



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월10일
(11) 등록번호 10-1384380
(24) 등록일자 2014년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/16 (2006.01) C08F 4/64 (2006.01)
C08F 2/04 (2006.01) C08F 10/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7030593
(22) 출원일자(국제) 2007년04월24일
심사청구일자 2012년04월18일
(85) 번역문제출일자 2008년12월16일
(65) 공개번호 10-2009-0026147
(43) 공개일자 2009년03월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/009841
(87) 국제공개번호 WO 2007/136493
국제공개일자 2007년11월29일
(30) 우선권주장
60/801,182 2006년05월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20040014950 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
스티븐스, 제임스, 씨.
미국 77469 텍사스주 리치몬드 피칸 트레일 드라
이브 2026
반데르렌데, 다니엘, 디.
미국 77479 텍사스주 슈가 랜드 킹스랜드 코트
5003
(74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 폴리프로필렌 용액 중합 방법

(57) 요약

본 발명은 다가 아릴옥시에테르의 하프늄 착물을 포함하는 촉매 조성물의 존재하에 중합을 수행하는 것을 포함하는, 연속 용액 중합 조건하에 프로필렌, 임의로 에틸렌, 및 추가로 임의로 1종 이상의 C₄₋₃₀ α-올레핀 및/또는 1종 이상의 공액 또는 비공액 디엔을 중합하여 고분자량 중합체 또는 혼성중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

프로필렌을 에틸렌, C₄₋₃₀ α-올레핀, 공액 디엔, 및 비공액 디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체와 연속 용액 중합 조건하에서 중합하여 고분자량 중합체 또는 혼성중합체를 제조하는 방법으로서,

용액 중합 조건하에서 작동하는 반응기에 프로필렌, 상기 1종 이상의 단량체, 다가 아틸옥시에테르의 하프늄 착물, 및 활성화 공촉매를 포함하는 반응 혼합물을 연속적으로 또는 간헐적으로 첨가하고,

반응 혼합물 중에 고분자량 중합체 또는 혼성중합체를 형성하고,

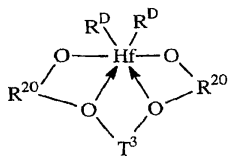
반응기로부터 반응 혼합물을 제거하고,

반응 혼합물의 탈휘발화(devolatilization)에 의해 반응 혼합물로부터 고분자량 중합체 또는 혼성중합체를 제거하고 액체 조성물을 형성하며, 이때 반응 혼합물 중의 미반응 프로필렌 대부분은 탈휘발화 후 액체 조성물에 보유되고 그로부터 분리되지 않으며,

액체 조성물을 반응기로 재순환시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 금속 착물이 하기 화학식의 화합물에 해당하고,



(상기 식에서,

R²⁰은 독립적으로 각각의 경우에, 수소를 제외하고 5 내지 20개의 원자를 함유하는 2가 방향족 또는 비방향족 치환된 방향족기이고;

T³은 수소를 제외하고 3 내지 20개의 원자를 갖는 2가 탄화수소 또는 실란기, 또는 이들의 비방향족 치환된 유도체이고;

R^D는 독립적으로 각각의 경우에, 수소를 제외하고 1 내지 20개의 원자를 갖는 1가 리간드 기이거나, 2개의 R^D기는 함께, 수소를 제외하고 1 내지 20개의 원자를 갖는 2가 리간드 기임), 연속 용액 중합 방법이 120 내지 250 °C의 온도 및 100 kPa 내지 300 MPa의 압력하에 수행되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 프로필렌과 에틸렌을 중합하여 프로필렌 85 내지 98 중량%를 함유하고, 50,000 g/몰 이상의 Mw를 갖는 프로필렌/에틸렌 공중합체를 형성하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 반응기 중 프로필렌 농도 8% 이하 및 반응 혼합물의 고체 함량 15% 이상을 이용하여 130 내지 250 °C의 온도에서 수행되는 연속 용액 중합 방법인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 중합 온도가 130 내지 200 °C인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 중합 수행 조건하에 미반응 단량체(들)를 반응 혼합물의 재순환 전에 반응 혼합물의 잔류 용매로부터 분리하지 않는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 프로필렌 전환율이 75 몰% 이상인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 프로필렌 및 에틸렌을 포함하는 단량체 혼합물을 중합하는 방법.

청구항 9

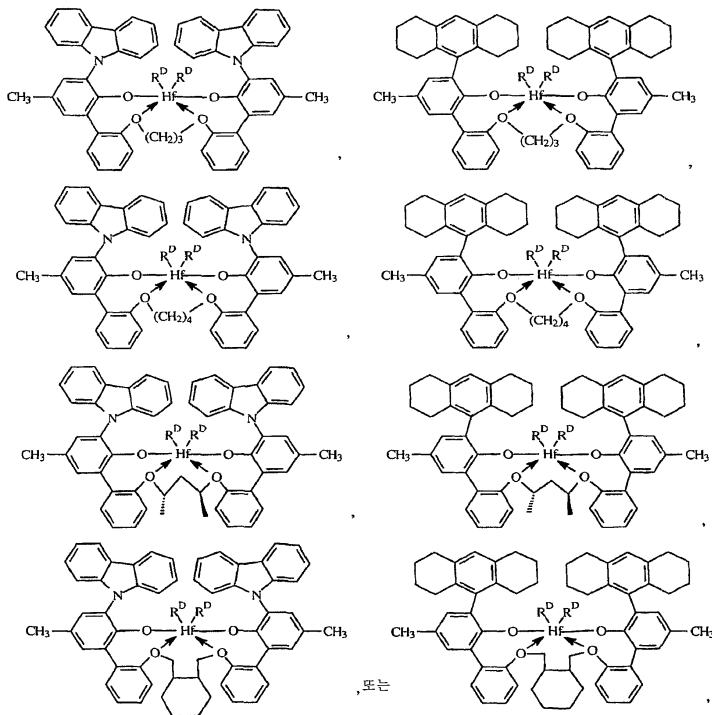
제1항에 있어서, 공촉매가 Hf를 기준으로 20:1 내지 150:1의 몰비를 제공하는 양으로 존재하는 알루미늄인 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 알루미늄이 트리(이소부틸)알루미늄 개질된 메탈알루미늄 또는 트리(n-옥틸)알루미늄 개질된 메탈알루미늄인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 착물이 하기 화학식의 화합물 중 하나에 해당하는 것인 방법.



(상기 식에서,

R^D는 독립적으로 각각의 경우에, 클로로, 메틸 또는 벤질임)

청구항 12

제11항에 있어서, 금속 착물이

A) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디벤질,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디벤질,

B) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디벤질,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디벤질,

C) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디벤질,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디벤질,

D) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디벤질,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디클로라이드, 및

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디벤질

로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

명세서

[0001] <상호 참조 언급>

[0002] 본 출원은 2006년 5월 17일에 출원된 미국 가출원 제60/801,182호의 이점을 청구한다.

배경 기술

- [0003] 포스트-메탈로센 착물라고 불리는, 잘 정의된 공여체 리간드 함유 금속 착물을 기재로 하는 촉매 조성물이 좁은 분자량 분포 및 높은 분자량을 갖는 생성물을 제공하는 것으로 나타났다. 그러나, 이들 촉매는 종종 고온 안정성이 불량하고, 특히 상승된 중합 온도에서 불량한 촉매 효율을 겪는다. 프로필렌 함유 중합체, 특히 폴리프로필렌, 프로필렌/에틸렌 공중합체 및 에틸렌/프로필렌 고무 (EP) 개질된 폴리프로필렌을 제조하기 위해 사용될 경우, 수득되는 중합체 입체 규칙성, 분자량 및 촉매 효율은 종종 불충분하다.
- [0004] 진술한 포스트 메탈로센 촉매의 예가 USP 6,827,976 호 및 US2004/0010103 호에 개시되어 있으며, 여기에는 올레핀 중합에 사용하기 위한, 2가의 루이스 염기 킬레이트화 기를 함유하는 가교된 2가 방향족 리간드의 3 내지 6족 또는 단단계 금속 착물, 바람직하게는 4족 금속 착물이 개시되어 있다.
- [0005] 에너지 소비를 감소시키고 작업 효율을 향상시키기 위해 보다 높은 용액 반응 온도가 프로필렌 중합에 특히 요구된다. 그러나, 높은 반응 온도의 사용은 종종 불량한 전환율, 낮은 중합체 분자량 및 중합체 입체 규칙성 감소를 야기시킨다. 따라서, 승온에서 증가된 효율로 이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌을 형성할 수 있는 촉매 조성물의 선택이 매우 요망되고 있다.
- [0006] 이제 본 발명자들은 특정 금속 착물을 고 효율 용액 중합 공정에 사용하여 프로필렌 단일중합체 및 프로필렌과 1종 이상의 공단량체의 공중합체를 비롯한 프로필렌 중합체를 제조할 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은 연속적인 공정을 사용하여 상기 프로필렌 중합체를 증가된 수율 및 효율로 제조할 수 있다는 것을 발견하였다. 특히, 본 발명자들은 높은 중합 효율 및 생산성을 특징으로 하는, 상기 중합체의 제조를 위한 개선된 연속 용액 중합 방법을 발견하였다.
- [0007] <발명의 개요>
- [0008] 본 발명에 따라, 연속적인 고온 용액 중합 조건하에 다가 아틸옥시에테르의 4족 금속 착물을 포함하는 촉매 조성물을 사용하여 프로필렌을 단일 중합하고/하거나 프로필렌을 에틸렌, 및 임의로 1종 이상의 C₄₋₃₀ α-올레핀 및/또는 1종 이상의 공액 또는 비공액 디엔과 공중합하여 고분자량 혼성중합체를 제조하는 방법이 제공된다.
- [0009] 본 발명은 프로필렌, 임의로 에틸렌, 및 추가로 임의로 1종 이상의 C₄₋₃₀ α-올레핀 및/또는 공액 또는 비공액 디엔과 함께 금속 착물, 활성화 공촉매 또는 공촉매 혼합물 및 임의로 사슬 전달제를 포함하는 반응 혼합물이 용액 중합 조건하에 작동하는 반응기에 연속적으로 첨가되고, 중합체 생성물이 그로부터 연속적으로 또는 반-연속적으로 제거되는 연속 용액 중합 조건하에 사용하기에 특히 유리하다. 고체 입자의 슬러리 형태보다는, 용액으로 형성된 중합체를 유지하기에 충분히 높은 온도를 사용하여, 작업의 개선된 효율을 달성한다. 또한, 높은 프로필렌 단량체 전환율과 반응기에 용해된 중합체 (고체)의 고함량의 조합 작용에 의해 잔류 프로필렌 단량체가 반응기의 방출 및 재순환 스트림에 보유될 수 있어서, 별도의 단량체 재순환 기술 및 장비의 사용을 피할 수 있다. 예를 들어, 프로필렌 단량체의 냉각, 응축 및 재순환은 본 발명의 고온 조건하에서의 조작에 의해 사실상 제거되어 반응 혼합물에서 충분한 단량체 용해도가 얻어진다.
- [0010] 일 실시양태에서, 본 발명의 방법은 높은 프로필렌 전환 조건 (75% 초과, 바람직하게는 85% 초과)하에 120 내지 250℃, 바람직하게는 130 내지 200℃, 보다 바람직하게는 140 내지 200℃의 온도에서 연속 용액 중합 조건하에 하프늄 착물을 사용하여 프로필렌, 임의로 에틸렌, 및 추가로 임의로 공액 또는 비공액 디올레핀을 중합하여 프로필렌 70 내지 100%, 바람직하게는 80 내지 100%, 보다 바람직하게는 85 내지 98%, 에틸렌 30 내지 0%, 바람직하게는 20 내지 0%, 보다 바람직하게는 15 내지 2%, 및 α-올레핀 0 내지 10%, 바람직하게는 0 내지 8%, 보다 바람직하게는 0 내지 7.5%를 중합된 형태로 포함하는 중합체를 제조하는 것을 포함한다.
- [0011] 본 발명의 또다른 실시양태에서, 프로필렌 85 내지 98 중량%를 함유하고, 50,000 g/몰 이상의 Mw를 갖는 프로필렌/에틸렌 공중합체는, 반응기 중 프로필렌 농도 8% 이하 및 반응 혼합물의 고체 함량 15% 이상을 사용하여 120 내지 250℃, 바람직하게는 130 내지 250℃의 온도에서 수행되는 연속 용액 중합 방법으로 제조된다.
- [0012] 본 발명의 방법은 금속 착물, 활성화 공촉매, 프로필렌, 임의로 에틸렌 및 추가로 임의로 공액 또는 비공액 디엔을 포함하는 반응 혼합물이, 임의로 사슬 전달제의 추가 존재하에, 용액 중합 조건하에서 작동하는 반응기로 연속적으로 또는 간헐적으로 첨가되고, 중합된 생성물이 반응 혼합물의 탈휘발화에 의해 그로부터 연속적으로 또는 반-연속적으로(semi-continuously) 제거되며, 여기서, 탈휘발화 후에 반응 혼합물 중 다수의 미반응 프로필렌은 액체 성분에 보유되고 재순환 전에 그로부터 분리되지 않는 중합 조건하에 사용하기에 특히 유리하다. 바람직한 실시양태에서, 탈휘발화 후에 반응 혼합물의 실질적으로 모든 미반응 프로필렌 단량체가 액체 성분에 보유되며, 재순환 전에 그로부터 분리되지 않는다.

[0013] 본 발명은 포장, 자동차 및 내구 소비재 용도를 위한 접착제, 필름 및 성형품 또는 압출품의 제조에 사용되는 수지의 제조에 특히 적합하다. 중합체는, 바람직하게는 프로필렌 연속 구조가 비교적 높은 이소택틱성을 가져서 생성물을 고온 용도, 특히 높은 사용 온도를 만나게 되는 용도를 위한 접착제에 이상적으로 적합하게 만드는 엘라스토머이다.

발명의 상세한 설명

[0014] 본원에서 원소 주기율표에 대한 모든 언급은 CRC 프레스 사 (CRC Press, Inc., 2003)에 의해 발행되고 저작권 소유된 원소 주기율표를 일컫는다. 또한, 족(들)에 관한 임의의 언급은 족 번호를 붙이기 위해 IUPAC 시스템을 이용한 상기 원소 주기율표에 반영된 족(들)이다. 달리 언급되지 않는 한, 당 분야의 맥락 또는 관례로부터 암시되는 바, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이며 모든 시험 방법은 본 출원일 당시에 통용되는 것이다. 미국 특허 실무를 위해, 본원에 언급된 모든 특허, 특허 출원 또는 공보의 내용은 특허 합성 기술, 정의(여기에 제공된 임의의 정의와 불일치하지 않는 범위까지) 및 당 분야의 일반적 지식의 개시 내용과 관련하여, 그 전체로서 본원에 참고문헌으로 도입된다 (또는 그의 등가 US 버전이 이와 같이 참고문헌으로 도입됨).

[0015] "포함하는"이라는 용어 및 그의 파생어는, 그것이 본원에 개시되었건 개시되었지 않건, 임의의 추가 성분, 단계 또는 방법의 존재를 배제하려는 의도가 아니다. 의심을 피하기 위해, "포함하는"이라는 용어를 사용하여 본원에 청구된 모든 조성물은 달리 언급되지 않는 한, 중합체성이건 다른 것이건 임의의 추가 첨가제, 보조제, 또는 화합물을 포함할 수 있다. 반대로, "~을 주성분으로 포함하는"이라는 용어는 임의의 이어지는 인용의 범위에서 작업성에 필수적이지 않은 것들을 제외한, 임의의 다른 성분, 단계 또는 방법을 배제한다. "~로 이루어진"이라는 용어는 구체적으로 서술되거나 나열되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 방법을 배제한다. "또는"이라는 용어는, 달리 언급되지 않는 한, 개별적으로 나열된 요소 뿐만 아니라 임의의 조합을 의미한다.

[0016] 본원에 사용되는 화학적 화합물에 관하여, 달리 구체적으로 명시되지 않는 한, 단수는 모든 이성질체 형태를 포함하고 그 반대도 마찬가지이다 (예를 들면, "핵산"은 핵산의 모든 이성질체를 개별적으로, 또는 총체적으로 포함함). "화합물" 및 "착물"라는 용어는 유기-, 무기- 및 유기금속 화합물을 의미하도록 본원에서 상호교환가능하게 사용된다. "원자"라는 용어는 이온 상태와 무관하게, 즉 그것이 전하를 갖거나 부분 전하를 갖거나 또 다른 원자에 결합되었건 그렇지 않건, 원소의 가장 작은 구성요소를 의미한다. "헤테로원자"라는 용어는 탄소 또는 수소 이외의 원자를 의미한다. 바람직한 헤테로원자는 F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se 및 Ge를 포함한다. "무정형"이라는 용어는 시차 주사 열량측정법(DSC) 또는 동등한 기술에 의해 측정되는 결정성 용점이 없는 중합체를 의미한다.

[0017] "히드로카르빌"이라는 용어는, 분지된 또는 비분지된, 포화 또는 불포화의, 고리형, 다환식 또는 비고리형 화학종을 비롯하여, 수소 및 탄소 원자만을 함유하는 1가의 치환체를 의미한다. 그 예는 알킬-, 시클로알킬-, 알케닐-, 알카디에닐-, 시클로알케닐-, 시클로알카디에닐-, 아릴- 및 알키닐-기를 포함한다. "치환된 히드로카르빌"은 하나 이상의 비히드로카르빌 치환 기로 치환된 히드로카르빌 기를 의미한다. "헤테로원자 함유 히드로카르빌" 또는 "헤테로히드로카르빌"이라는 용어는 수소 또는 탄소 이외에 적어도 하나의 원자가 하나 이상의 탄소 원자 및 하나 이상의 수소 원자와 함께 존재하는 1가의 기를 의미한다. "헤테로카르빌"이라는 용어는 하나 이상의 탄소 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 함유하지만 수소 원자를 함유하지 않는 기를 의미한다. 탄소 원자와 임의의 헤테로원자 사이의 결합, 뿐만 아니라 임의의 2개 헤테로원자들 사이의 결합은 단일 또는 다중 공유 결합 또는 배위 또는 다른 공여성 결합일 수 있다. 즉, 헤테로시클로알킬-, 아릴-치환된 헤테로시클로알킬-, 헤테로아릴-, 알킬-치환된 헤테로아릴-, 알콕시-, 아릴옥시-, 디히드로카르빌보틸-, 디히드로카르빌포스포노-, 디히드로카르빌아미노-, 트리히드로카르빌실릴-, 히드로카르빌티오-, 또는 히드로카르빌셀레노-기로 치환된 알킬 기가 헤테로알킬이라는 용어의 범위 내에 있다. 구체적인 헤테로알킬 기의 예는 시아노메틸-, 벤조일메틸-, (2-피리딜)메틸- 및 트리플루오로메틸- 기를 포함한다.

[0018] 본원에서 사용된 "방향족"이라는 용어는 (4δ+2) π-전자를 함유하는 다원자, 고리형, 공액 고리 계를 의미하며, 여기에서 δ는 1 이상의 정수이다. 2개 이상의 다원자, 시클릭 고리를 함유하는 고리 계에 관하여 본원에서 사용된 "융합된"이라는 용어는 그 둘 이상의 고리에 있어서, 적어도 한 쌍의 인접한 원자가 두 고리 모두에 포함되는 것을 의미한다. "아릴"이라는 용어는 함께 융합되거나, 공유 결합되거나, 메틸렌 또는 에틸렌 잔기와 같은 공통의 기에 결합된 하나의 방향족 고리 또는 다수의 방향족 고리일 수 있는 1가의 방향족 치환체를 의미한다. 방향족 고리(들)의 예는 다른 것들 중에서도 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 및 비페닐을 포함한다.

[0019] "치환된 아릴"은 임의의 탄소에 결합된 하나 이상의 수소 원자가 알킬, 치환된 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클

로알킬, 헤테로시클로알킬, 치환된 헤테로시클로알킬, 할로젠, 알킬할로 (예를 들면, CF₃), 히드록시, 아미노, 포스피도, 알콕시, 아미노, 티오, 니트로, 및 방향족 고리(들)에 융합되거나 메틸렌 또는 에틸렌 잔기 등 공통의 기에 공유 결합되거나 결합되어 있는 포화 및 불포화 고리형 탄화수소와 같은 하나 이상의 관능기로 치환된 아릴 기를 의미한다. 상기 공통의 결합 기는 벤조페논에서와 같이 카르보닐이거나, 디페닐에테르에서와 같이 산소이거나, 디페닐아민에서와 같이 질소일 수도 있다.

[0020] 본원에서 사용된 "중합체"라는 용어는 1종 이상의 단량체를 중합시켜 제조된 매크로분자 화합물을 의미한다. 중합체는 단일중합체, 공중합체, 삼원 중합체, 혼성중합체 등을 의미한다. "혼성중합체"라는 용어는 본원에서 적어도 2종의 공중합가능한 단량체를 중합된 형태로 포함하거나, 그 자리에서의 사슬 종결/올레핀 형성 반응의 결과로서 장쇄 분지를 도입하고, 그 자리에서 형성된 올레핀을 재도입하는 중합체를 의미하기 위해 공중합체라는 용어와 상호교환가능하게 사용된다. 따라서, 공중합체는 정확한 작업 조건 하에 단일 단량체의 중합으로부터 생성될 수도 있다. 수득되는 혼성중합체에서 가장 적은 우세한 단량체(들)를 일반적으로 "공단량체"라는 용어로 일컫는다. 앞에 언급된 수득되는 장쇄 분지의 사슬 길이는 결과적으로, 특히 프로필렌/에틸렌 공중합체의 경우, 특히 탄소수 1을 초과하는 임의의 정교하게 첨가된 공단량체의 중합으로부터 생성되는 탄소 길이보다 길다. 장쇄 분지의 존재는 EP-A-608,369 등에 개시된 것과 같이, 중합체의 증가된 전단 민감성에 의해 검출될 수 있거나, 상이한 부하 하에 측정된 중합체 용융 점도의 비인 용융 지수 비(MIR), 특히 I₂₁/I₂에 의해 결정될 수 있다.

[0021] 시차 주사 열량법 (DSC)은 반결정질 중합체의 용융 및 결정화를 시험하기 위해 사용될 수 있는 일반적인 기술이다. DSC 측정의 일반 원리 및 반결정질 중합체의 연구에 대한 DSC의 적용은 표준 문헌 (예를 들어, 문헌 [E. A. Turi, ed., "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, 1981])에 기재되어 있다.

[0022] 본원에 사용된 용어 "결정성"은 결정 구조를 형성하는 원자 또는 분자의 배열의 규칙성을 의미한다. 중합체 결정성은 DSC를 사용하여 시험될 수 있다. T_{mc}는 용융이 종결되는 온도를 의미하고, T_{max}는 피크 용융 온도를 의미하며, 둘다 최종 가열 단계로부터의 데이터를 사용하여 DSC 분석으로부터 당업자에 의해 측정된다. DSC 분석을 위한 한 적합한 방법은 TA 인스트루먼트, 인크.(TA Instruments, Inc.)로부터의 모델 Q1000(상표명) DSC를 사용한다. DSC의 보정은 다음의 방법으로 수행된다. 먼저, 알루미늄 DSC 팬에 어떠한 샘플도 없이, -90°C에서 290°C로 셀을 가열하여 기선을 얻는다. 그 후, 새로운 인듐 샘플 7 mg을, 상기 샘플을 180°C로 가열하고, 샘플을 10°C/분의 냉각 속도로 140°C로 냉각한 후, 샘플을 140°C에서 1분 동안 등은 유지시킨 다음, 샘플을 10°C/분의 가열 속도로 140°C에서 180°C로 가열함으로써 분석한다. 인듐 샘플의 용해열 및 용융 개시가, 용융 개시의 경우 156.6°C로부터 0.5°C 이내이고, 용해열의 경우 28.71 J/g으로부터 0.5 J/g 이내임이 측정되고 확인된다. 그 후, DSC 팬에서 새로운 샘플의 소적을 10°C/분의 냉각 속도로 25°C에서 -30°C로 냉각시키므로써 탈이온수를 분석한다. 샘플을 -30°C에서 2분 동안 등은 유지시키고, 10°C/분의 가열 속도로 30°C로 가열시킨다. 용융의 개시가 0°C로부터 0.5°C 이내임이 측정되고 확인된다.

[0023] 중합체 샘플을 190°C의 온도에서 박막으로 압축한다. 약 5 내지 8 mg의 샘플을 칭량하고 DSC 팬에 놓는다. 팬 상에 뚜껑을 크립트하여 밀폐된 분위기를 보장하였다. 샘플 팬을 DSC 셀에 둔 후, 약 100°C/분의 가열 속도로 중합체 용융 온도보다 약 30°C 높은 온도로 가열한다. 샘플을 이 온도에서 약 3분 동안 유지시킨다. 그 후, 샘플을 10°C/분의 속도로 -40°C로 냉각시키고, 이 온도에서 3분 동안 등은 유지시킨다. 그 결과, 샘플을 용융이 완료될 때까지 10°C/분의 속도로 가열시킨다. 생성된 엔탈피 곡선을 USP 6,960,635 호에 기재된 바와 같은 상응하는 열분석도로부터 피크 용융 온도, 개시 및 피크 결정화 온도, 용해열 및 결정화 열, T_{mc}, T_{max} 및 관심있는 임의의 다른 열량에 대해 분석한다. 용해열을 공칭 중량% 결정성으로 전환시키기 위해 사용되는 인자는 165 J/g = 100 중량% 결정성이다. 이 전환 인자를 사용하여, 프로필렌-기재 공중합체의 총결정성 (단위: 중량% 결정성)은 용해열을 165 J/g으로 나누고 100%를 곱한 것으로 계산된다.

[0024] "mer 단위"는 단일 반응성 분자로부터 유도된 중합체의 일부분을 의미하며, 예를 들어 에틸렌으로부터의 mer 단위는 화학식 --CH₂CH₂--를 갖는다.

[0025] "폴리프로필렌" 또는 "프로필렌 중합체"는 프로필렌으로부터 유도된 그의 mer 단위의 적어도 반을 갖는 중합체를 의미한다. 이것은 프로필렌의 단일중합체 뿐만 아니라, 프로필렌과 1종 이상의 공중합가능한 단량체, 예컨대 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1종 이상의 공액 또는 비공액 디엔 및 이들의 조합의 공중합체를 포함한다.

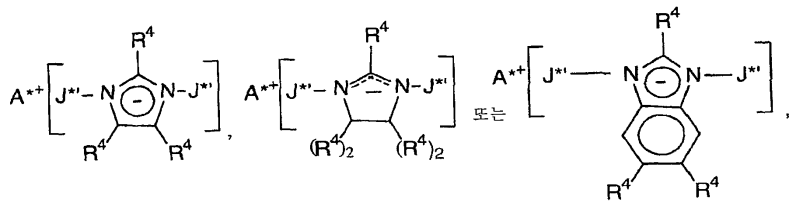
- [0026] "이소택틱 중합체"는 측기의 입체 화학적 배열에 규칙적인 패턴을 갖는 C₃ 이상의 α-올레핀의 중합체를 의미하며, 여기서 모든 측쇄는 중합체 주쇄의 동일한 측 상에 존재한다. 구조는 이소택틱 펜타드(pentad)에 대해 보베이(Bovey) NMR 명명법을 사용하여 ¹³C NMR 분석을 기초로 mmmm으로 기재될 수 있으며, 각각의 "m"은 "메소" 다이어드(dyad) 원소 또는 중합체 평면의 동일 측 상 연속적인 알킬기를 나타낸다. 단량체의 비-이소택틱 방식의 도입으로 인한 반전 또는 쇠 구조의 다른 결합은 중합체의 이소택틱 정도 뿐만 아니라, 결정성을 저하시킨다. 바람직한 이소택틱 중합체는 약 80 몰% 이상, 바람직하게는 95 몰% 초과와 쇠 이소택틱성 펜타드 지수를 갖는다. 이소택틱 폴리프로필렌은 추가로 바람직하게는 15 중량% 미만의 n-헵탄 가용성 함량 및 ASTM D1505-96에 따라 측정된 약 0.902 g/cm³의 밀도 ("밀도-구배 기술"에 의한 플라스틱의 밀도)를 특징으로 한다.
- [0027] 본원에서 사용된 용어 "결정질"은 DSC 분석에 의해 측정된 결정질 용점을 갖는 중합체를 의미한다.
- [0028] 중합 조건은 일반적으로 온도, 압력, 단량체 함량 (공단량체 농도 포함), 촉매 농도, 공촉매 농도, 단량체 전환율, 반응 혼합물의 중합체 (또는 고체) 함량 또는 수득되는 중합체의 성질에 영향을 주는 기타 조건을 의미한다. 본 발명의 규정된 중합 조건에 따라 수행함으로써, 높은 촉매 활성, 낮은 공촉매 사용도, 높은 단량체 전환율 및 높은 반응기 고체 함량으로 고분자량 중합체가 제조될 수 있다. 특히, 0.5 g/μg을 초과하는, 바람직하게는 0.55 g/μg을 초과하는, 심지어는 0.6 g/μg을 초과하는 활성(전이 금속의 중량에 대한 중합체의 중량을 기준으로)이 가능하다.
- [0029] 본 발명의 실시양태는 상기 개시된 바와 같은 전이 금속 착물을 포함하는 촉매 조성물을 사용하여 고온, 고 촉매 효율 및 고 프로필렌 단량체 전환율로 프로필렌 단일중합체 및 에틸렌/프로필렌 고무 개질된 프로필렌 혼성 중합체를 제조하는 신규 용액 방법을 제공한다. 매우 바람직하게는, 생성된 중합체는 높은 분자량 (MI < 10.0, 바람직하게는 < 5.0)을 갖는다. 이러한 중합체는 개선된 고온 성능이 요구될 경우, 예컨대 특히 압출된 필름 및 프로파일로서 사용 또는 성형품의 제조를 위한 폴리프로필렌의 성형 및 압출 등급에 적합하게 사용된다.
- [0030] 중합체 중량-평균 분자량(M_w)은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되며, 그 기술의 하나가 USP 5,272,236 호에 기재되어 있다. 별법으로, 예를 들어 ASTM D-1238에 따라 측정된 용융 지수 I₂, I₁₀ 또는 I₂₁이 분자량의 척도로 사용될 수 있다. 일반적으로, 용융 지수는 중합체의 분자량에 반비례한다. 분자량이 높을수록, 용융 지수가 낮지만, 그 관계가 반드시 선형은 아니다. 마지막으로, 무니(Mooney) 점도(ML 1+4 @ 100°C)가 분자량의 척도로 사용될 수도 있다. 적합한 중합체는 10 내지 135, 더욱 바람직하게는 25 내지 100, 가장 바람직하게는 30 내지 80 범위의 무니 점도를 갖는 것들이다. 단량체 전환은 전형적으로 반응기로 도입되는 또는 반응기로부터의 방출 스트림으로 도입되는 프로브를 사용하여 반응기를 나오는 반응 혼합물의 GC 또는 IR 분광 분석에 의해 측정된다.
- [0031] 놀랍게도, 본 발명의 금속 착물은 0.5 g_{중합체}/μg_{금속}을 초과하는 촉매 효율 하에, 프로필렌 또는 프로필렌 함유 단량체 혼합물로부터 매우 높은 분자량 및 이소택틱성을 갖는 중합체를 제조할 수 있으며, 디엔 단량체로부터 극히 높은 분자량을 갖는 중합체를 제조할 수 있으며, 그럼으로써 사슬 전달제를 사용하여 분자량 분포를 희생시키지 않고 분자량을 제어할 수 있게 한다. 사슬 전달제를 사용하지 않는 비교용 중합에 비해 분자량의 실질적인 감소(> 30%)가 발생하도록 충분한 양의 사슬 전달제가 바람직하게 사용된다. 사슬 전달제가 수소일 경우, 적어도 0.01 몰%(프로필렌 기준)가 사용되며, 최대 약 2 몰%가 사용된다. 특히 놀라운 것은 높은 수준의 사슬 전달제를 사용하여, 낮은 수준의 알루미늄 산 활성화제를 사용하여 좁은 분자량 분포의 중합체를 여전히 수득하면서 높은 이소택틱 중합체를 제조할 수 있다는 사실이다. 일반적으로, 통상적인 촉매와 함께 높은 수준의 사슬 전달제를 사용하면 넓어진 분자량 분포를 갖는 중합체가 생성된다.
- [0032] 상기 금속 착물은 다양한 방법으로 활성화되어 부가 중합가능한 단량체, 특히 올레핀(들)을 배위, 삽입 및 중합시킬 비어있는 배위 부위를 갖는 촉매 화합물을 생성한다. 본 특허 명세서 및 첨부된 청구항의 목적을 위해, "활성화제" 또는 "공촉매"라는 용어는 금속 착물을 전술한 방식으로 활성화할 수 있는 임의의 화합물 또는 성분 또는 방법으로 정의된다. 적합한 활성화제의 비제한적 예는 루이스 산, 비-배위 이온성 활성화제, 이온화 활성화제, 유기금속 화합물, 및 중성의 금속 착물을 촉매 활성의 화학종으로 전환시킬 수 있는 전술한 물질들의 조합을 포함한다.
- [0033] 이런 생각에 구애되기를 원치 않지만, 본 발명의 일 실시양태에서, 촉매 활성화는 양성자 전이, 산화, 또는 다른 적합한 활성화 방법에 의한 양이온성, 부분 양이온성, 또는 양쪽이온성 화학종의 형성을 수반할 수 있는 것

으로 생각된다. 이러한 확인가능한 양이온성, 부분 양이온성, 또는 양쪽이온성 화학종이, 본원에서 "이온화" 공정 또는 "이온적 활성화 공정"이라고도 상호교환가능하게 일컬어지는, 활성화 공정 도중 실제로 생성되는지 여부와 관계없이 본 발명은 수행가능하며 완전히 가능성이 이해되어야 한다.

[0034] 이온화 공촉매는 활성 양성자, 또는 이온화 화합물의 음이온과 결합되었지만 배위되지 않았거나 단지 혈령하게 배위된 일부 다른 양이온을 함유할 수 있다. 그러한 화합물은 유럽 특허 공보 EP-A-570982, EP-A-520732, EP-A-495375, EP-A-500944, EP-A-277 003 및 EP-A-277004, 및 미국 특허 제 5,153,157 호, 5,198,401 호, 5,066,741 호, 5,206,197 호, 5,241,025 호, 5,384,299 호 및 5,502,124 호에 기재되어 있다. 전술한 활성화제 중 바람직한 것은 암모늄 양이온 함유 염, 특히 1 또는 2개의 C₁₀₋₄₀ 알킬 기를 함유하는 트리히드로카르빌-치환된 암모늄 양이온을 함유하는 것들, 특히 메틸비스(옥타데실)-암모늄- 및 메틸비스(테트라데실)-암모늄-양이온 및 비-배위 음이온, 특히 테트라키스(퍼플루오로)아릴보레이트 음이온, 특히 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이다. 상기 양이온은 상이한 길이의 히드로카르빌 기의 혼합물을 포함할 수 있음이 또한 이해된다. 예를 들어, 양성자화된 암모늄 양이온이 2개의 C₁₄, C₁₆ 또는 C₁₈ 알킬 기 및 하나의 메틸 기의 혼합물을 포함하는 시판되는 장쇄 아민으로부터 유래된다. 그러한 아민은 켐투라 코포레이션(Chemtura Corp.)으로부터 케마민(Kemamine™) T9701이라는 상품명 하에, 및 악조-노벨(Akzo-Novel)로부터 아르멘(Armeen™) M2HT라는 상품명 하에 입수가능하다. 가장 바람직한 암모늄 염 활성화제는 메틸디(C₁₄₋₂₀알킬)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이다.

[0035] 전술한 비-배위 음이온의 페로세늄 염과 같이, 활성 양성자를 함유하지 않지만 활성의 촉매 조성물을 형성할 수 있는 이온화 이온성 화합물을 이용하는 활성화 방법도 본원에서 사용이 고려되며, 이는 EP-A-426637, EP-A-573403 및 미국 특허 제 5,387,568 호에 기재되어 있다. 강한 루이스산, 특히, 리간드 기, 특히 히드로카르빌 리간드를 제거함으로써, 금속 착물의 양이온성 유도체를 위한 비-배위 반대 음이온을 형성할 수 있는, 트리스(펜타플루오로페닐)보란과 같은 트리스(퍼플루오로)아릴 보란 화합물의 사용이 또한 포함된다.

[0036] 미국 특허 제 6,395,671 호에도 개시되어 있는, 확장된 음이온이라 통칭하는 비-배위 음이온을 포함하는 공촉매의 부류가 올레핀 중합을 위한 본 발명의 금속 착물을 활성화시키기 위해 적합하게 사용될 수 있다. 일반적으로, 상기 공촉매(이미다졸리드, 치환된 이미다졸리드, 이미다졸리드, 치환된 이미다졸리드, 벤즈이미다졸리드, 또는 치환된 벤즈이미다졸리드 음이온)는 다음 화학식으로 나타낼 수 있다:



[0037]

[0038] 상기 식에서,

[0039] A^{**+}는 양이온, 특히 양성자 함유 양이온이고, 바람직하게는 1 또는 2개의 C₁₀₋₄₀ 알킬 기를 함유하는 트리히드로카르빌 암모늄 양이온, 특히 메틸디(C₁₄₋₂₀알킬)암모늄-양이온이며,

[0040] R⁴는 독립적으로 각각의 경우 수소 또는 할로, 수소를 제외하고 30개 이하의 원자로 된 히드로카르빌, 할로카르빌, 할로히드로카르빌, 실릴히드로카르빌, 또는 실릴 (모노-, 디- 및 트리(히드로카르빌)실릴 포함) 기, 바람직하게는 C₁₋₂₀ 알킬이고,

[0041] J^{**}는 트리스(펜타플루오로페닐)보란 또는 트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄이다.

[0042] 상기 촉매 활성화제의 예는 트리히드로카르빌암모늄-염, 특히 다음 화합물의 메틸디(C₁₄₋₂₀알킬)암모늄-염을 포함한다:

[0043] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)이미다졸리드,

[0044] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-2-운데실이미다졸리드,

[0045] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-2-헵타데실이미다졸리드,

- [0046] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-4,5-비스(운데실)이미다졸리드,
- [0047] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-4,5-비스(헵타데실)이미다졸리드,
- [0048] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)이미다졸리니드,
- [0049] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-2-운데실이미다졸리니드,
- [0050] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-2-헵타데실이미다졸리니드,
- [0051] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-4,5-비스(운데실)이미다졸리니드,
- [0052] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-4,5-비스(헵타데실)이미다졸리니드,
- [0053] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-5,6-디메틸벤즈이미다졸리드,
- [0054] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-5,6-비스(운데실)벤즈이미다졸리드,
- [0055] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)이미다졸리드,
- [0056] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-2-운데실이미다졸리드,
- [0057] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-2-헵타데실이미다졸리드,
- [0058] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-4,5-비스(운데실)이미다졸리드,
- [0059] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-4,5-비스(헵타데실)이미다졸리드,
- [0060] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)이미다졸리니드,
- [0061] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-2-운데실이미다졸리니드,
- [0062] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-2-헵타데실이미다졸리니드,
- [0063] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-4,5-비스(운데실)이미다졸리니드,
- [0064] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-4,5-비스(헵타데실)이미다졸리니드,
- [0065] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-5,6-디메틸벤즈이미다졸리드, 및
- [0066] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-5,6-비스(운데실)벤즈이미다졸리드.
- [0067] 다른 활성화제는 트리스(2,2',2"-노나플루오로비페닐)플루오로알루미늄네이트와 같이 PCT 공보 WO 98/07515에 기재된 것들을 포함한다. 예를 들면, 알루미늄산화물 이온화 활성화제의 조합과 같은 활성화제의 조합도 본 발명에서 고려되며, 예를 들면 EP-A-0 573 120, PCT 공보 WO 94/07928 및 WO 95/14044 및 미국 특허 제 5,153,157 호 및 5,453,410 호를 참조한다. WO 98/09996은, 그 수화물을 포함하여, 과염소산염, 과요오드산염 및 요오드산염을 갖는 활성화 촉매 화합물을 기재하고 있다. WO 99/18135는 유기붕소알루미늄 활성화제의 사용을 기재하고 있다. EP-A-781299는 비-배위 상용성 음이온과 조합된 실릴륨 염의 사용을 기재하고 있다. 촉매 화합물을 활성화하기 위한 다른 활성화제 또는 방법은 예를 들면 미국 특허 제 5,849,852 호, 5,859,653 호, 5,869,723 호, EP-A-615981 호, 및 PCT 공보 WO 98/32775에 기재되어 있다.
- [0068] 유기금속 활성화제 또는 공촉매의 또 다른 적합한 부류는 알킬알루미늄옥사이드라고도 하는 알루미늄산화물이다. 알루미늄산화물은 부가 중합 촉매를 제조하기 위해 메탈로센류의 촉매 화합물과 함께 사용하기 위한 공지된 활성화제이다. 알루미늄산화물 및 개질된 알루미늄산화물을 제조하는 다양한 방법이 있으며, 그 비제한적인 예가 미국 특허 제 4,665,208 호, 4,952,540 호, 5,091,352 호, 5,206,199 호, 5,204,419 호, 4,874,734 호, 4,924,018 호, 4,908,463 호, 4,968,827 호, 5,308,815 호, 5,329,032 호, 5,248,801 호, 5,235,081 호, 5,157,137 호, 5,103,031 호, 5,391,793 호, 5,391,529 호, 5,693,838 호, 5,731,253 호, 5,731,451 호, 5,744,656 호; 유럽 특허 공보 EP-A-561476, EP-A-279586 및 EP-A-594218; 및 PCT 공보 WO 94/10180에 기재되어 있다. 바람직한 알루미늄산화물은 루이스산 개질된 알루미늄산화물, 특히 악조 노벨 사(Akzo Nobel, Inc)로부터 MMAO-3A로 시판되는 트리(이소부틸)알루미늄 개질된 메트알루미늄산화물, MMAO-12로 시판되는 트리(n-옥틸)알루미늄 개질된 메트알루미늄산화물을 포함하는 트리(C₃-6)알킬알루미늄 개질된 메틸알루미늄산화물이다.
- [0069] 본 발명의 방법에서 알루미늄산화물(들) 또는 개질된 알루미늄산화물(들)을 활성화제로 사용하거나 제3의 성분으로 사용하는

것도 본 발명의 범위 내에 있다. 즉, 상기 화합물은 단독으로, 또는 중성이나 이온성인 다른 활성화제, 예를 들면 WO 98/43983에 개시된 바와 같은 트리(알킬)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 화합물, 트리스 퍼플루오로아틸 화합물, 폴리할로젠화 헤테로보란 음이온 등과 조합되어 사용될 수 있다. 제3의 성분으로 사용될 경우, 사용되는 알루미늄산의 양은 일반적으로 단독으로 사용되는 경우 금속 착물을 효과적으로 활성화하는 데 필요한 것보다 적다. 상기 구현예에서는, 이러한 생각에 구애되지 않더라도, 알루미늄산이 실제 촉매 활성화에 실질적으로 기여하지 않는 것으로 생각된다. 그럼에도 불구하고, 알루미늄산이 활성화 공정에 일부 관여하는 것이 반드시 배제될 필요는 없는 것으로 이해되어야 한다.

[0070] 적합한 알루미늄산은 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄산, 특히 메틸알루미늄산 (MAO) 뿐만 아니라 루이스산-개질된 알루미늄산, 특히 각각의 히드로카르빌 또는 할로젠화 히드로카르빌 기에 1 내지 10의 탄소수를 갖는 트리히드로 카르빌알루미늄-, 할로젠화 트리(히드로카르빌)알루미늄- 또는 할로젠화 트리(히드로카르빌)붕소-개질된 알루미늄산을 포함한다. 그러한 활성화 공촉매는 USP 6,214,760 호, 6,160,146 호, 6,140,521 호 및 6,696,379 호 등에 이미 개시되어 있다. 바람직한 루이스산-개질된 알루미늄산 화합물은, 각각 10 내지 30, 바람직하게는 15 내지 25 몰%의 *i*-부틸 함량 및 10 내지 20, 바람직하게는 12 내지 18 몰%의 *n*-옥틸 함량을 함유하는 트리(*i*-부틸)알루미늄-개질된 메틸알루미늄산 및 트리(*n*-옥틸)알루미늄-개질된 메틸알루미늄산이며, 상기 몰 백분율은 총 알 킬 리간드 함량을 기준으로 한다. 상기 알루미늄산 또는 루이스산-개질된 알루미늄산 활성화제는 바람직하게는 20 내지 200, 더욱 바람직하게는 20 내지 150, 가장 바람직하게는 20 내지 80의 공촉매:촉매의 몰비로 사용된다.

[0071] 알루미늄산 또는 루이스산 개질된 알루미늄산 공촉매의, 높은 촉매 효율을 유지하면서 비교적 낮은 수준에서 활성화 되는 능력으로 인하여, 본 발명의 지르코늄 착물은 수득되는 중합체에서의 장쇄 분지 형성과 함께 수득되는 중 합체에서 감소된 수준의 공촉매 부산물을 수득할 수 있다. 이는 다시, 중합체가 요구되는 용도, 예컨대 높은 투명성 또는 낮은 유전 상수를 필요로 하는 용도에 사용될 수 있게 한다.

[0072] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 방법은 4족 금속 착물 및 4족 금속 1 몰 당 알루미늄산 10 내지 200 몰을 사용 하여, 120 내지 250°C, 바람직하게는 130 내지 250°C의 온도에서, 높은 프로필렌 전환율 조건 (> 85%, 바람직 하게는 > 90%) 하에 프로필렌, 임의로 에틸렌, 및 추가로 임의로 공액 또는 비공액 디올레핀을 중합시켜 프로 필렌 70 내지 100%, 바람직하게는 80 내지 100%, 에틸렌 30 내지 0%, 바람직하게는 20 내지 0%, 및 디엔 0 내지 10%, 바람직하게는 0 내지 8%, 보다 바람직하게는 0 내지 7.5%를 중합된 형태로 포함하는 중합체를 제 조하는 것을 포함한다.

[0073] 일반적으로, 단량체 전환율은 반응기 함유물 또는 반응기를 나오는 방출물의 대표적인 스트림의 측정에 의해 결 정될 수 있다. 단량체 전환율 측정에 적합한 방법은 반응기 함유물에 침지된 프로브 또는 그의 적합한 샘플을 사용하는 적외선 분광법을 포함한다. 한 적합한 기술은 푸리에 변환 근적외선 분광법(FTNIR)을 사용한다. 반 응기의 고체 함량은 생성된 중합체 (고체)를 기초로 계산되거나, 반응기 함유물의 점도 또는 밀도 측정치의 사 용에 의해 직접적으로 측정될 수도 있다.

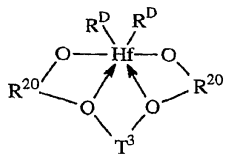
[0074] 다중 반응기 중합 방법이 본 발명에 적합하게 사용될 수 있다. 그 예는 다른 것들 중에서도 USP 3,914,342 호 에 개시되어 있는 것과 같은 시스템을 포함한다. 다중 반응기는 직렬 또는 병렬로 작동될 수 있으며, 반응기 중 적어도 하나에서 본 발명에 따르는 적어도 1종의 촉매 조성물이 사용된다. 반응기 중 하나 또는 양자 모두 가, 상이한 공단량체 도입 능력 및/또는 상이한 분자량 형성 능력을 갖는 적어도 2종의 촉매를 또한 함유할 수 있다. 일 실시양태에서, 비교적 고분자량의 생성물(100,000 내지 1,000,000을 초과하는, 더욱 바람직하게는 200,000 내지 500,000의 M_w)이 형성되는 한편, 제2 반응기에서는 비교적 저분자량의 생성물(M_w 2,000 내지 300,000)이 형성된다. 이들 반응기 생성물의 양자는 유사하거나 상이한 밀도 및/또는 엘라스토머 함량을 가질 수 있다. 최종 생성물은 탈휘발화 전에 조합되는 두 반응기 배출물의 혼합물이며 2종 이상의 중합체 생성물의 균일한 혼합을 초래한다. 또 다른 실시양태에서, 하나의 반응기는 고분자량 프로필렌 단일중합체를 제조하는 한편, 제2의 반응기는 프로필렌과 에틸렌의 공중합체 또는 프로필렌, 에틸렌 및 1종 이상의 디엔의 혼성중합체 를 제조하도록 사용될 수 있다. 그러한 이중 반응기 공정은 충격 개질된 생성물 또는 맞춤형된 성질을 갖는 생 성물의 제조를 가능하게 한다. 일 실시양태에서, 상기 반응기는 직렬로 연결되며, 즉, 상기 제1 반응기로부터 의 배출물이 제2 반응기에 투입되고, 새로운 단량체, 용매 및/또는 수소가 상기 제2 반응기에 선택적으로 첨가 된다. 반응기 조건은 제1 반응기에서 제조된 중합체 대 제2 반응기에서 제조된 중합체의 중량 비가 이상적으로 는 5:95 내지 95:5의 범위 내에 있도록 조절된다. 전술한 이중 반응기 공정은 넓어진 분자량 분포 또는 폴리분 산성 지수(PDI)를 갖는 중합체를 생성할 수 있다는 것이 당업자에게는 잘 인식될 것이다. 전술한 방식으로 제 조된 바람직한 중합체는 2.8 내지 10.0, 더욱 바람직하게는 3.0 내지 7.0의 PDI를 갖는다.

[0075] 또다른 실시양태에서, 직렬로 작동되는 두 반응기 중 첫 번째를 포함하는, 중합 공정 중 하나의 반응기는, 당 분야에 공지된 다수의 촉매 중 하나와 같은, 불균일 지글러-나타 촉매 또는 크롬 함유 촉매를 함유한다. 지글러-나타 촉매의 예는 $MgCl_2$ 상에 지지된 티탄-기재 촉매를 비제한적으로 포함하고, 적어도 하나의 알루미늄-알킬 결합을 함유하는 알루미늄의 화합물을 추가로 포함한다. 적합한 지글러-나타 촉매 및 그의 제조는 USP 4,612,300 호, 4,330,646 호 및 5,869,575 호에 개시된 것들을 비제한적으로 포함한다. 적합한 크롬 기재 촉매는 USP 4,981,927 호, 4,835,219 호, 4,564,660 호, 4,173,548 호, 3,953,413 호 등에 개시된 것들이다.

[0076] 단일 반응기, 다중 촉매 공정도 본 발명에 유용하다. 일 실시양태에서, 2종 이상의 촉매가 본원에 개시된 고 단량체 전환율 조건에서 단일 반응기 내에 도입되며, 여기에서 각각의 촉매는 고유하게 상이한 중합체 생성물을 생성한다. 일 실시양태에서, 하나의 촉매로부터 비교적 고분자량의 생성물(100,000 내지 1,000,000을 초과하는, 더욱 바람직하게는 200,000 내지 500,000의 M_w)이 형성되는 한편, 다른 촉매로부터는 비교적 저분자량의 생성물(M_w 2,000 내지 300,000)이 형성된다. 이들 촉매 조성물의 양자는 유사하거나 상이한 공단량체 형성 능력을 가질 수 있으며, 그 중 적어도 1종은 본원에 기재된 것과 같은 금속 착물을 포함한다. 수득되는 중합체는 단일 반응기에서 사용되는 2종의 촉매의 비에 의존하는 성질을 가질 것이다. 중합체 분자량, 공단량체 도입 능력, 공정, 및 상기 생성물을 위한 촉매 비의 적절한 조합이 USP 6,924,342 호에 개시되어 있다. 본 발명의 촉매 조성물의, 지글러/나타 촉매를 포함하는 다른 올레핀 중합 촉매와의 독특한 상용성으로 인하여, 상기 제2 촉매 조성물은 본원에 개시된 것과 같은 금속 착물, 메탈로센, 또는 금속 착물(제한된 기하학의 금속 착물을 포함)을 함유하는 여타 π -결합된 리간드 기, 또는 금속 착물을 함유하는 다가의 헤테로원자 리간드 기, 특히 다가의 피리달아민 또는 이미디졸릴아민 기재 착물 및 4가의 산소-연결된 비페닐페놀 기재 4족 금속 착물을 포함할 수 있다.

[0077] 금속 착물

[0078] 본 발명에 따라 사용하기 적합한 금속 착물은 하기 화학식에 해당하는 화합물을 포함한다:



[0079]

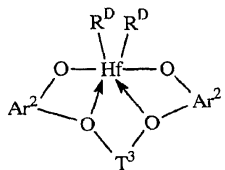
[0080] (상기 식에서,

[0081] R^{20} 은 독립적으로 각각의 경우에, 수소를 제외하고 5 내지 20개의 원자를 함유하는 2가 방향족 또는 비활성 치환된 방향족기이고;

[0082] T^3 은 수소를 제외하고 3 내지 20개의 원자를 갖는 2가 탄화수소 또는 실란기, 또는 이들의 비활성 치환된 유도체이고;

[0083] R^D 는 독립적으로 각각의 경우에, 수소를 제외하고 1 내지 20개의 원자를 갖는 1가 리간드 기이거나, 2개의 R^D 기는 함께, 수소를 제외하고 1 내지 20개의 원자를 갖는 2가 리간드 기임).

[0084] 바람직하게는, 이러한 착물은 하기 화학식의 화합물에 해당한다:



[0085]

[0086] (상기 식에서,

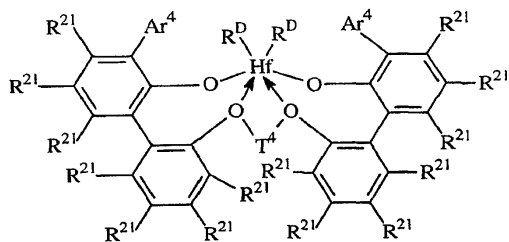
[0087] Ar^2 는 독립적으로 각각의 경우에, 수소 또는 임의의 치환체의 임의의 원자를 제외하고 6 내지 20개의 원자를 갖는 아릴렌, 또는 알킬-, 아릴-, 알콕시- 또는 아미노-치환된 아릴렌 기이고;

[0088] T^3 는 수소를 제외하고 3 내지 20개의 원자를 갖는 2가의 탄화수소 가교 기, 바람직하게는 산소 원자와는 별개로

3개 이상의 탄소 원자를 갖는 2가의 치환된 또는 비치환된 C₃₋₆ 지방족, 지환족 또는 비스(알킬렌)-치환된 지환족 기이며;

[0089] R^D는 독립적으로 각각의 경우에, 수소를 제외하고 1 내지 20개의 원자로 된 1가 리간드 기이거나, 2개의 R^D 기는 함께, 수소를 제외하고 1 내지 40개의 원자로 된 2가의 리간드 기임).

[0090] 본원에서 사용하기에 적합한 금속 착물의 보다 바람직한 예로는 하기 화학식의 화합물을 들 수 있다:



[0091]

[0092] (상기 식에서,

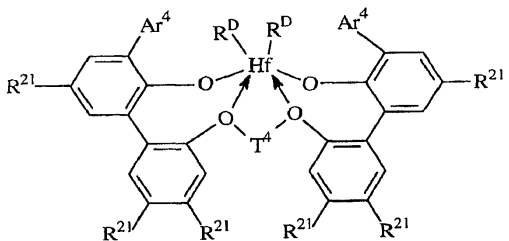
[0093] Ar⁴는 독립적으로 각각의 경우에, C₆₋₂₀ 아릴 또는 그의 비활성 치환된 유도체, 특히 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-피롤-1-일, 나프틸, 안트라센-5-일, 1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일이고;

[0094] T⁴는 독립적으로 각각의 경우에, 프로필렌-1,3-디일 기, 비스(알킬렌)시클로hexan-1,2-디일 기, 또는 각각 탄소 수 20개 이하의 1 내지 5개의 알킬, 아릴 또는 아르알킬 치환체로 치환된 그의 비활성 치환된 유도체이고;

[0095] R²¹은 독립적으로 각각의 경우에, 수소, 할로, 또는 수소를 제외하고 50개 이하의 원자를 갖는 히드록아르빌, 트리히드록아르빌실릴, 트리히드록아르빌실릴히드록아르빌, 알콕시 또는 아미노이고;

[0096] R^D는 독립적으로 각각의 경우에, 할로, 또는 수소를 제외하고 20개 이하의 원자를 갖는 히드록아르빌 또는 트리히드록아르빌실릴 기이거나, 2개의 R^D 기는 함께, 수소를 제외하고 40개 이하의 원자를 갖는 2가 히드록아르빌렌, 히드록아르바디일 또는 트리히드록아르빌실릴기임).

[0097] 특히 바람직한 금속 착물은 하기 화학식의 화합물이다:



[0098]

[0099] (상기 식에서,

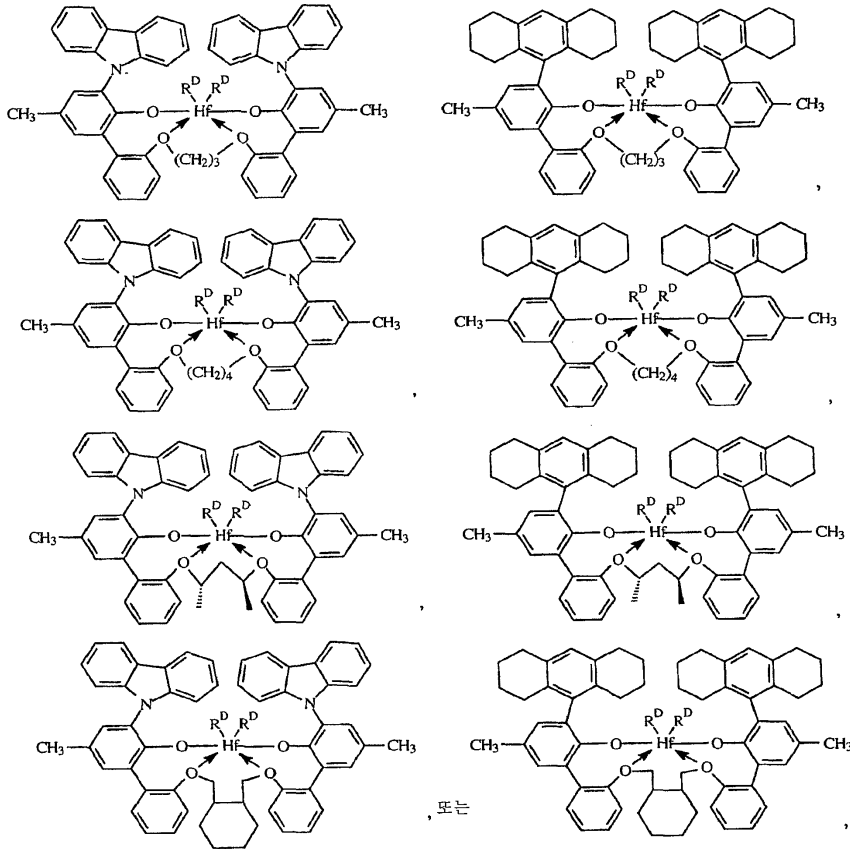
[0100] Ar⁴는 독립적으로 각각의 경우에, 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-피롤-1-일 또는 안트라센-5-일이고;

[0101] R²¹은 독립적으로 각각의 경우에, 수소, 할로, 또는 수소를 제외하고 50개 이하의 원자를 갖는 히드록아르빌, 트리히드록아르빌실릴, 트리히드록아르빌실릴히드록아르빌, 알콕시 또는 아미노이고;

[0102] T⁴는 프로판-1,3-디일 또는 비스(메틸렌)시클로hexan-1,2-디일이고;

[0103] R^D는 독립적으로 각각의 경우에, 할로, 또는 수소를 제외하고 20개 이하의 원자를 갖는 히드록아르빌 또는 트리히드록아르빌실릴 기이거나, 2개의 R^D 기는 함께, 수소를 제외하고 40개 이하의 원자를 갖는 히드록아르빌렌, 히드록아르바디일 또는 히드록아르빌실란디일 기임).

[0104] 본 발명에 따른 가장 바람직한 금속 착물은 하기 화학식의 화합물에 해당한다:



[0105]

[0106] (상기 식에서,

[0107] R^D 는 독립적으로 각각의 경우에, 클로로, 메틸 또는 벤질임).

[0108] 적합한 금속 착물의 특정 예로는 다음의 화합물이 있다:

[0109] A) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디메틸,

[0110] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디클로라이드,

[0111] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디벤질,

[0112] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디메틸,

[0113] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디클로라이드,

[0114] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디벤질,

[0115] B) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디메틸,

[0116] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디클로라이드,

[0117] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디벤질,

[0118] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디메틸,

[0119] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디클로라이드,

- [0120] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디벤질,
- [0121] C) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디메틸,
- [0122] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디클로라이드,
- [0123] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디벤질,
- [0124] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디메틸,
- [0125] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디클로라이드,
- [0126] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디벤질,
- [0127] D) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디메틸,
- [0128] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디클로라이드,
- [0129] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디벤질,
- [0130] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디메틸,
- [0131] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디클로라이드, 및
- [0132] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디벤질.
- [0133] 전술한 금속 착물은 전이 금속의 공급원 및 중성의 다관능성 리간드 공급원을 수반하는 표준 금속화 및 리간드 교환 방법에 의해 편리하게 제조될 수 있다. 사용되는 기술은 USP 6,827,976 호 및 US2004/0010103 호 등에 개시된 것과 동일하거나 유사하다.
- [0134] 금속 착물은 활성화되어, 공촉매와 조합됨으로써 활성 촉매 조성물을 형성한다. 활성화는 촉매 조성물을 반응기에 가하기 전에, 반응 혼합물 중 다른 성분의 존재 또는 부재 하에 일어나거나, 상기 금속 착물 및 활성화 공촉매를 반응기에 별도로 가하여 그-자리에서 일어날 수 있다.
- [0135] 단량체
- [0136] 본원에 사용하기에 적합한 올레핀 혼합물은 에틸렌, 1종 이상의 C₃₋₃₀ α-올레핀 및 1종 이상의 공액 또는 비공액 디엔의 혼합물을 포함한다. 적합한 α-올레핀 공단량체는 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 및 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4,6-디메틸-1-헵텐 및 비닐시클로헥산을 비제한적으로 포함한다.
- [0137] 본원에 사용하기에 적합한 디엔은 6 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 직쇄-, 분지쇄-, 고리형- 및 다환식 탄화수소 디엔을 포함한다. 적합한 비공액 디엔의 예는 1,4-헥사디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔과 같은 직쇄 비고리형 디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔 및 디히드로미리센과 디히드로오시넨의 혼합 이성질체와 같은 분지쇄 비고리형 디엔, 1,3-시클로펜타디엔; 1,4-시클로헥사디엔; 1,5-시클로옥타디엔 및 1,5-시클로데카디엔과 같은 단일 고리 지환족 디엔, 및 테트라히드로인텐, 메틸 테트라히드로인텐, 디시클로펜타디엔, 비시클로-(2,2,1)-헵타-2,5-디엔과 같은 다환의 지환족 융합 및 가교된 고리 디엔; 5-메틸렌-2-노르보르넨 (MNB); 5-프로페닐-2-노르보르넨, 5-이소프로필렌-2-노르보르넨, 5-(4-시클로펜텐일)-2-노르보르넨, 5-시클로헥실렌-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨 및 노르보르나디엔과 같은 알케닐, 알킬리덴, 시클로알케닐 및 시클로알킬리덴 노르보르넨을 비제한적으로 포함한다. EPDM을 제조하는 데 전형적으로 사용되는 디엔 중에서, 특히 바람직한 디엔은 1,4-헥사디엔 (HD), 5-에틸리덴-2-노르보르넨 (ENB),

5-비닐리덴-2-노르보르넨 (VNB), 5-메틸렌-2-노르보르넨 (MNB), 및 디시클로펜타디엔 (DCPD)이다. 가장 특별히 바람직한 디엔은 5-에틸리덴-2-노르보르넨 (ENB)이다.

[0138] 일반적으로, 중합은 올레핀 용액 중합 반응을 위해 종래 기술에 공지된 조건에서 수행될 수 있다. 바람직한 중합 온도는 80 내지 250°C, 더욱 바람직하게는 100 내지 200°C이다. 바람직한 중합 압력은 대기압 내지 3000 기압 (100 kPa 내지 300 MPa), 더욱 바람직하게는 1 MPa 내지 10 MPa이다. 대부분의 중합 반응에서 사용되는 촉매:중합가능한 화합물의 몰비는 10^{-12} :1 내지 10^{-1} :1, 더욱 바람직하게는 10^{-11} :1 내지 10^{-5} :1이다. 매우 바람직하게는, 상기 반응은 연속적인 용액 중합 조건 하에, 즉 단량체(들)를 용액 중합 조건 하에 작동하는 반응기에 연속적으로 가하고, 중합된 생성물을 연속적으로 또는 반-연속적으로 제거하여 회수하거나 제2의 반응기로 보내는 조건 하에 수행된다.

[0139] 바람직하게는, 상기 중합 혼합물은 지방족 또는 지환족 액체 희석제를 포함한다. 그러한 지방족 또는 지환족 액체 희석제의 예는 이소부탄, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 이들의 혼합물과 같은 직쇄 및 분지쇄의 탄화수소; 시클로헥산, 시클로헵탄, 메틸시클로헥산, 메틸시클로헵탄 및 이들의 혼합물과 같은 지환족 탄화수소; 및 과플루오르화 C_{4-10} 알칸과 같은 과플루오르화 탄화수소 등을 포함한다. 톨루엔, 에틸벤젠 또는 크실렌과 같은 소량의 방향족 탄화수소가 또한 포함될 수도 있으나, 바람직하지는 않다. 전술한 혼합물이 또한 적합하다. 바람직한 액체 희석제는, 118°C의 증류, ASTM D 86, IBP, 137°C의 증류, ASTM D 86, 건조 점, 및 0.72의 비중, 15.6°C, ASTM D 1250을 갖는, 엑손모빌 코포레이션(ExxonMobil Corporation)으로부터 입수가 가능한 상품명 이소파(Isopar™) E 하에 시판되는 수소화된 올리고머성 지방족 탄화수소 혼합물이다.

[0140] 본 방법에서 분자량 조절제 또는 사슬 전달제를 사용하는 것이 바람직하다. 그러한 분자량 조절제의 예는 수소, 트리알킬 알루미늄 화합물, 또는 기타 공지된 사슬 전달제를 포함한다. 수소가 가장 바람직한 분자량 조절제 또는 사슬 전달제이다. 본 발명을 이용하는 특별한 장점은 좁은 분자량 분포의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체를 제조할 수 있는 능력(반응 조건에 따라)이다. 바람직한 중합체는 3.0 미만, 더욱 바람직하게는 2.6 미만의 Mw/Mn을 갖는다. 그러한 좁은 분자량 분포의 중합체 생성물은 감소된 수준의 추출가능 물질 및 금속 값 외에도 향상된 인장 강도 성질로 인하여 매우 바람직하다.

[0141] 본 발명의 범위를 어떤 식으로든 제한하지 않고, 본 중합 방법을 수행하기 위한 하나의 방법은 다음과 같다. 교반-탱크 반응기에, 중합될 단량체를 임의의 용매 또는 희석제와 함께 연속적으로 도입한다. 반응기는 단량체와 함께 임의의 용매 또는 희석제 및 용해된 중합체로 주로 이루어진 액체 상을 함유한다. 공촉매 및 선택적으로 사슬 전달제와 함께 촉매를 상기 반응기의 액체 상 또는 그의 임의의 재순환된 부분에 연속적으로 또는 간헐적으로 도입한다. 반응기 온도는 용매/단량체 비, 촉매 첨가 속도를 조절함으로써, 뿐만 아니라 코일, 재킷 또는 그 양자를 냉각 또는 가열하는 것을 이용하여 조절될 수 있다. 중합 속도는 촉매 첨가 속도에 의해 조절된다. 압력은 단량체 유량 및 휘발성 성분의 분압에 의해 조절된다. 중합체 생성물의 에틸렌 함량은 반응기 중 에틸렌 대 공단량체의 비에 의해 결정되며, 이는 상기 성분 각각의 반응기로의 공급 유속을 조절함으로써 조절된다. 중합체 생성물의 분자량은 온도, 단량체 농도와 같은 여타 중합 변수를 조절함으로써, 또는 앞에 언급된 사슬 전달제의 유속에 의해 선택적으로 조절된다. 반응기를 빠져나오면, 배출물을 물, 수증기 또는 알코올과 같은 촉매 소멸제와 접촉시킨다. 중합체 용액을 선택적으로 가열하고, 기체상 단량체 뿐만 아니라 잔류 용매 또는 희석제를 감압 하에 플래싱시킴으로써 중합체 생성물을 회수하고, 필요하다면 탈휘발화 압출기와 같은 장비에서 휘발성 물질을 더 제거한다. 연속적 공정에서, 촉매 및 중합체의 반응기 중 평균 체류 시간은 일반적으로 5분 내지 8시간, 바람직하게는 10분 내지 6시간이다.

[0142] 별법으로, 전술한 중합은 임의로 촉매 및/또는 사슬 전달제의 별도 첨가와 함께, 단열 또는 비-단열 용액 중합 조건 하에, 또는 전술한 반응기 조건의 조합하에 작동하는 연속적 루프 반응기에서 반응기의 상이한 영역들 간에 구축된 단량체, 공단량체, 촉매 또는 공촉매의 구배의 존재 또는 부재 하에 수행될 수 있다. 적합한 루프 반응기 및 그와 함께 사용하기 적합한 다양한 작업 조건의 예를 USP 5,977,251 호, 6,319,989 호 및 6,683,149 호에서 찾아볼 수 있다.

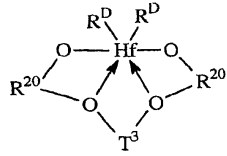
[0143] 특정 실시양태

[0144] 하기 실시양태가 첨부된 청구의 범위에 대한 구체적인 개시를 목적으로 제공된다.

[0145] 1. 다가 아릴옥시에테르의 하프늄 착물을 포함하는 촉매 조성물의 존재하에 중합을 수행하는 것을 포함하는, 연속 용액 중합 조건하에 프로필렌, 임의로 에틸렌, 및 추가로 임의로 1종 이상의 C_{4-30} α -올레핀 및/또는 1종 이

상의 공역 또는 비공역 디엔을 중합하여 고분자량 중합체 또는 혼성중합체를 제조하는 방법.

[0146] 2. 실시양태 1에 있어서, 금속 착물이 하기 화학식의 화합물 및 120 내지 250℃의 온도 및 100 kPa 내지 300 MPa의 압력하에 활성화 공촉매에 해당하는 것인 방법.



[0147]
[0148] (상기 식에서,

[0149] R^{20} 은 독립적으로 각각의 경우에, 수소를 제외하고 5 내지 20개의 원자를 함유하는 2가 방향족 또는 비활성 치환된 방향족기이고;

[0150] T^3 은 수소를 제외하고 3 내지 20개의 원자를 갖는 2가 탄화수소 또는 실란기, 또는 이들의 비활성 치환된 유도체이고;

[0151] R^D 는 독립적으로 각각의 경우에, 수소를 제외하고 1 내지 20개의 원자를 갖는 1가 리간드 기이거나, 2개의 R^D 기는 함께, 수소를 제외하고 1 내지 20개의 원자를 갖는 2가 리간드 기임)

[0152] 3. 실시양태 1에 있어서, 프로필렌과 에틸렌을 중합하여 프로필렌 85 내지 98 중량%를 함유하고, 50,000 g/몰 이상의 Mw를 갖는 프로필렌/에틸렌 공중합체를 형성하는 방법.

[0153] 4. 실시양태 1에 있어서, 반응기 중 프로필렌 농도 8% 이하 및 반응 혼합물의 고체 함량 15% 이상을 이용하여 130 내지 250℃의 온도에서 수행되는 연속 용액 중합 방법인 방법.

[0154] 5. 실시양태 4에 있어서, 중합 온도가 130 내지 200℃인 방법.

[0155] 6. 실시양태 1에 있어서, 중합 수행 조건하에 미반응 단량체(들)를 반응 혼합물의 재순환 전에 반응 혼합물의 잔류 용매로부터 분리하지 않는 방법.

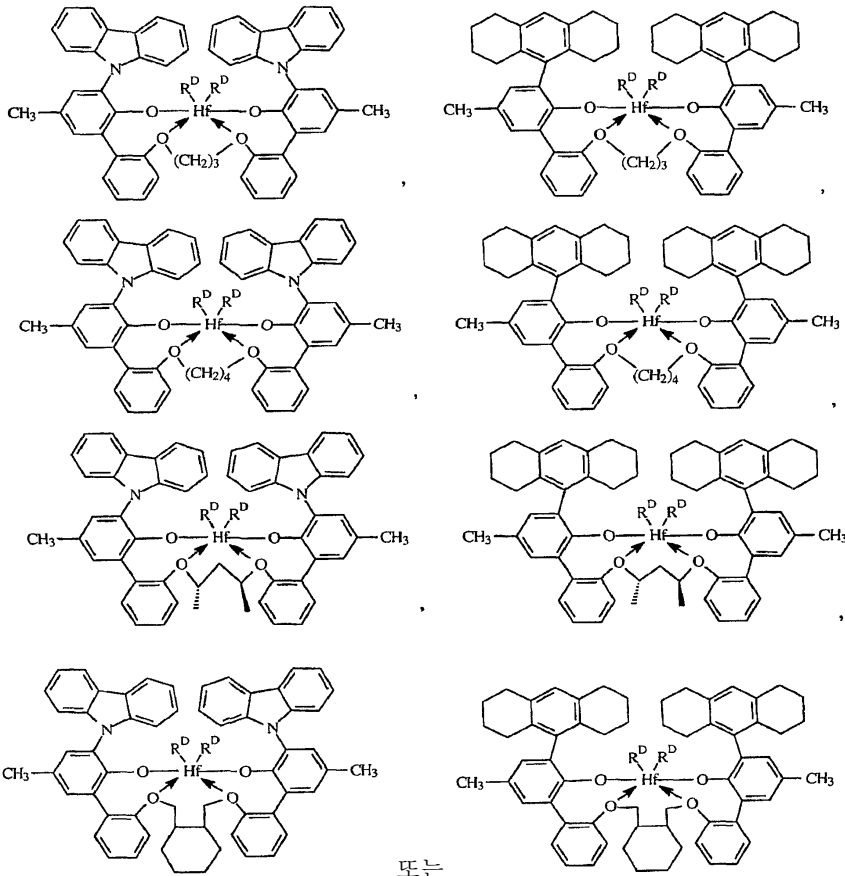
[0156] 7. 실시양태 1에 있어서, 프로필렌 전환율이 75 몰% 이상인 방법.

[0157] 8. 실시양태 1에 있어서, 프로필렌 및 에틸렌을 주성분으로 포함하는 단량체 혼합물을 중합하는 방법.

[0158] 9. 실시양태 1에 있어서, 공촉매가 Hf를 기준으로 20:1 내지 150:1의 몰비를 제공하는 양으로 존재하는 알루미늄 산인 방법.

[0159] 10. 실시양태 9에 있어서, 알루미늄산이 트리(이소부틸)알루미늄 개질된 메트알루미늄 산 또는 트리(n-옥틸)알루미늄 개질된 메트알루미늄 산인 방법.

[0160] 11. 실시양태 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 금속 착물이 하기 화학식의 화합물 중 하나에 해당하는 것인 방법.



[0161]

[0162]

[0163]

[0164]

[0165]

[0166]

[0167]

[0168]

[0169]

[0170]

[0171]

[0172]

[0173]

[0174]

[0175]

[0176]

또는

(상기 식에서,

R^D는 독립적으로 각각의 경우에, 클로로, 메틸 또는 벤질임)

12. 실시양태 11에 있어서, 금속 착물이

A) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디벤질,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디벤질,

B) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디벤질,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디클로라이드,

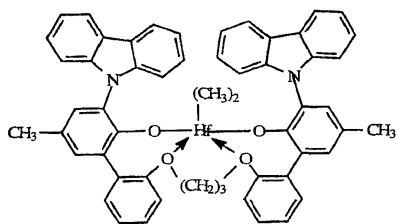
- [0177] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄(IV) 디벤질,
- [0178] C) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디메틸,
- [0179] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디클로라이드,
- [0180] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디벤질,
- [0181] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디메틸,
- [0182] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디클로라이드,
- [0183] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄(IV) 디벤질,
- [0184] D) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디메틸,
- [0185] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디클로라이드,
- [0186] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디벤질,
- [0187] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디메틸,
- [0188] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디클로라이드, 및
- [0189] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디벤질
- [0190] 로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.
- [0191] 본 발명은 구체적으로 개시되지 않은 임의의 성분이 없이 수행가능하며, 다단계 중합 시스템 디자인으로 임의의 다른 적합한 반응 또는 공정과 조합될 수 있음이 이해된다. 이하의 실시예는 본 발명을 더욱 설명하기 위한 것이지 제한하는 것으로 간주되어서는 아니된다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준으로 표현된다.

실시예

[0192] 실시예 1 내지 6

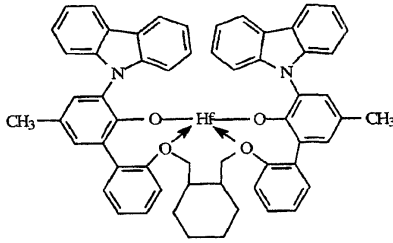
금속 착물의 제조

[0194] US-A-2004/0010103의 합성 방법을 실질적으로 반복하여 금속 착물 A1 및 A2를 제조하였다.



[0195]

[0196] A1: 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄(IV) 디메틸



[0197]

[0198] A2: 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-트랜스-1,2-시클로헥산디일하프늄(IV) 디메틸

[0199] 연속 중합 조건, 실시예 1 내지 6

[0200] 연속적 용액 중합은 내부 교반기가 장치된 컴퓨터 제어되는 오토클레이브 반응기에서 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매(ExxonMobil, Inc.로부터 입수가능한 Isopar™ E), 에틸렌, 프로필렌, 5-에틸리텐-2-노르보르넨, 및 수소를, 온도 조절을 위한 재킷 및 내부 열전쌍이 장치된 3.8 L 반응기에 연속적으로 공급하였다. 반응기에 공급되는 용매는 질량-유동 조절기에 의해 측정하였다. 가변 속도 격막 펌프가 용매 유속 및 반응기에 대한 압력을 조절하였다. 펌프의 배출구에서, 측부 스트림을 취하여 촉매 및 공촉매 주입 라인 및 반응기 교반기를 위한 플러시 흐름을 제공하였다. 상기 흐름은 질량 유동계에 의해 측정되고, 조절 밸브 또는 바늘 밸브의 수동 조절에 의해 조절되었다. 남은 용매를 단량체 및 수소와 조합하여 상기 반응기에 공급하였다. 질량 유동 조절기를 이용하여 필요에 따라 수소를 상기 반응기에 공급하였다. 용매/단량체 용액의 온도는 반응기에 들어가기 전 열 교환기를 이용하여 조절되었다. 상기 스트림은 반응기의 바닥으로 도입하였다.

[0201] 촉매 및 공촉매 성분 용액은 펌프 및 질량 유동계를 이용하여 계량되고 촉매 플러시 용매와 조합되어 반응기의 바닥으로 도입되었다. 사용된 공촉매는 제3 성분인, 5/1의 전이 금속을 기준으로 몰 비로 약 1/3의 i-부틸/메틸 기 몰 비를 함유하는, 트리(이소부틸)알루미늄 개질된 메트알루목산 (MMAO)과 조합된, 메틸디(옥타데실)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(MDB)와 거의 동일한 화학량론의 장쇄 알킬 암모늄 보레이트이었다. 상기 반응기는 격렬하게 교반하면서 500 psig(3.45 MPa)에서 액체-충만하게 가동되었다. 반응기의 상단에 있는 출구 라인을 통해 생성물을 꺼냈다. 반응기로부터 모든 출구 라인을 수증기 추적하고 단열시켰다. 상기 출구 라인에 소량의 물을 임의의 안정화제 또는 다른 첨가제와 함께 가하고 그 혼합물을 정적 혼합기로 통과시켜 중합을 중지시켰다. 이어서, 생성물 스트림을 탈휘발화에 앞서 열 교환기로 통과시켜 가열하였다. 상기 중합체 생성물은 탈휘발화 압출기 및 수-냉각되는 펠렛화기를 이용하여 압출에 의해 회수하였다.

[0202] 공정의 세부 사항 및 결과가 표 1에 포함되어 있다.

표 1

실시예	촉매	Al:Hf	B:Hf	T °C	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	생성 속도 ³	효율 ⁴	MFR ⁵
					유속 (kg/시)	유속 (kg/시)	유속 ¹ (sccm)	전환율 ¹ (%)	전환율 ¹ (%)			
1	A1	30	1.5	120	0.15	2.00	35.0	87.0	62.5	1.72	3.4	3.24
2	"	20	"	120	0	"	4.9	"	76.1	1.54	16.3	3.53
3	"	25	"	130	0	"	4.9	"	80.1	1.61	7.8	7.43

[0203]

[0204] 1. 반응기 중 전환율%

[0205] 2. 표준 cm³/분

[0206] 3. 생성 속도 kg/시

[0207] 4. 효율, 중합체 g/Hf μg

[0208] 5. 용융 유속 dg/분

[0209] 3.7 MPa의 반응 압력하에 금속 착물 A2, Hf를 기준으로 1.2/1의 몰비의 MDB 공촉매 및 MMAO (25/1 Al/Hf)를 사

용하여 대규모로 실시예 1 내지 3의 반응 조건을 실질적으로 반복하였다. 추가의 공정 세부 사항 및 결과가 하기 표 2에 포함되어 있다.

표 2

실시예	T °C	C ₂ H ₄ 유속 (kg/시)	C ₃ H ₆ 유속 (kg/시)	총 공급 (kg/시)	C ₃ H ₆ (%) ¹	고체 ² (%)	H ₂ 몰 (%) MFR ³ kg/몰	Mw	밀도 (g/cm ³)
4	130	6.5	113.0	591	4.5	19.8	0.10 8.54	229	0.8883
5	145	"	"	"	"	"	0.07 7.45	243	0.8877
6	155	"	"	"	"	19.5	0.04 7.01	232	0.8871

[0210]

[0211]

[0212]

[0213]

1. 반응기 함유물 중 프로필렌%

2. 반응기 중 고체%

3. 용융 유속 dg/분