



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월13일

(11) 등록번호 10-1828586

(24) 등록일자 2018년02월06일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08F 210/00</i> (2006.01) <i>C08F 230/08</i> (2006.01)
 <i>C08F 4/6592</i> (2006.01) <i>C08F 8/42</i> (2006.01)
 <i>C08J 5/12</i> (2006.01) <i>C08J 9/04</i> (2006.01)
 <i>C09J 5/02</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2013-7021099</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2012년01월17일
 심사청구일자 2016년10월31일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2013년08월09일</p> <p>(65) 공개번호 10-2014-0018231</p> <p>(43) 공개일자 2014년02월12일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2012/021558</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2012/099882
 국제공개일자 2012년07월26일</p> <p>(30) 우선권주장
 61/434,228 2011년01월19일 미국(US)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
 KR1020000015843 A*
 WO2010074920 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
 다우 코닝 코포레이션
 미국 미시간주 48686 미드랜드 웨스트 살츠버그
 로드 2200
 노쓰웨스턴유니버시티
 미합중국일리노이주에반스톤클라크스트리트633</p> <p>(72) 발명자
 번스, 개리
 미국 29685 사우스캐롤라이나 선셋 사우스 폴스
 로드 181
 데 부일, 프란코이스
 벨기에 비-156 호에일라트 이제르스트라트 39
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 남앤드남</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 실릴-작용화된 폴리올레핀 및 실릴 단량체가 혼입된 실릴-작용화된 폴리올레핀의 제조 방법

(57) 요약

실릴 단량체가 혼입된 실릴-작용화된 폴리올레핀의 제조 방법이 제공된다. 본 방법은 촉매량의 IV족 촉매의 존재 하에, 실릴-작용화된 폴리올레핀을 생성하기에 충분한 시간 동안 규소-함유 올레핀을 α -올레핀과 반응시키는 단계를 포함한다.

(72) 발명자

푸, 팽-페이

미국 48642 미시간 미들랜드 레드펀 씨클 5004

마크스, 토빈, 제이.

미국 60201 일리노이주 에반스턴 센트랄 파크 애비
뉴 2300

스미츠, 발레리

벨기에 비-6540 로베스 루 두 세니어 21이

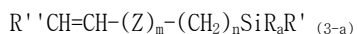
명세서

청구범위

청구항 1

실릴-작용화된 폴리올레핀을 제조하는 방법으로서,

촉매량의 IV족 촉매의 존재 하에, 실릴-작용화된 폴리올레핀을 생성하기에 충분한 시간 동안 하기 화학식을 갖는 제1 올레핀을 일반식 C_xH_{2x} (여기서, x는 2 내지 30의 정수임)를 갖는 α -올레핀과 반응시키는 단계를 포함하고:



(여기서, Z는 전자 끄는 부분(electron withdrawing moiety)이며, m은 0 또는 1이고, n은 0 내지 30의 정수이며, R은 알콕시 기, 아민 기, 메르캅토 기, 알킬실릴옥시 기 또는 할로젠-함유 기를 나타내고, a는 1 내지 3의 범위의 값 (종점 포함)을 가지며, R'는 하이드로카르빌 기를 나타내고, R''는 H, $-CH=CH-$ 결합과 관련하여 전자 끄는 효과 또는 임의의 다른 활성화 효과를 갖는 기, 또는 $-CH=CH-$ 와 공주게이션(conjugate)된 방향족 고리 또는 C=C 결합을 함유하는 부분을 나타냄);

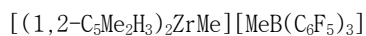
IV족 촉매는 하기 화학식:



(여기서, Me은 메틸기임)

을 갖는 IV족 메탈로센; 또는

하기 화학식:



(여기서, Me은 메틸기임)

을 갖는 IV족 메탈로센; 또는

하기 화학식:



(여기서, Me은 메틸기임)

을 갖는 IV족 메탈로센을 포함하는, 실릴-작용화된 폴리올레핀을 제조하는 방법.

청구항 2

[청구항 2은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제1항에 있어서, α -올레핀은 에틸렌 및 프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택되거나 또는 R은 알콕시 기 및 아민 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, IV족 촉매를 알킬화할 수 있는 공촉매를 조합하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 5

[청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제4항에 있어서, 공촉매는 메틸알루미늄을 포함하는 방법.

청구항 6

삭제

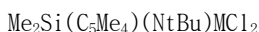
청구항 7

제1항에 있어서, IV족 촉매는 IV족 기하 구속 촉매(constrained geometry catalyst; CGC)를 포함하는 방법.

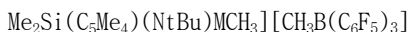
청구항 8

[청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

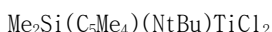
제7항에 있어서, IV족 촉매는 하기 화학식:



(여기서, M은 티타늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Me은 메틸기이고, tBu은 t-부틸기임)을 갖는 IV족 CGC; 또는 하기 화학식:



(여기서, M은 티타늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Me은 메틸기이고, tBu은 t-부틸기임)을 포함하는 IV족 CGC를 포함하거나; 또는 IV족 CGC는 하기 화학식:



(여기서, Me은 메틸기이고, tBu은 t-부틸기임)을 포함하는 방법.

청구항 9

[청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제1항에 있어서, m은 1이며, Z는 C(O)O-이고, n은 1과 6 사이에 포함되며, a는 3이고 R은 알콕시 기인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 실릴 단량체 혼입량은 생성된 중합체에서 0.5 몰% 초과인 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, CGC를 메틸알루미늄을 포함하는 공촉매와 1:50 이상의 몰비로 혼합하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 용매가 존재하고, 상기 용매는 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 13

[청구항 13은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제1항의 방법에 의해 제조된 실릴-작용화된 공중합체로서, 상기 실릴-작용화된 폴리올레핀은 0.5 몰% 내지 35 몰%의 실릴 단량체; 및 65 몰% 내지 99.5 몰%의 폴리올레핀을 포함하는 실릴-작용화된 공중합체.

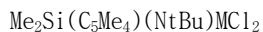
청구항 14

삭제

청구항 15

[청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제13항에 있어서, IV족 촉매는 하기 화학식의 화합물을 포함하는 실릴-작용화된 공중합체:



(여기서, M은 티타늄 또는 지르코늄으로부터 선택되고, Me는 메틸기이고, tBu는 t-부틸기임).

청구항 16

[청구항 16은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제13항에 있어서, IV족 촉매는 메틸알루목산과 혼합되거나 또는 α-올레핀은 에틸렌을 포함하는 실릴-작용화된 공중합체.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

일반적으로 본 발명은 실릴-작용화된 폴리올레핀의 제조 방법, 그리고 더 구체적으로는 메탈로센 착물 및 IV족 기하 구속 촉매(constrained geometry catalyst)를 포함하는 IV족 화합물을 사용하여 실릴-작용화된 폴리올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

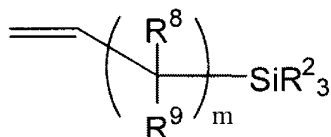
배경 기술

[0002] 지글러-나타(Ziegler-Natta) 중합 기술은 제어된 입체 규칙성(stereo-regularity) 및 분자량을 갖는 폴리올레핀의 제조 기회를 제공한다. 그러나, 적절한 작용체의 결여로 인하여, 이 기술에 의해 제조된 폴리올레핀 중합체는 불량한 접착제 특성, 염료에 대한 낮은 친화성, 불량한 투과성, 및 더욱 극성인 중합체, 충전제-강화되거나 또는 충전제 강화되지 않은 기재와의 낮은 상용성 측면에서 결함이 있을 수 있다. 탄화수소 기재의 중합체 내로의 작용기의 혼입은 중합체의 화학적 특성 및 물리적 특성을 극적으로 변화시킬 수 있다. 불행하게도, 현 세대의 지글러-나타 촉매는 일반적으로 극성 공단량체와 불상용성이며, 이는 촉매 피독(catalyst poisoning) 때문이다. 보란 공단량체 및 보호된 극성 작용체를 갖는 단량체의 사용을 비롯한 다양한 노력에도 불구하고, 배위 중합 공정을 통한 작용화된 폴리올레핀을 제조하는 더욱 효율적인 반응 경로에 대한 연구가 계속되고 있다.

[0003] 비닐실란과 α -올레핀의 효율적인 공중합 - 여기서, 실릴-작용화된 폴리올레핀이 생성될 것임 - 은 이러한 오래된 문제에 대한 가능한 접근법을 대표한다. 지글러-나타형의 촉매를 사용한 α -올레핀과 알릴실란의 공중합이 보고되었지만, 부피가 큰 그리고 쉽게 입수가능한 작용성 비닐실란과의 그의 공중합은 성취하기가 매우 어려웠다. 실릴-작용화된 폴리올레핀은 신규한 물리적 특성 및 화학적 특성을 제공할 뿐만 아니라, 다른 작용화된 폴리올레핀의 제조를 위한 전구체로도 사용될 수 있으며, 그 이유는 실릴기가 용이하게 개질되며 폴리올레핀의 추가의 가교결합에 사용될 수 있기 때문이다.

[0004] 일본 특허 제2008-177912호에는 메탈로센 시스템의 중합 촉매 하에 2가지 이상의 알파 올레핀에 대한 특정 알케닐 실란 성분[D]의 공중합이 개시되어 있다. 알케닐 실란(D)은 하기에 나타낸 화학식 IV를 갖는다:

[0005] [화학식 IV]



[0006]

[0007] (화학식 IV 중, R^2 는 수소, 할로젠, 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소 기이며, 3개의 R^2 는 동일할 수 있거나 또는 상이할 수 있음). R^8 및 R^9 는 동일할 수 있거나, 또는 서로 상이할 수 있으며, 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소 기이다. m 은 0 또는 1이다. 단락 [087]에는 예로서 하기가 언급되어 있다: 알릴트라이메틸실란, 비닐트라이메틸실란, 알릴트라이에틸실란, 비닐트라이에틸실란. 그러나, 비닐트라이메틸실란을 이용한 공중합은 실시예에 나타난 바와 같이 불량한 공단량체 혼입물로 이어진다.

[0008] 미국 특허 제4 413 066호에는 오토클레이브를 이용하여 고압 조건 하에 수득된, 에틸렌계 불포화 실란 화합물의 단위 및 에틸렌의 단위를 포함하는 가교결합성 폴리에틸렌 수지 조성물이 개시되어 있다.

[0009] 미국 특허 제4 397 981호에는 오토클레이브 하에서의 에틸렌과 불포화 실란 화합물 - 가장 바람직한 것은 비닐트라이메톡시실란, 비닐트라이에톡시실란 및 감마-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란임 - 의 공중합이 개시되어 있다.

[0010] 미국 특허 제3 225 018호에는 고압에서 자유 라디칼 촉매와 접촉한 상태에서의 에틸렌과 비닐트라이알콕시실란의 공중합이 개시되어 있다.

[0011] 미국 특허 제4 446 283호에는 본질적으로 에틸렌 및 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COO}(\text{CH}_2)_x\text{SiR}'_y(\text{OCH}_3)_{3-y}$ 로 나타낸 불포화 실란 화합물로 이루어진 공중합체가 개시되어 있으며, 여기서, R은 수소 또는 C_1 내지 C_4 알킬 기이고, R' 는 C_1 내지 C_4 알킬 기이며, x 는 1 내지 6의 정수를 나타내고, a 및 y 는 0, 1 또는 2를 나타낸다. 또한 상기 공중합체는 전형적으로 오토클레이브에서 고압 조건 하에 수득된다.

[0012] 유럽 특허 제1 849 816호에는 공중합에 의해 수득된 실란 기 함유 폴리올레핀이 개시되어 있다. 폴리올레핀, 바람직하게는 폴리에틸렌의 경우, 공중합은 바람직하게는 하기 화학식 II로 나타낸 불포화 실란 화합물을 이용하여 실시된다:

[0013] [화학식 II]

- [0014] $R^1SiR_q^2Y_{3-q}$
- [0015] 여기서, R^1 은 에틸렌계 불포화 하이드로카르빌, 하이드로카르빌옥시 또는 (메트)아크릴옥시 하이드로카르빌 기이며, R^2 는 지방족 포화 하이드로카르빌 기이고, 동일하거나 또는 상이할 수 있는 Y는 가수분해성 유기 기이며, q는 0, 1 또는 2이다. 가장 바람직한 화합물은 비닐 트라이메톡시실란, 비닐 비스메톡시에톡시실란, 비닐 트라이에톡시실란, 감마-(메트)아크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 감마-(메트)아크릴옥시프로필트라이에톡시실란, 및 비닐 트리아이세톡시실란이다.

발명의 내용

- [0016] 본 명세서에 개시된 본 발명의 실시 형태들은 메탈로센 착물 및 IV족 기하 구속 화합물을 포함하는 IV족 화합물을 촉매로 사용하여, 실릴-작용화된 폴리올레핀을 생성하는 신규한 합성 경로를 제공함으로써 상기 필요성을 충족시킨다.
- [0017] 일 실시 형태에 따르면, 실릴-작용화된 폴리올레핀의 제조 방법이 제공되며, 이는 촉매량의 IV족 촉매의 존재 하에, 실릴-작용화된 폴리올레핀을 생성하기에 충분한 시간 동안 하기 화학식:
- [0018] $R''CH=CH-(Z)_m-(CH_2)_nSiR_aR'_{(3-a)}$
- [0019] (여기서, Z는 전자 끄는 부분(electron withdrawing moiety)이며, m은 0 또는 1이고, n은 0 내지 30의 정수이며, R은 알콕시 기, 아민 기, 메르캅토 기, 알킬실릴옥시 기 또는 할로젠-함유 기이고, a는 1 내지 3의 범위의 값 (중점 포함)을 가지며, R'는 하이드로카르빌 기를 나타내고, R''는 H, 또는 $-CH=CH-$ 결합과 관련하여 전자 끄는 효과 또는 임의의 다른 활성화 효과를 갖는 기 또는 $-CH=CH-$ 와 공주게이션(conjugate)된 방향족 고리 또는 C=C 결합을 함유하는 부분을 나타냄)을 갖는 제1 올레핀을 일반식 C_xH_{2x} (여기서, x는 1 내지 30의 정수임)를 갖는 α -올레핀과 반응시키는 단계를 포함한다.
- [0020] 일부 실시 형태에서, α -올레핀은 에틸렌 및 프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택된다. R은 (NMe₂), (OMe), Me₂O^tBu 및 (OTMS)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있다.
- [0021] 일부 실시 형태에서, IV족 화합물은 IV족 메탈로센 착물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, IV족 촉매를 알킬화할 수 있는 공촉매가 촉매와 조합된다. 일 실시 형태에서, 공촉매는 메틸알루목산을 포함한다.
- [0022] 일부 실시 형태에서, IV족 촉매는 화학식 $[(C_5Me_5)_2ZrMe][MeB(C_6F_5)_3]$, 또는 화학식 $[(1,2-C_5Me_2H_3)_2ZrMe][MeB(C_6F_5)_3]$, 또는 화학식 $[(C_5H_5)_2ZrMe][MeB(C_6F_5)_3]$ 을 갖는 IV족 메탈로센을 포함한다.
- [0023] 일부 실시 형태에서, IV족 화합물은 IV족 기하 구속 촉매(CGC)를 포함한다. 예를 들어, IV족 CGC는 화학식 $Me_2Si(C_5Me_4)(N^tBu)MC1_2$ (여기서, M은 티타늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택됨), 또는 화학식 $Me_2Si(C_5Me_4)(N^tBu)MCH_3][CH_3B(C_6F_5)_3]$ (여기서, M은 티타늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택됨)을 가질 수 있다.
- [0024] 다른 실시 형태에서, 실릴 단량체가 혼입된 실릴-작용화된 폴리올레핀의 제조 방법이 제공되며, 본 방법은 촉매량의 IV족 화합물의 존재 하에, 실릴-작용화된 폴리올레핀을 생성하기에 충분한 시간 동안 규소-함유 비닐실란을 에틸렌과 반응시키는 단계를 포함한다.
- [0025] 일부 실시 형태에서, 실릴 단량체 혼입량은 생성된 중합체에서 0.5 몰% 초과, 더 바람직하게는 1 몰% 초과이다.
- [0026] 또 다른 실시 형태에서, 약 1 몰% 내지 약 35 몰%의 실릴 단량체; 및 약 65 몰% 내지 99 몰%의 폴리올레핀을 포함하는 실릴-작용화된 공중합체가 생성된다.
- [0027] 이들 및 추가의 특징 및 이점은 하기의 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용을 고려하면 더욱 충분히 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

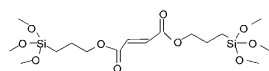
- [0028] 본 명세서에 개시된 실시 형태들은 올레핀과 α -올레핀의 공중합을 통하여 실릴-작용화된 폴리올레핀을 제조하는 것에 관한 것이며, 여기서, 상기 올레핀들 중 적어도 하나는 규소를 함유한다. 단순히 이해하기 쉽게 하기 위하여, 이 설명은 규소-함유 올레핀으로서의 제1 올레핀을 말할 것이다. 그러나, 상기 올레핀 출발 물질들 중 어느 하나는 규소를 함유할 수 있으며, "제1" 및 "제2"라는 표기는 임의적임을 인식해야 한다. 공중합용 촉매는 예를 들어 IV족 메탈로센 착물 또는 IV족 기하 구속 촉매(CGC)와 같은 IV족 화합물을 포함한다.
- [0029] R은 알콕시 기, 아민 기, 알킬실릴옥시($-\text{OSi}(\text{R}')_3$) 기 또는 메르캅토 기로부터 독립적으로 선택된다. 대안적으로, R은 할로젠-함유 기, 예를 들어 $-\text{Cl}$ 과 같은 할로젠 기일 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, R의 구체예에는 OMe 및 OTMS가 포함된다. 본 명세서 전체에 걸쳐, 화학 표기 "Me"는 메틸 기에 상응하며 (이는 상호 교환가능하게 CH_3 으로 표현될 수 있으며), 화학 표기 "OTMS"는 트라이메틸실릴옥시 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 기에 상응한다는 것을 알아야 한다.
- [0030] 바람직한 실시 형태에서, 실릴-작용화된 폴리올레핀의 제조에 사용되는 제1 올레핀은 규소를 함유하며, 일반 화학식 $\text{R}''\text{CH}=\text{CH}-(\text{Z})_m-(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 를 갖고, 여기서, Z는 전자 끄는 부분이며, m은 0 또는 1이고, n은 0 내지 30의 정수, 바람직하게는 1 내지 30, 대안적으로는 0이며, R은 알콕시 기, 아민 기, 메르캅토 기, 알킬실릴옥시 기 또는 할로젠-함유 기를 나타내고, a는 1 내지 3의 범위의 값 (중점 포함)을 가지며, R'는 하이드로카르빌 기를 나타내고, R''는 H 또는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 결합과 관련하여 전자 끄는 효과 또는 임의의 다른 활성화 효과를 갖는 기 또는 $\text{CH}=\text{CH}$ 기와 콘주게이션된 방향족 고리 또는 $\text{C}=\text{C}$ 결합을 함유하는 부분을 나타낸다.
- [0031] 전자 끄는 부분은 반응 중심부로부터 전자를 떼어내는 화학기이다. 전자 끄는 부분 Z는 일반적으로 문헌 [Michael B. Smith and Jerry March; March's Advanced Organic Chemistry, 5th edition, John Wiley & Sons, New York 2001, Chapter 15-58 (page 1062)]에 친다이엔체(dienophile)로 열거된 기들 중 임의의 것일 수 있으며, 단, 상기 기들은 $-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 기에 의해 치환될 수 있다. 부분 Z는 특히 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^*$, $\text{C}(=\text{O})\text{OR}^*$, $\text{OC}(=\text{O})\text{R}^*$, $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ 부분일 수 있으며, 여기서, Ar은 $-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 기로 치환된 아릴렌을 나타내고, R*은 $-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 기로 치환된 탄화수소 부분을 나타낸다. 또한 Z는 $\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^*$ 부분일 수 있다. 바람직한 실란은 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}-\text{Y}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 의 형태의 것을 포함하며, 여기서, X는 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 결합과 관련하여 전자 끄는 효과를 갖는 화학적 연결체, 예를 들어 카르복실, 카르보닐 또는 아마이드 연결체를 나타내고, Y는 연결체 X를 Si 원자로부터 분리시키는 하나 이상의 탄소 원자를 포함하는 2가 유기 스페이스(spacer) 연결체를 나타낸다.
- [0032] 전자 끄는 부분 Z는 바람직하게는 카르복실 기 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 이다. 바람직하게는, m은 1이며, Z는 $\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 이고, n은 1과 6 사이에 포함되며, a는 3이고, R은 알콕시 기이다.
- [0033] α -올레핀은 일반 화학식 C_xH_{2x} 의 화합물을 포함하며, 여기서, x는 1 이상의 정수, 전형적으로 1 내지 30이다. 예를 들어, x가 2일 경우, α -올레핀은 화학식 C_2H_4 를 갖는 에틸렌이며, x가 3일 경우, α -올레핀은 화학식 C_3H_6 을 갖는 프로필렌이다.
- [0034] 알파 올레핀, 또는 α -올레핀은 주 탄소 위치 또는 말단 탄소 위치에서 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 올레핀이다. 바람직한 일 실시 형태에서, R''는 H이며, 제1 올레핀은 실릴-작용화된 폴리올레핀의 제조에 사용되는 α -올레핀이고, 규소를 함유하며, 바람직한 제1 실시 형태에서, 일반 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 를 갖고, 여기서, n은 0 내지 30의 범위이며, 바람직하게는 0이다.
- [0035] 바람직한 일부 실시 형태에서, 불포화 실란, 예를 들어 국제특허 공개 W02010/000478호 및 국제특허 공개 W02010/000479호에 기재된 것이 제1 올레핀으로 사용될 수 있다. 불포화 실란은 부분적으로 가수분해되고, 실록산 연결체를 함유하는 올리고머로 축합될 수 있다.
- [0036] 바람직하게는, R''는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 결합과 관련하여 전자 끄는 효과 또는 임의의 다른 활성화 효과를 갖는 기 또는 $\text{CH}=\text{CH}$ 기와 콘주게이션된 방향족 고리 또는 $\text{C}=\text{C}$ 결합을 함유하는 부분을 나타낸다.
- [0037] 화학식 $\text{R}''-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}-\text{Y}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 의 불포화 실란에서, X는 전자 끄는 연결체이며, 바람직하게는 카르복실 연결체이다. 이와 같이, 바람직한 실란은 화학식 $\text{R}''-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{Y}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 를 갖는다. 스페이스 연결체 Y는 일반적으로 하나 이상의 탄소 원자를 포함하는 2가 유기 기, 예를 들어 알킬렌 기, 예를 들어 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌, 또는 아릴렌 기, 또는 폴리에테르 사슬, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜일

수 있다. 기 R"가 수소를 나타내고 Y가 알킬렌 연결체일 때, 불포화 실란 중 부분 R"-CH=CH-C(=O)O-Y-는 아크릴옥시알킬 기이다. 바람직한 아크릴옥시알킬실란의 예로는 γ -아크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 아크릴옥시메틸트라이메톡시실란, 아크릴옥시메틸메틸다이메톡시실란, 아크릴옥시메틸다이메틸메톡시실란, γ -아크릴옥시프로필메틸다이메톡시실란 및 γ -아크릴옥시프로필다이메틸메톡시실란이 있다. γ -아크릴옥시프로필트라이메톡시실란은 미국 특허 제3179612호에 개시된 방법에 의해 알릴 아크릴레이트 및 트라이메톡시실란으로부터 제조될 수 있다. γ -아크릴옥시프로필메틸다이메톡시실란 및 γ -아크릴옥시프로필다이메틸메톡시실란은 이와 유사하게 각각 알릴 아크릴레이트 및 메틸다이메톡시실란 또는 다이메틸메톡시실란으로부터 제조될 수 있다. 아크릴옥시메틸트라이메톡시실란은 미국 특허 제3179612호에 개시된 방법에 의해 아크릴산 및 클로로메틸트라이메톡시실란으로부터 제조될 수 있다.

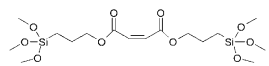
[0038] 전자 π 는 연결체 X는 대안적으로 C(=O)-NH-Y-SiR_aR'_(3-a) 부분일 수 있다. 기 R"가 카르복실산 기를 나타낼 때, 불포화 실란은 N-(트라이메틸실릴프로필)말레아믹산이다.

[0039] 화학식 R''-CH=CH-X-Y-SiR_aR'_(3-a)의 실란 중 기 R''는 대안적으로 알케닐 기일 수 있으며, 예를 들어 R"는 프로페닐 기, X는 C(=O)O 기, 그리고 Y는 알킬렌 기일 수 있고, 이때 실란은 소르브산의 알콕시실릴알킬 에스테르이다.

[0040] 불포화 실란 중 기 R"는 화학식 -X-Y-SiR_aR'_(3-a)의 전자 π 는 기, 예를 들어 연결체 -X-가 카르복실 연결체인 전자 π 는 기일 수 있다. 따라서, 불포화 실란은 R_aR'_(3-a)Si-Y-O(=O)C-CH=CH-C(=O)O-Y-Si R_aR'_(3-a), 또는 R_aR'_(3-a)Si-Y-O(=O)C-C \equiv C-C(=O)O-Y-Si R_aR'_(3-a)의 형태의 것일 수 있다. 불포화 실란은 비스(트라이알콕시실릴알킬)푸마레이트 (트랜스-이성체) 및/또는 비스(트라이알콕시실릴알킬) 말레레이트 (시스-이성체)를 포함할 수 있다. 예로는 비스-(γ -트라이메톡시실릴프로필) 푸마레이트



[0041] 및 비스-(γ -트라이메톡시실릴프로필) 말레레이트가 있다.



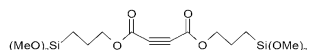
[0043] 이들의 제조는 미국 특허 제3179612호에 기재되어 있다.

[0044]

[0045] 대안적으로, 예를 들어 비스-실란은 비대칭적일 수 있으며, 이때 Y, R 및 R'는 상기 분자의 각각의 면에서 상이하다.

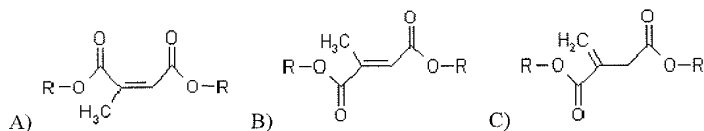
[0046] 대안적으로, 불포화 실란 중 전자 π 는 기 R"는 XH 또는 XR*의 형태의 것일 수 있으며, 여기서, R*는 알킬 기이다. 불포화 실란은 모노(트라이알콕시실릴알킬) 푸마레이트 및/또는 모노(트라이알콕시실릴알킬) 말레레이트일 수 있거나, 또는 알킬 모노푸마레이트 및/또는 알킬 모노말레이트의 트라이알콕시실릴알킬 에스테르일 수 있다.

[0047] 또한, 불포화 실란은 R_aR'_(3-a)Si-Y-O(=O)C-C \equiv C-C(=O)O-Y-Si R_aR'_(3-a)의 형태의 것일 수 있다. 예로는 비스-(γ -트라이메톡시실릴프로필)-2-부탄다이오에이트가 있다.



[0048]

[0049] 대안적으로, 메틸 치환된 시스- 및 트랜스- 부탄다이오익산 실란, 예를 들어 시트라콘산 A 및 메사콘산 B의 유도체 및 이성체, 예를 들어 엑소-알킬리덴 치환된 이타콘산 유도체 C - 여기서, 하기:



[0050]

[0051] 에 나타낸 기 R 중 적어도 하나는 상기에 정의된 -Y-SiR_aR'_(3-a) 기임 - 가 불포화 실란으로 사용될 수 있다. 이

러한 불포화 실란은 할로-알킬 실란에 의한 암모늄 카르복실레이트 염의 치환 반응을 통하여, 또는 Y가 프로필 스페이서인 경우, 이에 따른 알킬에스테르의 하이드로실릴화 반응을 통하여 미국 특허 제3179612호에 따라 제조될 수 있다.

[0052] 일반적으로, 불포화 산의 실릴알킬 에스테르인 모든 불포화 실란은 불포화 산, 예를 들어 아크릴산, 말레산, 푸마르산, 소르브산 또는 신남산, 프로핀산 또는 부틴-다이옥시산으로부터, 상응하는 카르복실레이트 염과 상응하는 클로로알킬알콕시실란의 반응에 의해 제조될 수 있다. 제1 단계에서, 카르복실산의 알칼리 염은 예를 들어 미국 특허 제4946977호에 기재된 바와 같이 알코올에서 카르복실산과 알칼리 알콕사이드의 반응에 의해, 또는 국제특허 공개 W02005/103061호에 기재된 바와 같이 카르복실산과 수성 염기의 반응 및 공비 증류를 통한 후속적인 물의 제거에 의해 형성된다. 카르복실산의 트라이알킬 암모늄 염은 자유 카르복실산과 트라이알킬 아민, 우선적으로 트라이부틸 아민 또는 트라이에틸 아민의 직접 반응에 의해 형성될 수 있으며, 이는 미국 특허 제3258477호 또는 미국 특허 제3179612호에 기재된 바와 같다. 제2 단계에서, 상기 카르복실산 염은 그 후 부산물로서 알칼리 클로라이드 또는 트라이알킬암모늄 클로라이드의 형성 하에 친핵적 치환 반응을 통하여 클로로알킬알콕시실란과 반응시킨다. 이 반응은 니트 조건(neat condition) 하에 또는 용매, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 자일렌 또는 유사한 방향족 용매와, 메탄올, 에탄올 또는 다른 알코올계 용매에서 클로로알킬알콕시실란을 이용하여 수행될 수 있다. 반응 온도는 30 내지 180℃의 범위 이내, 바람직하게는 100 내지 160℃의 범위 이내인 것이 바람직하다. 이 치환 반응을 가속화하기 위하여, 다양한 종류의 상 이동 촉매가 사용될 수 있다. 바람직한 상 이동 촉매로는 하기가 있다: 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB), 트라이옥틸메틸암모늄 클로라이드, 알리퀴트(Aliaquat)(등록상표) 336 (코그니스 게엠베하(Cognis GmbH)) 또는 유사한 4차 암모늄 염 (예를 들어, 미국 특허 제4946977호에서 사용되는 바와 같음), 트라이부틸포스포늄 클로라이드 (예를 들어, 미국 특허 제6841694호에서 사용되는 바와 같음), 구아니디늄 염 (예를 들어, 유럽 특허 제0900801호에서 사용되는 바와 같음) 또는 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데카-7-엔(DBU, 예를 들어, 국제특허 공개 W02005/103061호에서 사용되는 바와 같음)과 같은 환형 불포화 아민. 필요할 경우, 하기 중합 억제제가 제조 및/또는 정제 단계 전체에 걸쳐 사용될 수 있다: 하이드로퀴논, 페놀 화합물, 예를 들어 메톡시페놀 및 2,6-다이-*t*-부틸 4-메틸페놀, 페노티아진, *p*-니트로소페놀, 아민계 화합물, 예를 들어 N,N'-다이페닐-*p*-페닐렌다이아민 또는 황 함유 화합물 - 이는 상기에 인용된 특허에 기재되어 있지만, 상기 특허에 한정되지 않는 바와 같음 - .

[0053] 불포화 실란들의 블렌드, 예를 들어 γ -아크릴옥시프로필트라이메톡시실란과 아크릴옥시메틸트라이메톡시실란의 블렌드 또는 γ -아크릴옥시프로필트라이메톡시실란 및/또는 아크릴옥시메틸트라이메톡시실란과 전자 끄는기를 함유하지 않는 불포화 실란, 예를 들어 비닐트라이메톡시실란, 또는 1 또는 2개의 Si-알콕시기를 함유하는 아크릴옥시실란, 예를 들어 아크릴옥시메틸메틸다이메톡시실란, 아크릴옥시메틸다이메틸메톡시실란, γ -아크릴옥시프로필메틸다이메톡시실란 또는 γ -아크릴옥시프로필다이메틸메톡시실란의 블렌드가 사용될 수 있다.

[0054] 반응 동안 형성된 라디칼의 안정성을 향상시키는 기, 예를 들어 실란의 불포화체와 콘주게이션된 이중 결합 또는 방향족기가 불포화 실란에 존재할 수 있다. 후자의 기는 -CH=CH 결합과 관련하여 활성화 효과를 갖는다.

[0055] 불포화 실란은 예를 들어 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}-\text{SiRaR}'_{(3-a)}$ 를 가질 수 있으며, 여기서, A는 직접 결합 또는 스페이서기를 나타낸다.

[0056] A가 하기 화학식 I: [화학식 I] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}-\text{SiRaR}'_{(3-a)}$ 에서 직접 결합을 나타낼 경우, 실란은 트라이메톡시실릴스티렌, 예를 들어 4-(트라이메톡시실릴)스티렌이다. 4-(트라이메톡시실릴)스티렌은 테트라클로로실란 및 후속적인 알콕실화를 이용한 또는 유럽 특허 제1318153호에 기재된 바와 같이 마그네슘의 존재 하에 테트라메톡시실란을 이용한 4-브로모- 및/또는 4-클로로스티렌의 소위 그리냐르(Grignard) 반응을 통하여 제조될 수 있다.

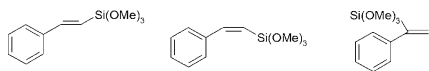
[0057] A가 스페이서기를 나타낼 경우, 이것은 유기기, 예를 들어 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 2가 유기기, 예를 들어 알킬렌기, 예를 들어 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌, 또는 아릴렌기, 또는 폴리에테르 사슬, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜일 수 있다. A는 예를 들어 탄소 원자수 1 내지 4의 선형 또는 분지형 알킬렌기일 수 있으며, 예를 들어 실란은 2-스티릴-에틸트라이메톡시실란 또는 3-스티릴-프로필트라이메톡시실란일 수 있다. 스티릴에틸트라이메톡시실란은 예를 들어 젤레스트, 인크.(Gelest, Inc.)로부터 메타 및 파라 이성체와, 알파 및 베타 이성체의 혼합물로서 구매가능하다.

[0058] 대안적으로, 스페이서기 A는 헤테로원자 연결기, 특히 산소, 황 또는 질소 헤테로원자를 포함할 수 있다. 바람직하게는 헤테로원자 연결기는 -O-, -S-, -NH-로 이루어진 군으로부터 선택되며, 이때 메르캅토(-S-)기가 바람직하다. 이러한 유형의 불포화 실란의 예 및 예를 들어 실릴티올레이트 또는 아미노실란을 이용한 비닐벤질

클로라이드로부터의 그의 합성이 국제특허 공개 WO2006/015010호에 기재되어 있다. 바람직한 실란은 비닐페닐 메틸티오프로필트라이메톡시실란이다.

[0059] 불포화 실란은 대안적으로는 화학식 $R''\text{-CH=CH-A-SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 의 것일 수 있으며, 여기서, R'' 는 CH=CH 와 콘주게이션된 방향족 고리 또는 C=C 결합을 함유하는 부분을 나타내고, A는 직접 결합 또는 탄소 원자수 1 내지 12의 2가 유기 연결체를 나타낸다.

[0060] R'' 가 방향족 고리일 때, 불포화 실란은 예를 들어 시스/트랜스 베타(트라이메톡시실릴)스티렌 또는 알파(트라이메톡시실릴)스티렌일 수 있다.



[0061]

[0062] 올레핀 탄소 원자에서 치환된 스티렌 분자는 예를 들어 폴란드 특허 제188756호에 또는 문헌[M. Chauhan, P. Boudjouk et al., J. Organomet.Chem. 645 (1-2), 2002, 1-13]에 기재된 바와 같이 유기-금속 또는 금속 촉매 작용 하에 페닐아세틸렌의 하이드로실릴화 반응을 통하여 제조될 수 있다. 비닐알콕시실란과 아릴 브로마이드 또는 클로라이드 사이의 교차-커플링 반응과 같은 대안적인 경로가 예를 들어 문헌[E. Alacid et al., Advanced Synthesis & Catalysis 348(15), 2006, 2085-2091]에 기재되어 있다.

[0063] 일부 실시 형태에서, R'' 는 C=C 또는 $\text{C}\equiv\text{C}$ 결합과 콘주게이션된 방향족 고리 또는 C=C 결합에 더하여, $-\text{CH=CH}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 결합과 관련하여 전자 π 는 효과를 갖는 부분을 함유한다.

[0064] 바람직한 불포화 실란의 하나의 유형에서, A는 $-\text{CH=CH}-$ 결합과 관련하여 전자 π 는 효과를 갖는 유기 연결체 A' 를 나타낸다. 전자 π 는 연결체는 전자 π 는 부분으로부터 유도된다. 바람직한 전자 π 는 연결체는 C(=O)O , OC(=O) , C(=O)C(=O)-NH- 이다.

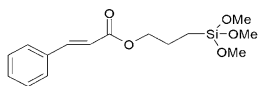
[0065] 불포화 실란은 대안적으로는 화학식 $R''\text{-CH=CH-A-SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 의 것일 수 있으며, 여기서, R'' 는 C=C 또는 $\text{C}\equiv\text{C}$ 와 콘주게이션된 방향족 고리 또는 C=C 결합을 함유하는 부분을 나타내고, A는 직접 결합 또는 탄소 원자수 1 내지 12의 2가 유기 연결체를 나타낸다.

[0066] 하기 화학식 VI:

[0067] [화학식 VI]

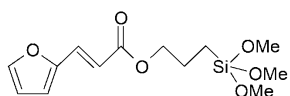
[0068] $R''\text{-CH=CH-X-Y-SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$

[0069] 의 불포화 실란에서, 전자 π 는 연결체 X는 바람직하게는 카르복실 연결체이다. 따라서 바람직한 실란은 하기 화학식 VIII:[화학식 VIII] $R''\text{-CH=CH-C(=O)O-Y-SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 을 갖는다. 기 R'' 가 페닐을 나타낼 때, 불포화 실란(VIII) 중 부분 $R''\text{-CH=CH-C(=O)O-Y-}$ 는 신나밀옥시알킬 기이다. 불포화 실란은 예를 들어 3-신나밀옥시프로필트라이메톡시실란일 수 있으며,



[0070]

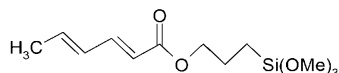
[0071] 이의 제조는 미국 특허 제3179612호에 기재되어 있다. 바람직하게는 기 R'' 는 푸릴 기, 예를 들어 2-푸릴 기일 수 있으며, 이때 실란은 3-(2-푸릴)아크릴산의 알콕시실릴알킬 에스테르, 즉



[0072]

[0073] 이다. 대안적인 바람직한 불포화 실란은 화학식 $R^2\text{-CH=CH-CH=CH-A'-SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 을 가지며, 여기서, R^2 는 수소 또는 탄소 원자수 1 내지 12의 하이드로카르빌 기를 나타내고, A' 는 인접한 $-\text{CH=CH}-$ 결합과 관련하여 전자 π 는 효과를 갖는 유기 연결체를 나타낸다. 연결체 A' 는 예를 들어 카르보닐옥시알킬 연결체일 수 있다. 불포화 실란은 소르빌옥시알킬실란, 예를 들어 3-소르빌옥시프로필트라이메톡시실란 $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-C(=O)O-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$

Si(OCH₃)₃, 즉



[0074]

[0075]

일 수 있다. 다른 바람직한 불포화 실란은 화학식 A'-CH=CH-CH=CH-A-SiR_aR'_(3-a)를 가지며, 여기서, A'는 인접한 -CH=CH- 결합과 관련하여 전자 끌는 효과를 갖는 유기 부분을 나타내며, A는 직접 결합 또는 탄소 원자수 1 내지 12의 2가 유기 연결체를 나타낸다.

[0076]

일반적으로, 불포화 산의 실릴알킬 에스테르인 모든 불포화 실란은 불포화 산, 예를 들어 아크릴산, 말레산, 푸마르산, 소르브산 또는 신남산, 프로핀산 또는 부틴-다이옥시산으로부터, 상응하는 카르복실레이트 염과 상응하는 클로로알킬알콕시실란의 반응에 의해 제조될 수 있다. 제1 단계에서, 카르복실산의 알칼리 염은 예를 들어 미국 특허 제4946977호에 기재된 바와 같이 알코올에서 카르복실산과 알칼리 알콕사이드의 반응에 의해, 또는 국제특허 공개 WO-2005/103061호에 기재된 바와 같이 카르복실산과 수성 염기의 반응 및 공비 증류를 통한 후속적인 물의 제거에 의해 형성된다. 카르복실산의 트라이알킬 암모늄 염은 자유 카르복실산과 트라이알킬 아민, 우선적으로 트라이부틸 아민 또는 트라이에틸 아민의 직접 반응에 의해 형성될 수 있으며, 이는 미국 특허 제3258477호 또는 미국 특허 제3179612호에 기재된 바와 같다. 제2 단계에서, 상기 카르복실산 염은 그 후 부산물로서 알칼리 클로라이드 또는 트라이알킬암모늄 클로라이드의 형성 하에 친핵적 치환 반응을 통하여 클로로알킬알콕시실란과 반응시킨다. 이 반응은 니트 조건 하에 또는 용매, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 자일렌 또는 유사한 방향족 용매와, 메탄올, 에탄올 또는 다른 알코올계 용매에서 클로로알킬알콕시실란을 이용하여 수행될 수 있다. 반응 온도는 30 내지 180℃의 범위 이내, 바람직하게는 100 내지 160℃의 범위 이내인 것이 바람직하다. 이 치환 반응을 가속화하기 위하여, 다양한 종류의 상 이동 촉매가 사용될 수 있다. 바람직한 상 이동 촉매로는 하기가 있다: 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB), 트라이옥틸메틸암모늄 클로라이드, 알리퀴트(등록상표) 336 (코그니스 게엠베하) 또는 유사한 4차 암모늄 염 (예를 들어, 미국 특허 제4946977호에서 사용되는 바와 같음), 트라이부틸포스포늄 클로라이드 (예를 들어, 미국 특허 제6841694호에서 사용되는 바와 같음), 구아니디늄 염 (예를 들어, 유럽 특허 제0900801호에서 사용되는 바와 같음) 또는 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데카-7-엔(DBU, 예를 들어, 국제특허 공개 WO2005/103061호에서 사용되는 바와 같음)과 같은 환형 불포화 아민. 필요할 경우, 하기 중합 억제제가 제조 및/또는 정제 단계 전체에 걸쳐 사용될 수 있다: 하이드로퀴논, 페놀 화합물, 예를 들어 메톡시페놀 및 2,6-다이-*t*-부틸 4-메틸페놀, 페노티아진, *p*-니트로소페놀, 아민계 화합물, 예를 들어 *N,N'*-다이페닐-*p*-페닐렌다이아민 또는 황 함유 화합물 - 이는 상기에 인용된 특허에 기재되어 있지만, 상기 특허에 한정되지 않는 바와 같음 - .

[0077]

가수분해성 불포화 실란들의 블렌드가 사용될 수 있다. 예를 들어, 화학식 CH₂=CH-C₆H₄-A-SiR_aR'_(3-a)의 불포화 실란 및 화학식 R"-CH=CH-A-SiR_aR'_(3-a)의 불포화 실란이 함께 사용될 수 있다. 대안적으로, 제2 올레핀은 실란의 올레핀 -C=C- 불포화체와 콘쥬게이션된 방향족 고리를 함유하는 불포화 실란과, 올레핀 -C=C- 결합 또는 아세틸렌 -C≡C- 결합을 함유하며 Si에 결합된 적어도 하나의 가수분해성 기를 갖지만 방향족 고리는 함유하지 않는 다른 불포화 실란, 예를 들어 비닐트라이메톡시실란의 혼합물과 반응시킬 수 있다.

[0078]

일반적으로, 중합체의 분자량은 반응 온도뿐만 아니라 상대적인 공단량체 농도들도 변화시킴으로써 제어될 수 있다. 제1 및 제2 α-올레핀의 공중합은 IV족 촉매의 존재 하에 급속하게 진행되어 고분자량의 실릴-작용화된 중합체를 제공한다. 전형적으로, 상대적으로 더 낮은 분자량의 중합체는 더욱 높은 제1 α-올레핀 농도 및 더욱 높은 반응 온도에서 생성된다. 일 실시 형태에서, 실릴-함유 제1 α-올레핀 단량체의 공중합체 내로의 혼입량은 약 0.1 내지 약 6.0 몰%의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 실릴-함유 α-올레핀 단량체의 혼입량은 약 1 내지 약 40 몰%, 또는 약 10 내지 약 25 몰%일 수 있다.

[0079]

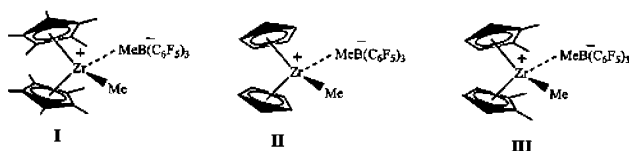
일 실시 형태에서, 공중합체 중 α-올레핀의 농도는 시스템에서의 α-올레핀의 농도 또는 압력과, 반응 온도의 변화에 의해 조정될 수 있다. 예를 들어, 제2 α-올레핀이 에틸렌일 경우, 에틸렌은 0.1 MPa 내지 506.6 MPa (1 atm 내지 5000 atm) - 0.1 MPa 내지 10.1 MPa (1 atm 내지 100 atm), 10.1 MPa 내지 20.3 MPa (100 atm 내지 200 atm), 20.3 MPa 내지 30.4 MPa (200 atm 내지 300 atm), 30.4 MPa 내지 40.5 MPa (300 atm 내지 400 atm), 40.5 MPa 내지 50.7 MPa (400 atm 내지 500 atm), 50.7 MPa 내지 60.8 MPa (500 atm 내지 600 atm), 60.8 MPa 내지 70.9 MPa (600 atm 내지 700 atm), 70.9 MPa 내지 81.1 MPa (700 atm 내지 800 atm), 81.1 MPa 내지 91.2 MPa (800 atm 내지 900 atm), 91.2 MPa 내지 101.3 MPa (900 atm 내지 1000 atm), 101.3 MPa 내지 111.5 MPa (1000 atm 내지 1100

atm), 111.5 MPa 내지 121.6 MPa (1100 atm 내지 1200 atm), 121.6 MPa 내지 131.7 MPa (1200 atm 내지 1300 atm), 131.7 MPa 내지 141.9 MPa (1300 atm 내지 1400 atm), 141.9 MPa 내지 151.9 MPa (1400 atm 내지 1500 atm), 151.9 MPa 내지 162.1 MPa (1500 atm 내지 1600 atm), 162.1 MPa 내지 172.3 MPa (1600 atm 내지 1700 atm), 172.3 MPa 내지 182.4 MPa (1700 atm 내지 1800 atm), 182.4 MPa 내지 192.5 MPa (1800 atm 내지 1900 atm), 192.5 MPa 내지 202.7 MPa (1900 atm 내지 2000 atm), 202.7 내지 212.8 MPa (2000 atm 내지 2100 atm), 212.8 MPa 내지 222.9 MPa (2100 atm 내지 2200 atm), 222.9 MPa 내지 233.0 MPa (2200 atm 내지 2300 atm), 233.0 MPa 내지 243.2 MPa (2300 atm 내지 2400 atm), 243.2 MPa 내지 253.3 MPa (2400 atm 내지 2500 atm), 253.3 MPa 내지 263.4 MPa (2500 atm 내지 2600 atm), 263.4 MPa 내지 273.6 (2600 atm 내지 2700 atm), 273.6 MPa 내지 283.7 MPa 내지 (2700 atm 내지 2800 atm), 283.7 MPa 내지 293.8 MPa (2800 atm 내지 2900 atm), 293.8 MPa 내지 303.9 MPa (2900 atm 내지 3000 atm), 303.9 MPa 내지 314.1 MPa (3000 atm 내지 3100 atm), 314.1 MPa 내지 324.2 MPa (3100 atm 내지 3200 atm), 324.2 MPa 내지 334.4 MPa (3200 atm 내지 3300 atm), 334.4 MPa 내지 344.5 MPa (3300 atm 내지 3400 atm), 344.5 MPa 내지 354.6 MPa (3400 atm 내지 3500 atm), 354.6 MPa 내지 364.8 MPa (3500 atm 내지 3600 atm), 364.8 MPa 내지 374.9 MPa (3600 atm 내지 3700 atm), 374.9 MPa 내지 385.0 MPa (3700 atm 내지 3800 atm), 385.0 MPa 내지 395.2 MPa (3800 atm 내지 3900 atm), 395.2 MPa 내지 405.3 MPa (3900 atm 내지 4000 atm), 405.3 MPa 내지 415.4 MPa (4000 atm 내지 4100 atm), 415.4 MPa 내지 425.6 MPa (4100 atm 내지 4200 atm), 425.6 MPa 내지 435.7 MPa (4200 atm 내지 4300), 435.7 MPa 내지 445.8 MPa (4300 atm 내지 4400 atm), 445.8 MPa 내지 455.9 MPa (4400 atm 내지 4500 atm), 455.9 MPa 내지 466.1 MPa (4500 atm 내지 4600 atm), 466.1 MPa 내지 476.2 MPa (4600 atm 내지 4700 atm), 476.2 MPa 내지 486.4 MPa (4700 atm 내지 4800 atm), 486.4 MPa 내지 496.5 MPa (4800 atm 내지 4900 atm), 496.5 MPa 내지 506.6 MPa (4900 atm 내지 5000 atm)를 포함함 - 의 압력 범위에서 가스로 제시될 수 있다. 제1 α -올레핀의 농도는 반응 시스템에서 공단량체의 압력을 변화시킴으로써 유사하게 변화될 수 있다.

[0080] 촉매량의 IV족 촉매를 제공하여 실험-작용화된 폴리올레핀의 생성을 돕는다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 IV족 촉매는 티타늄 또는 지르코늄과 같은 IV족 원소 주위에서 형성되는 임의의 IV족 화합물을 말한다. 또한 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 촉매량은 제1 규소-함유 α -올레핀과 제2 α -올레핀의 공중합을 촉진하도록 작용가능한 촉매의 양을 말한다.

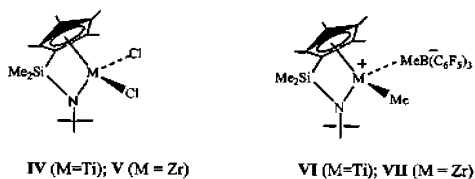
[0081] 일 실시 형태에서, IV족 촉매는 하기에 제시된 구조들 중 하나에 따른 IV족 메탈로센 착물을 포함하며, 여기서,

[0082] I = $[\text{Cp}'_2\text{ZrCH}_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (여기서, $\text{Cp}' = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5$), II = $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (여기서, $\text{Cp} = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$) 및 III = $[\text{Cp}''_2\text{ZrCH}_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (여기서, $\text{Cp}'' = 1,2\text{-C}_5\text{Me}_2\text{H}_3$)이다.



[0083]

[0084] 다른 실시 형태에서, IV족 촉매는 하기에 제시된 구조들 중 하나에 따른 IV족 기하 구속 촉매(CGC)를 포함하며, 여기서, IV = $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{MCl}_2$ (여기서, $\text{M} = \text{Ti}$), V = $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{MCl}_2$ (여기서, $\text{M} = \text{Zr}$), VI = $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{MCH}_3[\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (여기서, $\text{M} = \text{Ti}$), 및 VII = $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{MCH}_3[\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (여기서, $\text{M} = \text{Zr}$)이다.



[0085]

[0086] 이러한 촉매는 당업계에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어 촉매 I, II, 및 III은 문헌[Yang, X.; Stem, C.; Marks, T.J. *J. Am Chem. Soc.* 1994, 116, 10015]에 기재된 절차에 따라 제조될 수 있다. 촉매 IV 및 V는 예를 들어 스티븐스(Stevens) 등의 미국 특허 제5,132,380호의 개시 내용에 따라 제조될 수 있다. 부가적으로, IV족 촉매 VI 및 VII은 상응하는 다이메틸 CGC 화합물을 트리스(펜타플루오로페닐)보란, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 과 반

응시킴으로써 제조될 수 있다. 예를 들어, 촉매 VI는 글러브 박스(glove box)에서 25 mL 반응 플라스크 내에 $\text{Me}_2\text{SiCp}^*(\text{N}^t\text{Bu})\text{TiMe}_2$ (0.40 g, 1.23 mmol) 및 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.63 g, 1.23 mmol)을 충전시킴으로써 제조될 수 있다.

진공 라인을 사용하여, 20 mL의 펜탄은 약 -78°C 에서 플라스크 내로 진공-이전될 수 있다. 그 후 상기 혼합물은 주위 온도로 가온되고, 대략 1.5시간 동안 교반되고, 여과되고 건조될 수 있다. 이와 유사하게, 촉매 VII은 글러브 박스에서 25 mL의 반응 플라스크 내로 $\text{Me}_2\text{SiCp}^*(\text{N}^t\text{Bu})\text{ZrMe}_2$ (0.60 g, 1.6623 mmol) 및 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.83 g, 1.62 mmol)을 넣음으로써 제조될 수 있다. 진공 라인을 사용하여, 20 mL의 펜탄은 약 -78°C 에서 플라스크 내로 진공-이전될 수 있다. 그 후 상기 혼합물은 주위 온도로 가온되고, 대략 20시간 동안 교반되고, 여과되고 건조될 수 있다.

[0087] 상기에 논의된 바와 같이, 비닐실란의 공중합을 장려하기에 충분한 촉매량의 IV족 촉매가 반응물에 첨가된다. 일 실시 형태에서, IV족 촉매는 또한 공촉매와 혼합된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 공촉매는 IV족 촉매에 함유되는 IV족 원소를 알킬화할 수 있는 임의의 화합물을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 공촉매의 예에는 알루미늄산, 개질 알루미늄산 및 알루미늄 알킬이 포함된다. 예를 들어, 일 실시 형태에서, 공촉매는 메틸알루미늄산(MAO)을 포함한다. 이러한 실시 형태에서, MAO는 1:50 내지 1:150의 범위 - 1:50 내지 1:60, 1:60 내지 1:70, 1:70 내지 1:80, 1:80 내지 1:90, 1:90 내지 1:100, 1:100 내지 1:110, 1:110 내지 1:120, 1:120 내지 1:130, 1:130 내지 1:140, 및 1:140 내지 1:150의 범위를 포함함 - 와 같은 1:50 이상의 IV족 촉매 대 MAO의 몰비로 첨가된다.

[0088] 부가적으로, 용매는 실릴-작용화된 폴리올레핀의 생성을 돕기 위하여 공중합 반응물 내에 혼합될 수 있다. 용매는 다른 화합물을 용해시키거나 또는 반응을 증진시킴으로써 실릴-작용화된 폴리올레핀의 생성을 도울 수 있는 임의의 화합물일 수 있다. 예를 들어, 일 실시 형태에서, 용매는 톨루엔, 메틸벤젠, 또는 페닐메탄을 포함할 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 톨루엔은 비닐실란의 용해를 돕기에 충분한 양으로 예를 들어 비닐실란과 같은 제1 α -올레핀과 혼합될 수 있다. 헥산, 헵탄, 옥탄, 자일렌, 메시틸렌을 포함하는 다른 탄화수소 및 방향족 용매가 또한 사용될 수 있다.

[0089] 비닐실란과 에틸렌의 공중합

[0090] 비교로서, 제1 α -올레핀은 비닐실란 $\text{CH}_2=\text{CHSiH}_3$ 을 포함하며, 제2 α -올레핀은 에틸렌을 포함한다. 비닐실란 및 에틸렌을 사용한 실릴-작용화된 폴리올레핀의 예시적인 제조 방법은 글러브 박스에서, 측정된 양의 IV족 촉매(예를 들어 1-2 mg)를, 자기 교반 막대를 갖춘, 화염 처리된 25 mL 둥근 바닥 플라스크 내에 충전시키는 것을 포함한다. 그 후, 상기 용기를 닫고, 글러브 박스로부터 꺼내고, 고 진공 라인에 연결시킨다. 그 후, 측정된 양의 톨루엔(예를 들어, 약 15 mL) 및 비닐실란(예를 들어, 약 1-5 mL)은 -78°C 에서 진공 하에 응축된다. 격렬하게 교반하면서 상기 혼합물을 원하는 반응 온도로 가온하고, 이를 에틸렌에 노출시키면서 상기 온도에서 유지한다. 공중합 반응이 일어나기에 충분한 시간 후, 반응을 소량의 메탄올의 첨가에 의해 켄칭(quench)한다. 침전된 중합체를 여과에 의해 수집하고, 산성화된 메탄올 및 에탄올로 세척하고, 고 진공 하에 건조시키고, 칭량하여 수율을 결정한다.

[0091] 실시예 1

[0092] 비닐실란과 에틸렌의 공중합을 IV족 메탈로센 착물을 이용하여 수행하였다. 공기-민감성 재료들의 모든 조작은 이중 매니폴드 슬랭크 라인(dual manifold Schlenk line) 상의, 또는 고 진공($1.3\text{E}-6$ kPa (10^{-5} torr)) 라인에 접속된 화염 처리 슬랭크-타입 유리 용기(glassware)에서, 또는 고용량 재순환기를 갖춘 다이ना이트로젠(dinitrogen)-충전된 진공 분위기 글러브 박스 (1-2 ppm O_2)에서 산소 및 수분을 엄밀하게 배제시키면서 수행하였다. 아르곤(매더슨(Matheson), 사전 정제), 에틸렌(매더슨, CP), 및 프로필렌(매더슨, PP)은 지지된 MnO 산소-제거 컬럼 및 데이비슨(Davison) 4Å 분자 체 컬럼에 통과시킴으로써 추가로 정제하였다. 에테르 용매(THF, Et₂O)를 질소 하에 소듐 벤조페논 케틸에 의해 증류하였다. 탄화수소 용매들(톨루엔, 펜탄)을 질소 하에 Na/K 합금에 의해 증류하였다. 진공 라인 조작의 모든 용매를 재밀봉성 플라스크에서 Na/K 합금에서 진공 하에 보관하였다. 중수소화 용매들을 캠브리지 아이소토프 레보라토리즈(Cambridge Isotope Laboratories; 모두 99 원자%의 D)로부터 획득하였으며, 동결-펌핑-해동-탈기시키고, Na/K 합금에서 건조시켰다.

[0093] $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2\text{Cl}$, 및 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OMe})_3$ 를 상업적 공급처로부터 구매하였으며, 건조시킨 후 사용하였다. $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CD}_3)_3$ 을 $^n\text{Bu}_2\text{O}$ 에서 $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ 와 CD_3MgI 의 반응에 의해 제조하고, 증류에 의해 정제하였다.

$\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2(\text{NMe}_2)$, $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2(\text{O}^t\text{Bu})$, 및 $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2(\text{OTMS})$ 는 Et_2O 에서 $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2\text{Cl}$ 을 각각 LiNMe_2 , LiO^tBu , 및 LiOTMS 와 반응시킴으로써 제조하였다. 모든 기질을 증류에 의해 정제하고, CaH_2 에서 24시간 동안 교반시킴으로써 건조시키고, 진공 하에 4 Å 분자 체를 포함하는 보관 튜브로 옮겼다. IV족 화합물 $[\text{Cp}'_2\text{ZrCH}_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (여기서, $\text{Cp}' = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5$) (I), $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (여기서, $\text{Cp} = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$) (II), $[\text{Cp}'_2\text{ZrCH}_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (여기서, $\text{Cp}' = 1,2\text{-C}_5\text{Me}_2\text{H}_3$) (III), $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{MCl}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}$, (IV); $\text{M}=\text{Zr}$, (V)), 및 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{MCH}_3[\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ($\text{M}=\text{Ti}$, (VI); $\text{M}=\text{Zr}$, (VII))을 상기에 논의된 문어적 절차에 의해 제조하였다. 메틸알루미늄(MAO)을 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)(등록상표)로부터 톨루엔 용액으로 획득하고, 고형물로서 사용하였다. NMR 스펙트럼을 바리안(Varian) XVR 300 (FT, 300 MHz, ^1H ; 75 MHz, ^{13}C) 또는 바리안 유니티플러스(UNITYplus)-400 (FT, 400 MHz, ^1H ; 100 MHz, ^{13}C ; 79.5 MHz, ^{29}Si) 기기에서 기록하였으며, ^1H , ^{13}C , ^{29}Si 의 화학적 이동은 내부 용매를 기준으로 한다. 중합체 내로의 실릴 단량체의 혼입 백분율을 그의 ^1H NMR 스펙트럼에서의 상응하는 공명의 적분치를 기초로 하여 계산하였다. 중합체 샘플의 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography; GPC) 분석은 폴리스티렌 표준물에 의한 범용 보정을 이용하여 모세관 점도계 및 굴절률 검출기를 갖춘 워터스(Waters) 150 CV 플러스 크로마토그래피에서 승온에서 수행하였다.

[0094]

톨루엔 중 촉매량의 $[\text{Cp}'_2\text{ZrCH}_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (여기서, $\text{Cp}' = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5$) (I)의 존재 하에서, 비닐트라이메틸실란은 실온에서 에틸렌과의 급속한 공중합을 겪어서 실릴-작용화된 폴리에틸렌을 생성하였다. 상기 중합체를 여과에 의해 수집하고, 산성화된 메탄올 및 아세톤으로 세척하고, 진공 하에 건조시켰다. 결과가 하기에 제시된 표 1에 요약되어 있으며, 여기서, M_n 은 g/mol 단위의 수평균 분자량이고, M_w 는 g/mol 단위의 중량 평균 분자량이며, M_w/M_n 은 다분산 지수를 제공한다.

[0095]

[표 1]

[Cp' ₂ ZrCH ₃][CH ₃ B(C ₆ F ₅) ₃] (여기서, Cp' = η-C ₅ Me ₅)에 의해 촉매되는 에틸렌과 CH ₂ =CH-R의 공중합									
엔트리(Entry)	R	실릴 단량체 (mL)	에틸렌 (MPa (atm))	톨루엔 (mL)	반응 시간 (분)	수율 (mg)	공단량체 혼입량 (몰%) ^b	M_n^c	M_w/M_n^c
1	SiMe ₃	1	0.1 MPa (1.0)	20	360	450	대략 0.1	62,300	2.91
2	SiMe ₃	1	0.1 MPa (1.0)	10	300	270	대략 0.1	24,700	2.24
3	SiMe ₃	3	0.025 (0.25)	3	60	20	1.1	9,540	4.98
4	SiMe ₂ (NMe ₂)	1	0.05 (0.5)	10	10	180	1.0	46,300	5.88
5	SiMe ₂ (NMe ₂) ^d	1	0.025 (0.25)	0	60	180	1.6	3,600	5.36
6	SiMe ₂ (OTMS)	1	0.05 (0.5)	10	90	260	0.5	49,200	2.46
7	SiMe ₂ (OTMS)	2	0.05 (0.5)	10	60	260	0.5	23,600	2.87
8	SiMe ₂ (OTMS)	3	0.025 (0.25)	0	1200	260	5.4	8,600	4.19
9	SiMe ₂ (O ^t Bu)	1	0.05 (0.5)	10	4	150	0.5	59,300	4.08
10	Si(OMe) ₃	1	0.05 (0.5)	10	20	100	1.0	10,00	3.06

^a 달리 지시되지 않으면, 모든 중합 반응을 23°C에서 $[\text{Cp}'_2\text{ZrMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (10 mg, 0.011 mmol)을 이용하여 실시함; ^b ^1H -NMR 스펙트럼을 기초로 한 공중합체 내로의 실릴 단량체의 혼입량; ^c 표준물로서 폴리스티렌을 이용하여 GPC 분석에 의해 결정함;

^d 촉매는 $\text{Cp}'_2\text{SmH}$ (10 mg, 0.024 mmol)임

[0096]

[0097]

140°C에서 트라이클로로벤젠/ $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ 중에서 기록된 중합체의 ^1H -NMR 스펙트럼은 중합체 내로의 실릴 단량체의 혼입을 나타냈다. 0.05 ppm에서의 공명은 트라이메틸 실릴 기의 특징이며, 1.32 ppm에서의 강한 시그널은 폴리에틸렌 양성자에 할당되었다. 생성물 중 SiMe_3 부분의 존재가 비닐트라이메틸실란의 중합체 또는 올리고머와 폴리에틸렌의 단순한 물리적 혼합물이 아님은 이것을 트라이클로로벤젠에 재용해시키고 메탄올의 첨가에 의해 침전시킨 후 ^1H NMR 스펙트럼에서 폴리에틸렌의 공명에 비하여 트라이메틸 실릴 피크의 강도 변화가 없다는 사실에 의해 확인하였다. 유사한 시험을 다른 중합체 생성물에 적용하였으며, 용액 중 비닐트라이메틸실란의 농도의 증가가 중합체의 분자량의 감소를 야기하였지만, 공중합체 내로의 SiMe_3 의 혼입 퍼센트에 대한 영향은 사소한 것

으로 밝혀졌다 (표 1에서 엔트리 1 내지 2).

[0098] 또한 극성 비닐실란을 촉매량의 촉매 I의 존재 하에 에틸렌과 공중합시켜 실릴-작용화된 폴리에틸렌을 생성할 수 있다. 금속 중심부의 극도로 친전자성인 특성으로 인하여, 비닐실란의 규소 상의 부피가 큰 극성 기(-NMe₂, -OTMS, -O^tBu)는 "차폐" 기로 작용하여 헤테로원자가 금속 중심부에 배위되는 것을 방지하여 촉매를 불활성화시킬 수 있다.

[0099] 표 1의 엔트리 1 내지 3에 나타난 바와 같이, 일본 특허 제2008-177912호에 개시된 비닐트라이메틸실란은, 고실란 단량체 함량을 첨가하지 않으면 - 그러나 이는 매우 불량한 수율 및 낮은 M_n^c로 이어짐 (엔트리 3) - 불량한 공단량체 혼입률 (엔트리 1 내지 2)을 가졌다. 표 1의 엔트리 4 내지 10에 나타난 바와 같이, 실릴 단량체는 에틸렌과의 공중합을 겪어서 고 분자량 실릴 작용화 폴리에틸렌을 생성하였다. 또한 실란 단량체 농도의 증가는 더욱 높은 백분율의 실란 단량체 혼입량 및 더욱 낮은 분자량을 갖는 중합체의 형성에 이르게 되었다 (표 1에서 엔트리 6 내지 8). 예를 들어, SiMe₃과 유사한 분자량, 실란 단량체 혼입량 및 다분산도를 갖는 공중합체는 에틸렌을 CH₂=CHSiMe₂(NMe₂), CH₂=CHSiMe₂(OTMS) 또는 CH₂=CHSiMe₂(O^tBu)와 공중합시켰을 때 수득되었다 (표 1에서 엔트리 4, 6, 9). 이는 이들의 비견되는 입체 장애로 인한 것일 수 있다. CH₂=CHSi(OMe)₃과 에틸렌의 직접 중합은 아마도 화합물 I의 사이클로펜타다이에닐 고리 상의 5개의 메틸 기- 이는 극성 실릴 기가 금속 중심부에 접근하지 못하게 할 수 있음 - 에 의해 발휘되는 "차폐 제거(de-shielding)" 효과로 인한 것이다.

[0100] 특정 이론에 의해 구해되고자 함이 없이, 2가지 이상의 전략을 활용하여 공중합체 내로의 비닐실란 단량체의 혼입을 증가시킬 수 있다고 여겨진다. 한 가지 접근법은 상이한 단량체들 사이에서 입체 판별성(steric discrimination)이 덜한, 입체적으로 더욱 개방된 촉매를 사용하는 것이다. 하기에 더욱 상세하게 논의될 두 번째 접근법은 에틸렌보다 입체 장애가 더 큰 올레핀, 예를 들어 프로필렌 또는 1-부텐을 사용함으로써 올레핀 삽입률을 감소시키는 것이다.

[0101] 실시예 2

[0102] 일 실시 형태에서, 하나의 사이클로펜타다이에닐(Cp) 고리가 입체적으로 덜 방해가 되는 아미드 기로 치환된 IV족 기하 구속 촉매(CGC)를 이용하여 첫 번째 접근법을 시험하였다. 이들 촉매의 사용은 하기에 제시된 표 2에서 보는 바와 같이 공중합체 내로의 실릴 단량체 혼입량의 상당한 증가로 이어졌으며, 여기서, M_n은 g/mol 단위의 수평균 분자량이고, M_w는 g/mol 단위의 중량 평균 분자량이며, M_w/M_n은 다분산 지수를 제공한다.

[0103] [표 2]

Me₂SiCp''(^tBuN)(MCl₂/MAO)^a (여기서, Cp'' = 1,2-C₅Me₂H₃)에 의해 촉매되는 에틸렌과 트라이메틸비닐실란의 공중합

엔트리	M	에틸렌 (MPa (atm))	온도 (°C)	수율 (g)	공단량체 혼입량 (몰%)	M _n ^c	M _w /M _n ^c
11	Ti	0.1 (1.0)	23	0.9	35	5570	4.91
12	Ti	0.1 (1.0)	60	1.8	22	3351	2.73
13	Ti	0.025 (0.25)	0	1.4	1.5	5930	2.50
14	Zr	0.025 (0.25)	23	2.0	11	1092	1.63
15	Zr	0.05 (0.5)	60	2.2	25	704	1.32

^a 모든 중합 반응을 트라이메틸비닐실란 (1 mL) 및 톨루엔 (10 mL)에서, 촉매로서 Me₂SiCp''(^tBuN)(MCl₂/MAO (1:150))를 이용하여 실시함; ^b ¹H-NMR 스펙트럼을 기초로 한 공중합체 내로의 실란 단량체의 혼입량; ^c 표준물질로서 폴리스티렌을 이용하여 GPC 분석에 의해 결정함

[0104]

[0105] Me₂Si(C₅Me₄)(N^tBu)TiCl₂ (IV)는, 메틸알루미늄 (MAO)과 혼합할 때 (비: 1/50), 23°C에서 톨루엔에서 SiMe₃과 에틸렌의 공중합을 촉매하여 점성 중합체를 생성하였으며, 이는 실온에서 톨루엔 중에 중간 정도로 용해성이었다 (표 2에서 엔트리 11). 도 1에서 보는 바와 같이, 톨루엔-d₈에서 기록된 ¹H NMR 스펙트럼은 35%만큼 많은 SiMe₃이 공중합체 내로 혼입되었음을 나타낸다. 상기 중합체의 상대적으로 낮은 분자량으로 인하여, 말단 기들을

NMR 분광법으로 관찰하였다.

[0106] 중합 온도를 60℃로 증가시켰을 때, 비닐실란 혼입량은 35%로부터 22%로 감소하였으며 (표 2에서 엔트리 11, 12), 분자량도 감소하였다. 후자의 추세는 열이 β-H 제거를 통하여 중합체 사슬 이전을 유도한다는 일반적인 관찰과 일치하였다. 중합 온도를 저하시켰을 때 공중합체 내로의 실릴 단량체 혼입량의 감소가 또한 관찰되었다. 달리 동일한 조건 하에서, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{ZrCl}_2$ (V)/MAO 촉매는 실온에서 Ti 동류(congener)의 것보다 더 낮은 활성을 가졌으며, 더욱 낮은 분자량 및 더욱 적은 실란 혼입량을 갖는 중합체를 제공하였다. 그러나, 온도의 상승은 중합 활성 및 중합체 내로의 실릴 단량체 혼입량을 증가시켰다. Zr 촉매에 의해 수득된 중합체는 Ti 촉매에 의해 수득된 것과 유사한 미세구조를 가졌다. 양이온성 착물 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{MCH}_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (M =Ti; VI; Zr, VII)이 또한 에틸렌과 SiMe_3 의 공중합을 촉매하여 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{MCl}_2/\text{MAO}$ 와 유사한 공중합체를 생성하였지만, 이는 더욱 낮은 활성으로 생성하였다.

[0107] 비닐실란과 프로필렌의 공중합

[0108] 다른 실시 형태에서, 제1 α-올레핀은 비닐실란을 포함하며, 제2 α-올레핀은 프로필렌을 포함한다. 입체 장해가 더욱 큰 프로필렌의 사용은 올레핀 삽입률을 감소시키고 공중합체 내로의 비닐실란 단량체 혼입량을 증가시킬 수 있다.

[0109] 비닐실란과 프로필렌의 공중합을 위한 한 가지 예시적인 방법에서, 글러브 박스에서, 자기 막대를 갖춘, 화염 처리된 25 mL 둥근 바닥 플라스크에 촉매를 로딩하였다. 그 후, 상기 용기를 닫고, 글러브 박스로부터 꺼내고, 고 진공 라인에 연결시켰다. 그 후, 측정된 양의 톨루엔 및 비닐실란을 -78℃에서 플라스크 내로 응축시켰다. 상기 혼합물을 실온(23℃)으로 가온하고, 격렬하게 교반하면서 프로필렌 (0.1 MPa (1 atm))에 노출시켰다. 측정된 반응 시간 후, 소량의 메탄올의 첨가에 의해 중합을 철회하였다. 휘발물을 진공 하에 제거하고, 중합체 잔사를 고온 헥산으로 추출하고, 용매의 증발에 의해 회수하고, 고 진공 하에 건조시키고, 칭량하여 수율을 결정하였다.

[0110] 실시예 3

[0111] 더욱 부피가 큰 올레핀으로서 프로필렌을 사용하는 것은 공중합체 내로의 실란 단량체의 혼입량을 증가시키는 두 번째 방법으로서 시험하였다. 표 3에 나타난 바와 같이, 비닐트라이메틸실란과 프로필렌 (0.1 MPa (1 atm))의 공중합은 입체적으로 더욱 개방된 CGC 촉매 VI, VII의 이용에 의해서뿐만 아니라 메탈로센 촉매 I, II, 및 III을 이용해서도 수득된 중합체/올리고머 중 실릴 단량체 혼입비를 크게 증가시켰다.

[0112] [표 3]

비닐트라이메틸실란과 프로필렌 (0.1 MPa (1 atm))의 공중합

엔트리	촉매	비닐 (mL)	톨루엔	시간	수율	I의 혼입량 (물%) ^b	M_n^c	M_w/M_n^c
1	I	1	10	1.5	3.5	0.8	465	1.35
2	I	4	2	20	2.8	11	402	1.36
3	II	1	10	60	1.5	13	243	1.36
4	III	1	10	20	0.4	20	510	1.21
5	VI	1	10	60	0.6	12	851	2.23
6	VII	1	10	120	1.3	16	296	1.57

^a 중합 반응들을 톨루엔 (10 mL)에서 0.01 mmol의 촉매를 이용하여 실시함; ^b ¹H-NMR에 의한 공중합체 내로의 실란 단량체의 혼입량; ^c 표준물질로서 폴리스티렌을 이용하여 GPC 분석에 의해 결정함

[0113]

[0114] 실릴 단량체 혼입량은 단량체 농도를 상승시킴으로써, 그러나 중합 활성을 희생하여 증가시킬 수 있다 (표 3에서 엔트리 2). 이와는 대조적으로, 공중합체 내로의 SiMe_3 의 혼입량은 동일 조건 하에서 촉매 II, III, VI 또는 VII을 이용하면 훨씬 더 많았다. 그러나, 공중합체/올리고머 내로의 실릴 단량체의 혼입비와 촉매들의 입체 불포화성 사이에 명백한 상관관계는 없었다.

[0115] "구체적으로", "바람직하게는", "일반적으로" 및 "전형적으로" 등과 같은 용어는 청구된 발명의 범주를 한정하기 위하여 또는 소정 특징이 청구된 발명의 구조 또는 기능에 중대하거나, 필수적이거나 또는 심지어 중요함을

시사하기 위하여 본 명세서에서 이용되는 것은 아님을 주목한다. 오히려, 이들 용어는 단지 본 발명의 특정 실시 형태에서 이용될 수 있거나 또는 이용되지 않을 수 있는 대안적인 또는 추가의 특징을 강조하고자 하는 것이다. 또한, "사실상" 및 "약"과 같은 용어는 임의의 정량적인 비교치, 값, 측정치, 또는 다른 대표치에 기인할 수 있는 본래부터의 불확실성의 정도를 나타내기 위하여 본 명세서에서 이용됨을 또한 주목한다.

[0116] 본 발명을 상세하게 그리고 본 발명의 특정 실시 형태를 참조하여 기재하였지만, 첨부된 특허청구범위에서 규정된 본 발명의 범주로부터 벗어나지 않고서 변형 및 변화가 가능함이 명백할 것이다. 더 구체적으로, 본 발명의 일부 태양이 본 명세서에서 바람직한 또는 특히 유리한 것으로 확인되지만, 본 발명은 본 발명의 이들 바람직한 태양에 반드시 한정될 필요는 없음이 고려된다.