US 2012-0108772 A1	03/05/2012
		WO 2011-002199 A2	06/01/2011
JP 09-512848 A	22/12/1997	CN 1150809 A0	28/05/1997
		EP 0758346 B1	29/07/1998
		KR 10-1997-0702886 A	10/06/1997
		US 05902867 A	11/05/1999
		WO 95-30698 A1	16/11/1995
JP 2005-517068 A	09/06/2005	AU 2003-216210 A1	02/09/2003
		DE 60331815 D1	06/05/2010
		EP 1472295 B1	24/03/2010
		JP 04-819313 B2	24/11/2011
		US 2003-162926 A1	28/08/2003
		US 6686419 B2	03/02/2004
		WO 03-066725 A2	14/08/2003

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 255/06(2006.01)i, C08F 236/02(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 2/04(2006.01)i, C08F 210/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 255/06; C08F 4/65; C08F 4/6592; C08F 4/642; C08F 210/16; C08F 210/18; C08L 23/16; C08F 236/02; C08F 2/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 삼원공중합체, 에틸렌, 올레핀, 디엔, 장쇄분지, 분자량, 전이금속, 촉매

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0002153 A (주식회사 엘지화학) 2011.01.07 청구항 1, 2, 10, 13 및 표3	1-17, 16(1)
A	JP 09-512848 A (DSM N.V.) 1997.12.22 청구항 1, 6 및 요약	1-17, 16(1)
A	JP 2005-517068 A (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 2005.06.09 청구항 1, 21 및 요약	1-17, 16(1)
A	SUSANTA MITRA. et al., Structural Determination of Ethylene-Propylene-Diene Rubber(EPDM) Containing High Degree of Controlled Long-Chain Branching, Journal of Applied Polymer Science, March 2009, Vol.113, pages 2962-2972	1-17, 16(1)
A	HENRI G. BURHIN et al., An Innovative Method to Investigate Polymer Long Chain Branching with FT-Rheology and Large Amplitude Oscillatory Shear(LAOS), CHEM LISTY 103, 2009, pages s48-s51	1-17, 16(1)
노트: 청구항 16은 청구항 17 전후로 중복 기재되어있어 청구항 17 다음의 청구항 16은 본 기관에 의해 청구항 16(1)로 기재합니다.		



추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.



대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 10월 07일 (07.10.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 10월 07일 (07.10.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

하승규

전화번호 +82-42-481-5572



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0002153 A	2011/01/07	CN 102482366 A EP 2450384 A2 JP 05-589074 B2 JP 2012-531503 A US 2012-0108772 A1 WO 2011-002199 A2	2012/05/30 2012/05/09 2014/09/10 2012/12/10 2012/05/03 2011/01/06
JP 09-512848 A	1997/12/22	CN 1150809 A0 EP 0758346 B1 KR 10-1997-0702886 A US 05902867 A WO 95-30698 A1	1997/05/28 1998/07/29 1997/06/10 1999/05/11 1995/11/16
JP 2005-517068 A	2005/06/09	AU 2003-216210 A1 DE 60331815 D1 EP 1472295 B1 JP 04-819313 B2 US 2003-162926 A1 US 6686419 B2 WO 03-066725 A2	2003/09/02 2010/05/06 2010/03/24 2011/11/24 2003/08/28 2004/02/03 2003/08/14