



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월12일

(11) 등록번호 10-1519805

(24) 등록일자 2015년05월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 297/08 (2006.01) C08L 53/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7007655(분할)

(22) 출원일자(국제) 2006년09월14일

심사청구일자 2014년04월23일

(85) 번역문제출일자 2014년03월24일

(65) 공개번호 10-2014-0043507

(43) 공개일자 2014년04월09일

(62) 원출원 특허 10-2008-7008832

원출원일자(국제) 2006년09월14일

심사청구일자 2011년09월09일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/036038

(87) 국제공개번호 WO 2007/035485

국제공개일자 2007년03월29일

(30) 우선권주장

60/717,545 2005년09월15일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010105390 A*

KR1020040032897 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨

미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자

웬젤, 티모시, 티.

미국 48642 미시간주 미들랜드 제퍼슨 로드 6909 앤.

카르나한, 에드문드, 엠.

미국 77545 텍사스주 프레스노 트윈 엘름 드라이브 4619

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 정태광

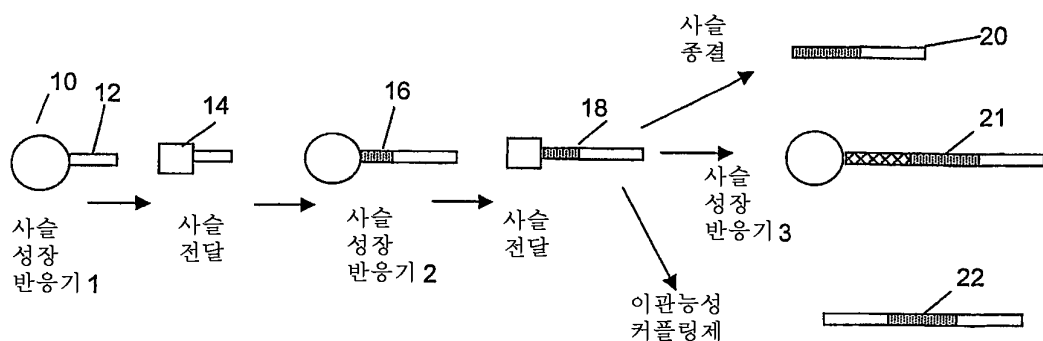
(54) 발명의 명칭 제어된 블록 서열 분포를 갖는 촉매적 올레핀 블록 공중합체

(57) 요약

본 발명은 1) 반응기 또는 반응기 구역에서 첨가 중합 조건 하에 첨가 중합성 단량체 또는 단량체의 혼합물을 하나 이상의 올레핀 중합 촉매 및 보조촉매를 포함하는 조성물과 접촉시키고, 상기 단량체 또는 단량체들로부터 중합체 사슬이 형성되는 것을 특징으로 하는 단계; 2) 반응 혼합물을 제2 반응기 또는 반응기 구역에 전달하고, 임

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



의로 하나 이상의 추가 반응물, 촉매, 단량체 또는 다른 화합물을 상기 전달 전, 전달과 동시에 또는 전달 후에 첨가하는 단계; 및 3) 중합이 상기 제2 반응기 또는 반응기 구역에서 일어나도록 하여 단계 1)에서 형성된 중합체 사슬과 차별화된 중합체 사슬을 형성하는 단계를 포함하며, 사슬 서플링제를 반응 혼합물에 단계 1) 전, 단계 1) 동안 또는 단계 1) 후에 첨가하여 단계 3)으로부터 생성된 중합체 분자의 일부 이상이 둘 이상의 화학적 또는 물리적으로 구별되는 블록 또는 세그먼트를 포함하도록 하는 것을 특징으로 하는, 하나 이상의 첨가 중합성 단량체의 중합 방법 및 이로부터 생성된 중합체 생성물에 관한 것이다.

(72) 발명자

쿨만, 로저, 엘.

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 듀베리 117

후스타드, 필립, 디.

미국 77578 엑스엑스 만벨 로즈 워터 코트 3618

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

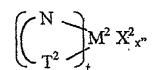
1) 반응기 또는 반응기 구역에서 첨가 중합 조건 하에 첨가 중합성 단량체 또는 단량체의 혼합물을 하나 이상의 올레핀 중합 촉매 및 보조촉매를 포함하는 조성물과 접촉시키고, 상기 단량체 또는 단량체들로부터 중합체 사슬이 형성되는 것을 특징으로 하는 단계;

2) 상기 단계 1)의 반응 혼합물을 제2 반응기 또는 반응기 구역에 전달하고, 임의로 하나 이상의 추가 중합성 단량체 또는 그의 혼합물, 촉매, 또는 용매, 보조제, 스캐빈저 및 중합 보조제로부터 선택되는 기타 화합물을 상기 전달 전, 전달과 동시에 또는 전달 후에 첨가하는 단계; 및

3) 중합이 상기 제2 반응기 또는 반응기 구역에서 일어나도록 하여 단계 1)에서 형성된 중합체 사슬과 차별화된 중합체 사슬을 형성하는 단계를 포함하며,

사슬 서틀링제를 상기 단계 1)의 반응 혼합물에 단계 1) 전, 단계 1) 동안 또는 단계 1) 후에 첨가하여 단계 3)으로부터 생성된 중합체 분자의 일부 이상이 둘 이상의 화학적 또는 물리적으로 구별되는 블록 또는 세그먼트를 포함하도록 하는 것을 특징으로 하고,

촉매가 하기 화학식에 상응하는 금속 착체를 포함하고,



(상기 식에서,

M^2 는 원소 주기율표의 제4족 내지 제10족 금속이고;

T^2 는 질소, 산소 또는 인 함유 기이고;

X^2 는 할로, 히드로카르빌 또는 히드로카르빌옥시이고;

t는 1 또는 2이고;

x"는 전하 균형을 제공하도록 선택된 수이고;

T^2 및 N은 가교 리간드에 의해 연결된다)

상기 분자내 세그먼트는 쉘츠-플로리(Schulz-Flory) 분자량 분포, 쉘츠-플로리 블록 길이 분포 및 1.7 내지 15의 다분산도를 갖는 것을 특징으로 하는,

차별화된 중합체 조성 또는 특성을 갖는 2 영역 또는 세그먼트를 포함하는 공중합체를 형성하기 위한 하나 이상의 첨가 중합성 단량체의 중합 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제3항에 있어서, 화학적 또는 물리적으로 구별되는 블록 또는 세그먼트가 상이한 공단량체 혼입 지수를 갖는 것인 방법.

청구항 6

(1) 유기 또는 무기 중합체 및 (2) 제3항의 방법에 따라 제조된, 상이한 화학적 또는 물리적 특성을 포함하는 둘 이상의 균질한 분자내 세그먼트 또는 블록을 포함하는 공중합체를 포함하는 중합체 혼합물.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

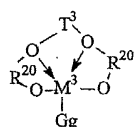
1) 반응기 또는 반응기 구역에서 첨가 중합 조건 하에 첨가 중합성 단량체 또는 단량체의 혼합물을 하나 이상의 올레핀 중합 촉매 및 보조촉매를 포함하는 조성물과 접촉시키고, 상기 단량체 또는 단량체들로부터 중합체 사슬이 형성되는 것을 특징으로 하는 단계;

2) 상기 단계 1)의 반응 혼합물을 제2 반응기 또는 반응기 구역에 전달하고, 임의로 하나 이상의 추가 중합성 단량체 또는 그의 혼합물, 촉매, 또는 용매, 보조제, 스캐빈저 및 중합 보조제로부터 선택되는 기타 화합물을 상기 전달 전, 전달과 동시에 또는 전달 후에 첨가하는 단계; 및

3) 중합이 상기 제2 반응기 또는 반응기 구역에서 일어나도록 하여 단계 1)에서 형성된 중합체 사슬과 차별화된 중합체 사슬을 형성하는 단계를 포함하며,

사슬 서틀링제를 상기 단계 1)의 반응 혼합물에 단계 1) 전, 단계 1) 동안 또는 단계 1) 후에 첨가하여 단계 3)으로부터 생성된 중합체 분자의 일부 이상이 둘 이상의 화학적 또는 물리적으로 구별되는 블록 또는 세그먼트를 포함하도록 하는 것을 특징으로 하고,

촉매가 하기 화학식에 상응하는 금속 착체를 포함하는 것인,



(상기 식에서,

R^{20} 은 수소 이외에 5 내지 20개의 원자를 함유하는 방향족 또는 비방향족 치환된 방향족기, 또는 그의 다가 유도체인고;

T^3 은 수소 이외에 1 내지 20개의 원자를 갖는 히드록시카르빌렌 또는 실란기, 또는 이들의 비방향족 치환된 유도체인고;

M^3 는 제4족 금속이고;

G는 음이온성, 중성 또는 이음이온성 리간드기이고;

g는 상기 G기의 개수를 나타내는 1 내지 5의 수이고; 및

결합 및 전자 공여 상호작용은 각각 선 및 화살표로 나타낸다)

차별화된 중합체 조성 또는 특성을 갖는 2 영역 또는 세그먼트를 포함하는 공중합체를 형성하기 위한 하나 이상의 첨가 중합성 단량체의 중합 방법.

청구항 10

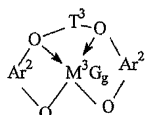
1) 반응기 또는 반응기 구역에서 첨가 중합 조건 하에 첨가 중합성 단량체 또는 단량체의 혼합물을 하나 이상의 올레핀 중합 촉매 및 보조촉매를 포함하는 조성물과 접촉시키고, 상기 단량체 또는 단량체들로부터 중합체 사슬이 형성되는 것을 특징으로 하는 단계;

2) 상기 단계 1)의 반응 혼합물을 제2 반응기 또는 반응기 구역에 전달하고, 임의로 하나 이상의 추가 중합성 단량체 또는 그의 혼합물, 촉매, 또는 용매, 보조제, 스캐빈저 및 중합 보조제로부터 선택되는 기타 화합물을 상기 전달 전, 전달과 동시에 또는 전달 후에 첨가하는 단계; 및

3) 중합이 상기 제2 반응기 또는 반응기 구역에서 일어나도록 하여 단계 1)에서 형성된 중합체 사슬과 차별화된 중합체 사슬을 형성하는 단계를 포함하며,

사슬 서틀링제를 상기 단계 1)의 반응 혼합물에 단계 1) 전, 단계 1) 동안 또는 단계 1) 후에 첨가하여 단계 3)으로부터 생성된 중합체 분자의 일부 이상이 둘 이상의 화학적 또는 물리적으로 구별되는 블록 또는 세그먼트를 포함하도록 하는 것을 특징으로 하고,

촉매가 하기 화학식에 상응하는 금속 착체를 포함하는 것인,



(상기 식에서,

T^3 은 수소 이외에 2 내지 20개 원자를 갖는 2가 가교기이고;

Ar^2 는 각각의 경우에 독립적으로 수소 이외에 6 내지 20개의 원자를 갖는 아릴렌, 또는 알킬- 또는 아릴-치환된 아릴렌기이고;

M^3 는 제4족 금속이고;

G는 각각의 경우에 독립적으로 음이온성, 중성 또는 이음이온성 리간드기이고;

g는 상기 G기의 개수를 나타내는 1 내지 5의 수이고; 및

전자 공여 상호작용은 화살표로 나타낸다)

차별화된 중합체 조성 또는 특성을 갖는 2 영역 또는 세그먼트를 포함하는 공중합체를 형성하기 위한 하나 이상의 첨가 중합성 단량체의 중합 방법.

청구항 11

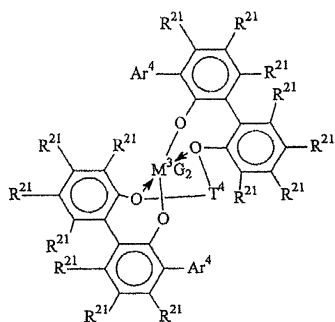
1) 반응기 또는 반응기 구역에서 첨가 중합 조건 하에 첨가 중합성 단량체 또는 단량체의 혼합물을 하나 이상의 올레핀 중합 촉매 및 보조촉매를 포함하는 조성물과 접촉시키고, 상기 단량체 또는 단량체들로부터 중합체 사슬이 형성되는 것을 특징으로 하는 단계;

2) 상기 단계 1)의 반응 혼합물을 제2 반응기 또는 반응기 구역에 전달하고, 임의로 하나 이상의 추가 중합성 단량체 또는 그의 혼합물, 촉매, 또는 용매, 보조제, 스캐빈저 및 중합 보조제로부터 선택되는 기타 화합물을 상기 전달 전, 전달과 동시에 또는 전달 후에 첨가하는 단계; 및

3) 중합이 상기 제2 반응기 또는 반응기 구역에서 일어나도록 하여 단계 1)에서 형성된 중합체 사슬과 차별화된 중합체 사슬을 형성하는 단계를 포함하며,

사슬 서틀링제를 상기 단계 1)의 반응 혼합물에 단계 1) 전, 단계 1) 동안 또는 단계 1) 후에 첨가하여 단계 3)으로부터 생성된 중합체 분자의 일부 이상이 둘 이상의 화학적 또는 물리적으로 구별되는 블록 또는 세그먼트를 포함하도록 하는 것을 특징으로 하고,

촉매가 하기 화학식에 상응하는 금속 착체를 포함하는 것인,



(상기 식에서,

M^3 는 Hf 또는 Zr이고;

Ar^4 는 C_{6-20} 아릴 또는 그의 비활성 치환된 유도체이고;

T^4 는 각각의 경우에 독립적으로 C_{3-6} 알킬렌기, C_{3-6} 시클로알킬렌기, 또는 이들의 비활성 치환된 유도체를 포함하고;

R^{21} 은 각각의 경우에 독립적으로 수소, 할로, 또는 수소 이외에 50개 이하의 원자를 갖는 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴 또는 트리히드로카르빌실릴히드로카르빌이고;

G는 각각의 경우에 독립적으로 할로, 또는 수소 이외에 20개 이하의 원자를 갖는 히드로카르빌 또는 트리히드로카르빌실릴 기이거나, 2개의 G기는 함께 상기 히드로카르빌 또는 트리히드로카르빌실릴 기의 2가 유도체이다)

차별화된 중합체 조성 또는 특성을 갖는 2 영역 또는 세그먼트를 포함하는 공중합체를 형성하기 위한 하나 이상의 첨가 중합성 단량체의 중합 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2005년 9월 15일에 출원된 미국 가출원 제60/717,545호의 이익을 주장한다. 미국 특허 관행의 목적으로, 상기 가출원의 내용은 본원에 참고로 포함된다.

배경 기술

[0002] 본 발명은 단량체 또는 둘 이상의 단량체의 혼합물, 예컨대 에틸렌과 하나 이상의 공단량체의 혼합물을 중합시켜 고유한 물리적 특성을 갖는 혼성중합체 생성물을 형성하는 방법, 상기 혼성중합체의 제조 방법, 및 이로부터 생성된 중합체 생성물에 관한 것이다. 다른 측면에서, 본 발명은 이들 중합체로부터 제조된 물품에 관한 것이다. 본 발명의 중합체는 둘 이상의 상이한 영역 또는 세그먼트 (블록)를 포함하며, 각각의 블록은 일반적으로 균일한 화학적 조성을 갖는 것을 특징으로 하여, 중합체가 고유한 물리적 특성을 갖도록 한다. 이들 유사-블록 공중합체 및 이들을 포함하는 중합체 블렌드는 고체 물품, 예컨대 성형품, 필름, 시트, 및 성형, 압출 또는 다른 공정에 의해 발포된 물체의 제조에 유용하게 사용되며, 접착제, 라미네이트, 중합체 블렌드 및 다른 최종 용도에서의 성분 또는 구성요소로 유용하다. 생성된 제품은 자동차 부품, 예컨대 프로파일, 범퍼 및 내장 부속품; 포장재; 전기 케이블 절연체, 및 다른 응용품의 제조에 사용된다.

[0003] 블록형 구조를 함유하는 중합체는 종종 랜덤 공중합체 및 블렌드에 비해 우수한 특성을 갖는다고 오랫동안 알려져 왔다. 예를 들어, 스티렌과 부타디엔의 삼중블록 공중합체 (SBS) 및 이들의 수소화물 (SEBS)은 내열성과 탄성의 우수한 조합을 갖는다. 다른 블록 공중합체가 또한 당업계에 공지되어 있다. 일반적으로, 열가소성 엘라스토머 (TPE)로 알려진 블록 공중합체는 동일한 중합체에서 결정질 또는 유리질의 "경질" 블록을 연결하는 "연질" 또는 엘라스토머성 블록 세그먼트의 존재로 인해 바람직한 특성을 갖는다. 경질 세그먼트의 용융 온도 또는 유리 전이 온도 이하의 온도에서, 중합체는 엘라스토머 특성을 나타낸다. 보다 높은 온도에서, 중합체는 유

동성이 되어 열가소성 거동을 나타낸다. 블록 공중합체를 제조하는 공지된 방법은 음이온 중합 및 제어된 자유라디칼 중합을 포함한다. 불행히도, 블록 공중합체를 제조하는 이러한 방법은 순차적 단량체 첨가와 비교적 완전한 중합을 필요로 하며, 상기 방법에서 유용하게 사용될 수 있는 단량체의 유형이 제한된다. 예를 들어, SBS 형 블록 공중합체를 형성하는 스티렌과 부타디엔의 음이온 중합에서, 각 중합체 사슬은 화학량론량의 개시제를 필요로 하고, 생성된 중합체는 바람직하게 1.0 내지 1.3의 매우 좁은 분자량 분포 (M_w/M_n)를 갖는다. 즉, 중합체 블록의 길이는 실질적으로 동일하다. 또한, 음이온 및 자유-라디칼 공정은 비교적 느리므로, 공정의 경제성이 불량하고, α -올레핀 중합에 용이하게 이용되지 않는다.

[0004]

블록 공중합체를 촉매적으로, 즉 각 촉매 또는 개시제 분자에 대해 하나 초과 중합체 분자가 생성되는 공정으로 제조하는 것이 바람직할 것이다. 또한, 일반적으로 음이온 또는 자유-라디칼 중합에서 사용하기에 적합하지 않은 에틸렌, 프로필렌 및 고급 알파-올레핀과 같은 올레핀 단량체로부터의 블록 공중합체와 유사한 특성을 갖는 공중합체를 제조하는 것이 더 바람직할 것이다. 특정 상기 중합체에서, 중합체 블록의 일부 또는 모두는 비정질 중합체, 예컨대 에틸렌과 공단량체의 공중합체, 특히 에틸렌과 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀을 포함하는 비정질 랜덤 공중합체를 포함하는 것이 매우 바람직하다. 마지막으로, 중합체 분자의 실질적인 분획이 제어된 블록 수, 특히 이중블록 또는 삼중블록을 갖지만 블록 길이는 동일 또는 거의 동일한 블록 길이보다는 가장 개연성 있는 분포를 갖는 유사-블록 공중합체를 제조하는 것이 바람직할 것이다.

[0005]

종래의 연구자들은 특정 균질한 배위 중합 촉매가 중합 동안 사슬-전달을 억제함으로써, 예를 들어 β -히드라이드 제거에 의한 사슬 전달 또는 다른 사슬 전달 공정이 본질적으로 제거되도록 사슬 전달제 없이 충분히 낮은 온도에서 중합 공정을 수행함으로써 실질적으로 "블록-유사" 구조를 갖는 중합체를 제조하는데 사용될 수 있다고 설명하였다. 상기 조건 하에서, 고도의 전환과 커플링된 상이한 단량체의 순차적 첨가는 상이한 단량체 함량의 서열 또는 세그먼트를 갖는 중합체를 형성하는 것으로 알려져 있다. 상기 촉매 조성물 및 공정에 대한 여러 예가 문헌 [Coates, Hustad, and Reinartz in *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 2236-2257 (2002)] 뿐만 아니라 US-A-2003/0114623에 개관되어 있다.

[0006]

불리하게도, 상기 공정은 순차적 단량체 첨가를 필요로 하고, 활성 촉매 중심 하나 당 단지 하나의 중합체 사슬을 생성하므로, 촉매 생산성이 제한된다. 또한, 비교적 낮은 공정 온도 및 고도의 전환에 대한 필요는 공정 작동 비용을 증가시켜, 이러한 공정이 상업적인 실시예에 부적합하도록 한다. 또한, 촉매가 각각의 중합체 유형의 형성을 위해 최적화될 수 없으므로, 전체 공정은 최대 효율 및/또는 품질 아래의 중합체 블록 또는 세그먼트를 생성하게 한다. 예를 들어, 특정 양의 초기 중결된 중합체의 형성이 일반적으로 불가피하므로, 열등한 중합체 특성을 갖는 블렌드가 형성된다. 따라서, 통상의 작동 조건 하에서, 1.5 이상의 M_w/M_n 을 갖는 순차적으로 제조된 블록 공중합체의 경우, 생성된 블록 길이 분포는 가장 개연성 있는 분포가 아니라 비교적 비균질하다.

[0007]

이러한 이유로, 높은 촉매 효율 및 높은 반응기 온도에서 작동할 수 있는 배위 중합 촉매를 사용하는 공정에서 상이한 물리적 특성을 갖는 일정량 이상의 블록 또는 세그먼트를 포함하는 올레핀 공중합체의 제조 방법을 제공하는 것이 매우 바람직할 것이다. 또한, 말단 블록의 삽입 및 중합체 내 블록의 서열이 공정 조건의 적절한 선택에 의해 영향받을 수 있는 방법 및 이로부터 생성된 공중합체를 제공하는 것이 바람직할 것이다. 마지막으로, 유사-블록 공중합체의 연속 제조 방법을 사용할 수 있다면 매우 바람직할 것이다.

[0008]

올레핀 중합에서 사슬 성장을 방해하는 사슬 전달제로서의 특정 금속 알킬 화합물 및 수소와 같은 다른 화합물의 용도는 당업계에 잘 알려져 있다. 또한, 올레핀 중합에서 스캐빈저 또는 보조촉매로서 상기 화합물, 특히 알루미늄 알킬 화합물을 사용하는 것이 알려져 있다. 문헌 [*Macromolecules*, 33, 9192-9199 (2000)]에서는, 쌍을 이룬 특정 지르코노센 촉매 조성물과 함께 사슬 전달제로서 특정 알루미늄 트리알킬 화합물을 사용하여 이소택틱(isotactic) 및 아택틱(atactic) 사슬 세그먼트를 모두 함유하는 중합체 분획을 소량 함유하는 폴리프로필렌 혼합물이 생성되었다. 문헌 [Liu and Rytter, *Macromolecular Rapid Comm.*, 22, 952-956 (2001)] 및 [Bruaseth and Rytter, *Macromolecules*, 36, 3026-3034 (2003)]에서는, 에틸렌과 1-헥센의 혼합물을 트리메틸알루미늄 사슬 전달제를 함유하는 유사한 촉매 조성물로 중합시켰다. 후자의 참고문헌에서, 저자는 선행 기술 연구를 다음과 같이 요약하고 있다 (일부 인용은 생략):

[0009]

"공지된 중합 거동을 하는 2 가지 메탈로센의 혼합이 중합체 미세구조의 제어에 사용될 수 있다. 2 가지 메탈로센의 혼합에 의한 에텐 중합에 대해 여러 연구가 수행되었다. 분자량이 다른 폴리에텐을 별도로 제공하는 촉매를 조합하여, 보다 광범위하고 몇몇 경우에는 바이모달(bimodal) MWD를 갖는 폴리에텐을 수득할 수 있음이 공통적으로 관찰되었다. 소아레스(Soares) 및 김(Kim)은 실리카 상에 지지된 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ 와 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{CGC}$ (제한된 기하구조 촉매)의 혼합물의 에텐/1-헥센 공중합에 의해 예시된 바와 같이, 이중 단일

부위 촉매에 의해 제조된 중합체의 MWD 바이모달성을 시험하기 위한 기준을 개발하였다 (문헌 [J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 38, 1408-1432 (2000)] 참조). 헤일랜드(Heiland) 및 카민스키(Kaminsky)는 에텐과 1-부텐의 공중합에서 Et-(Ind)₂ZrCl₂와 하프늄 유사체의 혼합물에 대해 연구하였다 (문헌 [Makromol. Chem., 193, 601-610 (1992)] 참조).

[0010] 이들 연구는, 예를 들어 다른 부위에서 종결된 사슬의 재흡착에 의한, 상이한 두 부위 사이의 상호작용에 대한 어떠한 표시도 함유하지 않았다. 그러나, 이와 같은 보고가 프로펜 중합에 대해 발표되었다. 치엔(Chien) 등은 균질한 2원 지르코노센 촉매에 의한 프로펜 중합을 연구하였다 (문헌 [J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 37, 2439-2445 (1999)] 및 [Makromol., 30, 3447-3458 (1997)] 참조). 이소택틱 폴리프로필렌 (i-PP), 아택틱 폴리프로필렌 (a-PP) 및 입체블록 분획 (i-PP-b-a-PP)의 블렌드는 이소스페시픽(isospecific) 및 아스페시픽(aspecific) 전구체를 보조촉매로서의 보레이트 및 TIBA와 함께 포함하는 2원 시스템을 이용하여 획득되었다. 이소스페시픽 및 신디오스페시픽(syndiospecific) 지르코노센의 2원 혼합물을 사용하여, 이소택틱 폴리프로필렌 (i-PP), 신디오택틱(syndiotactic) 폴리프로필렌 (s-PP) 및 입체블록 분획 (i-PP-b-s-PP)의 블렌드를 획득하였다. 입체블록 분획의 형성 메커니즘은 2 가지 상이한 촉매 부위 사이에서 성장하는 사슬의 교환과 관련이 있는 것으로 제안되었다. 프르지빌라(Przybyla) 및 핀크(Fink)는 프로펜 중합을 위해 동일한 실리카 상에 지지된 2 가지 상이한 유형의 메탈로센 (이소스페시픽 및 신디오스페시픽)을 사용하였다 (문헌 [Acta Polym., 50, 77-83 (1999)] 참조). 이들은 특정 유형의 실리카 지지체를 사용하였을 때 촉매 시스템에서 활성 종들 사이에 사슬 전달이 일어나며, 입체블록 PP가 생성되었다고 보고하였다. 리베르(Lieber) 및 브린트징거(Brintzinger)는 성장하는 중합체 사슬을 한 가지 유형의 메탈로센으로부터 다른 유형의 메탈로센으로 전달하는 방법에 대한 보다 상세한 설명을 제시하였다 (문헌 [Macromol., 3, 9192-9199 (2000)] 참조). 이들은 2 가지 상이한 안사(ansa)-지르코노센의 촉매 혼합물에 의한 프로펜 중합을 연구하였다. 상이한 촉매들을 우선 개별적으로 알킬알루미늄 활성 물질과의 알킬-폴리메틸 교환에 대한 경향에 관해 연구한 후에, 함께 입체블록 구조를 갖는 중합체를 생성하는 능력에 대해 연구하였다. 이들은 상이한 입체선택성을 갖는 지르코노센 촉매의 혼합물에 의한 입체블록 중합체의 형성이 Zr 촉매 중심 및 보조촉매의 Al 중심 사이에서의 효율적인 중합체 교환시에 필수적으로 일어난 것이라고 보고하였다."

[0011] 이어서, 브루사쓰(Brusath) 및 라이터(Rytter)는 쌍을 이룬 지르코노센 촉매를 사용하여 에틸렌/1-헥센의 혼합물을 중합시켰을 때 관찰된 결과를 개시하고, 메틸알루미늄 보조촉매를 사용하여 중합 활성, 공단량체의 혼입 및 중합체 미세구조에 미치는 이중 부위 촉매 영향의 효과를 보고하였다.

[0012] 상기 결과 분석은 라이터와 공동 연구자들이 촉매, 보조촉매, 및 중합체 사슬을 사슬 전달제로부터 활성 촉매 부위 둘 모두에 재흡착, 즉 2-경로 재흡착시킬 수 있는 제3의 성분의 조합을 이용하는데 실패했을 수 있음을 나타낸다. 트리메틸알루미늄의 존재로 인해 최초의 공단량체를 혼입시키는 촉매로부터 형성된 중합체에 대해 사슬 종결이 일어날 수 있고, 그 후에 연속 중합이 수반되는 보다 개방된 형태의 촉매 부위와의 중합체 교환이 일어날 수 있는 것으로 나타났으나, 중합체 리간드의 반대 흐름에 대한 증거는 참고문헌에 없는 것으로 나타났다. 사실상, 이후의 문헌 [Rytter, et. al., Polymer, 45, 7853-7861 (2004)]에서는, 이전 실험에서 촉매 부위 사이에서의 사슬 전달이 실제로 일어나지 않았다고 보고하고 있다. 유사한 중합이 WO 98/34970에 보고되었다.

[0013] 미국 특허 제6,380,341호 및 동 제6,169,151호에서는, "유동성(fluxional)" 메탈로센 촉매 (즉 상이한 반응성 비율과 같은 상이한 중합 특성을 갖는 2 가지 입체이성질체 형태 사이에서 비교적 쉬운 전환이 가능한 메탈로센)를 사용하면 "블록형" 구조를 갖는 올레핀 공중합체가 생성된다고 언급하고 있다. 불리하게도, 이와 같은 메탈로센의 각 입체이성질체들은 일반적으로 중합체 형성 특성에 있어 상당한 차이를 갖지 못하고, 예를 들어 고정된 반응 조건 하에서 소정의 단량체 혼합물로부터 고도의 결정질 및 비정질 블록 공중합체 세그먼트를 모두 형성하지 못한다. 또한, 2 가지 "유동성" 형태의 촉매의 상대적 비율이 달라질 수 없기 때문에, "유동성" 촉매를 사용하여 중합체 블록 조성을 다르게 하거나 각 블록의 비율을 다르게 할 수 있는 능력이 없다. 특정 응용을 위해, 고도 결정질의 관능화 또는 보다 용이하게 관능화된 또는 다른 구별되는 특성을 보유한 말단 블록을 갖는 중합체를 제조하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 말단 세그먼트 또는 블록이 비정질이기보다는 결정질 또는 유리질인 중합체는 개선된 내마모성을 갖는 것으로 생각된다. 또한, 비정질 특성을 갖는 블록이 내부에 존재하거나 주로 결정질 또는 유리질 블록 사이를 연결하는 중합체는 개선된 엘라스토머 특성, 예컨대 특히 승온에서 개선된 수축력 및 회복을 갖는다.

[0014] 문헌 [JACS, 2004, 126, 10701-10712]에서, 김슨(Gibson) 등은 분자량 분포에 대한 "촉매에 의한 리빙(living) 중합"의 효과를 논의하였다. 상기 저자들은 촉매에 의한 리빙 중합을 다음과 같이 정의하였다.

- [0015] "... 알루미늄으로의 사슬 전달이 유일한 전달 메카니즘을 구성하고, 전이 금속과 알루미늄 중심 사이에서 성장하는 중합체 사슬의 교환이 매우 빠르고 가역적인 경우, 중합체 사슬은 알루미늄 중심 상에서 성장하는 것으로 나타날 것이다. 이어서, 이는 알루미늄 상에서의 촉매에 의한 사슬 성장 반응으로 합리적으로 설명할 수 있다... 이러한 유형의 사슬 성장 반응에서 관심이 가는 현상은 생성물 분자량의 프와송(Poisson) 분포로, 이는 β -H 전달이 성장을 동반하는 경우에 발생하는 쉘츠-플로리(Schulz-Flory) 분포와는 상반된다."
- [0016] 저자들은 철-함유 촉매를 $ZnEt_2$, $ZnMe_2$ 또는 $Zn(i-Pr)_2$ 와 함께 사용하는, 촉매에 의한 에틸렌의 리빙 동중중합에 대한 결과를 보고하였다. 알루미늄, 붕소, 주석, 리튬, 마그네슘 및 납의 동중리간드성 알킬은 촉매에 의한 사슬 성장을 유도하지 않는다. 보조촉매로서 $GaMe_3$ 을 사용한 결과 좁은 분자량 분포를 갖는 중합체가 생성되었다. 그러나, 시간-의존성 생성물 분포 분석을 수행한 후에, 저자들은 이 반응이 "간단한 촉매에 의한 사슬 성장 반응이 아닌 것"으로 결론을 내렸다. 따라서, 생성물은 유사-블록 공중합체를 구성하지 않았다. 단일 촉매를 사용하는 유사한 공정이 미국 특허 제5,210,338호, 동 제5,276,220호 및 동 제6,444,867호에 기재되어 있다.
- [0017] 초기 연구자들은 연속적으로 배열된 다수의 반응기에서 단일 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매를 사용하여 블록 공중합체를 형성하는 것을 청구하였다. 이런 교시 내용의 예는 미국 특허 제3,970,719호 및 동 제4,039,632호를 포함한다. 출원 당시에는 이러한 반응 조건 하에서 실질적인 블록 공중합체 형성이 일어나지 않는다고 알려져 있었다.
- [0018] 미국 특허 제6,319,989호 및 동 제6,683,149호에서, 연속적으로 연결되고 상이한 중합 조건 하에서 작동하는 2개의 루프 반응기를 사용하여 넓은 또는 좁은 분자량 중합체 생성물을 제조하는 것이 개시되어 있다. 상기 문헌은 사슬 서플링제의 사용 및 유사-블록 공중합체 생성물의 형성을 개시하지는 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 따라서, 당업계에서는 상업적 이용에 적합한 고수율 공정으로 선형 다중블록 공중합체의 특성과 유사한 특성을 갖는 공중합체를 제조할 수 있는 중합 공정이 계속 요망되고 있다. 또한, 생성된 중합체 (유사-블록 공중합체)에 블록-유사 특성을 도입하는 사슬 서플링제 (CSA)를 사용하여, 중합체, 특히 에틸렌 및 하나 이상의 공단량체와 같은 둘 이상의 공단량체의 공중합체를 제조하는 개선된 방법이 제공된다면 바람직할 것이다. 또한, 사슬 길이의 가장 개연성 있는 분포를 갖는 이중블록, 삼중블록 또는 고급 다중블록 공중합체를 경제적으로 제조할 수 있는, 승온에서 작동하는 상기 개선된 방법을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 마지막으로, 연속 공정에서 상기 유사-블록 공중합체 생성물을 제조하는 개선된 방법을 제공하는 것이 바람직할 것이다.

과제의 해결 수단

- [0020] 본 발명에 따라, 차별플루오르화중합체 조성 또는 특성을 갖는 다중 블록 또는 세그먼트, 특히 상이한 공단량체 혼입 수준을 포함하는 블록 또는 세그먼트를 포함하는 공중합체를 형성하기 위해, 하나 이상의 첨가 중합성 단량체, 바람직하게는 둘 이상의 첨가 중합성 단량체, 특히 에틸렌과 하나 이상의 공중합성 공단량체, 프로필렌과 하나 이상의 공중합성 공단량체, 또는 4-메틸-1-펜텐과 하나 이상의 공중합성 공단량체를 중합하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 첨가 중합 조건 하에서 첨가 중합성 단량체 또는 단량체의 혼합물을 하나 이상의 첨가 중합 촉매, 보조촉매 및 사슬 서플링제를 포함하는 조성물과 접촉시키는 것을 포함하고, 고정 상태 중합 조건 하에서 작동하는 2개 이상의 반응기 또는 플러그 유동 중합 조건 하에서 작동하는 2개 이상의 반응기 구역에서 차별화된 공정 조건 하에 성장하는 중합체 사슬의 일부 이상을 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 중합체는 단일 중합체를 형성하기 위해 연결된 둘 이상의 블록 또는 세그먼트, 바람직하게는 둘 또는 셋의 블록 또는 세그먼트로 구성되고, 각각의 블록 또는 세그먼트는 연결된 블록 또는 세그먼트와 (분자량 또는 분자량 분포 이외에) 화학적 또는 물리적으로 구별되기 때문에, 생성된 유사-블록 공중합체는 동일한 총 화학 조성을 갖는 랜덤 공중합체에 비해 고유한 물리적 및 화학적 특성을 갖는다.
- [0022] 본 발명의 다른 실시양태에서, 공중합체, 특히 중합 형태로 에틸렌과 공중합성 공단량체, 프로필렌과 하나 이상의 공중합성 공단량체, 또는 4-메틸-1-펜텐과 하나 이상의 공중합성 공단량체를 포함하는 공중합체가 제공되며, 상기 공중합체는 상이한 화학적 또는 물리적 특성을 포함하는 둘 이상, 바람직하게는 둘 또는 셋의 분자내 영역, 특히 차별화된 공단량체 혼입 영역을 포함한다. 매우 바람직하게, 공중합체는 3.0 미만, 바람직하게는 2.8 미만의 분자량 분포 (M_w/M_n)를 갖는다.

- [0023] 본 발명의 또다른 실시양태에서,
- [0024] 실질적으로 고정 상태 중합 조건 하에서 작동하는 중합 반응기 또는 구역에서 올레핀 중합 촉매 및 사슬 서틀링제(CSA)의 존재 하에 하나 이상의 올레핀 단량체를 중합시켜, 반응기 또는 구역 내에서 사슬 서틀링제로 종결된 일정량 이상의 초기 중합체 세그먼트를 형성하는 단계;
- [0025] 제1 반응기 또는 구역으로부터 제1 반응기 또는 구역의 중합 조건과 구별되는 중합 조건 하에서 작동하는 제2 중합 반응기 또는 구역으로 반응 생성물을 배출시키는 단계;
- [0026] 제2 중합 반응기 또는 구역에서 사슬 서틀링제로 종결된 초기 중합체 세그먼트 일부 이상을 활성 촉매 부위로 전달시키는 단계; 및
- [0027] 제2 중합 반응기 또는 구역에서 중합을 수행하여, 상기 초기 중합체 세그먼트에 결합되고 초기 중합체 세그먼트와 구별되는 중합체 특성을 갖는 제2 중합체 세그먼트를 형성하는 단계
- [0028] 를 포함하는 중합 방법 및 이로부터 생성된 유사-블록 공중합체가 제공된다.
- [0029] 매우 바람직하게, 본원의 중합체 생성물은 블록 크기의 가장 개연성 있는 분포를 특징으로 하는 2 가지 구별되는 블록 또는 세그먼트를 함유하는 일정량 이상의 중합체를 포함한다. 제2 반응기 또는 제2 반응기의 구역 또는 2 구역 공정으로부터 회수된 중합체는 종결되어 이중블록 공중합체를 형성하거나, 다관능성 커플링제를 사용하여 커플링되어 삼중블록 공중합체 또는 덴드리머를 비롯한 다중블록 공중합체를 형성하거나, 또는 공지된 기술에 따라 말단 사슬 서틀링제의 전환에 의해 비닐-, 히드록실-, 아민-, 실란-, 카르복실산-, 카르복실산 에스테르, 이오노머 또는 다른 관능기로 관능화될 수 있다.
- [0030] 본 발명의 또다른 실시양태에서, 상기 방법에 사용된 서틀링제는 중합체 교환을 수행하기 위한 여러 부위를 갖고, 즉 다중-중심, 특히 2 중심이며, 고유하게 연속적으로 연결된 2개의 반응기 또는 구역에서 순차적 중합을 수행한 후 셋 이상의 상이한 중합체 세그먼트를 함유하는 본 발명에 따른 공중합체를 포함하는 중합체 생성물을 형성한다.
- [0031] 매우 바람직하게, 본 발명에 따라 형성된 유사블록 공중합체는 중심 블록 또는 세그먼트보다 높은 입체규칙성 또는 결정성을 갖는 중합체의 말단 블록 또는 세그먼트를 특징으로 한다. 보다 더 바람직하게, 중심 중합체 블록 또는 세그먼트는 비교적 비정질이거나 심지어 엘라스토머성이다.
- [0032] 본 발명의 또다른 실시양태에서, (1) 유기 또는 무기 중합체, 바람직하게는 에틸렌 또는 프로필렌의 단독중합체 및/또는 에틸렌 또는 프로필렌과 하나 이상의 공중합성 공단량체의 공중합체, 및 (2) 본 발명에 따르거나 또는 본 발명의 방법에 따라 제조된 유사-블록 공중합체를 포함하는 중합체 혼합물이 제공된다. 바람직한 실시양태에서, 성분 (1)은 고밀도 폴리에틸렌 또는 이소택틱 폴리프로필렌을 포함하는 매트릭스 중합체이고, 성분 (2)는 차별화된 공단량체 혼입을 갖는 둘 또는 셋의 상이한 영역을 함유하는 엘라스토머성 유사-블록 공중합체이다. 바람직한 실시양태에서, 성분 (2)는 성분 (1)과 (2)의 배합 동안 형성된 매트릭스 중합체의 폐색(occlusion)을 포함한다.
- [0033] 상기 방법이 바람직하게는 이중블록 생성물을 형성하는 것으로 기재되었지만, 본 발명의 추가 목적은 이관능성 또는 다관능성 커플링제를 사용하여 제2 반응기 또는 구역 (또는 임의의 후속 반응기 또는 구역)에서 배출되는 사슬 서틀링제로 종결된 중합체의 커플링을 통해 초분지형 또는 덴드리머 공중합체를 비롯한 다중블록 공중합체를 제조하는 것이다. 또한, 2개 이상의 반응기가 사용되는 경우, 생성물은 1개 이상의 반응기에서 리빙 중합에 의해 제조된 생성물과 유사하나, 본 발명의 중합체의 각 블록이 가장 개연성 있는 분자량 분포 및 조성을 갖는다는 것은 상이하다. 특히, 본 발명의 중합체의 다분산도는 일반적으로 2.0 미만이며, 2개의 반응기에서 제조된 생성물의 경우 1.5에 근접한다. M_w/M_n 의 이론상 한계는 일반적으로 문헌 [J. Appl. Poly. Sci., 92, 539-542 (2004)]의 계산에 따라 $(1 + 1/n)$ (여기서 n 은 중합체 제조에 사용된 반응기의 수임)의 값과 동일하다. 일반적으로, 본 발명의 중합체의 커플링이 없는 경우 평균 블록 수는 사용된 반응기의 수와 동일할 것이다. 숙련자는 본 발명의 중합 생성물이 통상적으로 중합 조건 하에서 사용된 특정 서틀링제의 효율에 따른 전형적인 중합체의 양을 포함할 것임을 이해할 것이다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명의 방법에 따라 제조된 중합체는 좁은 분자량 분포 및 다중블록 중합체 구조를 필요로 하는 응용에 고유하게 적합하다. 특정 유용성이 발견되는 실시예는 접착제 및 윤활제용 점도 개질제로서 열가소성 폴리올레핀

(TPO), 엘라스토머를 사용하는 상용화된 블렌드를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 2개 이상의 상이한 반응기에서 본 발명에 따른 공중합체의 형성 방법에 대한 개략도이다.

도 3 내지 5는 실시예 1, 실행 A의 중합체에 대한 시험 결과이다.

도 6 내지 9는 실시예 1, 실행 1의 중합체에 대한 시험 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본원의 원소 주기율표에 대한 모든 언급은 2003년 CRC 프레스, 인크.(CRC Press, Inc.)에서 발간하여 저작권을 소유하고 있는 원소 주기율표를 참조할 것이다. 또한, 족(들)에 대한 임의의 언급은 족의 번호지정을 위해 IUPAC 시스템을 사용한 상기 원소 주기율표에 반영된 족(들)일 것이다. 달리 언급되지 않거나, 내용상 함축되어 있거나, 당업계에 통상적인 경우, 모든 부 및 백분율은 중량에 기초한다. 미국 특허 관행의 목적으로, 임의의 특허, 특허 출원 또는 이들에서 언급한 공보의 내용은 특히 합성 기술, 정의 (본원에 제공된 임의의 정의와 모순되지 않는 정도) 및 당업계의 일반 지식의 개시에 관하여 이들 전문가 참고로 본원에 포함된다 (또는 동일한 US 버전이 참고로 포함됨).

[0037] 용어 "포함하는" 및 그의 파생어는 본원에서 동일한 것이 개시되어 있거나 또는 개시되어 있지 않더라도 임의의 추가 부분, 성분, 단계 또는 절차의 존재를 배제하지 않는다. 명백하게 하기 위해, 본원에서 용어 "포함하는"을 사용하여 청구된 모든 조성물은 달리 언급되지 않는 한 중합체인지 또는 다른 물질인지 여부에 관계없이 임의의 추가 첨가제, 보조제 또는 화합물을 포함할 수 있다. 이와는 달리, 용어 "본질적으로 이루어진"은 작동 능력에 본질적이지 않은 것을 제외하고, 임의의 후속 인용 범위로부터 임의의 다른 부분, 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. 용어 "이루어진"은 구체적으로 설명되거나 열거되지 않은 임의의 부분, 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. 용어 "또는"은 달리 언급되지 않는 한 개별적으로 뿐만 아니라 임의의 조합으로 열거된 구성원을 나타낸다.

[0038] 용어 "중합체"는 단독중합체, 즉 한 가지 단량체로부터 제조된 균질한 중합체, 및 둘 이상의 단량체의 반응에 의해 제조된 중합체를 의미하거나 또는 다르게는 한 가지 단량체로부터 형성되었으나 그 내부에 화학적으로 차별화된 세그먼트 또는 블록을 함유하는 중합체 (본원에서 상호교환적으로 혼성중합체로서 지칭됨) 둘 다를 포함한다. 보다 구체적으로, 용어 "폴리에틸렌"은 에틸렌의 단독중합체 및 에틸렌과 하나 이상의 C₃₋₈ α-올레핀의 공중합체를 포함한다. 용어 "결정질"은 사용되는 경우 시차 주사 열량법 (DSC) 또는 동등한 기술에 의해 측정되는 1차 전이 온도 또는 결정 용점 (T_m)을 갖는 중합체를 나타낸다. 이 용어는 용어 "반결정질"과 상호교환적으로 사용될 수 있다. 용어 "비정질"은 결정 용점이 없는 중합체를 나타낸다. 용어 "엘라스토머"는 0°C 미만, 더 바람직하게는 -15°C 미만, 가장 바람직하게는 -25°C 미만의 T_g를 갖는 중합체 또는 중합체 세그먼트를 나타낸다.

[0039] 용어 "유사-블록 공중합체"는 화학적 또는 물리적 특성, 예컨대 가변적 공단량체 함량, 결정성, 밀도, 입체규칙성, 레지오-이상(regio-error) 또는 다른 특성이 상이한 둘 이상의 블록 또는 세그먼트를 포함하는 공중합체를 나타낸다. 인접하지 않은 블록이 반드시 동일한 화학적 조성을 갖는 것은 아니지만, 하나 이상의 상기한 측면에서 다른 모든 블록 또는 영역의 조성과 달라질 수 있다. 랜덤 공중합체에 비해, 유사-블록 공중합체는 열가소성/엘라스토머 특성과 같은 진정한 블록 공중합체의 목적하는 특성 중 하나 이상을 달성하기 위해 블록 또는 세그먼트 사이의 화학적 특성 (특히, 결정성)이 충분히 상이하고, 각각의 블록에 대해 충분한 블록 길이를 가지며, 동시에 통상적인 올레핀 중합 공정, 특히 촉매량의 중합 촉매를 사용하는 연속 용액 중합 공정으로 제조되기에 용이하다.

[0040] 순차적 단량체 첨가, 유동성 촉매 또는 음이온 중합 기술에 의해 제조된 공중합체를 비롯한 종래 기술의 블록 공중합체에 비해, 본 발명의 공중합체는 고유한 중합체 다분산도 (PDI 또는 Mw/Mn) 분포 및 블록 길이 분포와 2 또는 3, 바람직하게는 2개의 상이한 블록 조성을 특징으로 한다. 이는 바람직한 실시양태에서, 상이한 중합 조건 하에 작동하는 2개 이상의 중합 반응기 또는 구역에서 하나 이상의 셔틀링제를 고효성 금속 착체 기재 중합 촉매와 조합으로 사용한 효과에 기인한다. 보다 구체적으로, 본 발명의 공중합체는 바람직하게는 1.5 내지 20, 바람직하게는 1.7 내지 15, 가장 바람직하게는 1.8 내지 10의 PDI를 갖는다.

[0041] 유사-블록 공중합체의 각 블록은 바람직하게 프와송 분포보다는 슐츠-폴로리 분포에 적합한 PDI를 갖는다. 본

발명의 중합 방법의 사용은 방법에 사용된 반응기 또는 상이한 반응 구역의 수와 동일한, 중합체 하나 당 구별되는 블록의 수를 가지며 블록 크기의 다분산 분포를 갖는 생성물을 생성한다. 이는 결국 개선되고 구별되는 물리적 특성을 갖는 중합체 생성물을 형성한다. 또한, 상기 신규 생성물은 CSA로의 사슬 전달 없이 초기 또는 의도적 사슬 종결로 인해 하나 이상의 관련 중합 방법에서 형성된 랜덤 공중합체 또는 단독중합체의 존재 하에 형성될 수 있다. 이러한 방식으로, 동일계에서 제조된 고무질 충격 개질제 또는 상용화제를 함유하는 중합체 블렌드가 연속적으로 작동하는 2개 이상의 중합 반응기 또는 구역에서 제조될 수 있다.

[0042] 숙련자는 본 발명의 방법의 한 실시양태에서 CSA가 1회, 1회 넘게 (간헐적으로) 또는 연속적으로 각 중합 반응기 또는 구역, 바람직하게는 최초 반응기 또는 구역에 첨가될 수 있음을 용이하게 이해할 수 있다. CSA가 제1 반응기 또는 구역으로부터 배출되기 직전의 지점에서 또는 심지어 각 반응기 또는 구역을 연결하는 개재된 도관 또는 수송관에서 첨가될 수 있지만, CSA는 중합 개시 전, 중합 개시와 동시에, 또는 적어도 중합이 제1 반응기에서 수행되는 유의한 시간 동안 반응 혼합물에 첨가되는 것이 바람직하다. CSA와 반응 혼합물의 충분한 혼합은 활성 또는 고정 혼합 장치에 의해 또는 반응 혼합물을 혼합 또는 전달하는데 사용된 임의의 교반 또는 펌핑 장치의 사용에 의해 일어날 수 있다.

[0043] 화학적 화합물에 대하여 본원에서 사용되는 바와 같이, 달리 구체적으로 나타내지 않는 한, 단일형은 모든 이성질체 형태를 포함하며, 역으로 모든 이성질체 형태는 단일형을 포함한다 (예를 들어, "핵산"은 핵산의 모든 이성질체를 개별적으로 또는 집합적으로 포함함). 용어 "화합물" 및 "착체"는 유기-, 무기-, 및 유기금속 화합물을 지칭하는 것으로 본원에서 상호교환적으로 사용된다. 용어 "원자"는 이온 상태인지 여부에 관계없이, 즉 동일한 원자가 전하 또는 부분 전하를 생성하는지 또는 다른 원자에 결합되는지 여부에 관계없이 원소의 최소 구성을 나타낸다. 용어 "헤테로원자"는 탄소 또는 수소 이외의 원자를 나타낸다. 바람직한 헤테로원자에는 F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se 및 Ge가 포함된다.

[0044] 용어 "히드로카르빌"은 분지화 또는 비분지화, 포화 또는 불포화, 시클릭 또는 비시클릭 중을 비롯한, 수소 및 탄소 원자만을 함유하는 1가 치환기를 나타낸다. 그 예로는 알킬-, 시클로알킬-, 알케닐-, 알카디에닐-, 시클로알케닐-, 시클로알카디에닐-, 아릴- 및 알키닐- 기가 있다. "치환된 히드로카르빌"은 하나 이상의 비-히드로카르빌 치환기로 치환된 히드로카르빌기를 나타낸다. 용어 "헤테로원자 함유 히드로카르빌" 또는 "헤테로히드로카르빌"은 수소 또는 탄소 이외에 하나 이상의 원자가 하나 이상의 탄소 원자 및 하나 이상의 수소 원자와 함께 존재하는 1가 기를 나타낸다. 용어 "헤테로카르빌"은 하나 이상의 탄소 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 함유하며 수소 원자를 함유하지 않는 기를 나타낸다. 탄소 원자와 임의의 헤테로원자 사이의 결합 뿐만 아니라 임의의 두 헤테로원자 사이의 결합은 포화 또는 불포화될 수 있다. 따라서, 헤테로시클로알킬-, 치환된 헤테로시클로알킬-, 헤테로아릴-, 치환된 헤테로아릴-, 알콕시-, 아릴옥시-, 디히드로카르빌보틸-, 디히드로카르빌포스피노-, 디히드로카르빌아미노-, 트리히드로카르빌실릴-, 히드로카르빌티오-, 또는 히드로카르빌셀레노- 기로 치환된 알킬기는 용어 헤테로알킬의 범위에 포함된다. 적합한 헤테로알킬기의 예로는 시아노-, 벤조일-, (2-피리딜)메틸- 및 트리플루오로메틸-기가 있다.

[0045] 본원에서 사용된 용어 "방향족"은 $(4\delta+2)\pi$ -전자 (여기서 δ 는 1 이상의 정수임)를 함유하는 다원자 시클릭 공액 고리계를 나타낸다. 2개 이상의 다원자 시클릭 고리를 함유하는 고리계에 관하여 본원에서 사용된 용어 "융합된"은 그의 2개 이상의 고리에 관하여, 적어도 한쌍 이상의 인접한 원자가 두 고리에 포함되는 것을 의미한다. 용어 "아릴"은 함께 융합되거나, 공유결합되거나, 메틸렌 또는 에틸렌 잔기와 같은 공통 기에 연결된 단일 방향족 고리 또는 다중 방향족 고리일 수 있는 1가 방향족 치환기를 나타낸다. 방향족 고리(들)에는 페닐, 나프틸, 안트라세닐 및 비페닐 등이 포함될 수 있다.

[0046] "치환된 아릴"은 임의의 탄소에 결합된 하나 이상의 수소 원자가 방향족 고리(들)에 융합되거나, 공유결합되거나 또는 메틸렌 또는 에틸렌 잔기와 같은 공통 기에 연결된 하나 이상의 관능기, 예컨대 알킬, 치환된 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 치환된 헤테로시클로알킬, 할로젠, 알킬할로 (예를 들어, CF_3), 히드록시, 아미노, 포스포도, 알콕시, 아미노, 티오, 니트로, 및 포화 및 불포화 시클릭 탄화수소에 의해서 대체된 아릴기를 나타낸다. 공통 연결 기는 또한 벤조페논에서와 같이 카르보닐이거나, 디페닐에테르에서와 같이 산소이거나, 또는 디페닐아민에서와 같이 질소일 수 있다.

[0047] 용어 "공단량체 혼입 지수"는 고려되는 측매에 의해 제조된 공중합체로 혼입된 공단량체 백분율을 나타낸다. 상이한 중합 조건 하에 공단량체 혼입 지수에서 가장 큰 차이를 갖는 금속 착체 또는 측매 조성물을 선택하면, 본 발명의 한 실시양태에서 동일한 공단량체 조성 분포를 위해 블록 또는 세그먼트 특성 (예컨대, 밀도)에서 가장 큰 차이를 갖는 둘 이상의 단량체로부터 수득한 공중합체가 생성된다. 공단량체 혼입 지수는 일반적으로

NMR 분광 기술을 이용하여 결정된다. 이는 또한 공지된 이론적 기술에 따라 단량체 반응성 및 반응기 역학에 기초하여 추정될 수 있다.

[0048]

매우 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 가장 개연성 있는 블록 길이 분포를 갖는다. 본 발명에 따른 바람직한 중합체는 둘 또는 셋의 블록 또는 세그먼트를 함유하는 유사-블록 공중합체이다. 셋 이상의 세그먼트(즉, 구별되는 블록에 의해 분리된 블록)를 함유하는 중합체에서, 각각의 블록은 동일하거나 또는 화학적으로 상이할 수 있으며, 일반적으로 특성 분포에 의해 특성화될 수 있다. 본 발명은 중합체 사슬의 실질적인 분획이 사슬 서틀링제로 종결된 중합체의 형태로 실질적으로 플러그 유동 조건 하에 작동하는 다중 구역 반응기에서 적어도 다중 반응기 시리즈의 제1 반응기 또는 제1 반응기 구역으로부터 배출되고, 중합체 사슬이 다음 반응기 또는 중합 구역에서 상이한 중합 조건을 경험하도록, 중합체 사슬의 수명을 연장하는 방법으로서 사슬 서틀링을 사용하는 개념을 포함한다. 각 반응기 또는 구역에서의 상이한 중합 조건은 상이한 단량체, 공단량체, 또는 단량체/공단량체(들) 비, 상이한 중합 온도, 방사, 또는 임의의 다른 차이점을 사용하여 구별되는 중합체 세그먼트를 형성하는 것을 포함한다. 따라서, 본 방법으로부터 생성된 중합체의 일부분 이상은 2, 3 이상, 더 바람직하게는 2 또는 3의 분자내 배열된 차별화된 중합체 세그먼트를 포함한다. 각종 반응기 또는 구역이 단일한 특정 중합체 조성보다는 중합체 분포를 형성하기 때문에, 수득된 생성물은 블록 공중합체의 물리적 특성에 근사하며, 유사-블록 공중합체로서 지칭된다.

[0049]

사슬 서틀링제가 이용되지 않는 상기 논의된 순차적 중합 기술과 반대로, 본 발명에 따라 적합한 사슬 서틀링제로 및 적합한 사슬 서틀링제로부터 중합체 세그먼트를 신속 전달할 수 있는 고회전 촉매 조성물을 선택하여, 생성된 촉매의 중합체 블록 또는 영역이 구별되는 중합체 특성을 갖도록 함으로써, 중합체 생성물이 수득될 수 있다. 성장하는 중합체 사슬을 신속하고 효율적으로 교환할 수 있는 사슬 서틀링제 및 촉매의 사용으로 인해, 성장하는 중합체가 불연속적인 중합체 성장을 경험하여, 중합체의 분자내 영역이 2개 이상의 상이한 중합 조건 하에서 형성된다.

[0050]

생성된 중합체에 대한 하기 수학적 처리는 본 발명의 중합체에 적용될 것으로 생각되는 이론적으로 유도된 파라미터를 기준으로 하며, 특히 성장하는 중합체가 노출되는 상이한 중합 조건을 갖는 연속적으로 연결된 2개 이상의 고정 상태 연속 반응기 또는 구역에서, 각 반응기 또는 구역에서 형성된 중합체의 블록 길이가 하기 방식으로 유도된 가장 개연성 있는 분포에 일치할 것임을 증명한다 (여기서, p_i 는 반응기에서 블록 서열에 대해 촉매 i 로부터 중합체가 성장하는 확률임). 이론적 처리는 당업계에 알려진 표준 가정 및 방법을 기준으로 하며, 사슬 또는 블록 길이에 의해 영향받지 않는 질량 작용 반응 속도 표현의 사용 및 중합체 사슬 성장이 평균 반응기 체류 시간에 비해 매우 단시간 내 완료된다는 가정을 비롯하여 분자 구조에 대한 중합 속도의 영향을 예상하는데 사용된다. 이러한 방법은 문헌 [W.H. Ray, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C8, 1 (1972)] 및 [A. E. Hamielec and J. F. MacGregor, "Polymer Reaction Engineering", K.H. Reichert and W. Geisler, Eds., Hanser, Munich, 1983]에 이미 개시되었다. 또한, 소정의 반응기에서 각 사슬 서틀링 반응의 발생은 단일 중합체 블록을 형성하는 반면, 상이한 반응기 또는 구역으로 사슬 서틀링제 종결된 중합체의 전달 및 상이한 중합 조건에의 노출은 상이한 블록을 형성한다. 촉매 i 에 대하여, 길이 n 인 서열의 분획이 $X_i[n]$ (여기서, n 은 블록 내 단량체 단위의 총수를 나타내는 1에서 무한대 사이의 정수임)으로 주어진다.

[0051]

$$X_i[n] = (1-p_i) p_i^{(n-1)} \quad \text{가장 개연성 있는 블록 길이 분포}$$

[0052]

$$N_i = \frac{1}{1-p_i} \quad \text{수평균 블록 길이}$$

[0053]

1개 초과인 촉매가 반응기 또는 구역에 존재하는 경우, 각각의 촉매는 성장 확률 (p_i)을 가지므로, 상기 반응기 또는 구역에서 제조된 중합체에 대해 고유한 평균 블록 길이 및 분포를 갖는다. 가장 바람직한 실시양태에서, 성장 확률은 하기와 같이 정의된다:

[0054]

$$p_i = \frac{Rp[i]}{Rp[i] + Rt[i] + Rs[i] + [C_i]}$$

각각의 촉매 $i = \{1, 2, \dots\}$ 에 대하여

[0055]

식 중,

[0056]

$Rp[i]$ = 촉매 i 에 의한 단량체 소모의 국부 속도 (몰/L/시간),

- [0057] $Rt[i]$ = 촉매 i에 대한 사슬 전달 및 종결의 총 속도 (몰/L/시간), 및
- [0058] $Rs[i]$ = 잠복 중합체를 이용한 사슬 서플링의 국부 속도 (몰/L/시간).
- [0059] 소정의 반응기에 대해 중합체 성장 속도 $Rp[i]$ 는 하기와 같이 총 단량체 농도 $[M]$ 이 곱해지고, 촉매 i의 국부 농도 $[Ci]$ 가 곱해지는 분명한 속도 상수 $\overline{k_{pi}}$ 를 이용하여 정의된다:
- [0060] $Rp[i] = \theta \overline{k_{pi}} [M][Ci]$
- [0061] 사슬 전달, 종결 및 서플링 속도는 수소 (H_2)로의 사슬 전달, 베타 히드라이드 제거 및 사슬 서플링제 (CSA)로의 사슬 전달의 함수로서 결정된다. 양 $[H_2]$ 및 $[CSA]$ 는 몰농도이며, 하기 기재된 각각의 k 값은 반응기 또는 구역에 대한 속도 상수이다:
- [0062] $Rt[i] = \theta k_{tzi}[H_2][Ci] + \theta k_{pi}[Ci] + \theta k_{ai}[CSA][Ci]$
- [0063] 잠복 중합체 사슬은 중합체 잔기가 반응하는 하나의 CSA 및 모든 CSA 잔기에 전달될 때 생성되며, 상기 CSA는 각각 잠복 중합체 사슬과 쌍을 이루는 것으로 가정된다. 촉매 i를 이용한 잠복 중합체의 사슬 서플링 속도는 하기와 같이 주어지며, 여기서 $[CSA_f]$ 는 CSA의 공급 농도이고, 양 $[CSA_f]-[CSA]$ 는 잠복 중합체 사슬의 농도를 나타낸다:
- [0064] $Rs[i] = k_{ai}[Ci]([CSA_f]-[CSA])$
- [0065] 상기 이론적 처리의 결과, 생성된 유사-블록 공중합체의 각 블록에 대한 전체 블록 길이 분포는 상기 $X_i[n]$ 으로 주어진 블록 길이 분포의 총합이며, 촉매 i에 대한 국부 중합체 생성 속도로 가중치를 부여한다. 이는 둘 이상의 상이한 중합체 형성 조건 하에서 제조된 중합체가 각각 가장 개연성 있는 블록 길이 분포를 갖는 둘 이상의 구별되는 블록 또는 세그먼트를 가질 것임을 의미한다.
- [0066] 단량체
- [0067] 본 발명의 공중합체의 제조에서 사용하기에 적합한 단량체는 임의의 첨가 중합성 단량체, 바람직하게는 임의의 올레핀 또는 디올레핀 단량체, 더 바람직하게는 임의의 α -올레핀, 가장 바람직하게는 에틸렌 및 하나 이상의 공중합성 공단량체, 프로필렌 및 하나 이상의 공중합성 공단량체 (4 내지 20개의 탄소를 가짐), 또는 4-메틸-1-펜텐 및 하나 이상의 상이한 공중합성 공단량체 (4 내지 20개의 탄소를 가짐)를 포함한다. 적합한 단량체의 예로는 2 내지 30개, 바람직하게는 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 α -올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센; 3 내지 30개, 바람직하게는 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로올레핀, 예컨대 시클로펜텐, 시클로헥센, 노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨, 테트라시클로도데센 및 2-메틸-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타히드로나프탈렌; 디-올레핀 및 폴리-올레핀, 예컨대 부타디엔, 이소프렌, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-펜타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,4-헥사디엔, 1,3-헥사디엔, 1,3-옥타디엔, 1,4-옥타디엔, 1,5-옥타디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 에틸리덴 노르보르넨, 비닐 노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 4-에틸리덴-8-메틸-1,7-노나디엔 및 5,9-디메틸-1,4,8-데카트리엔; 방향족 비닐 화합물, 예컨대 모노- 또는 폴리-알킬스티렌 (스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, o,p-디메틸스티렌, o-에틸스티렌, m-에틸스티렌 및 p-에틸스티렌 포함), 및 관능기-함유 유도체, 예컨대 메톡시스티렌, 에톡시스티렌, 비닐벤조산, 메틸 비닐벤조에이트, 비닐벤질 아세테이트, 히드록시스티렌, o-클로로스티렌, p-클로로스티렌, 디비닐벤젠, 3-페닐프로펜, 4-페닐프로펜 및 α -메틸스티렌, 비닐 클로라이드, 1,2-디플루오로에틸렌, 1,2-디클로로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌 및 3,3,3-트리플루오로-1-프로펜이 있으며, 단 단량체는 사용되는 조건 하에서 중합가능하다.
- [0068] 본원에서 하나 이상의 CSA와 함께 사용하기에 바람직한 단량체 또는 단량체의 혼합물로는 에틸렌; 프로필렌; 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐 및 스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 단량체와 에틸렌의 혼합물; 및 에틸렌, 프로필렌 및 공액 또는 비공액 디엔의 혼합물이 있다.
- [0069] 사슬 서플링제
- [0070] 용어 "서플링제" 또는 "사슬 서플링제"는 중합 조건 하에 다양한 활성 촉매 부위 사이에서 중합체를 전달할 수

있는 화합물 또는 화합물의 혼합물을 나타낸다. 즉, 중합체 단편은 용이한 방식으로 활성 측매 부위로 전달되고, 또 활성 측매 부위로부터 전달된다. 서틀링제와 달리, "사슬 전달제"는 중합체 사슬 성장을 종결시키고, 성장하는 중합체를 측매로부터 전달제로 1회 전달하는데 그친다. 바람직하게, 사슬 서틀링제와 중합체 사슬 사이에 형성된 중간체는 사슬 종결이 비교적 거의 일어나지 않을 정도로 충분히 안정하다. 바람직하게, 10% 미만, 바람직하게는 50% 미만, 더 바람직하게는 75% 미만, 가장 바람직하게는 90% 미만의 서틀링제-중합체 생성물이 2개의 구별되는 분자내 중합체 세그먼트 또는 블록을 달성하기 전에 종결된다.

[0071]

성장하는 중합체 사슬에 부착하는 동안, 서틀링제는 바람직하게는 중합체 구조를 변경시키거나 추가 단량체를 혼입시키지 않는다. 즉, 서틀링제는 또한 해당 중합에 유의한 측매 특성을 보유하지 않는다. 오히려, 서틀링제는 후속 반응기에서 활성 중합 측매 부위로 중합체 잔기의 전달이 발생할 수 있도록 하는 시간 동안 중합체 잔기와 금속-알킬 또는 다른 유형의 상호작용을 형성한다. 그 결과, 후속적으로 형성된 중합체 영역은 구별되는 물리적 또는 화학적 특성, 예컨대 상이한 단량체 또는 공단량체 동일성, 상이한 공단량체 조성 분포, 결정성, 밀도, 입체규칙성, 레지오-이성 또는 다른 특성을 갖는다. 상기 공정이 이후에 반복되면 중합체 교환 속도, 반응기 또는 반응기 내 구역의 수, 및 반응기 또는 구역 사이에서의 수송에 따라 상이한 특성을 갖는 세그먼트 또는 블록이 형성되거나 이전에 형성된 중합체 조성물이 반복될 수 있다. 본 발명의 중합체는 바람직하게는 상이한 조성 및/또는 가장 개연성 있는 블록 길이 분포를 갖는 둘 이상의 개별 블록 또는 세그먼트를 특징으로 한다. 즉, 인접한 블록은 중합체 내에서 변경된 조성을 가지며, 1,0 초과, 바람직하게는 1.2 초과의 크기 분포 (M_w/M_n)를 갖는다.

[0072]

측매, 하나 이상의 보조측매 및 사슬 서틀링제를 사용하는 본 발명의 방법은 도 1을 참고로 더 설명될 수 있으며, 도 1에서는 고정 상태 중합 조건 하에서 작동하는 제1 반응기 또는 플러그 유동 중합 조건 하에서 작동하는 제1 중합 구역에서 중합체 사슬 (12)를 형성하는 활성화된 측매 (10)을 예시한다. 제2 반응기 또는 구역으로 전달되기 직전 또는 전달되는 동안에 비로한 중합 공정에서 반응물의 초기 충전과 함께 또는 나중에 첨가되는 사슬 서틀링제 (14)는 활성 측매 부위에 의해 생성된 중합체 사슬에 부착하여, 제2 반응기 또는 구역으로 도입되기 전 중합체 종결을 방지한다. 변형된 중합 조건의 존재 하에서, 사슬 서틀링제에 부착된 중합체 블록은 측매 부위로 역 전달되며, 바람직하게는 중합체 세그먼트 (12)와 구별되는 새로운 중합체 세그먼트 (16)이 생성된다. 생성된 이중블록 공중합체는 또한 이용가능한 사슬 서틀링제에 부착되어, 제2 반응기 또는 구역에서 배출되기 전 사슬 서틀링제와 이중블록 공중합체의 조합 (18)을 형성할 수 있다. 성장하는 중합체가 활성 측매 부위로 수회 전달되는 것은 중합체 세그먼트의 연속 성장과 함께 일어날 수 있다. 균일한 중합 조건 하에서, 개별 분자가 크기에서 상이할 수 있지만 성장하는 중합체 사슬은 실질적으로 균질하다. 각각의 블록 또는 세그먼트의 형성시 존재하는 중합 조건이 상이하며, 사슬 서틀링제가 둘 이상의 상이한 중합 환경을 경험할 때까지 중합체 수명 (즉, 추가 중합체 성장이 일어날 수 있는 동안의 시간)을 연장시킬 수 있기 때문에, 공정에서 형성된 제1 및 제2 중합체 세그먼트는 구별된다. 이중블록 공중합체 사슬 (20)은 종결, 예컨대 물 또는 다른 양성자 공급원과의 반응에 의해 회수될 수 있거나, 또는 관능화되어 목적하는 경우 비닐, 히드록실, 실란, 카르복실산, 카르복실산 에스테르, 이오노머 또는 다른 관능성 말단기를 형성함으로써 사슬 서틀링제를 대체할 수 있다. 별법으로, 이중블록 중합체 세그먼트는 다관능성 커플링제, 특히 이관능성 커플링제, 예컨대 디클로로디메틸실란 또는 에틸렌디클로라이드와 커플링되어 삼중블록 공중합체 (22)로서 회수될 수 있다. 또한, 제2 반응기 또는 구역의 조건과 상이한 조건 하의 제3 반응기 또는 구역에서 중합을 계속하고, 생성된 삼중블록 공중합체 (21)을 회수하는 것이 가능하다. 제3 반응기의 조건이 실질적으로 최초 반응기 또는 구역의 조건과 동일한 경우, 생성물은 실질적으로 전형적인 삼중블록 공중합체와 유사할 것이지만, 가장 개연성 있는 분포인 블록 길이를 가질 것이다.

[0073]

이상적으로, 사슬 서틀링 속도는 중합체 종결 속도와 동일하거나 또는 이보다 빠르고, 심지어는 중합체 종결 속도의 10배 또는 100배까지 빠르며, 중합 속도와 관련하여 중요하다. 이는 제1 반응기 또는 구역에서 상이한 중합체 블록을 형성하고, 사슬 서틀링제에 의해 종결되며 구별되는 중합 조건 하에서 연속적 단량체 삽입이 가능한 상당량의 중합체 사슬을 함유하는 반응 혼합물을 제1 반응기 또는 구역으로부터 후속 반응기 또는 구역으로 배출시킨다.

[0074]

상이한 서틀링제 또는 제제와 측매의 혼합물을 선별하고, 플러그 유동 조건 하에 작동하는 별도의 반응기 또는 반응기의 구역에서 공단량체 조성, 온도, 압력, 임의적 사슬 종결제 (예컨대, H_2) 또는 다른 반응 조건을 변경 시킴으로써, 다양한 밀도 또는 공단량체 농도, 단량체 함량 및/또는 다른 구별되는 특성의 세그먼트를 갖는 중합체 생성물을 제조할 수 있다. 예를 들어, 연속적으로 연결되고 상이한 중합 조건 하에서 작동하는 2개의 연속 용액 중합 반응기를 사용한 통상적인 공정에서, 생성된 중합체 세그먼트는 각각 통상적인 올레핀 배위 중합

촉매의 비교적 넓은 분자량 분포 특징, 바람직하게는 1.7 내지 15, 더 바람직하게는 1.8 내지 10의 Mw/Mn을 가질 것이지만, 상이한 중합 조건 하에서 형성된 중합체를 반영할 것이다. 또한, 특정량의 전형적인 랜덤 공중합체가 본 발명의 유사-이중블록 공중합체의 형성과 동시에 형성되어 수지 블렌드를 생성할 수 있다. 생성된 중합체에서 평균 블록 길이는 CSA의 사슬 서틀링 속도, 첨가된 CSA의 양 및 다른 공정 변수, 예컨대 중합체 생성 속도 및 사용된 임의적 사슬 종결제 (예컨대 수소)의 양에 의해 제어될 수 있다. 각 블록 유형의 평균 블록 길이는 각 반응기에서의 공정 변수를 변경함으로써 개별적으로 제어될 수 있다.

[0075] 매우 바람직한 공중합체는 비정질 중합체, 특히 에틸렌과 C₃₋₈ 공단량체의 공중합체 또는 프로필렌과 에틸렌 및/또는 C₄₋₈ 공단량체의 공중합체를 포함하는 하나 이상의 별개 블록과 분자내 연결된 고도 결정질 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 특히 고도 이소택틱 폴리프로필렌인 하나 이상의 블록 또는 세그먼트를 포함한다. 바람직하게, 상기 중합체는 유사-이중블록 공중합체이다. 추가의 바람직한 공중합체는 2개의 비교적 결정질인 폴리올레핀 중합체 블록 사이에 결합된 비교적 비정질인 중심 중합체 블록을 포함하는 유사-삼중블록 공중합체이다.

[0076] 특히 본원에서 사용하기에 적합한 촉매, 보조촉매 및 사슬 서틀링제를 포함하는 적합한 조성물은 하기 다단계 절차를 이용하여 선택될 수 있다:

[0077] I. 하나 이상의 첨가 중합성, 바람직하게는 올레핀 단량체는 잠재적 촉매 및 잠재적 사슬 서틀링제를 포함하는 혼합물을 사용하여 중합된다. 이러한 중합 시험은 통상적으로 촉매 대 사슬 서틀링제의 몰비 1:5 내지 1:500으로, 용액 중합 조건 하에서 작동하는, 바람직하게는 비교적 일정한 단량체 농도를 갖는 배치 또는 반-배치 반응기를 사용하여 (즉, 촉매 또는 서틀링제의 재공급 없이) 바람직하게 수행된다. 적합량의 중합체를 형성한 후, 촉매 프와송을 첨가하여 반응을 종결시키고, 중합체 특성 (Mw, Mn 및 Mw/Mn 또는 PDI)을 측정한다.

[0078] II. 상기 중합 및 중합체 시험을 여러 상이한 반응 시간 동안 반복하여 수율 및 PDI 값의 범위를 갖는 일련의 중합체를 제공한다.

[0079] III. 사슬 서틀링제로 및 사슬 서틀링제로부터 유의한 중합체 전달을 나타내는 촉매/사슬 서틀링제 쌍은 최소 PDI가 2.0 미만, 더 바람직하게는 1.5 미만, 가장 바람직하게는 1.3 미만인 일련의 중합체를 특징으로 한다. 또한, 사슬 서틀링이 일어나는 경우, 중합체의 Mn은 전환율이 증가함에 따라 증가, 바람직하게는 거의 선형으로 증가할 것이다. 가장 바람직한 촉매/서틀링제 쌍은 통계적 정밀도 (R²)가 0.95 초과, 바람직하게는 0.99 초과인 선에 적합되는 전환율 (또는 중합체 수율)의 함수로서 중합체 Mn을 제공하는 것이다.

[0080] 단계 I 내지 III은 잠재적 촉매 및/또는 추정적 서틀링제의 하나 이상의 추가 쌍에 대해 수행된다.

[0081] 또한, 사슬 서틀링제는 (단위 시간 당 촉매 중량 당 생성된 중합체 중량으로 측정된) 촉매 활성을 60% 초과로 감소시키지 않는 것이 바람직하며, 상기 촉매 활성을 20% 초과로 감소시키지 않는 것이 더 바람직하고, 상기 촉매 활성이 사슬 서틀링제 부재 하의 촉매 활성에 비해 증가하는 것이 가장 바람직하다. 공정 관점에서 추가 고려사항은 반응 혼합물이 가능한 한 낮은 점도를 가져 균질한 반응 혼합물을 생성하거나 반응 혼합물을 전달하는데 소모되는 에너지를 감소시켜야 한다는 것이다. 이와 관련하여, 일관능성 서틀링제가 이관능성 서틀링제보다 바람직하며, 이관능성 서틀링제는 삼관능성 서틀링제보다 바람직하다.

[0082] 상기 시험은 자동화 반응기 및 분석 프로브를 사용한 신속 처리량 스크리닝 기술 및 상이한 구별되는 특성을 갖는 중합체 블록의 형성에 용이하게 적용된다. 예를 들어, 다수의 잠재적 사슬 서틀링제 후보물질이 사전-확인되거나 또는 다양한 유기금속 화합물과 다양한 양성자 공급원의 조합에 의해 동일계에서 합성될 수 있으며, 화합물 또는 반응 생성물이 올레핀 중합 촉매 조성물을 사용하는 중합 반응에 첨가될 수 있다. 여러 중합이 서틀링제 대 촉매의 다양한 몰비로 수행된다. 최소 요건으로서, 적합한 서틀링제는 상기 기재된 바와 같은 다양한 수율 실험에서 2.0 미만의 PDI를 생성하되, 촉매 활성에 유의하게 불리한 영향을 미치지 않고, 바람직하게는 상기 기재된 바와 같이 촉매 활성을 개선시키는 것이다.

[0083] 별법으로, 표준 배치 반응 조건 하에서 일련의 중합을 수행하고, 생성된 수평균 분자량, PDI 및 중합체 수율 또는 생성 속도를 측정함으로써, 바람직한 촉매/서틀링제 쌍을 검출하는 것이 또한 가능하다. 적합한 서틀링제는 PDI의 유의한 확대 또는 활성의 손실 (수율 또는 속도의 감소) 없이 생성된 Mn을 낮추는 것을 특징으로 한다.

[0084] 선형적으로 서틀링제를 확인하는 방법에 관계없이, 상기 용어는 본원에 개시된 중합 조건 하에 확인된 유사-블록 공중합체를 제조할 수 있는 화합물을 지칭하는 것을 의미한다.

[0085] 적합한 서틀링제는 하나 이상의 C₁₋₂₀ 히드로카르빌기를 함유하는 제1족, 제2족, 제12족 또는 제13족 금속 화합물

또는 착체, 바람직하게는 히드로카르빌 치환된 알루미늄, 각각의 히드로카르빌기에 1 내지 12개의 탄소를 함유하는 갈륨 또는 아연 화합물, 및 이들의 양성자 공급원과의 반응 생성물을 포함한다. 바람직한 히드로카르빌기는 알킬기, 바람직하게는 선형 또는 분지형 C₂₋₈ 알킬기이다. 본 발명에서 사용하기에 가장 바람직한 서틀링제는 트리알킬 알루미늄 및 디알킬 아연 화합물, 특히 트리에틸알루미늄, 트리(i-프로필)알루미늄, 트리(i-부틸)알루미늄, 트리(n-헥실)알루미늄, 트리(n-옥틸)알루미늄, 트리에틸갈륨 또는 디에틸아연이다. 추가의 적합한 서틀링제는 상기 유기금속 화합물, 바람직하게는 트리(C₁₋₈)알킬 알루미늄 또는 디(C₁₋₈)알킬 아연 화합물, 특히 트리에틸알루미늄, 트리(i-프로필)알루미늄, 트리(i-부틸)알루미늄, 트리(n-헥실)알루미늄, 트리(n-옥틸)알루미늄 또는 디에틸아연을 (히드로카르빌기의 수에 비해) 화학량론적 양 미만의 2급 아민 또는 히드록실 화합물, 특히 비스(트리메틸실릴)아민, t-부틸(디메틸)실록산, 2-히드록시메틸피리딘, 디(n-펜틸)아민, 2,6-디(t-부틸)페놀, 에틸(1-나프틸)아민, 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헥탄아민) 또는 2,6-디페닐페놀과 조합하여 형성된 반응 생성물 또는 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 충분한 아민 또는 히드록실 시약이 금속 원자 하나 당 하나의 히드로카르빌기가 남도록 사용된다. 본 발명에서 서틀링제로 사용하기에 가장 바람직한 상기 조합의 1차 반응 생성물은 n-옥틸알루미늄 디(비스(트리메틸실릴)아미드), i-프로필알루미늄 비스(디메틸(t-부틸)실록사이드), n-옥틸알루미늄 디(피리딘-2-메톡사이드), i-부틸알루미늄 비스(디메틸(t-부틸)실록사이드), i-부틸알루미늄 비스(디(트리메틸실릴)아미드), n-옥틸알루미늄 디(피리딘-2-메톡사이드), i-부틸알루미늄 비스(디(n-펜틸)아미드), n-옥틸알루미늄 비스(2,6-디-t-부틸페록사이드), n-옥틸알루미늄 디(에틸(1-나프틸)아미드), 에틸알루미늄 비스(t-부틸디메틸실록사이드), 에틸알루미늄 디(비스(트리메틸실릴)아미드), 에틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헥탄아미드), n-옥틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헥탄아미드), n-옥틸알루미늄 비스(디메틸(t-부틸)실록사이드, 에틸아연 (2,6-디페닐페록사이드) 및 에틸아연 (t-부톡사이드)이다.

[0086] 바람직한 서틀링제는 중합체 전달의 가장 높은 전달 속도 뿐만 아니라 가장 높은 전달 효율 (감소된 사슬 종결 발생률)을 갖는다. 이러한 서틀링제는 감소된 농도로 사용될 수 있으며, 여전히 원하는 정도의 서틀링을 달성한다. 매우 바람직하게는, 단일 교환 부위를 갖는 사슬 서틀링제가 사용되는데, 이는 반응기에서 중합체의 효과적인 분자량이 감소되어 반응 혼합물의 점도를 감소시키고 이에 따라 작동 비용을 감소시킨다는 사실 때문이다.

[0087] 촉매

[0088] 본원에서 사용하기에 적합한 촉매는 목적하는 조성 또는 유형의 중합체를 제조하기에 적합한 임의의 화합물 또는 화합물의 조합을 포함한다. 불균질 및 균질 촉매가 모두 사용될 수 있다. 불균질 촉매의 예는 널리 알려진 지글러-나타 조성물, 특히 제2족 금속 할라이드 또는 혼합된 할라이드 및 알콕사이드 상에 지지된 제4족 금속 할라이드 및 널리 알려진 크롬 또는 바나듐계 촉매를 포함한다. 그러나 바람직하게는, 사용의 용이성 및 용액 중 좁은 분자량 분포 중합체 세그먼트의 생성을 위해 본원에서 사용된 촉매는 비교적 순수한 유기금속 화합물 또는 금속 착체, 특히 원소 주기율표의 제3족 내지 제15족 또는 란타네로부터 선택된 금속 기체의 화합물 또는 착체를 포함하는 균질 촉매이다.

[0089] 본원에서 사용하기에 바람직한 금속 착체는 하나 이상의 비편재 π -결합 리간드 또는 다가 루이스 염기 리간드를 함유하는, 원소 주기율표의 제3족 내지 제15족으로부터 선택된 금속의 착체를 포함한다. 그 예로는 메탈로센, 반-메탈로센, 제한된 기하구조 및 다가 피리디아민, 또는 다른 다중킬레이팅 염기 착체가 있다. 착체는 총칭적으로 하기 식의 화합물 또는 그의 이량체로 설명된다.

[0090] $MK_kX_xZ_z$

[0091] 상기 식에서,

[0092] M은 원소 주기율표의 제3족 내지 제15족, 바람직하게는 제3족 내지 제10족, 더 바람직하게는 제4족 내지 제10족, 가장 바람직하게는 제4족으로부터 선택되고,

[0093] K는 각각의 경우에 독립적으로 K를 M에 결합시키는 비편재 π -전자 또는 하나 이상의 전자쌍 함유 기이고, 상기 K기는 수소 원자 이외에 50개 이하의 원자를 함유하고, 임의로 2개 이상의 K기는 함께 연결되어 가교 구조를 형성할 수 있고, 또한 임의로 하나 이상의 K기가 Z, X 또는 Z 및 X 둘 다에 결합될 수 있고,

[0094] X는 각각의 경우에 독립적으로 40개 이하의 비-수소 원자를 갖는 1가 음이온 잔기이고, 임의로 하나 이상의 X기는 함께 결합하여 2가 또는 다가 음이온기를 형성할 수 있고, 또한 임의로 하나 이상의 X기 및 하나 이상의 Z기는 함께 결합하여 M에 공유결합되고 그에 배위결합된 잔기를 형성할 수 있고,

[0095] Z는 각각의 경우에 독립적으로 Z를 M에 배위결합시키는 하나 이상의 비공유 전자쌍을 함유하는 50개 이하의 비-수소 원자의 중성 루이스 염기 공여자 리간드이고,

[0096] k는 0 내지 3의 정수이고,

[0097] x는 1 내지 4의 정수이고,

[0098] z는 0 내지 3의 수이고,

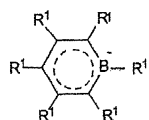
[0099] k+x 합은 M의 형식 산화 상태와 동일하다.

[0100] 적합한 금속 착체는 시클릭 또는 비시클릭 비편재 π -결합 음이온 리간드일 수 있는 1 내지 3개의 π -결합 음이온 또는 중성 리간드를 함유하는 것을 포함한다. 상기 π -결합기의 예는 공액 또는 비공액, 시클릭 또는 비시클릭 디엔 및 디에닐기, 알릴기, 보라타벤젠기, 포스폴 및 아렌기이다. 용어 " π -결합"은 리간드가 부분적 비편재 π -결합으로부터의 전자를 공유함으로써 전이 금속에 결합된 것을 의미한다.

[0101] 비편재 π -결합기에서 각 원자는 독립적으로 수소, 할로젠, 히드로카르빌, 할로히드로카르빌, 히드로카르빌-치환된 헤테로원자로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서 헤테로원자는 원소 주기율표의 제14족 내지 제16족으로부터 선택되고, 상기 히드로카르빌-치환된 헤테로원자 라디칼은 제15족 또는 제16족 헤테로원자 함유 잔기로 더 치환된다. 추가로, 2개 이상의 상기 라디칼은 함께 부분적으로 또는 완전히 수소화된 융합 고리계를 비롯한 융합 고리계를 형성할 수 있거나, 또는 금속과 함께 메탈로사이클(metallocycle)을 형성할 수 있다. 용어 "히드로카르빌"에는 C_{1-20} 선형, 분지형 및 시클릭 알킬 라디칼, C_{6-20} 방향족 라디칼, C_{7-20} 알킬-치환된 방향족 라디칼, 및 C_{7-20} 아릴-치환된 알킬 라디칼이 포함된다. 적합한 히드로카르빌-치환된 헤테로원자 라디칼은 붕소, 규소, 게르마늄, 질소, 인 또는 산소의 1-, 2- 및 3-치환된 라디칼을 포함하고, 여기서 히드로카르빌기는 각각 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다. 그 예로는 N,N-디메틸아미노, 피롤리디닐, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, t-부틸디메틸실릴, 메틸디(t-부틸)실릴, 트리페닐게르밀 및 트리메틸게르밀기가 있다. 제15족 또는 제16족 헤테로원자 함유 잔기의 예로는 전이 금속 또는 란타넘 금속에 결합되고, 히드로카르빌기, π -결합기 또는 히드로카르빌-치환된 헤테로원자에 결합된 아미노, 포스포노, 알콕시 또는 알킬티오 잔기 또는 그의 2가 유도체, 예를 들어 아마이드, 포스포이드, 알킬렌옥시 또는 알킬렌티오기가 있다.

[0102] 적합한 음이온성 비편재 π -결합기의 예로는 시클로펜타디에닐, 인데닐, 플루오레닐, 테트라히드로인데닐, 테트라히드로플루오레닐, 옥타히드로플루오레닐, 펜타디에닐, 시클로헥사디에닐, 디히드로안트라세닐, 헥사히드로안트라세닐, 데카히드로안트라세닐기, 포스폴 및 보라타벤젠기 뿐만 아니라 이들의 비활성 치환된 유도체, 특히 C_{1-10} 히드로카르빌-치환된 유도체 또는 트리스(C_{1-10} 히드로카르빌)실릴-치환된 유도체가 있다. 바람직한 음이온 비편재 π -결합기는 시클로펜타디에닐, 펜타메틸시클로펜타디에닐, 테트라메틸시클로펜타디에닐, 테트라메틸실릴시클로펜타디에닐, 인데닐, 2,3-디메틸인데닐, 플루오레닐, 2-메틸인데닐, 2-메틸-4-페닐인데닐, 테트라히드로플루오레닐, 옥타히드로플루오레닐, 1-인다세닐, 3-피롤리디노인덴-1-일, 3,4-(시클로펜타(1)페난트렌-1-일 및 테트라히드로인데닐이다.

[0103] 보라타벤젠리 리간드는 붕소 함유 벤젠 유사체인 음이온 리간드이다. 이들은 이전부터 당업계에 공지되고 문헌 [G. Herberich, et al., in *Organometallics*, 14, 1, 471-480 (1995)]에 기술되어 있다. 바람직한 보라타벤젠리 리간드는 하기 식에 상응한다.



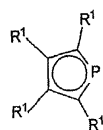
[0104]

[0105] 상기 식에서,

[0106] R^1 은 비활성 치환기, 바람직하게는 수소, 히드로카르빌, 실릴, 할로 또는 게르밀로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기이고, 상기 R^1 은 수소 이외에 20개 이하의 원자를 갖고, 임의로 2개의 인접한 R^1 기가 함께 연결될 수 있다. 상기 비편재 π -결합기의 2가 유도체를 포함하는 착체에서, 그의 하나의 원자는 공유결합 또는 공유결합된 2가기에 의해 착체의 다른 원자에 결합되어 가교계를 형성한다.

[0107] 포스폴은 인 함유 시클로펜타디에닐기 유사체인 음이온 리간드이다. 이들은 이전부터 당업계에 공지되어 있고,

WO 98/50392 등에 기재되어 있다. 바람직한 포스폴 리간드는 하기 식에 상응한다.



상기 식에서, R^1 은 상기 정의된 바와 같다.

본원에서 사용하기 바람직한 전이 금속 착체는 하기 식의 화합물 또는 그의 이량체에 상응한다.



상기 식에서,

M은 제4족 금속이고,

K는 K를 M에 결합시키는 비편재 π -전자 함유 기이고, 상기 K기는 수소 원자 이외에 50개 이하의 원자를 함유하고, 임의로 2개의 K기는 함께 연결되어 가교 구조를 형성할 수 있고, 또한 임의로 하나의 K는 X 또는 Z에 결합될 수 있고,

X는 각각의 경우에 40개 이하의 비-수소 원자를 갖는 1가 음이온 잔기이고, 임의로 하나 이상의 X 및 하나 이상의 K기는 함께 결합하여 메탈로사이클을 형성하고, 또한 임의로 하나 이상의 X 및 하나 이상의 Z기는 함께 결합하여 M에 공유결합되고 그에 배위결합된 잔기를 형성하고,

Z는 각각의 경우에 독립적으로 Z를 M에 배위결합시키는 하나 이상의 비공유 전자쌍을 함유하는 50개 이하의 비-수소 원자를 갖는 중성 루이스 염기 공여자 리간드이고,

k는 0 내지 3의 정수이고,

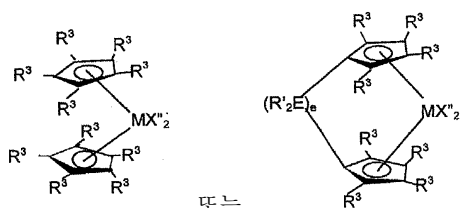
x는 1 내지 4의 정수이고,

z는 0 내지 3의 수이고,

k+x 합은 M의 형식 산화 상태와 동일하다.

바람직한 착체는 1개 또는 2개의 K기를 함유하는 것을 포함한다. 후자의 착체는 2개의 K기를 연결하는 가교기를 함유하는 것을 포함한다. 바람직한 가교기는 식 $(ER'_2)_e$ 에 상응하는 것이고, 식 중 E는 규소, 게르마늄, 주석 또는 탄소이고, R'는 각각의 경우에 독립적으로 수소, 또는 실릴, 히드록시카르빌, 히드록시카르빌옥시 및 이들의 조합으로부터 선택된 기이고, 상기 R'는 30개 이하의 탄소 또는 규소 원자를 갖고, e는 1 내지 8이다. 바람직하게, R'는 각각의 경우에 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 벤질, tert-부틸, 페닐, 메톡시, 에톡시 또는 페녹시이다.

2개의 K기 함유 착체의 예는 하기 식에 상응하는 화합물이다.



상기 식에서,

M은 +2 또는 +4 형식 산화 상태의 티탄, 지르코늄 또는 하프늄, 바람직하게는 지르코늄 또는 하프늄이고,

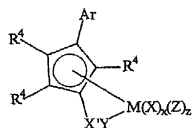
R^3 은 각각의 경우에 독립적으로 수소, 히드록시카르빌, 실릴, 게르밀, 시아노, 할로 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 R^3 은 20개 이하의 비-수소 원자를 갖거나 또는 인접한 R^3 기가 함께 2가 유도체 (즉, 히드록시카르바디일, 실라디일 또는 게르마디일 기)를 형성하여 융합 고리계를 형성하고,

- [0127] X"는 각각의 경우에 독립적으로 40개 이하의 비-수소원자의 음이온 리간드기이거나, 또는 2개의 X"기가 함께 40개 이하의 비-수소원자를 갖는 2가 음이온 리간드기를 형성하거나 또는 함께 비편재 π -전자에 의해 M에 결합된 4 내지 30개의 비-수소 원자를 갖는 공액 디엔 (여기서, M은 +2 형식 산화 상태임)이고,
- [0128] R', E 및 e는 상기 정의된 바와 같다.
- [0129] 2개의 π -결합기 함유 가교 리간드의 예는 디메틸비스(시클로펜타디에닐)실란, 디메틸비스(테트라메틸시클로펜타디에닐)실란, 디메틸비스(2-에틸시클로펜타디엔-1-일)실란, 디메틸비스(2-t-부틸시클로펜타디엔-1-일)실란, 2,2-비스(테트라메틸시클로펜타디에닐)프로판, 디메틸비스(인텐-1-일)실란, 디메틸비스(테트라히드로인텐-1-일)실란, 디메틸비스(플루오렌-1-일)실란, 디메틸비스(테트라히드로플루오렌-1-일)실란, 디메틸비스(2-메틸-4-페닐인텐-1-일)실란, 디메틸비스(2-메틸인텐-1-일)실란, 디메틸(시클로펜타디에닐)(플루오렌-1-일)실란, 디메틸(시클로펜타디에닐)(옥타히드로플루오렌-1-일)실란, 디메틸(시클로펜타디에닐)(테트라히드로플루오렌-1-일)실란, (1,1,2,2-테트라메틸)-1,2-비스(시클로펜타디에닐)디실란, (1,2-비스(시클로펜타디에닐)에탄 및 디메틸(시클로펜타디에닐)-1-(플루오렌-1-일)메탄이다.
- [0130] 바람직한 X"기는 히드라이드, 히드로카르빌, 실릴, 게르밀, 할로히드로카르빌, 할로실릴, 실릴히드로카르빌 및 아미노히드로카르빌기로부터 선택되거나, 또는 2개의 X"기가 함께 공액 디엔의 2가 유도체를 형성하거나 또는 함께 중성 π -결합 공액 디엔을 형성한다. 가장 바람직한 X"기는 C₁₋₂₀ 히드로카르빌기이다.
- [0131] 본 발명에서 사용하기에 적합한 상기 식의 금속 착체의 예로는
- [0132] 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디메틸,
- [0133] 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디벤질,
- [0134] 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 메틸 벤질,
- [0135] 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 메틸 페닐,
- [0136] 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디페닐,
- [0137] 비스(시클로펜타디에닐)티탄-알릴,
- [0138] 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄메틸메톡시드,
- [0139] 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄메틸클로라이드,
- [0140] 비스(펜타메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디메틸,
- [0141] 비스(펜타메틸시클로펜타디에닐)티탄디메틸,
- [0142] 비스(인데닐)지르코늄디메틸,
- [0143] 인데닐플루오레닐지르코늄디메틸,
- [0144] 비스(인데닐)지르코늄메틸(2-(디메틸아미노)벤질),
- [0145] 비스(인데닐)지르코늄메틸트리메틸실릴,
- [0146] 비스(테트라히드로인데닐)지르코늄메틸트리메틸실릴,
- [0147] 비스(펜타메틸시클로펜타디에닐)지르코늄메틸벤질,
- [0148] 비스(펜타메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디벤질,
- [0149] 비스(펜타메틸시클로펜타디에닐)지르코늄메틸메톡시드,
- [0150] 비스(펜타메틸시클로펜타디에닐)지르코늄메틸클로라이드,
- [0151] 비스(메틸에틸시클로펜타디에닐)지르코늄디메틸,
- [0152] 비스(부틸시클로펜타디에닐)지르코늄디벤질,
- [0153] 비스(t-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄디메틸,
- [0154] 비스(에틸테트라메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디메틸,

- [0155] 비스(메틸프로필시클로펜타디에닐)지르코늄디벤질,
- [0156] 비스(트리메틸실릴시클로펜타디에닐)지르코늄디벤질,
- [0157] 디메틸실릴비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디메틸,
- [0158] 디메틸실릴비스(테트라메틸시클로펜타디에닐)티탄(III) 알릴,
- [0159] 디메틸실릴비스(t-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
- [0160] 디메틸실릴비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
- [0161] (메틸렌비스(테트라메틸시클로펜타디에닐)티탄(III) 2-(디메틸아미노)벤질,
- [0162] (메틸렌비스(n-부틸시클로펜타디에닐)티탄(III) 2-(디메틸아미노)벤질,
- [0163] 디메틸실릴비스(인데닐)지르코늄벤질클로라이드,
- [0164] 디메틸실릴비스(2-메틸인데닐)지르코늄디메틸,
- [0165] 디메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄디메틸,
- [0166] 디메틸실릴비스(2-메틸인데닐)지르코늄-1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0167] 디메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0168] 디메틸실릴비스(테트라히드로인데닐)지르코늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0169] 디메틸실릴비스(테트라메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디메틸,
- [0170] 디메틸실릴비스(플루오레닐)지르코늄디메틸,
- [0171] 디메틸실릴비스(테트라히드로플루오레닐)지르코늄 비스(트리메틸실릴),
- [0172] (이소프로필리덴)(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디벤질, 및
- [0173] 디메틸실릴(테트라메틸시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디메틸이 포함된다.
- [0174] 본 발명에서 이용되는 금속 착체의 추가 부류는 상기 식 MKZ_zX_x 또는 그의 이량체에 상응하며, 식 중 M, K, X, x 및 z는 상기 정의된 바와 같고, Z는 K와 함께 M을 갖는 메탈로사이클을 형성하는 50개 이하의 비-수소 원자를 갖는 치환기이다.
- [0175] 바람직한 Z 치환기는 K에 직접 부착된 산소, 황, 붕소 또는 원소 주기율표 의 제14족 원소인 하나 이상의 원자 및 M에 공유결합된 질소, 인, 산소 또는 황으로 이루어진 군으로부터 선택된 다른 원자를 포함하는 30개 이하의 비-수소 원자를 함유하는 기를 포함한다.
- [0176] 보다 구체적으로, 본 발명에 따라 사용된 제4족 금속 착체의 상기 부류는 하기 식에 상응하는 "제한된 기하구조 촉매"를 포함한다.
- [0177] 
- [0178] 상기 식에서,
- [0179] M은 티탄 또는 지르코늄, 바람직하게는 +2, +3 또는 +4 형식 산화 상태의 티탄이고,
- [0180] K^1 은 1 내지 5개의 R^2 기로 임의로 치환된 비편재 π -결합 리간드기이고,
- [0181] R^2 는 각각의 경우에 독립적으로 수소, 히드로카르빌, 실릴, 게르밀, 시아노, 할로 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 R^2 는 20개 이하의 비-수소 원자를 갖거나, 또는 인접한 R^2 기는 함께 2가 유도체 (즉, 히드로카르바디일, 실라디일 또는 게르마디일 기)를 형성하여 융합 고리계를 형성하고,
- [0182] X는 각각 할로, 히드로카르빌, 히드로카르빌옥시 또는 실릴기이고, 상기 기는 20개 이하의 비-수소 원자를 갖거나, 또는 2개의 X기가 함께 중성 C_{5-30} 공액 디엔 또는 그의 2가 유도체를 형성하고,

- [0183] x는 1 또는 2이고,
- [0184] Y는 -O-, -S-, -NR'-, -PR'-이고,
- [0185] X'는 SiR'_2 , CR'_2 , $\text{SiR}'_2\text{SiR}'_2$, $\text{CR}'_2\text{CR}'_2$, $\text{CR}'=\text{CR}'$, $\text{CR}'_2\text{SiR}'_2$, 또는 GeR'_2 이고, 여기서 R'는 각각의 경우에 독립적으로 수소, 또는 실릴, 히드로카르빌, 히드로카르빌옥시 및 이들의 조합으로부터 선택된 기이고, 상기 R'는 30개 이하의 탄소 또는 규소 원자를 갖는다.

- [0186] 상기 제한된 기하구조의 금속 착체의 특정 예는 하기 식에 상응하는 화합물을 포함한다.



- [0187]
- [0188] 상기 식에서,
- [0189] Ar은 수소 이외에 6 내지 30개의 원자를 갖는 아릴기이고,

- [0190] R⁴는 각각의 경우에 독립적으로 수소, Ar 또는 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌게르밀, 할라이드, 히드로카르빌옥시, 트리히드로카르빌실록시, 비스(트리히드로카르빌실릴)아미노, 디(히드로카르빌)아미노, 히드로카르바디아일아미노, 히드로카르빌이미노, 디(히드로카르빌)포스포노, 히드로카르바디아일포스포노, 히드로카르빌술피도, 할로-치환된 히드로카르빌, 히드로카르빌옥시-치환된 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴-치환된 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실록시-치환된 히드로카르빌, 비스(트리히드로카르빌실릴)아미노-치환된 히드로카르빌, 디(히드로카르빌)아미노-치환된 히드로카르빌, 히드로카르빌렌아미노-치환된 히드로카르빌, 디(히드로카르빌)포스포노-치환된 히드로카르빌, 히드로카르빌렌포스포노-치환된 히드로카르빌, 또는 히드로카르빌술피도-치환된 히드로카르빌로부터 선택된 Ar 이외의 기이고, 상기 R기는 수소 원자 이외에 40개 이하의 원자를 갖고, 임의로 2개의 인접한 R⁴ 기는 함께 연결되어 폴리시클릭 융합 고리계를 형성할 수 있고,

- [0191] M은 티탄이고,
- [0192] X'는 SiR^6_2 , CR^6_2 , $\text{SiR}^6_2\text{SiR}^6_2$, $\text{CR}^6_2\text{CR}^6_2$, $\text{CR}^6=\text{CR}^6$, $\text{CR}^6_2\text{SiR}^6_2$, BR^6 , $\text{BR}^6\text{L}''$ 또는 GeR^6_2 이고,
- [0193] Y는 -O-, -S-, NR^5 -, PR^5 -, NR^5_2 또는 PR^5_2 이고,

- [0194] R⁵는 각각의 경우에 독립적으로 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴 또는 트리히드로카르빌실릴히드로카르빌이고, 상기 R⁵는 수소 이외에 20개 이하의 원자를 갖고, 임의로는 2개의 R⁵기가 고리계를 형성하거나 또는 R⁵가 Y 또는 Z와 함께 고리계를 형성하고,

- [0195] R⁶은 각각의 경우에 독립적으로 수소, 또는 히드로카르빌, 히드로카르빌옥시, 실릴, 할로젠화 알킬, 할로젠화 아릴, NR^5_2 , 및 이들의 조합으로부터 선택된 구성원이고, 상기 R⁶은 20개 이하의 비-수소 원자를 갖고, 임의로는 2개의 R⁶기가 고리계를 형성하거나 또는 R⁶이 Z와 함께 고리계를 형성하고,

- [0196] Z는 중성 디엔, 또는 R⁵, R⁶ 또는 X에 임의로 결합된 한자리 또는 다중자리 루이스 염기이고,

- [0197] X는 수소, 수소 이외에 60개 이하의 원자를 갖는 1가 음이온 리간드기이거나, 또는 2개의 X기는 함께 연결되어 2가 리간드기를 형성하고,

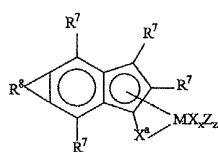
- [0198] x는 1 또는 2이고,
- [0199] z는 0, 1 또는 2이다.

- [0200] 상기 금속 착체의 바람직한 예는 Ar기를 갖는 시클로펜타디에닐 또는 인데닐기의 3- 및 4- 위치 모두에서 치환된다.

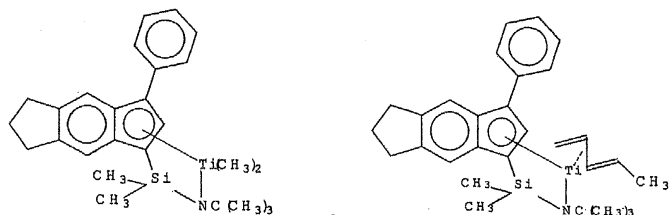
- [0201] 상기 금속 착체의 예로는

- [0202] (3-페닐시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디클로라이드,
- [0203] (3-페닐시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디메틸,
- [0204] (3-페닐시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄(II) 1,3-디페닐-1,3-부타dien;
- [0205] (3-(피롤-1-일)시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디클로라이드,
- [0206] (3-(피롤-1-일)시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디메틸,
- [0207] (3-(피롤-1-일)시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타dien;
- [0208] (3-(1-메틸피롤-3-일)시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디클로라이드,
- [0209] (3-(1-메틸피롤-3-일)시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디메틸,
- [0210] (3-(1-메틸피롤-3-일)시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타dien;
- [0211] (3,4-디페닐시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디클로라이드,
- [0212] (3,4-디페닐시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디메틸,
- [0213] (3,4-디페닐시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄(II) 1,3-펜타dien;
- [0214] (3-(3-N,N-디메틸아미노)페닐시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디클로라이드,
- [0215] (3-(3-N,N-디메틸아미노)페닐시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디메틸,
- [0216] (3-(3-N,N-디메틸아미노)페닐시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타dien;
- [0217] (3-(4-메톡시페닐)-4-메틸시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디클로라이드,
- [0218] (3-(4-메톡시페닐)-4-페닐시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디메틸,
- [0219] (3-(4-메톡시페닐)-4-페닐시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타dien;
- [0220] (3-페닐-4-메톡시시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디클로라이드,
- [0221] (3-페닐-4-메톡시시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디메틸,
- [0222] (3-페닐-4-메톡시시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타dien;
- [0223] (3-페닐-4-(N,N-디메틸아미노)시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디클로라이드,
- [0224] (3-페닐-4-(N,N-디메틸아미노)시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디메틸,
- [0225] (3-페닐-4-(N,N-디메틸아미노)시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타dien;
- [0226] 2-메틸-(3,4-디(4-메틸페닐)시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디클로라이드,
- [0227] 2-메틸-(3,4-디(4-메틸페닐)시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디메틸,
- [0228] 2-메틸-(3,4-디(4-메틸페닐)시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타dien;
- [0229] ((2,3-디페닐)-4-(N,N-디메틸아미노)시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디클로라이드,
- [0230] ((2,3-디페닐)-4-(N,N-디메틸아미노)시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디메틸,
- [0231] ((2,3-디페닐)-4-(N,N-디메틸아미노)시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타dien;
- [0232] (2,3,4-트리페닐-5-메틸시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디클로라이드,
- [0233] (2,3,4-트리페닐-5-메틸시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디메틸,
- [0234] (2,3,4-트리페닐-5-메틸시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타dien;
- [0235] (3-페닐-4-메톡시시클로펜타dien-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디클로라이드,

- [0236] (3-페닐-4-메톡시시클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디메틸,
 [0237] (3-페닐-4-메톡시시클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔;
 [0238] (2,3-디페닐-4-(n-부틸)시클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디클로라이드,
 [0239] (2,3-디페닐-4-(n-부틸)시클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디메틸,
 [0240] (2,3-디페닐-4-(n-부틸)시클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔;
 [0241] (2,3,4,5-테트라페닐시클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디클로라이드,
 [0242] (2,3,4,5-테트라페닐시클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄 디메닐, 및
 [0243] (2,3,4,5-테트라페닐시클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔이 포함된
 다.
 [0244] 본원에서 사용하기에 적합한 금속 착체의 추가의 예는 하기 식에 상응하는 폴리시클릭 착체이다.



- [0245] 상기 식에서,
 [0246] M은 +2, +3 또는 +4 형식 산화 상태의 티탄이고,
 [0248] R^7 은 각각의 경우에 독립적으로 히드라이드, 히드로카르빌, 실릴, 게르밀, 할라이드, 히드로카르빌옥시, 히드로카르빌실록시, 히드로카르빌실릴아미노, 디(히드로카르빌)아미노, 히드로카르빌렌아미노, 디(히드로카르빌)포스피노, 히드로카르빌렌-포스피노, 히드로카르빌술피도, 할로-치환된 히드로카르빌, 히드로카르빌옥시-치환된 히드로카르빌, 실릴-치환된 히드로카르빌, 히드로카르빌실록시-치환된 히드로카르빌, 히드로카르빌실릴아미노-치환된 히드로카르빌, 디(히드로카르빌)아미노-치환된 히드로카르빌, 히드로카르빌렌아미노-치환된 히드로카르빌, 디(히드로카르빌)포스피노-치환된 히드로카르빌, 히드로카르빌렌-포스피노-치환된 히드로카르빌 또는 히드로카르빌술피도-치환된 히드로카르빌이고, 상기 R^7 기는 수소 이외에 40개 이하의 원자를 갖고, 임의로 2개 이상의 상기 기는 함께 2가 유도체를 형성할 수 있고,
 [0249] R^8 은 금속 착체의 나머지와 함께 융합 계를 형성하는 2가 히드로카르빌렌- 또는 치환된 히드로카르빌렌 기이고, 상기 R^8 은 수소 이외에 1 내지 30개의 원자를 함유하고,
 [0250] X^a 는 2가 잔기, 또는 하나의 σ -결합 및 M에 배위-공유결합을 형성할 수 있는 2개의 중성 전자쌍을 포함하는 잔기이고, 상기 X^a 는 붕소 또는 원소 주기율표의 제14족 원소를 포함하고, 또한 질소, 인, 황 또는 산소를 포함하고,
 [0251] X는 시클릭 비편재 π -결합 리간드기인 리간드 부류를 제외한 60개 이하의 원자를 갖는 1가 음이온 리간드기이고, 임의로 2개의 X기는 함께 2가 리간드기를 형성하고,
 [0252] Z는 각각의 경우에 독립적으로 20개 이하의 원자를 갖는 중성 연결 (ligating) 화합물이고,
 [0253] x는 0, 1 또는 2이고,
 [0254] z는 0 또는 1이다.
 [0255] 상기 착체의 바람직한 예는 하기 식에 상응하는 3-페닐-치환된 s-인데세닐 착체;

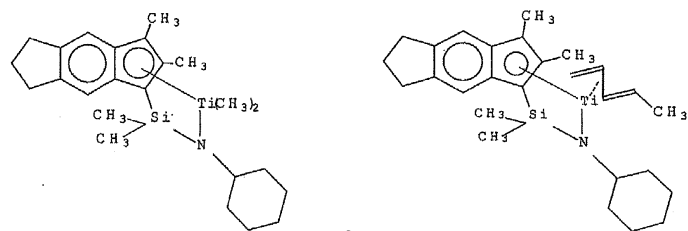


[0256]

또는

[0257]

하기 식에 상응하는 2,3-디메틸-치환된 s-인데세닐 착체;

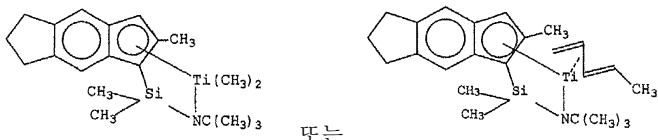


[0258]

또는

[0259]

또는 하기 식에 상응하는 2-메틸-치환된 s-인데세닐 착체이다.

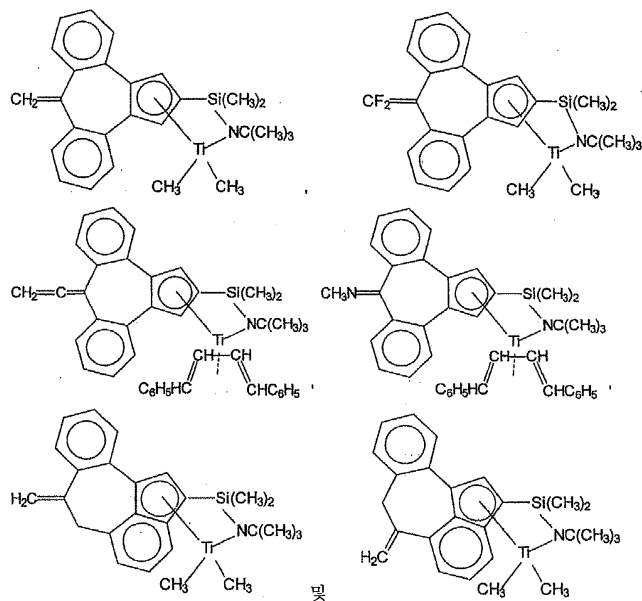


[0260]

또는

[0261]

본 발명에 따라 유용하게 사용되는 금속 착체의 추가 예는 하기 식의 화합물을 포함한다.



[0262]

및

[0263]

특정 금속 착체로는

[0264]

(8-메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아מיד 티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

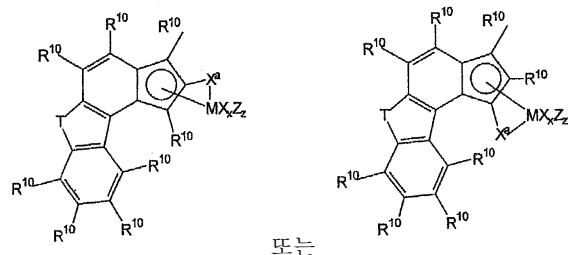
[0265]

(8-메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아מיד 티탄(II) 1,3-펜타디엔,

[0266]

(8-메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아מיד 티탄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

- [0267] (8-메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(IV) 디클로라이드,
- [0268] (8-메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(IV) 디메틸,
- [0269] (8-메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(IV) 디벤질,
- [0270] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0271] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(II) 1,3-펜타디엔,
- [0272] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,
- [0273] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(IV) 디클로라이드,
- [0274] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(IV) 디메틸,
- [0275] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(IV) 디벤질,
- [0276] (8-메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0277] (8-메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(II) 1,3-펜타디엔,
- [0278] (8-메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,
- [0279] (8-메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(IV) 디클로라이드,
- [0280] (8-메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(IV) 디메틸,
- [0281] (8-메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(IV) 디벤질,
- [0282] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0283] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(II) 1,3-펜타디엔,
- [0284] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,
- [0285] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(IV) 디클로라이드,
- [0286] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(IV) 디메틸,
- [0287] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디히드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티탄(IV) 디벤질, 및 이들의 혼합물, 특히 위치 이성질체의 혼합물이 포함된다.
- [0288] 본 발명에 따라 사용하기 위한 금속 착체의 다른 예는 하기 식의 화합물에 상응한다.



[0289]

상기 식에서,

[0290]

M은 +2, +3, 또는 +4 형식 산화 상태의 티타늄이고,

[0291]

T는 $-NR^9-$ 또는 $-O-$ 이고,

[0292]

R^9 는 히드로카르빌, 실릴, 게르밀, 디히드로카르빌보릴 또는 할로히드로카르빌, 또는 수소 이외에 10개 이하의 원자를 갖는 기이고,

[0293]

R^{10} 은 각각의 경우에 독립적으로 수소, 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드로카르빌, 게르밀, 할라이드, 히드로카르빌옥시, 히드로카르빌실록시, 히드로카르빌실릴아미노, 디(히드로카르빌)아미노, 히드로카르빌렌아미노, 디(히드로카르빌)포스피노, 히드로카르빌렌-포스피노, 히드로카르빌술피도, 할로-치환된 히드로카르빌, 히드로카르빌옥시-치환된 히드로카르빌, 실릴-치환된 히드로카르빌, 히드로카르빌실록시-치환된 히드로카르빌, 히드로카르빌실릴아미노-치환된 히드로카르빌, 디(히드로카르빌)아미노-치환된 히드로카르빌, 히드로카르빌렌아미노-치환된 히드로카르빌, 디(히드로카르빌)포스피노-치환된 히드로카르빌, 히드로카르빌렌포스피노-치환된 히드로카르빌, 또는 히드로카르빌술피도-치환된 히드로카르빌이고, 상기 R^{10} 기는 수소 원자 이외에 40개 이하의 원자를 갖고, 임의로 2개 이상의 상기 인접한 R^{10} 기는 함께 2가 유도체를 형성하여 포화 또는 불포화 융합 고리를 형성하고,

[0294]

X^a 는 비편재 π -전자가 없는 2가 잔기, 또는 하나의 σ -결합 및 M에 배위-공유결합을 형성할 수 있는 2개의 중성 전자쌍을 포함하는 잔기이고, 상기 X'는 붕소 또는 원소 주기율표의 제14족 원소를 포함하고, 또한 질소, 인, 황 또는 산소를 포함하고,

[0295]

X는 비편재 π -전자를 통해 M에 결합된 시클릭 리간드기인 리간드 부류를 제외한 60개 이하의 원자를 갖는 1가 음이온 리간드기이거나, 또는 2개의 X'가 함께 2가 음이온 리간드기이고,

[0296]

Z는 각각의 경우에 독립적으로 20개 이하의 원자를 갖는 중성 연결 화합물이고,

[0297]

x는 0, 1, 2 또는 3이고,

[0298]

z는 0 또는 1이다.

[0299]

매우 바람직하게, T는 $=N(CH_3)$ 이고, X는 할로 또는 히드로카르빌이고, x는 2이고, X'는 디메틸실란이고, z는 0이고, R^{10} 은 각각의 경우에 수소, 히드로카르빌, 히드로카르빌옥시, 디히드로카르빌아미노, 히드로카르빌렌아미노, 디히드로카르빌아미노-치환된 히드로카르빌기, 또는 수소 이외에 20개 이하의 원자를 갖는 히드로카르빌렌아미노-치환된 히드로카르빌 기이고, 임의로 2개의 R^{10} 기가 함께 연결될 수 있다.

[0300]

본 발명의 실시에서 사용될 수 있는 상기 식의 예시적인 금속 착체는 하기 화합물을 추가로 포함한다.

[0301]

(t-부틸아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

[0302]

(t-부틸아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(II) 1,3-펜타디엔,

[0303]

(t-부틸아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

[0304]

(t-부틸아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(IV) 디클로라이드,

[0305]

- [0306] (t-부틸아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(IV) 디메틸,
- [0307] (t-부틸아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(IV) 디벤질,
- [0308] (t-부틸아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(IV) 비스(트리메틸실릴),
- [0309] (시클로헥실아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0310] (시클로헥실아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(II) 1,3-펜타디엔,
- [0311] (시클로헥실아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,
- [0312] (시클로헥실아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(IV) 디클로라이드,
- [0313] (시클로헥실아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(IV) 디메틸,
- [0314] (시클로헥실아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(IV) 디벤질,
- [0315] (시클로헥실아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(IV) 비스(트리메틸실릴),
- [0316] (t-부틸아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0317] (t-부틸아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(II) 1,3-펜타디엔,
- [0318] (t-부틸아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,
- [0319] (t-부틸아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(IV) 디클로라이드,
- [0320] (t-부틸아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(IV) 디메틸,
- [0321] (t-부틸아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(IV) 디벤질,
- [0322] (t-부틸아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(IV) 비스(트리메틸실릴),
- [0323] (시클로헥실아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0324] (시클로헥실아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(II) 1,3-펜타디엔,
- [0325] (시클로헥실아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,
- [0326] (시클로헥실아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(IV) 디클로라이드,
- [0327] (시클로헥실아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(IV) 디메틸,
- [0328] (시클로헥실아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(IV) 디벤질, 및
- [0329] (시클로헥실아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티탄(IV) 비스(트리메틸실릴).

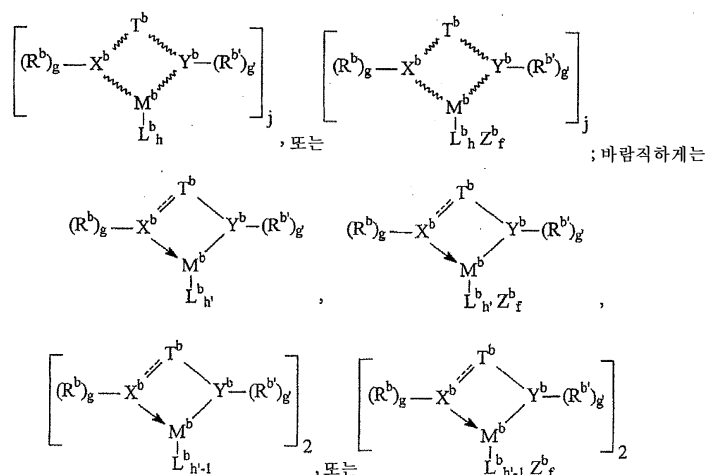
- [0330] 본 발명의 실시에서 사용될 수 있는 예시적인 제4족 금속 착체는 하기 화합물을 추가로 포함한다.
- [0331] (tert-부틸아미도)(1,1-디메틸-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-헥사히드로나프탈레닐)디메틸실란티탄디메틸,
- [0332] (tert-부틸아미도)(1,1,2,3-테트라메틸-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-헥사히드로나프탈레닐)디메틸실란티탄디메틸,
- [0333] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)디메틸실란티탄 디벤질,
- [0334] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)디메틸실란티탄 디메틸,
- [0335] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일티탄 디메틸,
- [0336] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -인데닐)디메틸실란티탄 디메틸,
- [0337] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)디메틸실란티탄(III) 2-(디메틸아미노)벤질;
- [0338] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)디메틸실란티탄(III) 알릴,
- [0339] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)디메틸실란티탄(III) 2,4-디메틸펜타디에닐,
- [0340] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)디메틸실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0341] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)디메틸실란티탄(II) 1,3-펜타디엔,
- [0342] (tert-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0343] (tert-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티탄(II) 2,4-헥사디엔,
- [0344] (tert-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티탄(IV) 2,3-디메틸-1,3-부타디엔,
- [0345] (tert-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티탄(IV) 이소프렌,
- [0346] (tert-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티탄(IV) 1,3-부타디엔,
- [0347] (tert-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)디메틸실란티탄(IV) 2,3-디메틸-1,3-부타디엔,
- [0348] (tert-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)디메틸실란티탄(IV) 이소프렌,
- [0349] (tert-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)디메틸실란티탄(IV) 디메틸,
- [0350] (tert-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)디메틸실란티탄(IV) 디벤질,
- [0351] (tert-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)디메틸실란티탄(IV) 1,3-부타디엔,
- [0352] (tert-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)디메틸실란티탄(II) 1,3-펜타디엔,
- [0353] (tert-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)디메틸실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0354] (tert-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티탄(II) 1,3-펜타디엔,
- [0355] (tert-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티탄(IV) 디메틸,
- [0356] (tert-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티탄(IV) 디벤질,
- [0357] (tert-부틸아미도)(2-메틸-4-페닐인데닐)디메틸실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0358] (tert-부틸아미도)(2-메틸-4-페닐인데닐)디메틸실란티탄(II) 1,3-펜타디엔,
- [0359] (tert-부틸아미도)(2-메틸-4-페닐인데닐)디메틸실란티탄(II) 2,4-헥사디엔,
- [0360] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)디메틸-실란티탄(IV) 1,3-부타디엔,
- [0361] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)디메틸실란티탄(IV) 2,3-디메틸-1,3-부타디엔,

- [0362] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)디메틸실란티탄(IV) 이소프렌,
 [0363] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)디메틸-실란티탄(II) 1,4-디벤질-1,3-부타디엔,
 [0364] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)디메틸실란티탄(II) 2,4-헥사디엔,
 [0365] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)디메틸-실란티탄(II) 3-메틸-1,3-펜타디엔,
 [0366] (tert-부틸아미도)(2,4-디메틸펜타디엔-3-일)디메틸실란티탄디메틸,
 [0367] (tert-부틸아미도)(6,6-디메틸시클로헥사디에닐)디메틸실란티탄디메틸,
 [0368] (tert-부틸아미도)(1,1-디메틸-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-헥사히드로나프탈렌-4-일)디메틸실란티탄디메틸,
 [0369] (tert-부틸아미도)(1,1,2,3-테트라메틸-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-헥사히드로나프탈렌-4-일)디메틸실란티탄
 디메틸,

- [0370] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐 메틸페닐실란티탄(IV) 디메틸,
 [0371] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐 메틸페닐실란티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
 [0372] 1-(tert-부틸아미도)-2-(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)에탄디일티탄(IV) 디메틸, 및
 [0373] 1-(tert-부틸아미도)-2-(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)에탄디일-티탄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔.

[0374] 다른 비편재 π -결합 착체, 특히 기타 제4족 금속을 함유하는 것은 물론 당업자에게 명백하고, WO 03/78480, WO 03/78483, WO 02/92610, WO 02/02577, US 2003/0004286 및 미국 특허 제6,515,155호, 동 제6,555,634호, 동 제 6,150,297호, 동 제6,034,022호, 동 제6,268,444호, 동 제6,015,868호, 동 제5,866,704호 및 동 제5,470,993호 에 개시되어 있다.

[0375] 본원에서 유용하게 사용되는 금속 착체의 추가 예는 하기 식에 상응하는 다가 루이스 염기 화합물이다.



[0376]

[0377] 상기 식에서,

[0378] T^b 는 가교기이고, 바람직하게는 수소 이외에 2개 이상의 원자를 함유하는 가교기이고,

[0379] X^b 및 Y^b 는 질소, 황, 산소 및 인으로 이루어진 군으로부터 각각 독립적으로 선택되고, 더 바람직하게는 X^b 및 Y^b 모두 질소이고,

[0380] R^b 및 $R^{b'}$ 는 각각의 경우에 독립적으로 수소, 또는 임의로 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 C_{1-50} 히드로카르빌 기 또는 그의 비활성 치환된 유도체이다. 적합한 R^b 및 $R^{b'}$ 기의 비-제한적인 예로는 알킬, 알케닐, 아릴, 아르

알킬, (폴리)알킬아릴 및 시클로알킬기 뿐만 아니라, 이들의 질소, 인, 산소 및 할로겐 치환된 유도체가 있다. 적합한 R^b 및 $R^{b'}$ 기의 특정 예로는 메틸, 에틸, 이소프로필, 옥틸, 페닐, 2,6-디메틸페닐, 2,6-디(이소프로필)페닐, 2,4,6-트리메틸페닐, 펜타플루오로페닐, 3,5-트리플루오로메틸페닐 및 벤질이 있고,

[0381] g 는 0 또는 1이고,

[0382] M^b 는 원소 주기율표의 제3족 내지 제15족, 또는 란타네로부터 선택된 금속 원소이다. 바람직하게, M^b 는 제3족 내지 13족 금속, 더 바람직하게는 M^b 는 제4족 내지 제10족 금속이고,

[0383] L^b 는 수소 이외에 1 내지 50개의 원자를 함유하는 1가, 2가 또는 3가 음이온 리간드이다. 적합한 L^b 기의 예로는 할라이드; 히드라이드; 히드로카르빌, 히드로카르빌옥시; 디(히드로카르빌)아미도, 히드로카르빌렌아미도, 디(히드로카르빌)포스포도; 히드로카르빌술피도; 히드로카르빌옥시, 트리(히드로카르빌실릴)알킬; 및 카르복실레이트가 있다. 더 바람직한 L^b 기는 C_{1-20} 알킬, C_{7-20} 아르알킬, 및 클로라이드이고,

[0384] h 는 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 4, 더 바람직하게는 1 내지 3의 정수이고, j 는 1 또는 2이고, $h \times j$ 값은 전하 균형을 제공하도록 선택되고,

[0385] Z^b 는 M^b 에 배위결합된 중성 리간드기이고, 수소 이외에 50개 이하의 원자를 함유한다. 바람직한 Z^b 기는 지방족 및 방향족 아민, 포스핀, 및 에테르, 알켄, 알카디엔, 및 이들의 비활성 치환된 유도체를 포함한다. 적합한 비활성 치환기는 할로겐, 알콕시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 디(히드로카르빌)아민, 트리(히드로카르빌)실릴 및 니트릴기를 포함한다. 바람직한 Z^b 기는 트리페닐포스핀, 테트라히드로푸란, 피리딘, 및 1,4-디페닐부타디엔을 포함하고,

[0386] f 는 1 내지 3의 정수이고,

[0387] T^b , R^b 및 $R^{b'}$ 중 2개 또는 3개는 함께 연결되어 단일 또는 다중 고리 구조를 형성할 수 있고,

[0388] h 는 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 4, 더 바람직하게는 1 내지 3의 정수이고,

[0389] $\sim$ 은 순 쿨롱 인력을 포함하는 임의의 형태의 전자 상호작용, 특히 다중 결합을 비롯한 배위 또는 공유결합을 나타내고,

[0390] 화살표는 배위 결합을 의미하며,

[0391] 점선은 임의의 이중 결합을 나타낸다.

[0392] 한 실시양태에서, R^b 는 X^b 에 대해 비교적 낮은 입체 장애를 갖는다. 상기 실시양태에서, 가장 바람직한 R^b 기는 직쇄 알킬기, 직쇄 알케닐기, 분지쇄 알킬기 (여기서, 가장 가까운 분지점은 X^b 로부터 3개 이상의 원자가 제거된 지점임), 및 이들의 할로, 디히드로카르빌아미노, 알콕시 또는 트리히드로카르빌실릴 치환된 유도체이다. 상기 실시양태에서 매우 바람직한 R^b 기는 C_{1-8} 직쇄 알킬기이다.

[0393] 동시에, 상기 실시양태에서 $R^{b'}$ 는 바람직하게 Y^b 에 대해 비교적 높은 입체 장애를 갖는다. 상기 실시양태에 적합한 $R^{b'}$ 기의 비-제한적인 예는 하나 이상의 2급 또는 3급 탄소 중심을 함유하는 알킬 또는 알케닐기, 시클로알킬, 아릴, 알크아릴, 지방족 또는 방향족 헤테로시클릭기, 유기 또는 무기 올리고머, 중합체 또는 시클릭기, 및 이들의 할로, 디히드로카르빌아미노, 알콕시 또는 트리히드로카르빌실릴 치환된 유도체를 포함한다. 상기 실시양태에서 바람직한 $R^{b'}$ 기는 수소 이외에 3 내지 40개, 더 바람직하게는 3 내지 30개, 가장 바람직하게는 4 내지 20개의 원자를 함유하고 분지형 또는 환형이다.

$$\begin{array}{ccccccc} R^d-C=C(R^e)_2, & R^d-C-Si(R^e)_2, & R^d-C-Ge(R^e)_2, & (R^d)_2C-C(R^e)_2, \\ R^d-C-Sn(R^e)_2, & (R^d)_2P-C(R^e)_2, & R^d-C-P(R^e)_3, & R^d-C=C(R^e) \end{array}$$

[0397]

[0398]

[0401]

[0402]

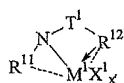
[0403]

[0404]

– 32 –

이다.

[0405] 본 발명에서 사용하기 위한 다가 루이스 염기 착체는 특히 제4족 금속 유도체, 특히 하기 식에 상응하는 히드로 카르빌아민 치환된 헤테로아릴 화합물의 하프늄 유도체를 포함한다.



[0406]

상기 식에서,

[0407]

R¹¹은 수소 이외에 1 내지 30개의 원자를 함유하는 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 시클로헤테로알킬, 아릴 및 이들의 비활성 치환된 유도체, 또는 이들의 2가 유도체로부터 선택되고,

[0408]

T¹은 수소 이외에 1 내지 41개의 원자의 원자, 바람직하게는 수소 이외에 1 내지 20개의 원자를 갖는 2가 가교 기, 가장 바람직하게는 모노- 또는 디-C₁-₂₀ 히드로카르빌 치환된 메틸렌 또는 실란기이고,

[0409]

R¹²는 루이스 염기 관능기를 함유하는 C₅-₂₀ 헤테로아릴기, 특히 피리딘-2-일- 또는 치환된 피리딘-2-일 기, 또는 이들의 2가 유도체이고,

[0410]

M¹은 제4족 금속, 바람직하게는 하프늄이고,

[0411]

X¹은 음이온성, 중성 또는 이음이온성 리간드기이고,

[0412]

x'는 상기 X¹기의 개수를 나타내는 0 내지 5의 수이고,

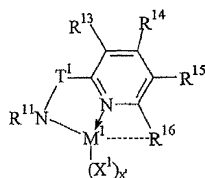
[0413]

결합, 임의적 결합 및 전자 공여 상호작용은 각각 직선, 점선 및 화살표로 나타낸다.

[0414]

바람직한 착체는 아민기로부터 및 임의로 하나 이상의 추가의 기의 손실로부터, 특히 R¹²로부터의 수소 제거로 인해 리간드가 형성되는 것들이다. 또한, 루이스 염기 관능기로부터의 전자 공여, 바람직하게는 전자쌍은 금속 중심에 추가의 안정성을 제공한다. 바람직한 금속 착체는 하기 식의 화합물에 상응한다.

[0415]



[0416]

상기 식에서,

[0417]

M¹, X¹, x', R¹¹ 및 T¹은 상기 정의된 바와 같고,

[0418]

R¹³, R¹⁴, R¹⁵ 및 R¹⁶은 수소, 할로이거나, 또는 수소 이외에 20개 이하의 원자를 갖는 알킬, 시클로알킬, 헤테로 알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 또는 실릴기이거나, 또는 인접한 R¹³, R¹⁴, R¹⁵ 또는 R¹⁶기는 함께 연결되어 융합 고리 유도체를 형성할 수 있고,

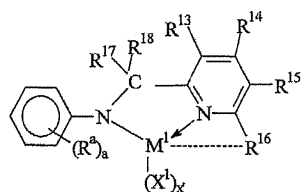
[0419]

결합, 임의적 결합 및 전자쌍 공여 상호작용은 각각 직선, 점선 및 화살표로 나타낸다.

[0420]

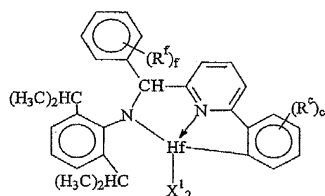
상기 금속 착체의 더 바람직한 예는 하기 식의 화합물에 상응한다.

[0421]

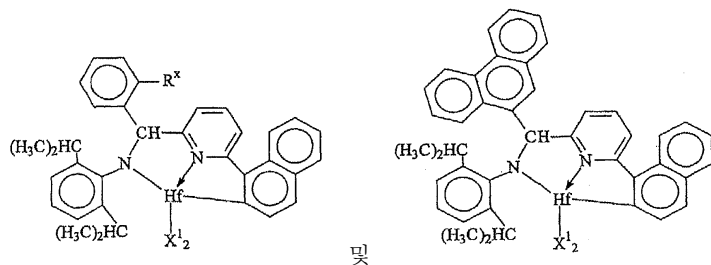


[0422]

- [0423] 상기 식에서,
- [0424] M^1 , X^1 및 x' 는 상기 정의된 바와 같고,
- [0425] R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 상기 정의된 바와 같고, 바람직하게는 R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는 수소 또는 C_{1-4} 알킬이고, R^{16} 은 C_{6-20} 아릴, 가장 바람직하게는 나프탈레닐이고,
- [0426] R^a 는 각각의 경우에 독립적으로 C_{1-4} 알킬이고, a 는 1 내지 5이고, 가장 바람직하게는 질소에 대해 2개의 오르토-위치에 있는 R^a 는 이소프로필 또는 t -부틸이고,
- [0427] R^{17} 및 R^{18} 은 각각의 경우에 독립적으로 수소, 할로젠, 또는 C_{1-20} 알킬 또는 아릴기이고, 가장 바람직하게는 R^{17} 및 R^{18} 중 하나가 수소이며, 다른 하나가 C_{6-20} 아릴기, 특히 2-이소프로필, 페닐 또는 융합 폴리시클릭 아릴기, 가장 바람직하게는 안트라세닐기이고,
- [0428] 결합, 임의적 결합 및 전자쌍 공여 상호작용은 각각 직선, 점선 및 화살표로 나타낸다.
- [0429] 본원에서 사용하기에 매우 바람직한 금속 착체는 하기 식의 화합물에 상응한다.



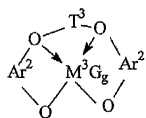
- [0430]
- [0431] 상기 식에서,
- [0432] X^1 은 각각의 경우에 할라이드, N,N -디메틸아미도 또는 C_{1-4} 알킬이고, 바람직하게는 각각의 경우에 X^1 은 메틸이고,
- [0433] R^f 는 각각의 경우에 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬 또는 C_{6-20} 아릴이거나, 또는 2개의 인접한 R^f 기는 함께 연결되어 고리를 형성하고, f 는 1 내지 5이고,
- [0434] R^c 는 각각의 경우에 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬 또는 C_{6-20} 아릴이거나, 또는 2개의 인접한 R^c 기는 함께 연결되어 고리를 형성하고, c 는 1 내지 5이다.
- [0435] 본 발명에 따라 사용하기에 가장 바람직한 금속 착체의 예는 하기 식의 착체이다.



- [0436]
- [0437] 상기 식에서,
- [0438] R^x 는 C_{1-4} 알킬 또는 시클로알킬, 바람직하게는 메틸, 이소프로필, t -부틸 또는 시클로헥실이고,
- [0439] X^1 은 각각의 경우에 할라이드, N,N -디메틸아미도 또는 C_{1-4} 알킬, 바람직하게는 메틸이다.

- [0440] 본 발명에 따라 유용하게 사용되는 금속 착체의 예는 하기 화합물을 포함한다.
- [0441] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(o-톨릴)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸;
- [0442] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(o-톨릴)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디(N,N-디메틸아미도);
- [0443] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(o-톨릴)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디클로라이드;
- [0444] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(2-이소프로필페닐)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸;
- [0445] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(2-이소프로필페닐)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디(N,N-디메틸아미도);
- [0446] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(2-이소프로필페닐)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디클로라이드;
- [0447] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(페난트렌-5-일)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸;
- [0448] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(페난트렌-5-일)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디(N,N-디메틸아미도); 및
- [0449] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(페난트렌-5-일)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디클로라이드.
- [0450] 본 발명에서 사용되는 금속 착체를 제조하는데 이용되는 반응 조건 하에서, 피리딘-2-일기의 6-위치에서 치환된 α -나프탈렌기의 2-위치의 수소가 제거되어 고유하게 금속 착체를 형성하고, 여기서 금속은 생성된 아미드기 및 α -나프탈렌기의 2-위치 모두에 공유결합될 뿐만 아니라, 질소 원자의 전자쌍을 통해 피리딘 질소 원자에 배위결합됨으로써 안정화된다.
- [0451] 본원에서 사용하기 위한 다가 루이스 염기의 추가 적합한 금속 착체는 하기 식에 상응하는 화합물을 포함한다.
-
- [0452]
- [0453] 상기 식에서,
- [0454] R^{20} 은 수소 이외에 5 내지 20개의 원자를 함유하는 방향족 또는 비활성 치환된 방향족기, 또는 그의 다가 유도체인고,
- [0455] T^3 은 수소 이외에 1 내지 20개의 원자를 갖는 히드로카르빌렌 또는 실란기, 또는 이들의 비활성 치환된 유도체인고,
- [0456] M^3 는 제4족 금속, 바람직하게는 지르코늄 또는 하프늄이고,
- [0457] G는 음이온성, 중성 또는 이음이온성 리간드기, 바람직하게는 할라이드, 수소 이외에 20개 이하의 원자를 갖는 히드로카르빌 또는 디히드로카르빌아미드기이고,
- [0458] g는 상기 G기의 개수를 나타내는 1 내지 5의 수이고,
- [0459] 결합 및 전자 공여 상호작용은 각각 선 및 화살표로 나타낸다.

[0460] 바람직하게, 상기 착체는 하기 식의 화합물에 상응한다.



[0461]

[0462]

상기 식에서,

[0463]

T^3 은 수소 이외에 2 내지 20개 원자를 갖는 2가 가교기, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 C_{3-6} 알킬렌기이고,

[0464]

Ar^2 는 각각의 경우에 독립적으로 수소 이외에 6 내지 20개의 원자를 갖는 아릴렌, 또는 알킬- 또는 아릴-치환된 아릴렌기이고,

[0465]

M^3 은 제4족 금속, 바람직하게는 하프늄 또는 지르코늄이고,

[0466]

G는 각각의 경우에 독립적으로 음이온성, 중성 또는 이음이온성 리간드기이고,

[0467]

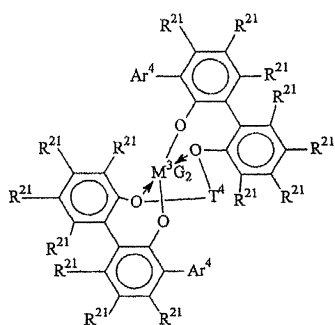
g는 상기 X기의 개수를 나타내는 1 내지 5의 수이고,

[0468]

전자 공여 상호작용은 화살표로 나타낸다.

[0469]

상기 식의 금속 착체의 바람직한 예는 하기 화합물을 포함한다.



[0470]

[0471]

상기 식에서,

[0472]

M^3 은 Hf 또는 Zr이고,

[0473]

Ar^4 는 C_{6-20} 아릴 또는 그의 비활성 치환된 유도체, 특히 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-피롤-1-일, 또는 안트라센-5-일이고,

[0474]

T^4 는 각각의 경우에 독립적으로 C_{3-6} 알킬렌기, C_{3-6} 시클로알킬렌기, 또는 이들의 비활성 치환된 유도체를 포함하고,

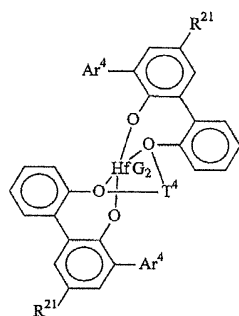
[0475]

R^{21} 은 각각의 경우에 독립적으로 수소, 할로, 또는 수소 이외에 50개 이하의 원자를 갖는 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴 또는 트리히드로카르빌실릴히드로카르빌이고,

[0476]

G는 각각의 경우에 독립적으로 할로, 또는 수소 이외에 20개 이하의 원자를 갖는 히드로카르빌 또는 트리히드로카르빌실릴 기이거나, 2개의 G기는 함께 상기 히드로카르빌 또는 트리히드로카르빌실릴 기의 2가 유도체이다.

[0477] 하기 식의 화합물이 특히 바람직하다.



[0478]

[0479] 상기 식에서,

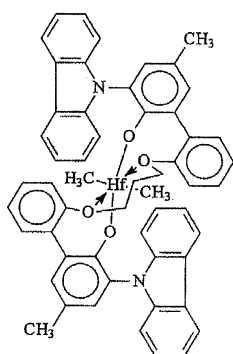
[0480] Ar^4 는 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-피롤-1-일, 또는 안트라센-5-일이고,

[0481] R^{21} 은 수소, 할로, 또는 C_{1-4} 알킬, 특히 메틸이고,

[0482] T^4 는 프로판-1,3-디일 또는 부탄-1,4-디일이고,

[0483] G는 클로로, 메틸 또는 벤질이다.

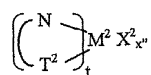
[0484] 하기 식의 금속 착체가 가장 바람직하다.



[0485]

[0486] 상기 다가 루이스 염기 착체는 제4족 금속 공급원 및 중성 다관능 리간드 공급원이 관여하는 표준 금속화 및 리간드 교환 절차에 의해 편리하게 제조된다. 또한, 착체는 아미드 제거 및 상응하는 제4족 금속 테트라아미드 및 히드رو카르빌화제, 예를 들어 트리메틸알루미늄으로부터 출발하는 히드رو카르빌화 공정을 이용하여 제조될 수도 있다. 다른 기술도 또한 사용될 수 있다. 이들 착체는 미국 특허 제6,320,005호, 동 제6,103,657호, WO 02/38628, WO 03/40195 및 US 04/0220050의 개시로부터 공지되어 있다.

[0487] 본원에서 사용하기에 적합한 다른 금속 화합물은 하기 식에 상응하는 제4족 내지 제10족 금속 유도체를 포함한다.



[0488]

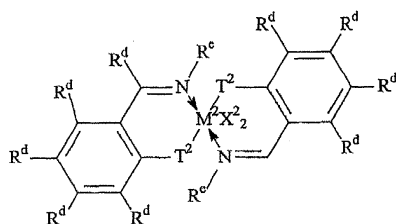
[0489] 상기 식에서,

[0490] M^2 는 원소 주기율표의 제4족 내지 제10족 금속, 바람직하게는 제4족 금속, Ni(II) 또는 Pd(II), 가장 바람직하게는 지르코늄이고,

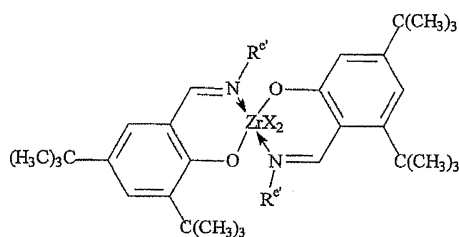
[0491] T^2 는 질소, 산소 또는 인 함유 기이고,

[0492] X^2 는 할로, 히드رو카르빌 또는 히드رو카르빌옥시이고,

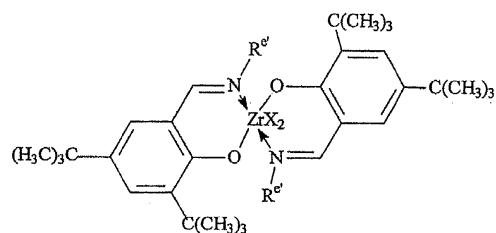
- [0493] t 는 1 또는 2이고,
- [0494] x'' 는 전하 균형을 제공하도록 선택된 수이고,
- [0495] T^2 및 N 은 가교 리간드에 의해 연결된다.
- [0496] 상기 촉매는 문헌 [*J. Am. Chem. Soc.*, 118, 267-268 (1996)], [*J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6414-6415 (1995)] 및 [*Organometallics*, 16, 1514-1516, (1997)] 등에 이미 개시되어 있다.
- [0497] 상기 금속 착체의 바람직한 예는 하기 식에 상응하는 제4족 금속, 특히 지르코늄의 방향족 다이민 또는 방향족 디옥시미민 착체이다.



- [0498]
- [0499] 상기 식에서,
- [0500] M^2 , X^2 및 T^2 는 상기 정의된 바와 같고,
- [0501] R^d 는 각각의 경우에 독립적으로 수소, 할로젠 또는 R^e 이고,
- [0502] R^e 는 각각의 경우에 독립적으로 C_{1-20} 히드رو카르빌 또는 헤테로원자-, 특히 그의 F, N, S 또는 P-치환된 유도체, 더 바람직하게는 C_{1-10} 히드رو카르빌 또는 그의 F 또는 N 치환된 유도체, 가장 바람직하게는 알킬, 디알킬아미노 알킬, 피롤릴, 피페리데닐, 퍼플루오로페닐, 시클로알킬, (폴리)알킬아릴, 또는 아르알킬이다.
- [0503] 가장 바람직한 상기 금속 착체의 예는 하기 식에 상응하는 지르코늄의 방향족 디옥시미민 착체이다.



- [0504] 또는



- [0505]
- [0506] 상기 식에서,
- [0507] X^2 는 상기 정의된 바와 같고, 바람직하게는 C_{1-10} 히드رو카르빌, 가장 바람직하게는 메틸 또는 벤질이고,
- [0508] R^e 는 메틸, 이소프로필, t -부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 2-메틸시클로헥실, 2,4-디메틸시클로헥실, 2-피롤릴, N-메틸-2-피롤릴, 2-피페리데닐, N-메틸-2-피페리데닐, 벤질, o -톨릴, 2,6-디메틸페닐, 퍼플루오로페닐, 2,6-디(이소프로필)페닐 또는 2,4,6-트리메틸페닐이다.
- [0509] 상기 착체는 또한 EP-A-890581에 개시된 특정 포스핀이민 착체를 함유한다. 이들 착체는 하기 식의 화합물에

상응한다.

[0510] $[(R^f)_{3-f}P=N]_fM(K^2)R^f_{3-f}$

[0511] 상기 식에서,

[0512] R^f 는 1가 리간드이거나 또는 2개의 R^f 기가 함께 2가 리간드이고, 바람직하게는 R^f 는 수소 또는 C_{1-4} 알킬이고,

[0513] M은 제4족 금속이고,

[0514] K^2 는 K^2 를 M에 결합시키는 비편재 π -전자를 함유하는 기이고, 상기 K^2 기는 수소 원자 이외에 50개 이하의 원자를 함유하는 기이고,

[0515] f는 1 또는 2이다.

[0516] 높은 공단량체 혼입 특성을 갖는 촉매는 또한 동일계에서 제조된 긴-사슬 올레핀을 다시 혼입시켜 중합 동안 부수적으로 β -히드라이드 제거 및 성장하는 중합체의 사슬 종결, 또는 다른 공정을 초래한다. 이러한 긴-사슬 올레핀의 농도는 특히 고전환율, 특히 95% 이상의 에틸렌 전환율, 더 바람직하게는 97% 이상의 에틸렌 전환율에서 연속 용액 중합 조건을 이용하여 향상된다. 이러한 조건 하에서는 적지만 검출가능한 양의 비닐기 종결된 중합체가 성장하는 중합체 사슬에 다시 혼입되어 긴-사슬 분지, 즉 계획적으로 첨가된 다른 공단량체로부터 생성되는 것보다 긴 탄소 길이를 갖는 분지가 형성될 수 있다. 또한, 이러한 사슬은 반응 혼합물에 다른 공단량체가 존재함을 반영한다. 즉, 사슬은 반응 혼합물의 공단량체 조성물에 따라 짧은-사슬 분지 뿐만 아니라 긴-사슬 분지를 포함할 수 있다. 그러나, 중합 공정 동안 CSA의 존재는 긴-사슬 분지의 발생을 심각하게 제한할 수 있는데, 이는 중합체 사슬의 대다수가 CSA 중에 부착되어 β -히드라이드 제거의 수행을 방해하기 때문이다.

[0517] 본 발명에서, 상기 긴-사슬 분지 중합체 함유 세그먼트 또는 블록의 발생은 이들의 배출 직전 또는 심지어 배출 후 최초 반응기 또는 중합 구역의 한 지점에 CSA의 첨가를 지연시켜 향상될 수 있다. 이러한 방식으로, 전형적인 조건 하에서 완전한 중합이 달성되며, CSA는 고정 상태 중합 조건 하에서 형성된 예비형성 중합체 세그먼트와 접촉한다.

[0518] 보조촉매

[0519] 각각의 금속 착체 (또한, 본원에서 상호교환적으로 전촉매(procatalysts)로도 언급됨)는 활성화되어 보조촉매, 바람직하게는 양이온 형성 보조촉매, 강한 루이스산 또는 이들의 조합물과의 조합에 의해 활성 촉매 조성물을 형성할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 셔틀링제는 사슬 전달의 목적으로 및 촉매 조성물 중 임의적 보조촉매 성분으로서 사용된다.

[0520] 금속 착체는 바람직하게 제4족 금속 올레핀 중합 착체로 사용하기 위해 당업계에 이미 공지된 것과 같은 양이온 형성 보조촉매와의 조합으로 촉매적으로 활성화된다. 본원에서 사용하기에 적합한 양이온 형성 보조촉매는 중성 루이스산, 예컨대 C_{1-30} 히드로카르빌 치환된 제13족 화합물, 특히 트리(히드로카르빌)알루미늄- 또는 트리(히드로카르빌)붕소 화합물 및 그의 할로겐화 (퍼할로겐화 포함) 유도체 (각각의 히드로카르빌 또는 할로겐화 히드로카르빌기에 1 내지 10개의 탄소를 가짐), 보다 특히 퍼플루오로화 트리(아릴)붕소 화합물, 가장 특히 트리스(펜타플루오로-페닐)보란; 비중합체성 상용성 비배위 이온 형성 화합물 (산화 조건 하에서의 상기 화합물의 사용 포함), 특히 상용성 비배위 음이온의 암모늄-, 포스포늄-, 옥소늄-, 카르보늄-, 실릴륨- 또는 술포늄- 염, 또는 상용성 비배위 음이온의 페로세늄-, 납- 또는 은 염의 사용; 및 상기 양이온 형성 촉매 및 기술의 조합을 포함한다. 상기 활성화 보조촉매 및 활성화 기술은 다음과 같은 참고문헌에 올레핀 중합에 사용되는 상이한 금속 착체와 관련하여 이미 교시되어 있다: EP-A-277,003, US-A-5,153,157, US-A-5,064,802, US-A-5,321,106, US-A-5,721,185, US-A-5,350,723, US-A-5,425,872, US-A-5,625,087, US-A-5,883,204, US-A-5,919,983, US-A-5,783,512, WO 99/15534 및 WO 99/42467.

[0521] 중성 루이스산의 조합, 특히 각각의 알킬기에 1 내지 4개의 탄소를 갖는 트리알킬 알루미늄 화합물과 각각의 히드로카르빌기에 1 내지 20개의 탄소를 갖는 할로겐화 트리(히드로카르빌)붕소 화합물, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 조합, 또한 상기 중성 루이스산 혼합물과 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄산의 조합 및 단일 중성 루이스산, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란과 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄산의 조합이 활성화 보조촉매로 사용될 수 있다. 금속 착체:트리스(펜타플루오로페닐)보란:알루미늄산의 바람직한 몰비는 1:1:1 내지 1:5:20, 더 바람직하게는 1:1:1.5 내지 1:5:10이다.

- [0522] 본 발명의 한 실시양태에서 보조촉매로 유용한 적합한 이온 형성 화합물은 양성자를 공여할 수 있는 브뢴스테드 산(Bronsted acid)인 양이온, 및 상용성 비배위 음이온 A^- 를 포함한다. 본원에서 사용된 용어 "비배위"는 제4 족 금속 함유 전구물질 착체 및 이로부터 유래된 촉매적 유도체에 배위결합하지 않거나, 또는 상기 착체에 단지 약하게 배위결합되어 충분히 중성 루이스 염기로 치환되기 쉬운 음이온 또는 물질을 의미한다. 비배위 음이온은 특히 양이온 금속 착체에서 전하 균형 음이온으로 기능하는 경우에 그의 음이온성 치환기 또는 단편을 상기 양이온으로 전달하지 않아 중성 착체를 형성하는 음이온을 나타낸다. "상용성 음이온"은 초기에 형성된 착체가 분해되는 경우에 중성으로 분해되지 않고, 이후의 목적하는 중합 및 착체의 다른 용도에 간섭하지 않는 음이온이다.
- [0523] 바람직한 음이온은 전하-보유 금속 또는 준금속 코어를 포함하는 단일 배위 착체를 함유하는 것으로, 음이온이 2 가지 성분을 조합할 때 형성될 수 있는 활성 촉매 종 (금속 양이온)의 전하의 균형을 맞출 수 있다. 또한, 상기 음이온은 올레핀, 디올레핀 및 아세틸렌계 불포화 화합물 또는 다른 중성 루이스 염기, 에센대 에테르 또는 니트릴로 충분히 쉽게 치환되어야 한다. 적합한 금속으로는 알루미늄, 금 및 백금이 있으나 이들로 한정되지는 않는다. 적합한 준금속으로는 붕소, 인 및 규소가 있으나 이들로 한정되지는 않는다. 단일 금속 또는 준금속 원자를 함유하는 배위 착체를 포함하는 음이온 함유 화합물은 또한 공지되어 있으며, 다수의 화합물, 특히 음이온 부분에 단일 붕소 원자를 함유하는 화합물이 시판되고 있다.
- [0524] 바람직하게, 이러한 보조촉매는 하기 식으로 나타낼 수 있다.
- [0525] $(L^*-H)_g^+(A)^{g-}$
- [0526] 상기 식에서,
- [0527] L^* 는 중성 루이스 염기이고;
- [0528] $(L^*-H)^+$ 는 L^* 의 공액 브뢴스테드산이고;
- [0529] A^{g-} 는 g -의 전하량을 갖는 상용성 비배위 음이온이고;
- [0530] g 는 1 내지 3의 정수이다.
- [0531] 더 바람직하게, A^{g-} 는 하기 식에 상응한다.
- [0532] $[M'Q_4]^-$
- [0533] 상기 식에서,
- [0534] M' 는 +3 형식 산화 상태의 붕소 또는 알루미늄이고;
- [0535] Q 는 각각의 경우에 독립적으로 히드라이드, 디알킬아미도, 할라이드, 히드로카르빌, 히드로카르빌옥시드, 할로치환된-히드로카르빌, 할로치환된 히드로카르빌옥시 및 할로치환된 실릴히드로카르빌 라디칼 (퍼할로겐화 히드로카르빌-, 퍼할로겐화 히드로카르빌옥시- 및 퍼할로겐화 실릴히드로카르빌 라디칼 포함)로부터 선택되고, 이때 상기 Q 는 20개 이하의 탄소를 가지며, 단 하나를 초과하지 않는 경우에 Q 는 할라이드이다. 적합한 히드로카르빌옥시드 Q 기의 예는 US-A-5,296,433에 개시되어 있다.
- [0536] 더 바람직한 실시양태에서, d 는 1이고, 즉 반대 이온은 단일 음전하를 갖고, A^- 이다. 본 발명의 촉매의 제조에 특히 유용한 붕소를 포함하는 활성화 보조촉매는 하기 식으로 나타낼 수 있다.
- [0537] $(L^*-H)^+(BQ_4)^-$
- [0538] 상기 식에서,
- [0539] L^* 는 상기 정의된 바와 같고;
- [0540] B 는 3 형식 산화 상태의 붕소이고;
- [0541] Q 는 20개 이하의 비-수소 원자를 갖는 히드로카르빌-, 히드로카르빌옥시-, 플루오르화 히드로카르빌-, 플루오르

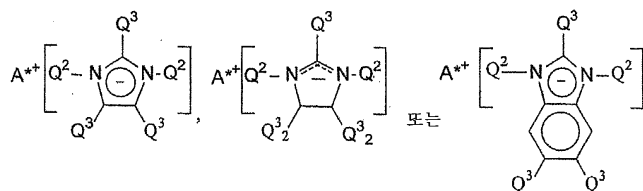
화 히드로카르빌옥시- 또는 플루오르화 실릴히드로카르빌- 기이며, 단 하나를 초과하지 않는 경우에 Q는 히드로카르빌이다.

- [0542] 바람직한 루이스 염기 염은 암모늄염, 더 바람직하게는 하나 이상의 C₁₂₋₄₀ 알킬기를 함유하는 트리알킬암모늄염이다. 가장 바람직하게는, Q는 각각의 경우에 플루오르화 아릴기, 특히 펜타플루오로페닐기이다.
- [0543] 본 발명의 개선된 촉매의 제조에서 활성화 보조촉매로 사용될 수 있는 붕소 화합물의 예시적 예로는 3-치환된 암모늄염, 예컨대
- [0544] 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0545] 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0546] 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0547] 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0548] 트리(sec-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0549] N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0550] N,N-디메틸아닐리늄 n-부틸트리스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0551] N,N-디메틸아닐리늄 벤질트리스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0552] N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(t-부틸디메틸실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트,
- [0553] N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(트리이소프로필실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트,
- [0554] N,N-디메틸아닐리늄 펜타플루오로페녹시트리스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0555] N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트;
- [0556] N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0557] 디메틸옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0558] 메틸디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0559] 디알킬 암모늄염, 예컨대
- [0560] 디-(i-프로필)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0561] 메틸옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0562] 메틸옥타도데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 및
- [0563] 디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트;
- [0564] 3-치환된 포스포늄 염, 예컨대
- [0565] 트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0566] 메틸디옥타데실포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 및
- [0567] 트리(2,6-디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트;
- [0568] 2-치환된 옥소늄 염, 예컨대
- [0569] 디페닐옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0570] 디(o-톨릴)옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 및
- [0571] 디(옥타데실)옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트;
- [0572] 2-치환된 술포늄 염, 예컨대
- [0573] 디(o-톨릴)술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 및

- [0574] 메틸옥타데실술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트
- [0575] 가 있으나 이들로 한정되지는 않는다.
- [0576] 바람직한 $(L^*-H)^+$ 양이온은 메틸디옥타데실암모늄 양이온, 디메틸옥타데실암모늄 양이온, 및 1 또는 2종의 C_{14-18} 알킬기를 함유하는 트리알킬 아민의 혼합물로부터 유래된 암모늄 양이온이다.
- [0577] 다른 적합한 이온 형성 활성화 보조촉매는 하기 식으로 나타낸 양이온성 산화제 및 상용성 비배위 음이온의 염을 포함한다.
- [0578] $(Ox^{h+})_g(A^{g-})_h$
- [0579] 상기 식에서,
- [0580] Ox^{h+} 는 $h+$ 의 전하량을 갖는 양이온성 산화제이고;
- [0581] h 는 1 내지 3의 정수이고;
- [0582] A^{g-} 및 g 는 상기 정의된 바와 같다.
- [0583] 양이온성 산화제의 예로는 페로세늄, 히드로카르빌-치환된 페로세늄, Ag^+ 또는 Pb^{+2} 가 있다. A^{g-} 의 바람직한 실시양태는 활성화 보조촉매, 특히 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 함유하는 브뢴스테드산에 대해 상기 정의된 음이온이다.
- [0584] 다른 적합한 이온 형성 활성화 보조촉매는 하기 식으로 나타낸 카르베늄 이온 및 상용성 비배위 음이온의 염인 화합물을 포함한다.
- [0585] $[C]^+A^-$
- [0586] 상기 식에서,
- [0587] $[C]^+$ 는 C_{1-20} 카르베늄 이온이고;
- [0588] A^- 는 -1의 전하량을 갖는 상용성 비배위 음이온이다. 바람직한 카르베늄 이온은 트리틸 양이온, 즉 트리페닐메틸륨이다.
- [0589] 다른 적합한 이온 형성 활성화 보조촉매는 하기 식으로 나타낸 실릴륨 이온 및 상용성 비배위 음이온의 염인 화합물을 포함한다.
- [0590] $(Q^1_3Si)^+A^-$
- [0591] 상기 식에서,
- [0592] Q^1 은 C_{1-10} 히드로카르빌이고, A^- 는 상기 정의된 바와 같다.
- [0593] 바람직한 실릴륨 염 활성화 보조촉매는 트리메틸실릴륨 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 트리에틸실릴륨 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트 및 이들의 에테르 치환된 부가 생성물이다. 실릴륨 염은 일반적으로 문헌 [J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384] 뿐만 아니라 문헌 [Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443]에 이미 개시되어 있다. 상기 실릴륨 염의 첨가 중합 촉매에 대한 활성화 보조촉매로서의 용도는 US-A-5,625,087에 개시되어 있다.
- [0594] 알콜, 메르캅탄, 실라놀 및 옥시과 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 특정 착체가 또한 효과적인 촉매 활성화제이며, 이는 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 이러한 보조촉매는 US-A-5,296,433에 개시되어 있다.
- [0595] 본원에서 사용하기에 적합한 활성화 보조촉매는 또한 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄, 특히 메틸알루미늄 (MAO), 트리아소부틸 알루미늄 개질된 메틸알루미늄 (MMAO) 또는 이소부틸알루미늄; 루이스산 개질된 알루미늄, 특히 퍼할로젠화 트리(히드로카르빌)알루미늄- 또는 퍼할로젠화 트리(히드로카르빌)붕소 개질된 알루미늄 (각각의 히드로카르빌 또는 할로젠화 히드로카르빌기에 1 내지 10개의 탄소를 가짐), 가장 특히 트리스(펜타플루오로

페닐)보란 개질된 알루미늄산을 포함한다. 이러한 보조촉매는 미국 특허 제6,214,760호, 동 제6,160,146호, 동 제6,140,521호 및 동 제6,696,379호에 이미 개시되어 있다.

[0596] 총칭적으로 확장 음이온으로서 지칭되는 비배위 음이온을 포함하는 보조촉매 부류는 또한 미국 특허 제 6,395,671호 개시되어 있으며, 올레핀 중합을 위해 본 발명의 금속 착체를 활성화시키는데 적합하게 사용될 수 있다. 일반적으로, 이들 보조촉매 (예컨대, 이미다졸리드, 치환된 이미다졸리드, 이미다졸리니드, 치환된 이미다졸리니드, 벤즈이미다졸리드 또는 치환된 벤즈이미다졸리드 음이온을 갖는 것)는 다음과 같이 도시할 수 있다.



[0597]

[0598] 상기 식에서,

[0599] A^{+} 는 양이온, 특히 양성자 함유 양이온, 바람직하게는 1 또는 2종의 C_{10-40} 알킬기를 함유하는 트리히드로카르빌 암모늄 양이온, 특히 메틸디(C_{14-20} 알킬)암모늄 양이온이고,

[0600] Q^3 은 각각의 경우에 독립적으로 수소 또는 할로, 또는 수소 이외에 30개 이하의 원자를 갖는 히드로카르빌, 할로 카르빌, 할로히드로카르빌, 실릴히드로카르빌 또는 실릴 (모노-, 디- 및 트리(히드로카르빌)실릴 포함) 기, 바람직하게는 C_{1-20} 알킬이고,

[0601] Q^2 는 트리스(펜타플루오로페닐)보란 또는 트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄이다.

[0602] 이들 촉매 활성화제의 예로는

[0603] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)이미다졸리드,

[0604] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-2-운데실이미다졸리드,

[0605] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-2-헵타데실이미다졸리드,

[0606] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-4,5-비스(운데실)이미다졸리드,

[0607] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-4,5-비스(헵타데실)이미다졸리드,

[0608] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)이미다졸리니드,

[0609] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-2-운데실이미다졸리니드,

[0610] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-2-헵타데실이미다졸리니드,

[0611] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-4,5-비스(운데실)이미다졸리니드,

[0612] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-4,5-비스(헵타데실)이미다졸리니드,

[0613] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-5,6-디메틸벤즈이미다졸리드,

[0614] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-5,6-비스(운데실)벤즈이미다졸리드,

[0615] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)이미다졸리드,

[0616] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-2-운데실이미다졸리드,

[0617] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-2-헵타데실이미다졸리드,

[0618] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-4,5-비스(운데실)이미다졸리드,

[0619] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-4,5-비스(헵타데실)이미다졸리드,

- [0620] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)이미다졸리니드,
- [0621] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-2-운데실이미다졸리니드,
- [0622] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-2-헵타데실이미다졸리니드,
- [0623] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-4,5-비스(운데실)이미다졸리니드,
- [0624] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-4,5-비스(헵타데실)이미다졸리니드,
- [0625] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-5,6-디메틸벤즈이미다졸리드, 및
- [0626] 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-5,6-비스(운데실)벤즈이미다졸리드의 트리히드로카르빌암모늄-염, 특히 메틸디(C₁₄₋₂₀ 알킬)암모늄-염이 있다.
- [0627] 다른 활성화제로는 트리스(2,2',2"-노나플루오로비페닐)플루오로알루미늄에이트와 같이 PCT 공보 WO 98/07515에 기재된 것이 있다. 활성화제의 조합이 또한 본 발명에서 고려되며, 예를 들어 알루미늄 산 및 이온화 활성화제의 조합이 있다 (예를 들어, EP-A-0 573120, PCT 공보 WO 94/07928 및 WO 95/14044, 미국 특허 제5,153,157호 및 동 제5,453,410호 참조). WO 98/09996는 퍼클로레이트, 퍼요오데이트 및 요오데이트 (이들의 수화물 포함)와의 활성화 촉매 화합물을 기재하고 있다. WO 99/18135는 유기보로알루미늄 활성화제의 용도를 기재하고 있다. WO 03/10171은 브린스테드산과 루이스산의 부가 생성물인 촉매 활성화제를 개시하고 있다. 다른 활성화제 또는 촉매 화합물 활성화 방법은, 예를 들어 미국 특허 제5,849,852호, 동 제5,859,653호, 동 제5,869,723호, EP-A-615981 및 PCT 공보 WO 98/32775에 기재되어 있다. 상기 모든 촉매 활성화제 뿐만 아니라 전이 금속 착체 촉매에 대한 임의의 다른 공지된 활성화제가 본 발명에 따라 단독으로 또는 함께 사용될 수 있으나, 가장 양호한 결과를 위해 알루미늄 함유 보조촉매는 피한다.
- [0628] 사용되는 촉매/보조촉매의 몰비는 바람직하게는 1:10,000 내지 100:1, 더 바람직하게는 1:5000 내지 10:1, 가장 바람직하게는 1:1000 내지 1:1의 범위이다. 알루미늄 산은 그 자체로 활성화 보조촉매로 사용되는 경우에 대량으로, 일반적으로는 물 농도에 기초하여 금속 착체의 양의 100배 이상으로 사용된다. 트리스(펜타플루오로페닐)보란은 활성화 보조촉매로 사용되는 경우에 금속 착체에 대한 몰비 0.5:1 내지 10:1, 더 바람직하게는 1:1 내지 6:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 5:1 범위로 사용된다. 나머지 활성화 보조촉매는 일반적으로 금속 착체와 대략 동일한 몰량으로 사용된다.
- [0629] 중합 동안, 반응 혼합물은 임의의 적합한 중합 조건에 따라 활성화된 촉매 조성물과 접촉한다. 이 공정은 바람직하게는 승온 및 승압의 사용을 특징으로 한다. 수소는 목적하는 경우 공지된 기술에 따라 분자량 제어를 위해 사슬 전달제로 사용될 수 있다. 다른 유사한 중합에서와 같이, 사용되는 단량체 및 용매는 블록 공중합체 개질된 중합체 생성물을 원하지 않는다면 촉매 불활성화 또는 조기 사슬 종결이 일어나지 않도록 하기에 충분히 높은 순도를 갖는 것이 매우 바람직하다. 단량체 정제에 적합한 임의의 기술, 예컨대 감압에서의 탈휘발화, 분자체 또는 고표면적 알루미늄이나와의 접촉, 또는 상기 공정의 조합이 사용될 수 있다.
- [0630] 본 발명, 특히 슬러리 또는 기상 중합에서는 지지체가 사용될 수 있다. 적합한 지지체는 고체 미립자와 고표면적의 금속 산화물, 준금속 산화물, 또는 이들의 혼합물 (본원에서 상호교환적으로 무기 산화물로서 지칭됨)을 포함한다. 그 예로는 활성, 실리카, 알루미늄, 마그네시아, 티타니아, 지르코니아, Sn₂O₃, 알루미늄노실리케이트, 보로실리케이트, 점토 및 이들의 혼합물이 있다. 적합한 지지체는 B.E.T. 방법을 이용하여 질소 다공도측정법으로 결정된 표면적이 바람직하게는 10 내지 1000 m²/g, 바람직하게는 100 내지 600 m²/g 범위이다. 평균 입도는 통상적으로 0.1 내지 500 μm, 바람직하게는 1 내지 200 μm, 더 바람직하게는 10 내지 100 μm이다.
- [0631] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 촉매 조성물 및 임의적 지지체는 분무 건조되거나 다르게는 고체 미립자화 형태로 회수되어 용이하게 수송 및 취급되는 조성물을 제공할 수 있다. 액체 함유 슬러리를 분무 건조하기에 적합한 방법은 당업계에 공지되어 있으며, 본원에서 유용하게 사용된다. 촉매 조성물을 분무 건조하기 위해 본원에서 사용하기 바람직한 기술은 US-A-5,648,310 및 5,672,669에 기재되어 있다.
- [0632] 중합은 바람직하게는 촉매 성분, 단량체, 임의로는 용매, 보조제, 스캐빈저 및 중합 보조제가 하나 이상의 반응기 또는 반응 구역에 연속적으로 공급되고, 중합체 생성물이 이로부터 연속적으로 분리되는 것인, 연속 중합, 바람직하게는 연속 용액 중합으로 수행된다. 본 문맥에서 사용된 용어 "연속" 및 "연속적으로"의 범위에는 규칙적인 또는 불규칙적인 작은 간격으로 반응물의 간헐적 첨가 및 생성물의 분리가 존재하여 시간에 따라 전체적인 공정이 실질적으로 연속이 되는 공정이다. 또한, 이미 설명된 바와 같이, 사슬 서플링제(들)은 제1 반응기

또는 반응 구역, 제1 반응기의 출구 또는 출구 바로 앞, 제1 반응기 또는 반응 구역과 임의의 후속 반응기 또는 반응 구역 사이, 또는 심지어 제2 또는 임의의 후속 반응기 또는 구역을 비롯한 중합 공정 중에 임의의 시점에 첨가될 수 있다. 연속적으로 연결된 둘 이상의 반응기 또는 구역 사이에서 단량체, 온도, 압력 또는 다른 중합 조건에 차이가 존재하는 경우, 동일한 분자 내에 조성, 예컨대 공단량체 함량, 결정성, 밀도, 입체규칙성, 레지오-정상(regio-regularity)의 차이, 또는 다른 화학적 또는 물리적 차이가 있는 중합체 세그먼트가 상이한 반응기 또는 구역에서 형성된다. 각각의 세그먼트 또는 블록의 크기는 연속 중합체 반응 조건에 의해 결정되며, 바람직하게는 중합체 크기의 가장 개연성 있는 분포이다.

[0633]

일련의 각 반응기는 고압, 용액, 슬러리 또는 기상 중합 조건 하에서 작동될 수 있다. 다중 구역 중합에서, 모든 구역은 동일한 유형의 중합, 예컨대, 용액, 슬러리 또는 기상 중합 하에, 그러나 상이한 공정 조건에서 작동한다. 용액 중합 공정의 경우, 중합체는 이용되는 중합 조건 하에서 가용성인 액체 희석제 중 촉매 성분의 균질한 분산을 이용하는 것이 바람직하다. 매우 미세한 실리카 또는 유사한 분산제를 사용하여 보통 금속 착체 또는 보조촉매가 잘 용해되지 않는 균질한 촉매 분산액을 생성하는 한 가지 공정이 US-A-5,783,512에 개시되어 있다. 고압 공정은 통상적으로 100℃ 내지 400℃의 온도 및 500 bar (50 MPa) 초과와 압력에서 수행한다. 슬러리 공정은 통상적으로 비활성 탄화수소 희석제 및 0℃에서부터 생성된 중합체가 비활성 중합 매질에 실질적으로 용해되는 온도 바로 아래까지의 온도를 이용한다. 슬러리 중합에서 바람직한 온도는 30℃, 바람직하게는 60℃에서부터 115℃, 바람직하게는 100℃까지의 온도이다. 압력은 통상적으로 대기압 (100 kPa) 내지 500 psi (3.4 MPa)의 범위이다.

[0634]

상기 모든 공정에서, 바람직하게는 연속 또는 실질적으로 연속인 중합 조건이 이용된다. 이러한 중합 조건, 특히 연속 용액 중합 공정을 이용하는 것은 상승된 반응기 온도의 이용을 허용하여 본 발명의 블록 공중합체를 고 수율 및 고효율로 경제적으로 생성한다.

[0635]

촉매는 필수적인 금속 착체 또는 여러 착체를 중합 공정이 수행되는 용매에 또는 마지막 반응 혼합물과 상용성인 희석제 중에 첨가하여 균질한 조성물로 제조할 수 있다. 원하는 보조촉매 또는 활성화제, 임의로 서틀링제는 촉매를 중합될 단량체 및 임의의 추가 반응물 희석제와 조합하기 전에, 그와 동시에 또는 그 후에 촉매 조성물과 조합할 수 있다.

[0636]

개별 성분 뿐만 아니라 임의의 활성 촉매 조성물은 항상 산소, 수분 및 다른 촉매 독성 물질로부터 보호되어야 한다. 따라서, 촉매 성분, 서틀링제 및 활성화된 촉매는 산소 및 수분이 없는 대기에서, 바람직하게는 질소와 같은 무수 비활성 기체 하에서 제조되어 보관되어야 한다.

[0637]

본 발명의 범위를 어떠한 방식으로든 제한하지 않으면서 상기 중합 공정을 수행하는 한 가지 수단은 다음과 같다. 용액 중합 조건 하에 작동하는 하나 이상의 잘 교반된 탱크 또는 루프 반응기에서, 중합될 단량체는 반응기의 한 부분에서 임의의 용매 또는 희석제와 함께 연속적으로 도입된다. 반응기는 실질적으로 임의의 용매 또는 희석제 및 용해된 중합체와 함께 단량체로 구성된 비교적 균질한 액상을 함유한다. 바람직한 용매는 C₄₋₁₀ 탄화수소 또는 이들의 혼합물, 특히 헥산과 같은 알칸 또는 알칸의 혼합물 뿐만 아니라 중합에 사용되는 하나 이상의 단량체를 포함한다. 적합한 루프 반응기, 및 연속적으로 작동하는 다중 루프 반응기의 사용을 비롯한 이들 장치의 사용에 적합한 다양한 작동 조건의 예가 미국 특허 제5,977,251호, 동 제6,319,989호 및 동 제6,683,149호에서 발견된다.

[0638]

촉매는 보조촉매 및 임의로 서틀링제와 함께 반응기 액상 또는 그의 임의의 재순환 부위에서 최소의 한 위치에 연속적 또는 간헐적으로 도입된다. 반응기 온도 및 압력은 용매/단량체 비율, 촉매 첨가 속도의 조정 뿐만 아니라 냉각 또는 가열 코일, 자켓 또는 이들 둘 모두의 사용에 의해 제어될 수 있다. 중합 속도는 촉매 첨가 속도에 의해 제어된다. 중합체 생성물에 주어진 단량체의 함량은 반응기에서의 단량체의 비율에 의해 영향을 받고, 이는 성분들이 각각 반응기에 공급되는 속도의 조작에 의해 제어된다. 중합체 생성물의 분자량은 당업계에 공지된 바와 같이, 임의로는 온도, 단량체 농도와 같은 다른 중합 변수의 제어에 의해, 또는 상기 언급된 사슬 서틀링제 또는 사슬 종결제, 예컨대 수소에 의해 제어된다. 제2 반응기는 임의로 도관 또는 다른 전달 수단을 이용하여 반응기의 배출 부분에 연결되어 제1 반응기에서 제조된 반응 혼합물을 중합체 성장의 실질적인 종결 없이 제2 반응기로 배출한다. 제1 및 제2 반응기 사이에서, 하나 이상의 공정 조건이 달라질 수 있다. 바람직하게는, 둘 이상의 단량체의 공중합체 형성에 사용하기 위해, 하나 이상의 공단량체의 존재 또는 부재 여부에 차이가 있거나 공단량체 농도에 차이가 있다. 연속된 제2 반응기에 각각 유사한 방식으로 배열된 추가의 반응기가 또한 제공될 수 있다. 연속된 마지막 반응기에서 배출될 경우, 용출액은 촉매 정지제 (예컨대, 물, 증기 또는 알콜) 또는 커플링제와 접촉한다.

- [0639] 생성된 중합체 생성물은 잔류 단량체 또는 회석제와 같은 반응 혼합물의 휘발성 성분을 감압에서 플래싱하고, 필요한 경우 탈휘발화 압출기와 같은 기기에서 추가의 탈휘발화를 수행하여 회수한다. 연속 공정 중, 반응기에서 촉매 및 중합체의 평균 체류 시간은 일반적으로 5분 내지 8시간, 바람직하게는 10분 내지 6시간이다.
- [0640] 별법으로, 상기 중합은 단량체, 촉매, 서틀링제, 온도 또는 상이한 구역 또는 영역 사이에서 확립된 다른 구배를 이용하고, 임의로는 추가로 촉매 및/또는 사슬 서틀링제의 개별 첨가를 수반하며, 단일 또는 비-단일 중합 조건 하에서 작동하는 플러그 플로우 반응기에서 수행할 수 있다.
- [0641] 촉매 조성물은 또한 앞서 개시된 바와 같이 비활성 무기 또는 유기 미립자화 고체 상에서 필수 성분들을 흡수하여 불균질 촉매로 제조 및 사용될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 불균질 촉매는 금속 착체 및 비활성 무기 화합물과 활성 수소 함유 활성화제의 반응 생성물, 특히 트리(C_{1-4} 알킬)알루미늄 화합물과 히드록시아틸트리스(펜타플루오로페닐)보레이트의 암모늄염 (예컨대, (4-히드록시-3,5-디3급부틸페닐)트리스(펜타플루오로페닐)보레이트의 암모늄염)의 반응 생성물을 함께 침전시켜 제조한다. 촉매 조성물은 불균질 또는 지지된 형태로 제조된 경우에 슬러리 또는 기상 중합에 사용될 수 있다. 실제 한계 때문에, 슬러리 중합은 중합체 생성물이 실질적으로 불용성인 액체 회석제에서 일어난다. 바람직하게, 슬러리 중합에 사용되는 회석제는 5개 미만의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 탄화수소이다. 목적하는 경우, 포화 탄화수소, 예컨대 에탄, 프로판 또는 부탄은 회석제의 전부 또는 일부로 사용될 수 있다. 용액 중합에서와 같이, α -올레핀 공단량체 또는 상이한 α -올레핀 단량체의 혼합물이 회석제의 전부 또는 일부로 사용될 수 있다. 가장 바람직하게는, 적어도 회석제의 대부분이 중합될 α -올레핀 단량체(들)을 포함한다.
- [0642] 바람직하게는, 기상 중합 공정에 사용하는 경우, 지지체 물질 및 생성된 촉매는 20 내지 200 μm , 더 바람직하게는 30 내지 150 μm , 가장 바람직하게는 50 내지 100 μm 범위의 중간 입자 직경을 갖는다. 바람직하게는, 슬러리 중합 공정에 사용하는 경우, 지지체는 1 내지 200 μm , 더 바람직하게는 5 내지 100 μm , 가장 바람직하게는 10 내지 80 μm 범위의 중간 입자 직경을 갖는다.
- [0643] 본원에서 사용하기에 적합한 기상 중합 공정은 폴리프로필렌, 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 및 다른 올레핀 중합체의 제조에 대규모로 시판용으로 사용되는 공지된 공정과 실질적으로 유사하다. 이용되는 기상 공정은, 예를 들어 중합 반응 구역으로 기계적 교반층 또는 기체 유동층을 이용하는 유형일 수 있다. 유동 기체의 흐름에 의해 천공 플레이트 또는 유동 그리드 위에 지지 또는 현탁된 중합체 입자의 유동층을 함유하는 수직 원통형 중합 반응기에서 중합 반응을 수행하는 공정이 바람직하다.
- [0644] 층 유동화에 사용되는 기체는 중합되는 단량체(들)을 포함하고, 또한 층으로부터 반응열을 제거하기 위한 열 교환 매체로 제공된다. 고온의 기체는 보통 유동층보다 넓은 직경을 갖는 안정 구역 (또한, 속도 감소 구역으로도 알려져 있음)을 통해 반응기의 상부로부터 배출되고, 이 때 기체 증기에 비말 동반된 미세 입자는 중력에 의해 층으로 다시 가라앉을 기회를 갖는다. 또한, 초미세 입자를 고온 기체 증기로부터 분리하기 위해 사이클론을 이용하는 것이 유리할 수 있다. 이후에, 기체는 보통 취입기 또는 압축기, 및 기체에서 중합열을 제거하기 위한 하나 이상의 열 교환기를 이용하여 층으로 재순환된다.
- [0645] 바람직한 층 냉각 방법은 냉각된 재순환 기체에 의해 제공되는 냉각 이외에 휘발성 액체를 층에 공급하여 증발 냉각 효과를 제공하는 것 (응축 방식의 작업으로도 지칭됨)이다. 이러한 경우에 사용되는 휘발성 액체는, 예를 들어 휘발성 비활성 액체, 예를 들어 3 내지 8개, 바람직하게는 4 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 포화 탄화수소일 수 있다. 단량체 또는 공단량체 자체가 휘발성 액체이거나, 응축되어 이러한 액체를 제공할 수 있는 경우에, 이는 적합하게는 층에 공급되어 증발 냉각 효과를 제공할 수 있다. 휘발성 액체는 고온의 유동층에서 증발하여 유동 기체와 혼합된 기체를 형성한다. 휘발성 액체가 단량체 또는 공단량체인 경우, 이는 층에서 일부 중합될 것이다. 이어서, 증발된 액체는 반응기로부터 고온의 재순환 기체의 일부로 배출되고, 재순환 루프의 압축/열 교환 부분에 진입한다. 재순환 기체는 열 교환기에서 냉각되고, 기체가 냉각되는 온도가 이슬점 아래인 경우에는 액체가 기체로부터 응결될 것이다. 이러한 액체는 바람직하게는 유동층으로 연속적으로 재순환된다. 응결된 액체는 재순환 기체 증기에 보유된 액체 방울로서 층으로 재순환될 수 있다. 이러한 유형의 공정은, 예를 들어 EP-89691; U.S. 4,543,399; WO-94/25495 및 U.S. 5,352,749에 기재되어 있다. 액체를 층으로 재순환시키는 특히 바람직한 방법은 액체를 재순환 기체 증기로부터 분리하고, 이 액체를 층에 직접, 바람직하게는 층 내에서 액체의 미세한 방울을 생성시키는 방법을 이용하여 재주입하는 것이다. 이러한 유형의 공정은 WO-94/28032에 기재되어 있다.
- [0646] 기체 유동층에서 일어나는 중합 반응은 본 발명에 따라 촉매 조성물의 연속 또는 반-연속 첨가에 의해

촉매된다. 촉매 조성물은, 예를 들어 소량의 올레핀 단량체를 액체 비활성 희석제에서 중합시키는 예비중합 단계를 거쳐 또한 올레핀 중합체 입자에 함유된 지지된 촉매 입자를 포함하는 촉매 합성물을 제공할 수 있다.

[0647] 중합체는 층 내의 촉매 조성물, 지지된 촉매 조성물 또는 예비중합된 촉매 조성물의 유동 입자 상에서 단량체 또는 단량체 혼합물의 중합에 의해 유동층에서 직접 생성된다. 바람직하게는 원하는 중합체와 유사한 미리형성된 중합체 입자의 층을 사용하여 재순환 기체 증기, 예컨대 희석 기체, 수소 사슬 전달제, 또는 기상 촉합 방식으로 작동하는 경우에는 비활성 촉합가능한 기체에 포함되는 것이 바람직한 촉매 조성물, 단량체 및 입자의 다른 기체를 도입하기 전에 비활성 기체 또는 질소로 건조시켜 층을 조절함으로써 중합 반응을 개시한다. 생성된 중합체는 유동층으로부터 원하는 정도로 연속 또는 반-연속적으로 배출된다.

[0648] 본 발명의 실시예 가장 적합한 기상 공정은 연속적으로 반응기의 반응 구역에 반응물을 공급하고 반응기의 반응 구역으로부터 생성물을 분리하여 반응기의 반응 구역에 대규모로 정상-상태 환경을 제공하는 연속 공정이다. 생성물은 공지된 기술에 따라 감압, 임의로는 승온 (탈휘발화)에 노출시켜 용이하게 회수한다. 통상적으로, 기상 공정의 유동층은 50℃ 초과, 바람직하게는 60℃ 내지 110℃, 더 바람직하게는 70℃ 내지 110℃의 온도에서 작동한다.

[0649] 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합할 수 있는 적합한 기상 공정은 미국 특허 제4,588,790호; 동 제4,543,399호; 동 제5,352,749호; 동 제5,436,304호; 동 제5,405,922호; 동 제5,462,999호; 동 제5,461,123호; 동 제5,453,471호; 동 제5,032,562호; 동 제5,028,670호; 동 제5,473,028호; 동 제5,106,804호; 동 제5,556,238호; 동 제5,541,270호; 동 제5,608,019호; 및 동 제5,616,661호에 개시되어 있다.

[0650] 앞서 언급한 바와 같이, 유사-블록 공중합체의 관능화된 유도체도 또한 본 발명의 범위에 포함된다. 그 예로는 금속이 사용되는 촉매 또는 사슬 서플링제의 잔기인 금속화된 중합체 뿐만 아니라 이들의 추가 유도체가 있다. 반응기에서 배출되는 중합체성 생성물의 실질적인 분획이 사슬 서플링제로 종결되므로, 추가의 관능화가 비교적 용이하다. 금속화된 중합체 종은 아민-, 히드록시-, 에폭시-, 실란, 비닐 및 다른 관능화된 종결 중합체 생성물을 형성하기 위한 다른 알킬-알루미늄, 알킬-갈륨, 알킬-아연, 또는 알킬-제1족 화합물에 적합한 것과 같은 공지된 화학 반응에 이용될 수 있다. 본원에서 사용하기에 적절할 수 있는 적합한 반응 기술의 예는 문헌 [Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", Vol. 1 and 2, (1980)] 및 유기금속 및 유기 합성에 대한 다른 표준 교본에 기재되어 있다.

[0651] 중합체 생성물

[0652] 본 발명의 방법을 이용하여, 하나 이상의 올레핀 단량체의 유사-블록 공중합체를 비롯한 신규한 중합체 조성물을 용이하게 제조한다. 바람직한 중합체는 에틸렌, 프로필렌 및 4-메틸-1-펜텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 중합된 형태로 포함한다. 매우 바람직하게는, 중합체는 에틸렌, 프로필렌 또는 4-메틸-1-펜텐 및 하나 이상의 상이한 C₂₋₂₀ α-올레핀 공단량체, 및 임의로 하나 이상의 추가의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하는 혼성중합체이다. 적합한 공단량체는 디올레핀, 시클릭 올레핀, 시클릭 디올레핀, 할로겐화 비닐 화합물 및 비닐리덴 방향족 화합물로부터 선택된다.

[0653] 본 발명의 중합체는 0.01 내지 2000 g/10분, 바람직하게는 0.01 내지 1000 g/10분, 더 바람직하게는 0.01 내지 500 g/10분, 특히 0.01 내지 100 g/10분의 용융 지수 (I₂)를 가질 수 있다. 바람직하게, 본 발명의 중합체는 1,000 g/몰 내지 5,000,000 g/몰, 바람직하게는 1000 g/몰 내지 1,000,000 g/몰, 더 바람직하게는 1000 g/몰 내지 500,000 g/몰, 특히 1,000 g/몰 내지 300,000 g/몰의 분자량 (Mw)을 가질 수 있다. 본 발명의 중합체의 밀도는 0.80 내지 0.99 g/cm³, 바람직하게는 에틸렌 함유 중합체의 경우 0.85 g/cm³ 내지 0.97 g/cm³일 수 있다.

[0654] 본 발명의 중합체는 순차적인 단량체 첨가, 유동성 촉매를 통해 또는 음이온성 또는 양이온성 리빙 중합 기술에 의해 제조된 통상적인 랜덤 공중합체, 중합체의 물리적 블렌드 및 블록 공중합체와 차별화될 수 있다. 각각의 중합체 내의 별도의 영역 또는 블록은 반응기 조건의 균일성에 따라 비교적 균일하고, 화학적으로 서로 구별된다. 즉, 중합체 내의 세그먼트의 공단량체 분포, 입체규칙성 또는 다른 특성은 동일한 블록 또는 세그먼트 내에서는 비교적 균일하다. 그러나, 평균 블록 길이는 좁은 분포를 나타내지 않으나, 바람직하게는 가장 개연성 있는 분포를 나타낸다. 중합체 생성물이 음이온성 기술에 의해 제조된 통상적인 블록 공중합체보다 넓은 크기 분포를 갖는 둘 이상의 블록 또는 세그먼트를 갖기 때문에, 이들을 유사-블록 공중합체로 지칭한다. 생성된 중합체는 다양한 측면에서 순수한 블록 공중합체와 유사한 특성을 갖고, 몇몇 측면에서는 순수한 블록 공중합체를 능가하는 특성을 갖는다.

- [0655] 동일한 결정성 또는 모듈러스에서 동일한 단량체 및 단량체 함량을 갖는 랜덤 공중합체에 비해, 본 발명의 중합체는 용점으로 측정시 보다 우수한 (보다 높은) 내열성, 동적 기계적 분석으로 결정시 보다 높은 TMA 침투 온도, 보다 높은 고온 인장 강도 및/또는 보다 높은 고온 비틀림 모듈러스를 비롯한, 하나 이상의 구별되는 특징을 갖는다. 동일한 단량체 및 단량체 함량을 포함하는 랜덤 공중합체에 비해, 본 발명의 중합체는 하나 이상의 하기 특징을 갖는다: 특히 승온에서 보다 낮은 압축 변형률, 보다 낮은 응력 완화율, 보다 높은 내크리프성, 보다 높은 인열강도, 보다 높은 내블로킹성, 보다 높은 결정화 (고화) 온도로 인한 보다 빠른 셋업, (특히 승온에서) 보다 높은 회복률, 보다 우수한 내마모성, 보다 높은 수축력 및 보다 우수한 오일 및/또는 충전제 수용성.
- [0656] 본 발명에 따른 다른 매우 바람직한 조성물은 에틸렌, C_{3-20} α -올레핀, 특히 프로필렌, 및 임의로 하나 이상의 디엔 단량체의 엘라스토머성 혼성중합체이다. 본 발명의 실시양태에서 사용하기에 바람직한 α -올레핀은 화학식 $CH_2=CHR^*$ (여기서 R^* 는 탄소수 1 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬기임)로 지정된다. 적합한 α -올레핀의 예로는 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐이 포함되나 이들로 한정되지는 않는다. 특히 바람직한 α -올레핀은 프로필렌이다. 프로필렌 기재 중합체는 일반적으로 당업계에서 공중합된 디엔이 또한 존재하는지 여부에 따라 EP 또는 EPDM 중합체로 지정된다. 유사-블록 EPDM형 중합체를 제조하는데 사용하기에 적합한 디엔으로는 탄소수 4 내지 20의 공액 또는 비공액, 직쇄 또는 분지쇄, 시클릭 또는 폴리시클릭 디엔이 포함된다. 바람직한 디엔으로는 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 5-에틸리텐-2-노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 및 5-부틸리텐-2-노르보르넨이 포함된다. 특히 바람직한 디엔은 5-에틸리텐-2-노르보르넨이다.
- [0657] 디엔 함유 중합체는 다소량의 디엔 (부재 포함) 및 α -올레핀 (부재 포함)을 함유하는 교호 세그먼트 또는 블록을 함유하기 때문에, 디엔 및 α -올레핀의 총량은 후속 중합체 특성의 손실없이 감소할 수 있다. 즉, 디엔 및 α -올레핀 단량체는 중합체 전체에 균일 또는 랜덤하게 혼입되기보다는 중합체의 한 유형의 블록에 우선적으로 혼입되기 때문에 더 효율적으로 이용되며, 후속적으로 중합체의 가교 효율이 더 잘 제어될 수 있다. 이러한 가교성 엘라스토머 및 경화 생성물은 보다 높은 인장 강도 및 보다 우수한 탄성 회복률을 비롯한 유리한 특성을 가질 수 있다.
- [0658] 더 바람직하게, 본 발명의 유사-블록 중합체는 중합체의 총 중량을 기준으로 1 내지 99%의 에틸렌 함량, 0 내지 10%의 디엔 함량, 및 99 내지 1%의 스티렌 및/또는 C_{3-8} α -올레핀 함량을 갖는다. 바람직한 중합체는 에틸렌, 프로필렌 및 임의로는 디엔의 혼성중합체이다. 바람직하게, 본 발명의 중합체는 10,000 내지 약 2,500,000의 중량평균 분자량 (Mw), 3.5 미만, 더 바람직하게는 3.0 미만의 다분산도, 및 1 내지 250의 무너 점도 (ML (1+4) 125°C)를 갖는다.
- [0659] 더 바람직하게, 상기 중합체는 10 내지 98%의 에틸렌 함량, 0 내지 6%의 디엔 함량, 2 내지 90%의 α -올레핀 함량, 20,000 내지 250,000의 Mw, 1.5 내지 3.0의 다분산도, 및 10 내지 100의 무너 점도를 갖는다. 특히 바람직한 혼성중합체는 10% 초과인 에틸렌, 바람직하게는 15% 초과인 에틸렌을 함유하고 3 kPa 이하의 펠렛 블로킹 강도 및/또는 23°C에서 50% 이하의 압축 변형률을 갖는 프로필렌/에틸렌 공중합체이다.
- [0660] 중합체는 전체 조성물 중량을 기준으로 5 내지 약 75%, 바람직하게는 10 내지 60%, 더 바람직하게는 20 내지 50%의 가공 오일로 오일 증량될 수 있다. 적합한 오일은 증량된 EPDM 고무 제제의 제조에 전형적으로 사용되는 임의의 오일을 포함한다. 예로는 나프탈렌- 및 파라핀- 오일 둘 다가 포함되며, 파라핀 오일이 바람직하다.
- [0661] 매우 바람직하게, 경화성 EPDM 고무 제제는 전형적인 촉진제 또는 다른 보조제와 함께 1종 이상의 경화제를 혼입시켜 제조된다. 적합한 경화제는 황 기재이다. 적합한 황 기재 경화제의 예로는 황, 테트라메틸티우람 디설파이드 (TMTD), 디펜타메틸렌티우람 테트라설파이드 (DPTT), 2-메르캅토벤조티아졸 (MBT), 2-메르캅토벤조티아졸레이트 디설파이드 (MBTS), 아연-2-메르캅토벤조티아졸레이트 (ZMBT), 아연 디에틸디티오카르바메이트아연 (ZDEC), 아연 디부틸디티오카르바메이트 (ZDBC), 디펜타메틸렌티우람 테트라설파이드 (DPTT), N-t-부틸벤조티아졸-2-설파아미드 (TBBS), 및 이들의 혼합물이 포함되나 이들로 한정되지는 않는다. 바람직한 경화제는 황, MBT 및 TMTD의 조합물을 포함한다. 바람직하게, 상기 성분은 전체 조성물 중량을 기준으로 0.1 내지 5%의 양으로 사용된다.
- [0662] 본 발명의 실시양태에 따른 바람직한 엘라스토머 조성물은 또한 카본블랙을 포함할 수 있다. 바람직하게, 카본블랙은 전체 조성물 중량을 기준으로 10 내지 80%, 더 바람직하게는 20 내지 60%의 양으로 존재한다.
- [0663] 본 발명에 따라 유용하게 사용되는 본 제제의 추가 성분은 생성된 조성물의 특성을 손상시키지 않는 양으로 각

중 다른 성분을 포함한다. 이들 성분에는 활성화제, 예컨대 산화칼슘 또는 산화마그네슘; 지방산, 예컨대 스테아르산 및 이의 염; 충전제 및 강화제, 예컨대 탄산칼슘 또는 탄산마그네슘, 실리카 및 알루미늄 실리케이트; 가소제, 예컨대 디카르복실산의 디알킬 에스테르; 분해방지제; 연화제; 왁스; 및 안료가 포함되거나 이들로 한정되지는 않는다.

[0664] 적용 및 최종 용도

[0665] 본 발명의 중합체는 주조, 취입, 캘린더링 또는 압출 코팅 공정에 의해 제조된, 하나 이상의 필름 층, 예컨대 단층 필름 또는 하나 이상의 다중층 필름의 층을 포함하는 대상체; 성형 물품, 예컨대 취입 성형, 주입 성형 또는 회전 성형 물품; 압출품; 섬유; 및 직포 또는 부직포를 비롯한 유용한 물품을 생산하는 각종 통상적인 열가소성 가공 공정에 사용될 수 있다. 본 발명의 중합체를 포함하는 열가소성 조성물은 다른 천연 또는 합성 중합체, 첨가제, 강화제, 내발화성 첨가제, 항산화제, 안정화제, 착색제, 증량제, 가교제, 취입제, 및 가소제를 포함한다. 외부 표면층을 가지며 적어도 부분적으로 하나 이상의 본 발명의 중합체를 포함하는 코어/쉬스 섬유와 같은 다성분 섬유가 특히 유용하다.

[0666] 본 발명의 중합체 또는 블렌드로부터 제조될 수 있는 섬유로는 스테이플 섬유, 삼, 다성분 섬유, 쉬스/코어 섬유, 꼬임형 섬유 및 모노필라멘트가 있다. 적합한 섬유 형성 공정은 스핀본디드, 펠트블로운 기술 (미국 특허 제4,430,563호, 동 제4,663,220호, 동 제4,668,566호 및 동 제4,322,027호에 개시되어 있음), 젤 스핀 섬유 (미국 특허 제4,413,110호에 개시되어 있음), 직포 및 부직포 (미국 특허 제3,485,706호에 개시되어 있음) 또는 이러한 섬유들로부터 제조된 구조물, 예컨대 폴리에스테르, 나일론 또는 면과 같은 다른 섬유와의 블렌드, 열성형 물품, 압출 성형품, 예컨대 프로파일 압출 성형품 및 공동-압출 성형품, 캘린더링 물품, 및 신장형, 꼬임형 또는 주름형 방직사 또는 섬유를 포함한다. 본원에 기재된 새로운 중합체는 또한 와이어 및 케이블 코팅 작업 뿐만 아니라, 주입 성형, 취입 성형 또는 회전 성형 공정의 이용을 포함하는, 진공 형성 작업을 위한 시트 압출 성형 및 성형 물품의 형성에 유용하다. 올레핀 중합체를 포함하는 조성물은 또한 폴리올레핀 가공 분야의 숙련자에게 널리 공지된 통상적인 폴리올레핀 가공 기술을 이용하여 상기 언급된 바와 같은 가공 물품으로 형성될 수 있다.

[0667] 본 발명의 중합체 또는 이를 포함하는 제제를 이용하여 분산액 (수성 및 비수성 모두)을 형성할 수 있다. 본 발명의 중합체를 포함하는 기포성 발포체는 또한, 예를 들어 WO 04/021622에 개시된 공정을 이용하여 형성할 수 있다. 중합체는 또한 피옥시드, 전자 빔, 실란, 아지드의 사용과 같은 임의의 공지된 수단, 또는 다른 가교 기술에 의해 가교될 수 있다. 중합체는 또한 그래프팅 (예를 들어, 말레산 무수물(MAH), 실란, 또는 다른 그래프팅제를 사용함), 할로젠화, 아미노화, 술폰화 또는 다른 화학적 개질 등에 의해 화학적으로 개질될 수 있다.

[0668] 본 발명의 중합체와 블렌딩하기에 적합한 중합체로는 천연 및 합성 중합체를 비롯한 열가소성 및 비-열가소성 중합체가 있다. 블렌딩에 사용되는 중합체의 예로는 폴리프로필렌, (내충격성 폴리프로필렌, 이소택틱 폴리프로필렌, 아택틱 폴리프로필렌, 및 랜덤 에틸렌/프로필렌 공중합체 모두), 다양한 유형의 폴리에틸렌, 예컨대 고압 유리-라디칼 LDPE, 지글러 나타 LLDPE, 메탈로센 PE, 예컨대 다중 반응기 PE (지글러 나타 PE와 메탈로센 PE의 "반응기내" 블렌드, 예컨대 미국 특허 제6,545,088호, 동 제6,538,070호, 동 제6,566,446호, 동 제5,844,045호, 동 제5,869,575호 및 동 제6,448,341호에 개시된 물품), 에틸렌-비닐 아세테이트 (EVA), 에틸렌/비닐 알콜 공중합체, 폴리스티렌, 내충격성 폴리스티렌, ABS, 스티렌/부타디엔 블록 공중합체 및 이들의 수소화 유도체 (SBS 및 SEBS), 및 열가소성 폴리우레탄이 있다. 균질한 중합체, 예컨대 올레핀 플라스틱머 및 엘라스토머, 에틸렌 및 프로필렌-기재의 공중합체 (예를 들어, 버시파이(VERSIFY, 상표명) (더 다우 케미칼 컴퍼니 (The Dow Chemical Company)로부터 입수가가능함) 및 비스타맥스(VISTAMAXX, 상표명) (엑손모빌(ExxonMobil)로부터 입수가가능함))라는 상표로 시판되는 중합체)는 또한 본 발명의 중합체를 포함하는 블렌드의 성분으로 유용할 수 있다.

[0669] 상기 생성물의 적합한 최종 용도는 필름 및 섬유; 성형품, 예컨대 컵 손잡이 및 전기기구 손잡이; 가스켓 및 프로파일; 접착제 (핫멜트 접착제 및 감압 접착제 포함); 신발류 (신발 밑창 및 신발 라이너 포함); 자동차 내부 부품 및 프로파일; 발포체 제품 (개방 및 폐쇄 셀 둘다); 다른 열가소성 중합체, 예컨대 EPDM, 이소택틱 폴리프로필렌, 또는 다른 올레핀 중합체에 대한 충격 개질제; 코팅된 패브릭; 호스; 튜브; 가죽 스트리핑; 캡 라이너; 바닥재; 및 윤활제를 위한 주입점 개질제로도 알려진 점도 지수 개질제를 포함한다.

[0670] 특히 바람직한 블렌드는 열가소성 폴리올레핀 블렌드 (TPO), 열가소성 엘라스토머 블렌드 (TPE), 열가소성 가황제 (TPV), 및 스티렌계 중합체 블렌드이다. TPE 및 TPV 블렌드는 본 발명의 유사-블록 중합체 (이들의 관능화 또는 불포화 유도체 포함)과 전형적인 블록 공중합체, 특히 SBS 블록 공중합체를 비롯한 임의적 고무, 및 임의

로는 가교제 또는 가황제를 배합하여 제조될 수 있다. TPO 블렌드는 일반적으로 본 발명의 유사-블록 공중합체를 폴리올레핀, 및 임의로는 가교제 또는 가황제와 블렌딩하여 제조된다. 상기 블렌드는 성형품을 형성하는데, 및 임의로는 생성된 성형품을 가교하는데 사용될 수 있다. 상이한 성분을 사용하는 유사한 절차가 미국 특허 제6,797,779호에 이미 개시되었다.

[0671]

블렌드는 하나 또는 둘 다의 성분의 용점 온도에 가까운 온도 또는 이를 초과하는 온도에서 각각의 성분을 혼합 또는 혼련하여 제조될 수 있다. 대부분의 유사-블록 공중합체의 경우, 이 온도는 130℃, 가장 일반적으로는 145℃, 가장 바람직하게는 150℃를 초과할 수 있다. 원하는 온도에 도달할 수 있고 혼합물을 용융 가소화시킬 수 있는 통상적인 중합체 혼합 또는 혼련 장치가 사용될 수 있다. 이러한 장치로는 분쇄기, 혼련기, 압출기 (단일-스크류 및 트윈-스크류 모두), 밴버리(Banbury) 혼합기 및 캘린더 등이 있다. 혼합 순서 및 방법은 최종 조성에 좌우될 수 있다. 밴버리 배치 혼합기와 연속 혼합기를 함께 사용할 수도 있으며, 예컨대 밴버리 혼합기, 분쇄 혼합기 및 압출기의 순서로 사용할 수 있다. 통상적으로, TPE 또는 TPV 조성물은 TPO 조성물에 비해 가교성 중합체 (통상적으로 전형적인 불포화기 함유 블록 공중합체)의 보다 높은 로딩을 가질 것이다. 일반적으로, TPE 및 TPV 조성물의 경우, 블록 공중합체 대 유사-블록 공중합체의 중량비는 90:10 내지 10:90, 더 바람직하게는 80:20 내지 20:80, 가장 바람직하게는 75:25 내지 25:50이어야 한다. TPO 응용의 경우, 유사-블록 공중합체 대 폴리올레핀의 중량비는 약 49:51 내지 약 5:95, 더 바람직하게는 35:65 내지 약 10:90일 수 있다. 개질된 스티렌계 중합체 응용의 경우, 유사-블록 공중합체 대 폴리올레핀의 중량비는 또한 약 49:51 내지 약 5:95, 더 바람직하게는 35:65 내지 약 10:90일 수 있다. 상기 비는 각종 성분의 점도비를 변화시킴으로써 변할 수 있다. 블렌드의 구성성분의 점도비를 변화시켜 상 연속성을 변화시키는 기술을 예시한 상당한 문헌이 존재하며, 당업자는 필요한 경우 조언할 수 있다.

[0672]

블렌드 조성물은 가공 오일, 가소제 및 가공 보조제를 함유할 수 있다. 고무 가공 오일은 특정 ASTM 명칭을 갖고, 파라핀계, 나프텐계 또는 방향족 가공 오일이 모두 사용하기 적합하다. 일반적으로, 전체 중합체 100부 당 0 내지 150부, 더 바람직하게는 0 내지 100부, 가장 바람직하게는 0 내지 50부의 오일이 사용된다. 오일의 양이 많아지면 몇몇 물리적 특성의 작용으로 생성된 산물의 가공이 개선되는 경향이 나타날 수 있다. 추가의 가공 보조제로는 통상적인 왁스, 지방산 염, 예컨대 칼슘 스테아레이트 또는 아연 스테아레이트, (폴리)알콜, 예컨대 글리콜, (폴리)알콜 에테르, 예컨대 글리콜 에테르, (폴리)에스테르, 예컨대 (폴리)글리콜 에스테르, 및 금속 염, - 특히 제1족 또는 제2족 금속 또는 아연-, 이들의 염 유도체가 있다.

[0673]

블록 공중합체 (본원의 디엔 고무)를 비롯한 부타디엔 또는 이소프렌의 중합 형태를 포함하는 것과 같은 비수소화 고무가 대부분 또는 고도로 포화된 고무에 비해 UV, 오존 및 산화에 대한 내성이 낮다는 것이 알려져 있다. 보다 높은 농도의 디엔 기재 고무를 함유하는 조성물로 제조된 타이어와 같은 응용에서, 항오존 첨가제 또는 항산화제와 함께 카본블랙을 혼입시켜 고무 안정성을 개선시키는 것이 알려져 있다. 본 발명에 따른 유사-블록 공중합체는 매우 낮은 수준의 불포화기를 가짐으로써 특히 상기 응용에서 사용하기에 매우 적합하다. 또한, 전형적인 디엔 엘라스토퍼 개질된 중합체 조성물로 형성된 물품에 부착되는 보호 표면층 (코팅, 공압출 또는 라미네이팅됨) 또는 내기후성 필름으로서의 용도를 발견할 수 있다.

[0674]

본 발명의 TPO, TPV 및 TPE 응용의 경우, 카본블랙은 UV 흡수 및 안정화를 위한 선택 첨가제이다. 카본블랙의 대표적인 예로는 ASTM N110, N121, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, M332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 및 N991이 포함된다. 이들 카본블랙은 9 내지 145 g/kg의 요오드 흡수 및 10 내지 150 cm³/100 g의 평균 기공 부피를 갖는다. 일반적으로, 비용이 허용되는 정도로 보다 작은 입자 크기의 카본 블랙이 사용된다. 상기 응용과 같은 다수의 응용의 경우, 본 발명의 유사-블록 공중합체 및 이들의 블렌드는 카본블랙을 거의 또는 전혀 요구하지 않음으로써, 다른 안료를 포함하거나 안료를 전혀 포함하지 않도록 상당한 디자인의 자유를 허용한다.

[0675]

본 발명에 따른 열가소성 블렌드를 비롯한 조성물은 또한 고무 화학분야 숙련자에게 공지된 오존방지제 및 항산화제를 함유할 수 있다. 오존방지제는 표면에 도달하여 그 부분을 산소 또는 오존으로부터 보호하는 왁스 물질과 같은 물리적 보호제 또는 산소 또는 오존과 반응하는 화학적 보호제일 수 있다. 적합한 화학적 보호제로는 스티렌화 페놀, 부틸화 옥틸화 페놀, 부틸화 디(디메틸벤질) 페놀, p-페닐렌디아민, p-크레졸 및 디시클로펜타디엔 (DCPD)의 부틸화 반응 생성물, 폴리페놀 항산화제, 히드로퀴논 유도체, 퀴놀린, 디페닐렌 항산화제, 티오에스테르 항산화제 및 이들의 블렌드가 있다. 이러한 생성물의 몇몇 대표적인 상표명은 윈스테이(Wingstay, 상표명) S 항산화제, 폴리스테이(Polystay, 상표명) 100 항산화제, 폴리스테이(상표명) 100 AZ 항산화제, 폴리스

테이(상표명) 200 항산화제, 윈스테이(상표명) L 항산화제, 윈스테이(상표명) LHLS 항산화제, 윈스테이(상표명) K 항산화제, 윈스테이(상표명) 29 항산화제, 윈스테이(상표명) SN-1 항산화제 및 이르가녹스(Irganox, 상표명) 항산화제이다. 일부 응용에서, 사용되는 항산화제 및 오존방지제는 바람직하게는 비-염색 및 비-이동성일 것이다.

[0676] UV 방사능에 대한 추가의 안정성을 제공하기 위해, 장애형 아민 광 안정화제 (HALS) 및 UV 흡수제가 사용될 수도 있다. 적합한 예로는 티누빈(Tinuvin, 상표명) 123, 티누빈(상표명) 144, 티누빈(상표명) 622, 티누빈(상표명) 765, 티누빈(상표명) 770 및 티누빈(상표명) 780 (시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)로부터 입수가가능함) 및 케미소르브(Chemisorb, 상표명) T944 (사이텍스 플라스틱스(Cytex Plastics, 미국 텍사스주 휴스턴 소재)로부터 입수가가능함)가 있다. 미국 특허 제6,051,681호에 개시된 바와 같이, 우수한 표면 품질을 달성하기 위해 루이스산이 HALS 화합물과 함께 추가로 포함될 수 있다.

[0677] 몇몇 조성물의 경우, 추가의 혼합 공정을 이용하여 항산화제, 오존방지제, 카본블랙, UV 흡수제 및/또는 광 안정화제를 미리분산시킴으로써 마스터배치를 형성하고, 이후에 이로부터 중합체 블렌드를 형성할 수 있다.

[0678] 본원에서 사용하기에 적합한 가교제 (또한, 경화제 또는 가황제로 지칭됨)로는 황-기재의 화합물, 퍼옥시드-기재의 화합물 또는 페놀-기재의 화합물이 있다. 상기 물질들의 예는 미국 특허 제3,758,643호, 동 제3,806,558호, 동 제5,051,478호, 동 제4,104,210호, 동 제4,130,535호, 동 제4,202,801호, 동 제4,271,049호, 동 제4,340,684호, 동 제4,250,273호, 동 제4,927,882호, 동 제4,311,628호 및 동 제5,248,729호를 비롯한 당업계의 문헌에서 발견된다.

[0679] 황-기재의 경화제가 사용되는 경우, 촉진제 및 경화 활성화제가 또한 사용될 수 있다. 촉진제는 동적 가황에 필요한 시간 및/또는 온도를 제어하고, 생성된 가교 물품의 특성을 개선시키는데 사용된다. 한 실시양태에서, 단일 촉진제 또는 1차 촉진제가 사용된다. 1차 촉진제(들)은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 4, 바람직하게는 약 0.8 내지 약 1.5 phr 범위의 총량으로 사용될 수 있다. 다른 실시양태에서, 1차 촉진제와 2차 촉진제의 조합은 경화된 물품의 특성을 활성화 및 개선시키기 위해 약 0.05 내지 약 3 phr 범위와 같이 보다 적은 양으로 사용되는 2차 촉진제와 함께 사용될 수 있다. 촉진제의 조합은 일반적으로 단일 촉진제를 사용한 경우에 생성된 것보다 어느 정도 더 양호한 특성을 갖는 물품을 생성한다. 또한, 정상 가공 온도에 영향을 받지 않지만 보통의 가황 온도에서 만족스럽게 경화되는 연장 작용 촉진제가 사용될 수 있다. 가황 지연제가 사용될 수도 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 적합한 유형의 촉진제는 아민, 디술퍼이드, 구아니딘, 티오우레아, 티아졸, 티우람, 술펜아미드, 디티오카르바메이트 및 크산테이트이다. 바람직하게, 제1 촉진제는 술펜아미드이다. 제2 촉진제가 사용되는 경우, 제2 촉진제는 바람직하게는 구아니딘, 디티오카르바메이트 또는 티우람 화합물이다. 특정 가공 보조제 및 경화 활성화제, 예컨대 스테아르산 및 ZnO가 사용될 수도 있다. 퍼옥시드-기재의 경화제가 사용되는 경우, 공동-활성화제 또는 보조제를 함께 사용할 수 있다. 적합한 보조제로는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트 (TMPTMA), 트리알릴 시아누레이트 (TAC), 트리알릴 이소시아누레이트 (TAIC) 등이 있다. 퍼옥시드 가교제 및 부분적 또는 완전한 동적 가황에 사용되는 임의적 보조제의 용도는 당업계에 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌 ["Peroxide Vulcanization of Elastomers", Vol. 74, No 3, July-August 2001]에 개시되어 있다.

[0680] 유사-블록 공중합체 함유 조성물이 적어도 부분적으로 가교될 경우, 가교 정도는 조성물을 용매에 지정된 지속 기간 동안 용해시키고, 겔 또는 추출할 수 없는 고무의 백분율을 계산하여 측정할 수 있다. 겔 백분율은 보통 가교 수준이 증가함에 따라 증가한다. 본 발명에 따른 경화 물품의 경우, 겔 함량 백분율은 바람직하게는 5 내지 100%의 범위이다.

[0681] 본 발명의 유사-블록 공중합체뿐만 아니라 이들의 블렌드는 종래 기술의 조성물에 비해 개선된 가공성을 갖는데, 이는 보다 낮은 용융 점도 때문이라고 생각된다. 따라서, 조성물 또는 블렌드는 특히 성형품 또는 압출품으로 형성될 경우 개선된 표면 외관을 나타낸다. 동시에, 본 발명의 조성물 및 이들의 블렌드는 고유하게 개선된 용융 강도 특성을 가짐으로써, 본 발명의 유사-블록 공중합체 및 이들의 블렌드, 특히 TPO 블렌드가 발포체 및 용융 강도가 부적합한 열성형 응용에서 유용하게 사용되도록 한다.

[0682] 본 발명에 따른 열가소성 조성물은 또한 유기 또는 무기 충전제 또는 다른 첨가제, 예컨대 전분, 활석, 탄산칼슘, 유리 섬유, 중합체성 섬유 (예컨대, 나일론, 레이온, 면, 폴리에스테르 및 폴리아라미드), 금속 섬유, 와이어, 메쉬, 박편 또는 입자, 확장가능한 적층 실리콘케이트, 포스페이트 또는 카르보네이트, 예컨대 점토, 운모, 실리카, 알루미늄, 알루미늄실리케이트 또는 알루미늄포스페이트, 탄소 단결정, 탄소 섬유, 나노입자, 예컨대 나노튜브 및 나노섬유, 규회석, 그래파이트, 제올라이트 및 세라믹, 예컨대 탄화규소, 질화규소 또는 티타니아

를 함유할 수 있다. 실란 기재 또는 다른 커플링 제제는 또한 보다 양호한 충전제 결합을 위해 사용될 수 있다. 추가의 적합한 첨가제로는 점착부여제; 오일, 예컨대 파라핀계 또는 나프탈렌계 오일; 및 다른 천연 및 합성 중합체, 예컨대 본 발명에 따른 다른 중합체가 있다.

[0683] 상기 블렌드를 비롯한 본 발명의 열가소성 조성물은 주입 성형, 압출 성형, 열성형, 슬러시(slush) 성형, 오버(over) 성형, 삽입 성형, 취입 성형 및 다른 기술과 같은 통상적인 성형 기술에 의해 가공할 수 있다. 필름 (다중층 필름 포함)은 주조 또는 텐터링(tentering) 공정 (필름 취입 공정 포함)에 의해 생성될 수 있다.

[0684] 시험 방법

[0685] 상기 기술된 개시 내용 및 아래 실시예에서, 다음과 같은 분석 기술이 이용될 수 있다.

[0686] 표준 CRYSTAF 방법

[0687] 분지 분포는 폴리머차르(PolymerChar; 스페인 발렌시아 소재)로부터 시판되는 CRYSTAF 200 장치를 이용하여 결정화 분석 분별법 (CRYSTAF)으로 결정한다. 샘플을 160℃의 1,2,4-트리클로로벤젠 (0.66 mg/mL)에 1시간 동안 용해시키고, 95℃에서 45분 동안 안정화시킨다. 샘플링 온도 범위는 냉각 속도 0.2℃/분에서 95 내지 30℃이다. 적외선 검출기를 이용하여 중합체 용액 농도를 측정한다. 누적 가용성 물질 농도는 온도를 감소시키면서 중합체가 결정화되었을 때 측정한다. 누적 프로파일의 분석 유도 물질은 중합체의 짧은 사슬 분지 분포를 반영한다.

[0688] CRYSTAF 피크 온도 및 면적은 CRYSTAF 소프트웨어 (버전 2001. b, 폴리머차르, 스페인 발렌시아 소재)에 포함된 피크 분석 모듈로 확인한다. CRYSTAF 피크 발견 경로는 유도 곡선에서 확인된 피크의 어느 한 쪽 측면에서의 가장 큰 포지티브 굴절 사이의 면적 및 dW/dT의 최대값으로 피크 온도를 확인한다.

[0689] DSC 표준 방법

[0690] 시차 주사 열량계 결과는 RCS 냉각 부속품 및 오토샘플러가 장착된 TAI 모델 Q1000 DSC를 이용하여 결정한다. 50 ml/분의 질소 퍼징 기체 유속이 사용된다. 샘플을 박막으로 압박하고, 약 175℃의 프레스에서 용융시킨 후에 실온 (25℃)으로 공기-냉각시킨다. 5 내지 6 mm 직경의 원반 형태의 물질 약 10 mg을 정확하게 칭량하고, 알루미늄 호일 팬 (약 50 mg)에 넣은 후에 열을 가하여 밀봉한다. 샘플의 열적 거동은 다음과 같은 온도 프로파일로 조사한다. 샘플을 180℃로 빠르게 가열하고, 임의의 이전 열적 이력을 제거하기 위해 3분 동안 등온으로 유지한다. 이어서, 샘플을 10℃/분의 냉각 속도로 -40℃로 냉각시키고, -40℃에서 3분 동안 유지한다. 이어서, 샘플을 10℃/분의 가열 속도로 150℃로 가열한다. 냉각 및 제2 가열 곡선을 기록한다.

[0691] DSC 용융 피크는 -30℃ 및 용융 종말점 사이에 그려진 선형 기준선에 대하여 열 유동 비율 (W/g)의 최대값으로 측정한다. 용융열은 선형 기준선을 이용하여 -30℃와 용융 종말점 사이의 용융 곡선 아래 면적으로 측정한다.

[0692] 내마모성

[0693] 내마모성은 ISO 4649에 따라 압축 성형된 각판에서 측정한다. 3개의 측정치의 평균 값을 기록한다. 6.4 mm 두께의 각판을 고온 프레스 (카버 모델(Carver Model) #4095-4PRI001R)를 이용하여 압축 성형시킨다. 펠렛을 폴리테트라플루오로에틸렌 시트 사이에 넣고, 190℃, 55 psi (380 kPa)에서 3분 동안 가열한 후에 1.3 MPa에서 3분 동안 가열하고, 이어서 2.6 MPa에서 3분 동안 가열한다. 이어서, 필름을 1.3 MPa에서 1분 동안 흐르는 냉수를 사용하여 프레스에서 냉각시킨다.

[0694] GPC 방법

[0695] 겔 침투 크로마토그래피 시스템은 폴리머 레보라토리즈(Polymer Laboratories) 모델 PL-210 또는 폴리머 레보라토리즈 모델 PL-220 기기로 구성된다. 컬럼 및 카루셀(carousel) 구획은 140℃에서 작동한다. 3 가지 폴리머 레보라토리즈 10- μ m 혼합-B 컬럼을 사용한다. 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠이다. 샘플은 200 ppm의 부틸화 히드록시톨루엔 (BHT)을 함유하는 용매 50 ml 중 중합체 0.1 g의 농도로 제조한다. 샘플을 160℃에서 2시간 동안 약하게 교반하여 제조한다. 사용되는 주입 부피는 100 μ l이고, 유속은 1.0 ml/분이다.

[0696] GPC 컬럼 세트의 보정은 개별 분자량 사이에 적어도 10배의 간격이 있는 6 가지 "각테일" 혼합물로 배열된, 580 내지 8,400,000 범위의 분자량을 갖는 21개 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준 물질을 사용하여 수행한다. 표준 물질은 폴리머 레보라토리즈 (영국 슈롭셔 소재)로부터 구입한다. 폴리스티렌 표준 물질은 분자량이 1,000,000 이상인 경우에는 용매 50 ml 중 0.025 g으로, 분자량이 1,000,000 미만인 경우에는 용매 50 ml 중 0.05 g으로 제조한다. 폴리스티렌 표준 물질을 30분 동안 부드럽게 교반하면서 80℃에서 용해시킨다. 우선 좁

은 표준 혼합물로 진행하고, 최고 분자량 성분으로부터 낮아지는 순으로 진행하여 분해를 최소화한다. 폴리스티렌 표준 물질 피크 분자량은 $M_{\text{폴리에틸렌}} = 0.431 (M_{\text{폴리스티렌}})$ 식을 이용하여 폴리에틸렌 분자량으로 전환시킨다 (문헌 [Williams and Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6, 621 (1968)]에 기재되어 있음).

[0697] 폴리에틸렌 당량 분자량 계산은 비스코텍(Viscotek) TriSEC 소프트웨어 버전 3.0을 이용하여 수행한다.

[0698] **압축 변형률**

[0699] 압축 변형률은 ASTM D395에 따라 측정한다. 샘플은 전체 두께가 12.7 mm에 도달할 때까지 3.2 mm, 2.0 mm 및 0.25 mm 두께의 25.4 mm 직경 둥근 원반을 적층시켜 제조한다. 이들 원반을 0 압력, 3분, 190℃; 86 MPa, 2분, 190℃의 조건 하에 고온 프레스로 성형한 12.7 cm×12.7 cm 압축 성형 각판으로부터 절단하고, 이어서 86 MPa에서 흐르는 냉수로 프레스 내부를 냉각시킨다.

[0700] **밀도**

[0701] 밀도 측정은 ASTM D1928에 따라 수행한다. 측정은 ASTM D792, 방법 B를 이용하여 샘플 압박 후 1시간 이내에 수행한다.

[0702] **굴곡/시컨트 모듈러스**

[0703] 샘플을 ASTM D1928을 이용하여 압축 성형한다. 굴곡 및 2% 시컨트 모듈러스는 ASTM D-790에 따라 측정한다.

[0704] **광학적 특성, 인장성, 히스테리시스 및 인열**

[0705] 0.4 mm 두께의 필름을 고온 프레스 (카버 모델 #4095-4PR1001R)를 이용하여 압축 성형한다. 펠렛을 폴리테트라플루오로에틸렌 시트 사이에 넣고, 190℃, 55 psi (380 kPa)에서 3분 동안 가열한 후에 1.3 MPa에서 3분 동안 가열하고, 이어서 2.6 MPa에서 3분 동안 가열한다. 이어서, 필름을 1.3 MPa에서 1분 동안 흐르는 냉수를 사용하여 프레스에서 냉각시킨다. 압축 성형된 필름은 광학적 측정, 인장 거동, 회복률 및 응력 완화율에 사용된다.

[0706] 투명도는 ASTM D1746에 특정된 바와 같이 BYK 가드너 헤이즈(Gardner Haze)-가드를 이용하여 측정한다.

[0707] 45° 광택은 ASTM D-2457에 특정된 바와 같이 BYK 가드너 글로سم미터 마이크로글로스(Gardner Glossmeter Microgloss) 45° 를 이용하여 측정한다.

[0708] 내부 헤이즈는 ASTM D1003 절차 A에 기초하여 BYK 가드너 헤이즈-가드를 이용하여 측정한다. 미네랄 오일을 필름 표면에 적용하여 표면의 긁힌 흔적을 제거한다.

[0709] 단축 인장에서의 응력-변형 거동은 ASTM D1708 미세인장성 시편을 이용하여 측정한다. 샘플을 21℃에서 500%/분으로 인스트론(Instron)을 이용하여 잡아당긴다. 인장 강도 및 파단연신율은 5개 시편의 평균으로 기록한다.

[0710] 100% 및 300%의 히스테리시스는 인스트론(상표명) 기기와 ASTM D1708에 따라 100% 및 300% 변형으로의 순환식 로딩으로부터 결정한다. 샘플을 21℃에서 3 주기 동안 267%/분으로 로딩 및 분리한다. 300% 및 80℃에서의 순환식 실험을 환경 챔버를 이용하여 수행한다. 80℃ 실험에서, 샘플을 시험 온도에서 45분 동안 평형화시킨 후에 시험한다. 21℃에서의 300% 변형 순환식 실험에서, 첫번째 분리 주기로부터 150% 변형시 수축 응력을 기록한다. 모든 실험에서의 회복률(%)은 하중을 기준선으로 복귀시키는 변형을 이용하여 첫번째 분리 주기로부터 계산한다. 회복률(%)은 다음과 같이 정의된다.

$$\text{회복률}(\%) = \frac{\epsilon_f \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$

[0712] 상기 식에서, ϵ_f 는 순환식 로딩을 위해 취한 변형이고, ϵ_s 는 첫번째 분리 주기 동안 하중이 기준선으로 복귀하는 경우에서의 변형이다.

[0713] 응력 완화율은 환경 챔버가 장착된 인스트론(상표명) 기기를 이용하여 50% 변형 및 37℃에서 12시간 동안 측정한다. 기하구조 게이지는 76 mm×25 mm×0.4 mm이다. 환경 챔버에서 45분 동안 37℃에서 평형화시킨 후에, 샘플을 333%/분에서 50% 변형되도록 잡아당긴다. 응력은 12시간 동안 시간의 함수로 기록한다. 12시간 후의 응력 완화율(%)을 아래 식을 이용하여 계산한다.

$$\text{응력완화율}(\%) = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

[0714]

[0715]

상기 식에서, L_0 는 0시에서의 50% 변형시 하중이고, L_{12} 는 12시간 후의 50% 변형시 하중이다.

[0716]

인장 눈금 표시된 인열 실험을 인스트론(상표명) 기기를 이용하여 0.88 g/cc 이하의 밀도를 갖는 샘플에서 수행한다. 기하구조는 시편 길이 절반의 샘플로 절단된 2 mm 눈금이 있는 76 mm×13 mm×0.4 mm의 게이지 섹션으로 구성된다. 샘플을 파괴될 때까지 21℃에서 508 mm/분으로 잡아당긴다. 인열 에너지는 최대 하중에서의 변형까지의 응력-연신률 곡선 아래 면적으로 계산한다. 3개 이상의 시편의 평균을 기록한다.

[0717]

TMA

[0718]

열적-기계적 분석은 180℃ 및 10 MPa 성형 압력에서 5분 동안 형성한 후에 공기 켄칭시킨 30 mm 직경×3.3 mm 두께의 압축 성형된 원반에서 수행한다. 사용되는 기기는 TMA 7 (퍼킨-엘머(Perkin-Elmer)로부터 입수가능한 제품명)이다. 시험에서, 끝부분의 반지름이 1.5 mm인 프로브 (P/N N519-0416)를 1N의 힘으로 샘플 원반의 표면에 적용한다. 온도를 25℃에서 분 당 5℃로 상승시킨다. 프로브 침투 거리를 온도의 함수로 측정한다. 프로브가 샘플에 1 mm 침투했을 때 실험을 종결한다.

[0719]

DMA

[0720]

동적-기계적 분석 (DMA)은 180℃ 및 10 MPa 압력에서 5분 동안 고온 프레스에서 형성한 후에 프레스에서 물을 사용하여 90℃/분으로 냉각시킨 압축 성형된 원반에서 측정한다. 시험은 비틀림 시험을 위한 이중 캔틸레버 (cantilever) 고정 장치가 장착된 ARES 제어된 변형 레오미터(rheometer, TA 기기)를 이용하여 수행한다.

[0721]

1.5 mm의 각편을 압박하고, 32×12 mm 치수를 갖는 막대로 절단한다. 샘플을 10 mm 간격 (손잡이 간격 ΔL)의 고정 장치 사이 양쪽 말단에서 조이고, -100℃ 내지 200℃의 연속 온도 단계 (5℃/단계)를 적용한다. 각각의 온도에서, 비틀림 모듈러스 (G')를 10 rad/s의 각진동수에서 측정하고, 변형 정도를 0.1% 내지 4%로 유지하여 토크가 충분하고 측정값이 선형 체제를 유지하도록 한다.

[0722]

10 g의 초기 정적 힘을 유지하여 (자동-인장 방식) 열팽창이 일어났을 때 샘플이 느슨해지는 것을 방지한다. 그 결과, 손잡이 간격 ΔL 이 온도에 따라, 특히 중합체 샘플의 용융점 또는 연화점을 초과하여 증가한다. 최대 온도에서 또는 고정 장치 사이의 간격이 65 mm에 도달하였을 때 시험을 중단한다.

[0723]

펠렛 블로킹 거동

[0724]

펠렛 (150 g)을 절반씩 2개로 나누어져 있고 이들이 함께 호스 클램프에 매달려 있는 2 인치 (5 cm) 직경의 중공 실린더에 로딩한다. 2.75 lb (1.25 kg) 하중을 45℃에서 3일 동안 원통 내 펠렛에 적용한다. 3일 후에, 펠렛을 원통형 플러그로 느슨하게 통합한다. 플러그를 형성물로부터 분리하고, 펠렛 블로킹 힘을 인스트론(상표명) 기기를 이용하여 압축시 블로킹된 원통형 펠렛을 로딩하여 측정함으로써 원통형 물질이 펠렛으로 분해되는 데 필요한 압축력을 측정한다.

[0725]

용융 특성

[0726]

용융 유속 (MFR) 및 용융 지수 (또는 I_2)를 ASTM D1238, 조건 190℃/2.16 kg에 따라 측정한다.

[0727]

ATREF

[0728]

분석 온도 상승 용출 분별 (ATREF) 분석은 미국 특허 제4,798,081호에 기재된 방법에 따라 수행한다. 분석할 조성을 트리클로로벤젠에 용해시키고, 온도를 0.1℃/분의 냉각 속도로 20℃까지 서서히 감소시켜 비활성 지지체 (스테인레스강 쇼트)를 함유하는 컬럼에서 결정화시킨다. 컬럼에 적외선 검출기를 설치한다. 이어서, 용출 용매 (트리클로로벤젠)의 온도를 20℃에서 120℃까지 1.5℃/분의 속도로 서서히 증가시켜 결정화된 중합체 샘플을 컬럼으로부터 용출시켜 ATREF 크로마토그램 곡선을 제작한다.

[0729]

구체적 실시양태

[0730]

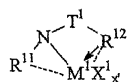
하기 본 발명의 구체적인 실시양태 및 이들의 조합이 특히 바람직하며, 첨부된 특허청구범위에 대한 상세한 개시 내용을 제공하기 위해 여기에 기술한다.

[0731]

1. 차별화된 중합체 조성 또는 특성을 갖는 2 영역 또는 세그먼트, 특히 상이한 공단량체 혼입 지수를 포함하는

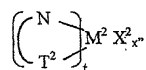
영역을 포함하는 공중합체를 형성하기 위해, 하나 이상의 첨가 중합성 단량체, 바람직하게는 둘 이상의 첨가 중합성 단량체, 특히 에틸렌과 하나 이상의 공중합성 공단량체, 프로필렌과 탄소수 4 내지 20의 하나 이상의 공중합성 공단량체, 또는 4-메틸-1-펜텐과 탄소수 4 내지 20의 하나 이상의 공중합성 공단량체를 중합하는 방법으로, 상기 방법은

- [0732] 1) 반응기 또는 반응기 구역에서 첨가 중합 조건, 바람직하게는 균일 또는 균질한 중합 조건 하에 첨가 중합성 단량체 또는 단량체의 혼합물을 하나 이상의 올레핀 중합 촉매 및 보조촉매를 포함하는 조성물과 접촉시키고, 상기 단량체 또는 단량체들로부터 중합체 세그먼트가 형성되는 것을 특징으로 하는 단계;
- [0733] 2) 반응 혼합물을 제2 반응기 또는 반응기 구역에 전달하고, 임의로 하나 이상의 추가 반응물, 촉매, 단량체 또는 다른 화합물을 상기 전달 전, 전달과 동시에 또는 전달 후에 첨가하는 단계; 및
- [0734] 3) 중합이 상기 제2 반응기 또는 반응기 구역에서 일어나도록 하여 단계 1)에서 형성된 중합체 세그먼트와 차별화된 중합체 세그먼트를 형성하는 단계를 포함하며,
- [0735] 사슬 서플링제를 반응 혼합물에 단계 1) 전, 단계 1) 동안 또는 단계 1) 후에 첨가하여 단계 3)으로부터 생성된 중합체 분자의 일부 이상이 둘 이상의 화학적 또는 물리적으로 구별되는 블록 또는 세그먼트를 포함하도록 하는 것을 특징으로 한다.
- [0736] 2. 고분자량 공중합체, 특히 예컨대 중합 형태로 에틸렌과 공중합성 공단량체, 프로필렌과 탄소수 4 내지 20의 하나 이상의 공중합성 공단량체, 또는 4-메틸-1-펜텐과 탄소수 4 내지 20의 하나 이상의 상이한 공중합성 공단량체의 공중합체로서, 상기 공중합체는 상이한 화학적 또는 물리적 특성을 갖는 둘 이상의 실질적으로 균질한 분자내 세그먼트 또는 블록, 특히 차별화된 공단량체 혼입을 특징으로 하는 세그먼트 또는 블록, 가장 특히 둘의 상기 세그먼트 또는 블록을 포함한다. 매우 바람직하게, 공중합체는 3.0 미만, 바람직하게는 2.8 미만의 분자량 분포 (M_w/M_n)를 갖는다. 더 바람직하게, 개별 블록은 가장 개연성 있는 분자량 분포를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0737] 3. (1) 유기 또는 무기 중합체, 바람직하게는 에틸렌의 단독중합체 및/또는 에틸렌과 공중합성 공단량체의 공중합체 및 (2) 본 발명에 따르거나 또는 본 발명의 방법에 따라 제조된 공중합체를 포함하는 중합체 혼합물.
- [0738] 4. 촉매가 하기 화학식에 상응하는 금속 착체를 포함하는 것인 실시양태 1에 따른 방법.



- [0739] 상기 식에서,
- [0740]
- [0741] R^{11} 은 수소 이외에 1 내지 30개의 원자를 함유하는 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 시클로헤테로알킬, 아릴 및 이들의 비활성 치환된 유도체, 또는 이들의 2가 유도체로부터 선택되고;
- [0742] T^1 은 수소 이외에 1 내지 41개의 원자, 바람직하게는 수소 이외에 1 내지 20개의 원자를 갖는 2가 가교기, 가장 바람직하게는 모노- 또는 디- C_{1-20} 히드로카르빌 치환된 메틸렌 또는 실란기이고;
- [0743] R^{12} 는 루이스(Lewis) 염기 관능기를 함유하는 C_{5-20} 헤테로아릴기, 특히 피리딘-2-일- 또는 치환된 피리딘-2-일기 또는 이들의 2가 유도체이고;
- [0744] M^1 은 제4족 금속, 바람직하게는 하프늄이고;
- [0745] X^1 은 음이온성, 중성 또는 이음이온성 리간드기이고;
- [0746] x' 은 상기 X^1 기의 개수를 나타내는 0 내지 5의 수이고;
- [0747] 결합, 임의적 결합 및 전자 공여 상호작용은 각각 직선, 점선 및 화살표로 표시한다.

[0748] 5. 촉매가 하기 화학식에 상응하는 금속 착체를 포함하는 것인 실시양태 1에 따른 방법.



[0749]

[0750] 상기 식에서,

[0751] M^2 는 원소 주기율표의 제4족 내지 제10족 금속이고;

[0752] T^2 는 질소, 산소 또는 인 함유 기이고;

[0753] X^2 는 할로, 히드로카르빌 또는 히드로카르빌옥시이고;

[0754] t 는 1 또는 2이고;

[0755] x'' 는 전하 균형을 제공하도록 선택된 수이고;

[0756] T^2 및 N 은 가교 리간드에 의해 연결된다.

[0757] 6. 실시양태 2에 따른 중합체 또는 실시양태 3에 따른 중합체 혼합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 실시양태 1, 4 또는 5 중 어느 하나에 따른 방법.

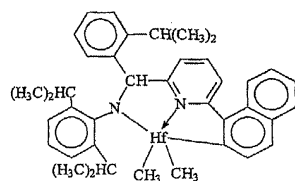
[0758] 당업자는 본원에 개시된 발명이 구체적으로 개시되지 않은 임의의 성분의 부재 하에서 실시될 수 있음을 이해할 것이다.

[0759] 실시예

[0760] 하기 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위해 제공된 것으로, 본 발명을 한정하는 것으로 간주하지 않는다. 용어 "밤새"는 사용된 경우에 대략 16 내지 18시간의 기간을 나타내고, 용어 "실온"은 20 내지 25°C의 온도를 나타내고, 용어 "혼합 알칸"은 엑손 모빌 케미칼스 인크.(Exxon Mobil Chemicals Inc.)로부터 이소파라 E(Isopar E, 등록상표)라는 상표명으로 입수가능한 시판되는 C_{6-9} 지방족 탄화수소의 혼합물을 나타낸다. 본원의 화합물의 명칭이 그의 구조식과 일치하지 않는 경우에는 구조식이 배제될 것이다. 모든 금속 착체의 합성 및 모든 스크리닝 실험의 준비는 무수 박스 기술을 이용하여 무수 질소 대기에서 수행하였다. 사용된 모든 용매는 HPLC 등급이고, 사용 전에 건조시켰다.

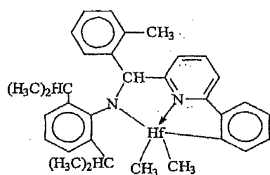
[0761] MMAO는 개질된 메틸알루목산, 트리아소부틸알루미늄 개질된 메틸알루목산 (아크조-노블 코퍼레이션(Akzo-Noble Corporation)에서 시판됨)을 나타낸다.

[0762] 촉매 (A1)은 [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸 (WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429,024 (2003년 5월 2일 출원) 및 WO 04/24740의 교시 내용에 따라 제조함)이다.

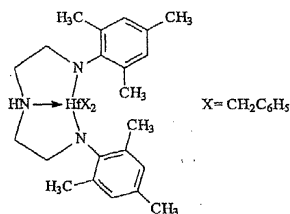


[0763]

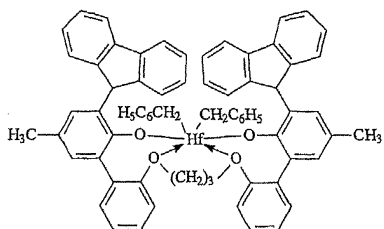
[0764] 촉매 (A2)는 [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-메틸페닐)(1,2-페닐렌- (6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸 (WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429,024 (2003년 5월 2일 출원) 및 WO 04/24740의 교시 내용에 따라 제조함)이다.



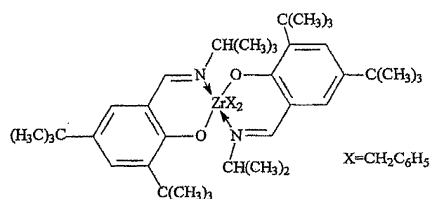
촉매 (A3)은 비스[N,N'-(2,4,6-트리(메틸페닐)아미도)에틸렌디아민]하프늄 디벤질이다.



촉매 (A4)는 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)시클로헥산-1,2-디일 지르코늄 (IV) 디벤질 (실질적으로 US-A-2004/0010103의 교시 내용에 따라 제조함)이다.



촉매 (A5)는 (비스-(1-메틸에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노)지르코늄 디벤질이다.



촉매 (A5)의 제조는 다음과 같이 수행하였다.

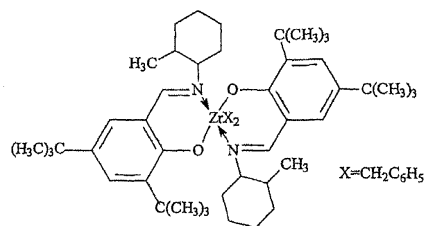
a) (1-메틸에틸)(2-히드록시-3,5-디(t-부틸)페닐)이민의 제조

3,5-디-t-부틸살리실알데히드 (3.00 g)를 이소프로필아민 10 mL에 첨가하였다. 용액이 빠르게 밝은 황색으로 변하였다. 상온에서 3시간 동안 교반한 후에, 휘발성 물질을 진공 하에 제거하여 밝은 황색의 결정질 고체를 수득하였다 (수율 97%).

b) (비스-(1-메틸에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노)지르코늄 디벤질의 제조

톨루엔 5 mL 중 (1-메틸에틸)(2-히드록시-3,5-디(t-부틸)페닐)이민 (605 mg, 2.2 mmol)의 용액을 톨루엔 50 mL 중 $Zr(CH_2Ph)_4$ (500 mg, 1.1 mmol)의 용액에 서서히 첨가하였다. 생성된 어두운 황색 용액을 30분 동안 교반하였다. 용매를 감압하에 제거하여 원하는 생성물을 적갈색 고체로 수득하였다.

[0777] 촉매 (A6)은 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노)지르코늄 디벤질이다.



[0778]

[0779] 촉매 (A6)의 제조는 다음과 같이 수행하였다.

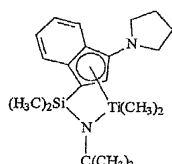
[0780] a) (1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이민의 제조

[0781] *2-메틸시클로헥실아민 (8.44 mL, 64.0 mmol)을 메탄올 (90 mL) 중에 용해시키고, 디-t-부틸살리실알데히드 (10.00 g, 42.67 mmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 3시간 동안 교반한 후에 -25℃로 12시간 동안 냉각시켰다. 생성된 황색 고체 침전물을 여과에 의해 수집하고, 차가운 메탄올 (2×15 mL)로 세척한 후에, 감압 하에 건조시켰다. 황색 고체 11.17 g을 수득하였다. ¹H NMR 결과는 이성질체 혼합물로서의 원하는 생성물과 일치하였다.

[0782] b) 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노)지르코늄 디벤질의 제조

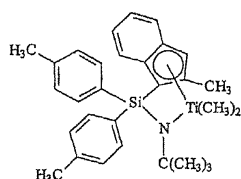
[0783] 톨루엔 200 mL 중 (1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이민 (7.63 g, 23.2 mmol)의 용액을 톨루엔 600 mL 중 Zr(CH₂Ph)₄ (5.28 g, 11.6 mmol)의 용액에 서서히 첨가하였다. 생성된 어두운 황색 용액을 25℃에서 1시간 동안 교반하였다. 용액을 톨루엔 680 mL로 더 희석시켜 0.00783 M의 농도를 갖는 용액을 수득하였다.

[0784] 촉매 (A7)은 (t-부틸아미도)디메틸(3-N-피롤릴-1,2,3,3a,7a-η-인덴-1-일)실란티탄 디메틸 (실질적으로 미국 특허 제6,268,444호의 기술에 따라 제조함)이다.



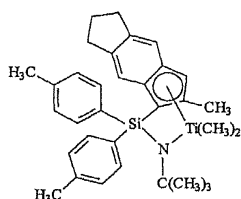
[0785]

[0786] 촉매 (A8)은 (t-부틸아미도)디(4-메틸페닐)(2-메틸-1,2,3,3a,7a-η-인덴-1-일)실란티탄 디메틸 (실질적으로 US-A-2003/004286의 기술에 따라 제조함)이다.



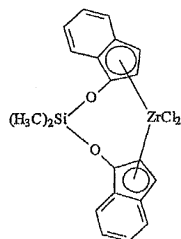
[0787]

[0788] 촉매 (A9)는 (t-부틸아미도)디(4-메틸페닐)(2-메틸-1,2,3,3a,8a-η-s-인다센-1-일)실란티탄 디메틸 (실질적으로 US-A-2003/004286의 교시 내용에 따라 제조함)이다.



[0789]

[0790] 촉매 (A10)은 비스(디메틸디실록산)(인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드 (시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 시판됨)이다.



[0791]

[0792] 보조촉매 1: 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트의 메틸디(C₁₄₋₁₈ 알킬)암모늄염 (이하, 아르메늄 보레이트) (긴-사슬 트리알킬아민의 반응에 의해 제조됨, 아르민(Armeen, 상표명) M2HT, 아크조-노블, 인크.로부터 입수가 가능함), HCl 및 Li[B(C₆F₅)₄]의 혼합물 (실질적으로 미국 특허 제5,919,988호, 실시예 2에 개시된 바와 같음).

[0793] 보조촉매 2: 비스(트리스(펜타플루오로페닐)-알루미늄)-2-운데실이미다졸리드의 혼합된 C₁₄₋₁₈ 알킬디메틸암모늄염 (미국 특허 제6,395,671호, 실시예 16에 따라 제조함).

[0794] 셔틀링제: 사용된 셔틀링제는 디에틸아연 (DEZ, SA1), 디(i-부틸)아연 (SA2), 디(n-헥실)아연 (SA3), 트리에틸알루미늄 (TEA, SA4), 트리옥틸알루미늄 (SA5), 트리메틸갈륨 (SA6), 비스(t-부틸디메틸실록시)i-부틸알루미늄 (SA7), 비스(디(트리메틸실릴)아미도)이소부틸알루미늄 (SA8), 디(2-피리딜메톡시)n-옥틸알루미늄 (SA9), 비스(n-옥타데실)i-부틸알루미늄 (SA10), 비스(디(n-펜틸)아미도)이소부틸알루미늄 (SA11), 비스(2,6-디-t-부틸페녹시)n-옥틸알루미늄 (SA12), 디(1-나프틸)에틸아미도)n-옥틸알루미늄 (SA13), 비스(t-부틸디메틸실록시)에틸알루미늄 (SA14), 비스(디(트리메틸실릴)아미도)에틸알루미늄 (SA15), 비스(2,3,6,7-디벤조아자시클로헥산-1-일)에틸알루미늄 (SA16), 비스(2,3,6,7-디벤조아자시클로헥산-1-일)n-옥틸알루미늄 (SA17), 비스(디메틸(t-부틸)실록시)n-옥틸-알루미늄 (SA18), 에틸(2,6-디페닐페녹시)아연 (SA19), 및 에틸(t-부톡시)아연 (SA20)을 포함한다.

[0795] 일반적 고처리량 병렬식 중합 조건

[0796] 중합 반응은 시믹스 테크놀로지스, 인크.(Symyx technologies, Inc.)로부터 입수가 가능하고, 실질적으로 미국 특허 제6,248,540호, 동 제6,030,917호, 동 제6,362,309호, 동 제6,306,658호 및 동 제6,316,663호에 따라 작동되는 고처리량 병렬식 중합 반응기 (PPR)를 이용하여 수행하였다. 에틸렌 공중합 반응은 사용되는 전체 촉매를 기준으로 1.2 당량의 보조촉매 2의 사용을 필요로 하는 에틸렌을 사용하여 130℃ 및 80 psi (550 kPa)에서 수행하였다. 일련의 중합은 사전-칭량된 유리 튜브가 장착된 6×8 배열의 48개 개별 반응기 셀로 구성된 병렬식 중합 반응기 (PPR)로 수행하였다. 각 반응기 셀의 작업 부피는 6000 μl이었다. 각각의 셀의 온도 및 압력은 개별 교반 패들로 교반하여 제어하였다. 단량체 기체 및 켄칭 기체 (공기) 배관을 PPR 장치에 직접 설치하고, 자동 밸브로 제어하였다. 액체 시약을 로봇을 이용하여 각각의 반응기 셀에 시린지로 첨가하였으며, 저장 용매는 혼합 알칸이었다. 첨가 순서는 혼합 알칸 용매 (4 ml), 에틸렌, 1-옥텐 공단량체 (143 mg), 0.419 μmol 보조촉매, 지시된 양의 중합성 셔틀링제, 마지막으로 0.3495 μmol 촉매 A3의 순이다. 켄칭시킨 후에, 반응기를 냉각시키고, 유리 튜브를 분리하였다. 튜브를 원심분리/진공 건조 장치로 옮기고, 60℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 중합체를 함유하는 튜브를 칭량하고, 이 중량과 용기 자체 중량 사이의 차이를 중합체의 순 수율로 정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0797] 촉매/셔틀링제 선택 방법 1

[0798] 상기 고-처리량 중합 기술로 상이한 단량체 전환율 및 2종의 잠재적 사슬 셔틀링제, t-부틸디메틸실록시디(이소프로필)알루미늄 (TSA, 실험 A-F) 및 디에틸아연 (DEZ, 실험 1-6) 중 하나를 사용하여 일련의 에틸렌/1-옥텐 중합을 수행하였다. 생성된 중합체를 GPC를 사용하여 분자량 (M_w 및 M_n)에 대해 측정하였다. 다분산도 지수 (PDI=M_w/M_n)를 각각의 중합체에 대해 계산하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

실험	전환율 (%)	수율	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
A	25	0.052	495,202	159,079	3.11
B	51	0.086	455,178	103,781	4.39
C	75	0.102	490,448	210,174	2.33
D	100	0.131	510,722	260,894	1.96
E	150	0.194	871,458	194,801	4.47
F	184	0.235	605,453	137,957	4.39
1	26	0.0589	8,908	6,477	1.38
2	52	0.0852	12,393	9,592	1.29
3	77	0.1173	16,570	13,176	1.26
4	101	0.1416	21,387	17,397	1.23
5	151	0.1923	29,187	23,715	1.23
6	200	0.2752	41,043	32,203	1.27

[0799]

[0800]

실험 1-6에서 제조된 중합체는 일련의 A-F에서의 중합체에 비해 비교적 좁은 다분산도 (M_w/M_n)를 가짐을 볼 수 있다. 이는 DEZ가 중합 조건 하에서 유효한 사슬 서플링제인 반면, TSA는 아님을 나타낸다. 따라서, 반응기, 특히 루프형 반-배치 또는 플러그 유동형 반응기에서 활성 촉매 부위를 둘 이상의 상이한 반응 조건 세트, 특히 상이한 단량체/공단량체 비율의 차이를 포함하는 조건에 노출시키는 방식으로 제조된 중합체는 다중 블록 또는 세그먼트 (유사-블록 공중합체)를 갖는 중합체 생성물을 생성할 것이다. 이러한 중합체는 순수한 블록 공중합체와 유사하며 유사한 총 공단량체 함량의 랜덤 공중합체와 구별되는 특성을 갖는 것으로 예상된다.

[0801]

촉매/서플링제 선택 방법 2

[0802]

이전에 개시된 고 처리량 중합 조건을 다양한 촉매, 보조촉매 1 및 잠재적 서플링제를 사용하여 실질적으로 반복하였다. 에틸렌 압력을 200 psi (1.4 MPa)로 증가시켰다. 500회 넘는 반응을 수행하였다. 생성된 에틸렌/1-옥텐 공중합체를 M_n 및 PDI에 대해 시험하고, 서플링제 대신 MMAO를 사용한 대조군으로부터 얻은 속도와 비교하였다. 이어서, 최대 분자량 (M_n) 감소, 최대 PDI 감소 및 최소 중합 속도 감소 (또는 실제 증가)의 조합을 기준으로 최상의 조성물을 선택하였다. 최상의 결과 (M_n 감소로 순위매김)를 나타내는 선택된 조합을 하기 표 2에 제시하였다.

표 2

실험	촉매	서틀링제	상대 Mn	상대 PDI	상대 속도
7	A1	SA7	0.07	0.88	1.33
8	"	SA5	0.18	0.85	0.57
9	"	SA15	0.19	0.93	6.29
10	A2	SA19	0.27	0.73	0.18
11	A3	SA2	0.29	0.80	9.74
12	"	SA8	0.38	1.01	1.15
13	"	SA7	0.60	1.06	1.38
14	"	SA11	0.65	1.04	1.43
15	"	SA3	0.65	0.86	4.61
16	"	SA17	0.66	0.95	6.36
17	"	SA20	0.68	0.82	4.37
18	A4	SA9	0.52	1.12	2.32
19	"	SA7	0.53	1.07	0.91
20	"	SA11	0.59	1.11	2.47
21	"	SA14	0.69	1.07	2.12
22	"	SA18	0.69	1.10	3.16
23	"	SA12	0.70	1.07	0.97
24	"	SA5	0.93	0.95	0.81
25	A5	SA2	0.29	0.92	0.71
26	"	SA13	0.59	0.97	0.93
27	"	SA3	0.63	0.95	0.93
28	"	SA5	0.79	1.10	1.19
29	A6	SA13	0.83	0.92	0.67
30	A7	SA6	0.63	0.96	0.66
31	"	SA7	0.74	1.15	0.96
32	D1	SA14	0.54	1.10	1.14
33	"	SA10	0.59	1.10	0.77
34	"	SA5	0.74	1.01	0.72
35	"	SA16	0.82	1.05	2.62

[0803]

[0804]

표 2를 참고로, 촉매와 서틀링제의 적합한 조합을 선택할 수 있다. 바람직한 촉매/서틀링제 조합은 상이한 실시양태에서 원하는 목적, 예컨대 Mn의 최대 감소 또는 보다 적당한 Mn 감소와 커플링된 생성 속도의 개선을 기준으로 선택할 수 있다. 또한, 상기 결과는 배치 반응을 기준으로 하지만, 실시시 연속 중합 조건의 사용 효과 (존재한다면)도 촉매와 서틀링제(들)의 최종 조합을 선택하는데 고려될 수 있다.

[0805]

실시에 1 연속 용액 중합 반응

[0806]

본 발명에 따른 중합체 샘플 및 비교 중합체 실시예를 연속적으로 연결된 2개의 잘 혼합된 용액 반응기에서 제조하였다. 반응기는 각 반응기 루프 내에서 본질적으로 균질한 중합 조건을 제공하는 루프 반응기였다. 단량체(들), 시약 (촉매 A-1, 보조촉매 1 및 서틀링제 SA1) 뿐만 아니라 중합체를 제1 반응기에서 중합 공정 동안 용매 중에 용해시키고, 이어서 연속 중합을 위해 제2 반응기로 전달하였다. 생성물을 제2 반응기로부터 연속적으로 제거하고, 촉매계를 불활성화시키고, 중합체를 탈휘발화하여 회수하였다. 회수된 용매/단량체 혼합물을 축합시키고, 정제하고, 두 반응기로 재순환시켰다. 본원에서 사용하기에 적합한 반응기 및 작동 조건은 미국 특허 제6,355,741호, 동 제5,977,251호 또는 동 제5,684,097호에 개시되어 있다.

[0807]

비교예의 경우, 사슬 서틀링제 (SA)를 사용하지 않아 상이한 수준의 결정성을 갖는 중합체 블렌드를 형성하였지만, 블록 공중합체는 형성되지 않았다. 본 발명에 따른 실시예의 경우, 디에틸아연과 같은 사슬 서틀링제를 제1 반응기 또는 제1 반응기와 제2 반응기를 연결하는 도관에 첨가하여, 사슬 서틀링제에 부착된 고농도의 중합체를 생성하였다. 제2 반응기에서, 이러한 중합체 사슬을 활성 촉매 부위로 전달하고, 제1 반응기에서 사용한 조건과 상이한 공정 조건 하에서 중합을 개시하였다.

[0808]

본 발명의 한 실시양태에서의 작동 동안, 고도의 tactic (이소택틱 또는 신디오택틱) 올레핀 단독중합체를 형성하기 위한 단량체를 작동하는 제1 반응기에 첨가하여 고분자량 중합체 세그먼트를 제조하였다. 바람직한 중합체 세그먼트는 95% 이상의 입체규칙성을 갖는 이소택틱 폴리프로필렌이다. 제2 반응기에서, 프로필렌과 에틸렌의 엘라스토머성 공중합체를 형성하였다. 제2 반응기에서 사용된 에틸렌의 양은 프로필렌의 양에 비해 적어 (에틸렌/공단량체 몰 공급 비율 약 1/10), 극소량 (1-10%)의 에틸렌을 함유하는 엘라스토머성 프로필렌/에틸렌 공중합체 세그먼트가 형성되었다. 중합체는 엘라스토머성 중합체 세그먼트를 통해 사슬 서틀링제에 부착된 이중블록 공중합체 사슬로서 반응기로부터 배출되며, 양성자 공급원에 노출되어 제거되거나 또는 이관능성 커플링제,

에컨대 디메틸디클로로실란과 반응하여 고유하게 말단 고도 이소택틱 폴리프로필렌 블록 및 중심 엘라스토머 P/E 블록을 갖는 커플링된 삼중블록 공중합체를 형성하고, 이때 블록의 분자량 분포는 가장 개연성 있는 분포이다. 대표적인 공정 조건을 하기 표 3 및 4에 예시하였다.

표 3

공정 조건 제1 루프 반응기

실행	새로운 프로필렌 공급 (kg/h)	새로운 에틸렌 공급 (kg/h)	전체 프로필렌 공급 (kg/h)	분할 공급 ¹ (상부/하부)	새로운 H ₂ 유동 (kg/h)	로그 점도 (logCp)	촉매 농도 (ppm Hf)	촉매 유동 (kg/h)	보조 촉매 농도 (ppm)	보조 촉매 유동 (kg/h)	SA 농도 (ppm Zn)	SA 유동 (kg/h)	제순환 비율
A*	91.3	7.53	129	85/25	936	2.79	521	0.64	8598	0.29	0	0	9.90
1	"	7.93	130	"	0	2.82	"	1.13	"	0.50	5500	0.91	9.75
2	"	7.95	128	"	"	3.02	"	1.14	"	0.51	"	0.80	9.80
3	"	7.94	129	"	"	3.27	"	1.02	"	0.45	"	0.71	7.80
4	"	"	128	"	"	3.02	490	1.06	"	0.44	5000	0.87	"
5	80.8	13.7	118	72/28	455	3.01	"	0.73	8598	0.31	"	0.60	7.70
6	73.5	18.3	111	62/38	1004	2.90	"	0.60	7659	0.28	"	0.49	"
B*	"	18.3	109	"	2024	2.85	"	0.43	"	0.20	0	0	7.60

¹ 공급 분할 상부/하부는 제순환 용매/프로필렌 혼합물 형태로 주입된 프로필렌의 백분율을 지칭함(하부 숫자).

[0809]

표 4

공정 조건 제2 루프 반응기

실행	프로필렌 공급 (kg/h)	H ₂ 유동 (kg/h)	로그 점도 (logCp)	촉매 A-1 농도 (ppm Hf)	촉매 A-1 유동 (kg/h)	보조촉매 농도 (ppm)	보조촉매 유동 (kg/h)	제순환 비율
A*	91.3	936	2.79	521	0.64	8598	0.29	9.90
1	"	0	2.82	"	1.13	"	0.50	9.75
2	"	"	3.02	"	1.14	"	0.51	9.80
3	"	"	3.27	"	1.02	"	0.45	7.80
4	"	"	3.02	490	1.06	"	0.44	"
5	80.8	455	3.01	"	0.73	8598	0.31	7.70
6	73.5	1004	2.90	"	0.59	7659	0.28	"
B*	"	2024	2.85	"	0.43	"	0.20	7.60

[0810]

[0811]

실시에 2 연속 용액 중합 반응

[0812]

에틸렌/1-옥텐 공중합체를 연속적으로 연결된 2개의 연속 교반 탱크 반응기 (CSTR)를 사용하여 제조하였다. 각각의 반응기를 수압으로 채우고 고정 상태 조건에서 작동하도록 설정하였다. 서틀링제 (SA1)를 촉매 A-1, 보조 촉매 1, 스캐빈저 (트리이소부틸알루미늄 개질된 메틸알루목산 MMAO, 아크조-노블, 인크.로부터 입수가가능) 및 용매 (혼합 알칸 (이소파르 E(상표명), 엑손모빌 케미칼즈, 인크.로부터 입수가가능))와 함께 제1 반응기에 첨가하였다. 2개의 반응기에 대한 작동 조건을 하기 표 5 및 6에 제공하였다. 중합체 특성을 하기 표 7 및 도면 2 내지 9에 제공하였다.

표 5

공정 조건 제1 CSTR 반응기

실행	용매 kg/hr	C ₂ H ₄ kg/hr	C ₄ H ₁₀ kg/hr	H ₂ Sccm ¹	T °C	촉매 A-1 농도 ppm Hf	촉매 A-1 유동 kg/hr	보조촉매 농도 ppm	보조촉매 유동 kg/hr	MMAO 농도 ppm Al	MMAO 유동 kg/hr	SA1 ² 농도 ppm Zn	SA1 유동 kg/hr	전환율 ³	R-1 분할 ⁴
A*	12.0	1.42	0.03	150	130	932	0.26	1709	0.31	123	0.275	0	0	88.7	32
1	11.5	"	0.05	0	125	"	0.08	"	0.09	"	0	13500	0.141	91.0	"

[0813]

[0814]

* 본 발명의 실시예가 아니라 비교예

[0815]

¹ 표준 cm³/분

[0816]

² 1-3 mol %의 MMAO가 또한 함유된 DEZ 용액

[0817]

³ 반응기에서 에틸렌 전환율

[0818]

⁴ 반응기 1에서 제조된 중합체의 백분율

표 6

공정 조건 제2 CSTR 반응기

실시예	용매 kg/hr	C ₂ H ₄ kg/hr	C ₈ H ₁₆ kg/hr	H ₂ sccm ¹	T °C	촉매 A-1 농도 ppm Hf	촉매 A-1 유동 kg/hr	보조촉매 농도 ppm	보조촉매 유동 kg/hr	MMAO 농도 ppm Al	MMAO 유동 kg/hr	전환율 ²	R-2 분할 ³	속도 kg/hr
A*	13.0	1.47	1.8	120	130	932	0.34	1709	0.30	123	0.05	89	68	3.9
1	12.0	"	2.2	0	125	"	0.07	"	0.10	"	0.05	91	"	"

[0819]

[0820]

* 본 발명의 실시예가 아니라 비교예

[0821]

¹ 표준 cm³/분

[0822]

² 반응기에서 에틸렌 전환율

[0823]

³ 반응기 2에서 제조된 중합체의 백분율

표 7

중합체 특성화 데이터

실험	반응기 1 ¹ 밀도 (g/cm ³)	I ₂ ² (dg/분)	밀도 (g/cm ³)	I ₂ ² (dg/분)	I ₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Tm (°C)	Tc (°C)	ΔH (J/g)	ATREF 피크(°C)	가용성분 (%)
A*	0.937	1.1	0.8993	1.0	7.1	114,400	25900	4.42	125.85	110.7	103.8	96.4	55.9
1	0.948	20	0.8986	3.9	5.7	74,200	44500	1.67	121.89	103.2	104.1	93.3	13.2

[0824]

[0825]

* 본 발명의 실시예가 아니라 비교예

[0826]

¹ 제2 반응기에서 제조가 시작되기 전 제1 반응기로부터 단리된 생성물

[0827]

² dg/분

[0828]

실시예 2, 비교예 A에 대한 중합체 분석 결과를 도 2 내지 5에 나타내었다. DSC 곡선 (도 2)은 125.85°C의 용점 (Tm)에서 103.8 J/g의 용융열을 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선 (도 3)은 80.5°C에서 35.0%의 피크 면적을 나타내며, 샘플의 59.9%는 가용성이다. 유사하게 ATREF 곡선 (도 4)은 96.4°C의 피크에서 38.7%의 면적 및 55.9%의 가용성 분획을 나타낸다. GPC 자취 (도 5)는 상기 비교 중합체 샘플에 대해 4.42의 넓은 분자량 분포 (Mw/Mn)를 나타낸다. 이들 결과는 상이한 밀도를 갖는 두 중합체의 물리적 블렌드의 예상되는 특성에 일치한다.

[0829]

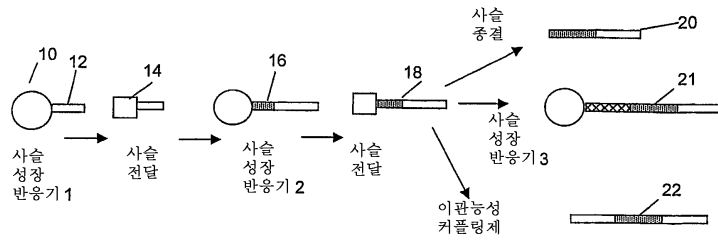
실시예 2, 실험 1에 대한 중합체 분석 결과를 도 6 내지 9에 나타내었다. DSC 곡선 (도 6)은 121.89°C의 용점 (Tm)에서 104.1 J/g의 용융열을 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선 (도 7)은 75.6°C의 가장 큰 피크에서 36.5%의 피크 면적을 나타내며, 샘플의 46.3%는 가용성이다. 유사하게 ATREF 곡선 (도 8)은 93.3°C의 피크에서 84.1%의 면적 및 13.2%의 가용성 분획을 나타낸다. GPC 자취 (도 9)는 상기 중합체 샘플에 대해 1.67의 매우 좁은 분자량 분포 (Mw/Mn)를 나타낸다. 이들 결과는 블록 공중합체의 예상되는 특성에 일치하며, 구체적으로 2.0 미만의 다분산도가 본 발명의 중합체에 고유하다.

[0830]

본 발명의 방법에 따라 제조된 중합체는 좁은 분자량 분포 및 다중블록 중합체 구조를 필요로 하는 응용에 고유하게 적합하다. 특정 유용성이 발견되는 실시예는 접착제 및 윤활제용 점도 개질제로서 열가소성 폴리올레핀 (TPO), 엘라스토머를 사용하는 상용화된 블렌드를 포함한다.

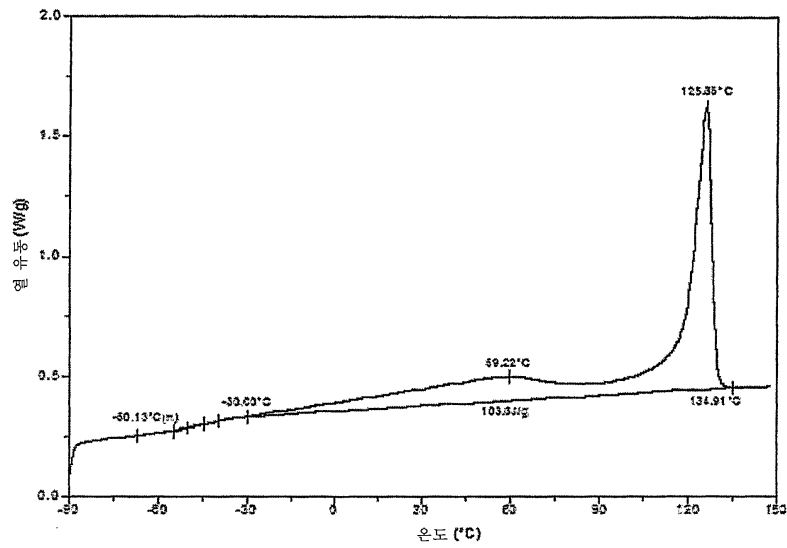
도면

도면1



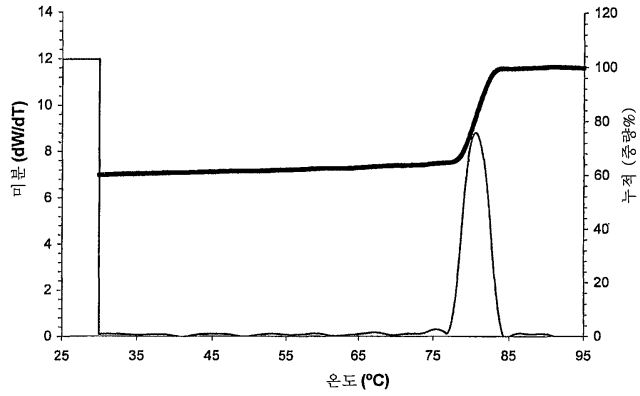
도면2

DSC 실시예 2, 실행 A



도면3

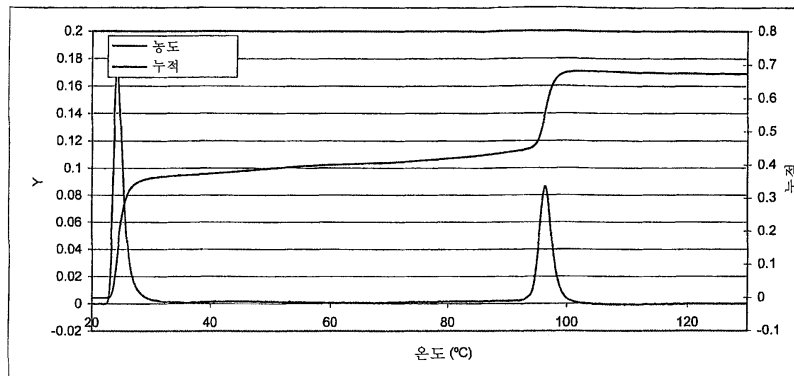
CRYSTAF 실시예 2, 실행 A



분석 데이터	피크1	피크2	피크3	피크4	가용성 분획
T°C	75.3	80.5	0.0	0.0	30.0
면적	0.9	35.0	0.0	0.0	59.9

도면4

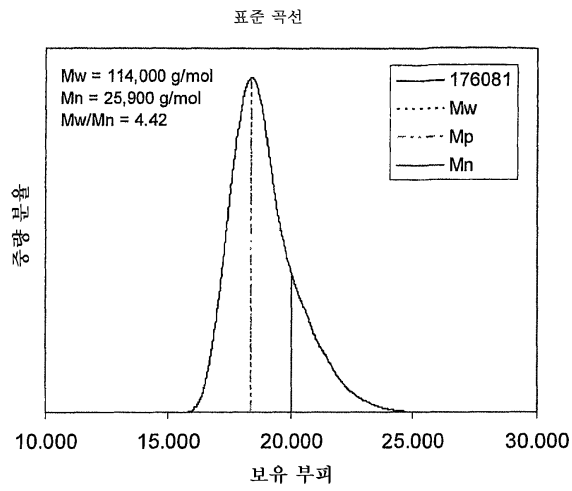
ATREF 실시예 2, 실행 A



피크 면적					SF (%)
피크 °C	43.9	64.8	96.4	0.0	
면적 %	2.3	3.2	38.7	0.0	55.9

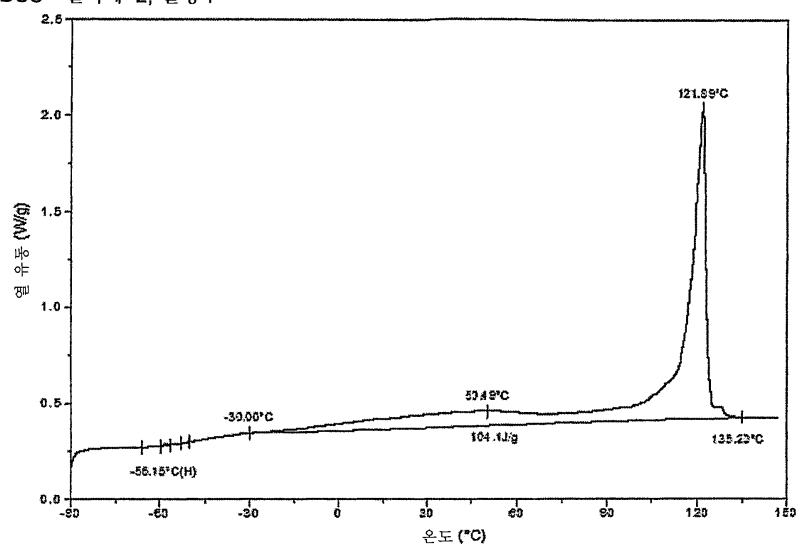
도면5

GPC 실시예 2, 실행 A



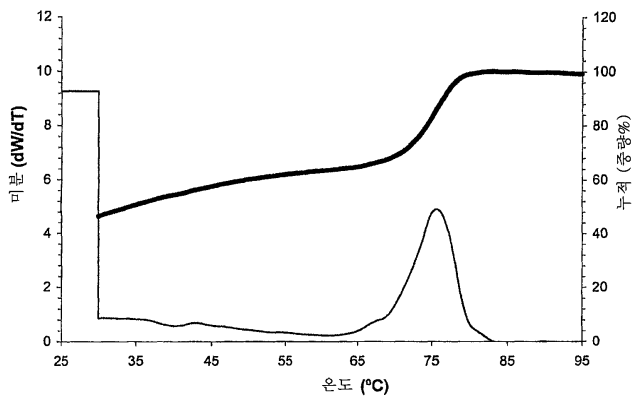
도면6

DSC 실시예 2, 실행 1



도면7

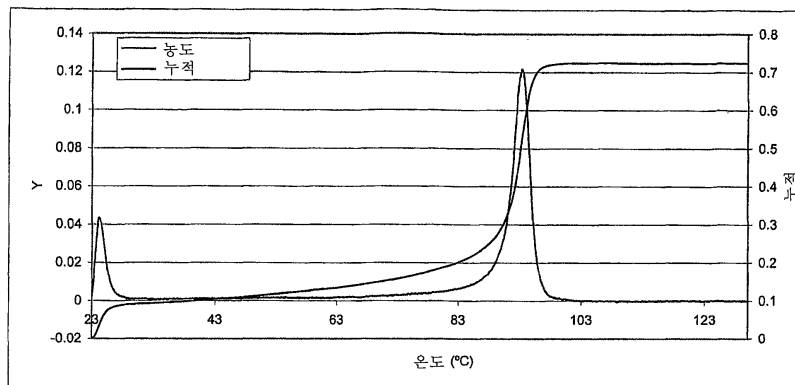
CRYSTAF 실시예 2, 실행 1



분석 데이터	피크 1	피크 2	피크 3	피크 4	가용성 분획
T ^{°C}	30.0	42.9	54.3	75.6	30.0
면적	8.0	7.1	2.1	36.5	46.3

도면8

ATREF 실시예 2, 실행 1



피크면적					SF (%)
피크 °C	45.7	93.3	0.0	0.0	
면적 %	2.7	84.1	0.0	0.0	13.2

도면9

GPC 실시예 2, 실행 1

