



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월14일
 (11) 등록번호 10-1394943
 (24) 등록일자 2014년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/16 (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0130792
 (22) 출원일자 2012년11월19일
 심사청구일자 2012년11월19일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020010075622 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
대림산업 주식회사
 서울특별시 종로구 종로1길 36 (수송동)
 (72) 발명자
엄재훈
 대전 유성구 가정로 65, 103동 801호 (신성동, 대림두레아파트)
문상덕
 대전 유성구 노은서로210번길 32, 408동 804호 (지족동, 열매마을4단지)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
이상헌, 특허법인 신우

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 특정 메탈로센 촉매와 이온성화합물을 사용하여 높은 점도지수 및 전단 안정성을 가지는 합성 윤활유로서 유용한 에틸렌과 알파-올레핀의 액상 랜덤 공중합체 및 그 제조방법이 개시된다. 상기 에틸렌과 알파-올레핀의 액상 랜덤 공중합체는, (1) 에틸렌 단위 40 내지 60 몰% 및 탄소수 3 내지 20의 알파-올레핀 단위 60 내지 40 몰%로 이루어지고, (2) 겔투과크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 수평균 분자량(Mn)이 500 내지 10,000 이고, 분자량 분포(Mw/Mn, Mw는 중량평균 분자량)가 3 이하이며, (3) 100 ℃에서의 동점도(Kinematic Viscosity)가 30 내지 5,000 이며, (4) 유동점(Pour point)이 30 내지 -45 ℃ 이며, (5) 브롬수(Bromine Number)가 0.1 이하이다.

(72) 발명자

주진훈

대전 유성구 신성남로 106, 대림산업 기숙사 203호
(신성동)

배희선

대전 유성구 신성남로 106, 대림산업 기숙사 101호
(신성동)

홍사문

대전 유성구 가정로 65, 103동 907호 (신성동, 대
림두레아파트)

손병길

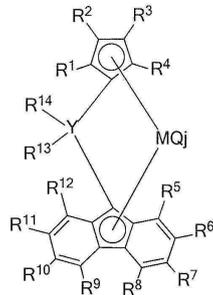
대전 유성구 가정로 65, 108동 406호 (신성동, 대
림두레아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 하기 화학식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, 및 (B) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 (ii) 상기 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 촉매 시스템의 존재 하에서, 에틸렌과 탄소수 3 내지 20의 알파-올레핀을 용액 중합하는 단계를 포함하는 에틸렌과 알파-올레핀 액상 랜덤 공중합체의 제조 방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ 및 R¹²는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기로서, 인접하는 기들이 서로 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있고, 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 시클로펜타디에닐기에 결합된 치환기(R¹, R², R³ 및 R⁴)의 어느 하나 이상이 탄소수 4 이상의 탄화수소기이고, R⁶ 및 R¹¹은 서로 동일한 것으로서, 수소 원자, 탄화수소기, 또는 규소 함유 탄화수소기이며, R⁷ 및 R¹⁰은 서로 동일한 것으로서, 수소 원자, 탄화수소기, 또는 규소 함유 탄화수소기이며, R⁶ 및 R⁷은 탄소수 2 내지 3의 탄화수소로 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있고, R¹¹ 및 R¹⁰은 탄소수 2 내지 3의 탄화수소로 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있으며, R⁶, R⁷, R¹⁰ 및 R¹¹은 동시에 수소 원자가 아니며; Y는 탄소 원자 또는 규소 원자이고; R¹³ 및 R¹⁴는 각각 독립적으로 아릴(aryl)기이고; M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이며; Q는 각각 독립적으로 할로젠, 탄화수소기, 음이온 배위자 또는 고립 전자쌍으로 배위될 수 있는 중성 배위자이고; j는 1~4의 정수이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 R⁶ 및 R¹¹은 동일한 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 것인, 에틸렌과 알파-올레핀 액상 랜덤 공중합체의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 시클로펜타디에닐기의 3 위치에 결합된 치환기(R² 또는 R³)가 n-부틸기인 것인, 에틸렌과 알파-올레핀 액상 랜덤 공중합체의 제조 방법.

청구항 5

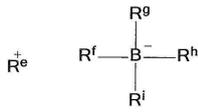
청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 플루오레닐기의 2 및 7 위치에 결합된 R⁶ 및 R¹¹은 모두 tert-부틸기인 것인, 에틸렌과 알파-올레핀 액상 랜덤 공중합체의 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물은 하기 화학식 6로 표시

되는 화합물인 것인, 에틸렌과 알파-올레핀 액상 랜덤 공중합체의 제조 방법.

[화학식 6]



상기 화학식 6에서, R^{et}는 H⁺, 카르베늄(carbenium) 양이온, 옥소늄 양이온, 암모늄 양이온, 포스포늄 양이온, 시클로헥틸트리에닐 양이온, 또는 전이금속을 갖는 페로세늄 양이온이고, R^f 내지 Rⁱ는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 카르베늄 양이온은 디메틸아닐리늄인 것인, 에틸렌과 알파-올레핀 액상 랜덤 공중합체의 제조 방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서, 상기 촉매 시스템은, 트리메틸알루미늄 및 트리이소부틸알루미늄로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 알루미늄 화합물을 더욱 포함하는 것인, 에틸렌과 알파-올레핀 액상 랜덤 공중합체의 제조 방법.

청구항 9

(1) 에틸렌 단위 40 내지 60 몰% 및 탄소수 3 내지 20의 알파-올레핀 단위 60 내지 40 몰%로 이루어지고, (2) 겔투과크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 수평균 분자량(Mn)이 500 내지 10,000 이고, 분자량 분포(Mw/Mn, Mw는 중량평균 분자량)가 3 이하이며, (3) 100 °C에서의 동점도(Kinematic Viscosity)가 30 내지 5,000 이며, (4) 유동점(Pour point)이 30 내지 -45 °C 이며, (5) 브롬수(Bromine Number)가 0.1 이하인, 에틸렌과 알파-올레핀의 액상 랜덤 공중합체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 높은 점도지수 및 전단 안정성을 가지는 합성 윤활유로서 유용한 에틸렌과 알파-올레핀의 액상 랜덤 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로, 윤활유는 윤활기유(base oil)와 물성 향상을 위한 첨가제 (additive)로 이루어지며, 윤활기유는 대표적으로 광유(mineral oil)계 오일과 합성유로 구분된다. 최근 에너지 효율화 및 환경 오염에 대한 인식이 부각됨에 따라, 지속 가능성(sustainability), 즉, 장기간 사용할 수 있는 오일에 대한 수요가 증가되고 있다. 따라서, 산업계에서는, 광유계 오일을 대신하여, 저온 유동성, 열적 및 산화 안정성, 고온에서의 낮은 증발손실, 높은 점도지수, 마찰적용성, 가수분해 안정성, 내부식성 등의 특성이 우수한 합성유에 대한 수요가 증가하고 있다. 또한, 에너지 효율화 및 환경 규제 강화에 따라, 자동차, 항공기 등의 용도에서도, 합성 윤활유의 사용이 증가하고 있다.

[0003] 자동차 분야에서는, 엔진오일, 브레이크유, 윤활 그리스 등의 윤활유가 사용되고, 특히 엔진오일로는 2행정 오일, 4행정 오일, 기어 오일 등의 윤활유가 사용되고 있다. 항공기 분야에서는, 터빈오일, 피스톤 엔진오일, 유압유, 윤활 그리스 등의 윤활유가 사용된다. 한편, 산업 분야에서는, 가스터빈오일, 기어오일, 베어링 및 순환 오일, 압축기 오일, 유압오일, 금속작업 유체, 열전단 및 절연 오일, 윤활그리스 등의 윤활유가 사용된다. 상기 윤활유들은 각각의 용도에 따라 다양한 특성을 필요로 한다. 근래에는, 내연기관의 고성능화 및 고출력화에 따라, 내연기관 부품의 내마모성, 내열성, 내 슬러지(sludge)성, 윤활유 소비특성, 연비성 등의 특성이 우수한 윤

활유가 요구되고 있다. 특히, 내연기관의 내구성을 향상시키기 위하여, 윤활유의 증발손실 및 전단에 기인하는 윤활유의 저점도화를 방지할 필요가 있다. 또한, 연비를 향상시키기 위해서도, 윤활유의 저온 점도를 증가시킬 필요가 있다. 따라서, 그리스용 윤활유, 엔진오일, 기어오일, 작동오일 등에 있어서는, 긴 수명, 즉, 저증발성과 저온 점도가 우수한 윤활유가 필요하다.

[0004] 자동차용 기어오일 또는 엔진오일, 산업용 윤활유 또는 작동오일 등으로 사용되는 합성 윤활유로는 폴리-알파-올레핀(poly- α -olefin: PAO)이 주로 사용되고 있다(미국특허 3780128호, 미국특허 4032591호, 일본 특개평 1-163136호 등 참조). 이러한 폴리-알파-올레핀은, 산 촉매의 존재 하에서, 고급 알파-올레핀을 올리고머화(oligomerization)하여 얻을 수 있으나, 원재료인 선형 알파 올레핀(Linear Alpha Olefin: LAO)의 가격이 비싸다는 단점이 있다. 한편, 일본 특허공개 1982-117595호에는, 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합하여, 점도지수, 산화 안정성, 전단 안정성, 내열성 등의 특성이 우수한 합성 윤활유의 제조 방법이 개시되어 있다. 상기 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합에 있어서는, 일반적으로 1세대 촉매로 알려진, 티타늄(Titanium) 화합물과 유기 알루미늄 화합물로 구성된 촉매 조성물이 사용되었다. 상기 티타늄 화합물 촉매는 촉매 활성이 크지만, 얻어진 공중합체의 분자량 분포가 넓고, 불규칙성이 낮은 특징을 가진다. 따라서, 윤활유, 윤활유 첨가제, 연료유 첨가제 등으로 유용한 고인화점의 제품이 얻어지기 어렵고, 고점도 제품의 경우, 가격이 비싸, 실용적이지 못한 단점이 있다. 또한, 미국 특허 5,767,331호에는 바나듐(vanadium) 화합물과 유기 알루미늄(aluminum) 화합물로 이루어진 바나듐계 촉매 조성물을 이용하여 에틸렌과 알파-올레핀, 특히, 에틸렌과 프로필렌을 공중합하는 방법이 개시되어 있다. 상기 바나듐계 촉매 조성물을 사용하여 얻은 공중합체는 분자량 분포가 좁고, 균일성이 우수하지만, 일반적으로 중합 활성이 매우 낮고, 다량의 촉매 슬러지가 생성되므로, 추가적인 탈촉매 공정이 필요한 단점이 있다. 이는 지글러-나타 촉매와 같은 1세대 촉매들의 공통된 문제점이다. 또한, 일본 특개소 61-221207호, 특공평 7-121969호 등에는, 지르코노센 등의 메탈로센(metallocene) 화합물과 유기 알루미늄 옥시(aluminum oxy) 화합물로 구성된 촉매 시스템을 이용하여, 높은 중합 활성으로 공중합체를 제조하는 방법이 개시되어 있고, 일본 특허 2796376호에는 특정 메탈로센 촉매와 유기 알루미늄 옥시 화합물로 이루어진 촉매 시스템을 이용하여, 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합하여, 합성 윤활유를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0005] 이와 같은 지글러-나타 촉매 등의 1세대 촉매의 단점을 해소하기 위하여, 비스-인데닐 메탈로센 촉매의 사용이 시도되었다. 상기 비스-인데닐 메탈로센 촉매는 좀 더 균질한(유사-랜덤) 사슬 조성물을 형성하지만, 순수한 라세믹 비스-인데닐 촉매는 제조가 어려워, 고가일 뿐만 아니라, 순수한 촉매가 얻어지더라도, 촉매의 일부가 메소 유도체로 전환되는 것을 피할 수 없다. 또한, 상기 촉매는, 2,1-삽입이 일어난 후, 금속 중심에서 입체 장애가 증가하기 때문에, 생성되는 중합체의 분자량이 낮아지는 문제도 있다. 또한, 상기 촉매는, 에틸렌의 반응성만 증가시키고, 상기 촉매를 사용하여 생성된 랜덤 공중합체는 불포화 이중결합을 함유하므로, 합성 윤활유의 열안정성 및 내구성을 저하시킨다. 따라서, 상기 촉매를 사용할 경우, 수소를 이용하여, 불포화 이중결합을 제거하는 수첨 공정이 추가적으로 수행되어야 하는 단점이 있다. 또한, 문헌 Angew. Chem. Int. Ed. 1998, Vol. 37, No. 7, p 922-925 (Leclerc 및 Waymouth)에는, 시클로펜타디엔 리간드(Cp) 및 플루오렌 리간드(Flu)를 가진 메탈로센 화합물을 이용하여 에틸렌과 프로필렌을 공중합하는 방법이 개시되어 있다. 특히, 상기 문헌은 치환되지 않은 Cp, 3-메틸 Cp, 3-tert-부틸 Cp 및 3,4-디메틸 Cp 리간드를 포함하는 지르코늄 메탈로센 촉매를 개시하고 있지만, 상기 촉매는 유사-랜덤 중합체 제조에만 부분적으로 유용하며, 상기 촉매로 제조된 중합체에는 상당한 정도의 랜덤화가 존재한다.

[0006] 이와 같이 메탈로센 촉매는 다양한 중합 공정에 유용하다는 것이 공지되어 있으나, 현재까지 에틸렌과 프로필렌이 번갈아 동일하게 반응하는 정도의 우수한 랜덤 특징을 가지는 올레핀 공중합체의 제조 방법은 알려져 있지 않다. 따라서, 랜덤 올레핀 공중합체의 개선된 제조 방법이 요구되고 있다. 또한, 근래에는, 환경 문제, 저연비화, 에너지 절약 등을 고려하여, 내구성, 저온점도(점도 지수) 특성, 내열산화 안정성 등이 우수한 PAO 또는 에틸렌/프로필렌 공중합체 등의 합성 윤활유에 대한 수요가 증대하고 있다.

발명의 내용

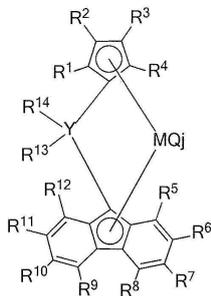
해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은, 분자량 분포가 좁고, 균일성이 우수한 에틸렌과 알파-올레핀의 액상 랜덤 공중합체를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은, 내열 산화 안정성 및 전단 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 저온 점도 등의 점도 지수가 높아, 합성 윤활유로서 유용한, 에틸렌과 알파-올레핀의 액상 랜덤 공중합체를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 에틸렌과 알파-올레핀의 액상 랜덤 공중합체를 높은 중합 활성으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, (A) 하기 화학식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, 및 (B) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 (ii) 상기 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 촉매 시스템의 존재 하에서, 에틸렌과 탄소수 3 내지 20의 알파-올레핀을 용액 중합하는 단계를 포함하는 에틸렌과 알파-올레핀 액상 랜덤 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0011] [화학식 1]



- [0012] 상기 화학식 1에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ 및 R¹²는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기로서, 인접하는 기들이 서로 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있고, R⁶ 및 R¹¹은 서로 동일한 것으로서, 수소 원자, 탄화수소기, 또는 규소 함유 탄화수소기이고, R⁷ 및 R¹⁰은 서로 동일한 것으로서, 수소 원자, 탄화수소기, 또는 규소 함유 탄화수소기이며, R⁶ 및 R⁷은 탄소수 2 내지 3의 탄화수소로 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있고, R¹¹ 및 R¹⁰은 탄소수 2 내지 3의 탄화수소로 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있으며, R⁶, R⁷, R¹⁰ 및 R¹¹은 동시에 수소 원자가 아니며; Y는 탄소 원자 또는 규소 원자이고; R¹³ 및 R¹⁴는 각각 독립적으로 아릴(aryl)기이고; M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)이며; Q는 각각 독립적으로 할로젠, 탄화수소기, 음이온 배위자 또는 고립 전자쌍으로 배위될 수 있는 중성 배위자이고; j는 1~4의 정수이다.

- [0014] 또한, 본 발명은, (1) 에틸렌 단위 60 내지 40 몰% 및 탄소수 3 내지 20의 알파-올레핀 단위 40 내지 60 몰%로 이루어지고, (2) 겔투파크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 수평균 분자량(Mn)이 500 내지 10,000 이고, 분자량 분포(Mw/Mn, Mw는 중량평균 분자량)가 3 이하이며, (3) 100 °C에서의 동점도(Kinematic Viscosity)가 30 내지 5,000 이며, (4) 유동점(Pour point)이 30 내지 -45 °C 이며, (5) 브롬수(Bromine Number)가 0.1 이하인, 에틸렌과 알파-올레핀의 액상 랜덤 공중합체를 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 에틸렌과 알파-올레핀의 액상 랜덤 공중합체는, 분자량 분포가 좁고, 균일성이 우수하고, 내열 산화 안정성 및 전단 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 저온 점도 등의 점도 지수가 높아, 합성 윤활유로서 유용하

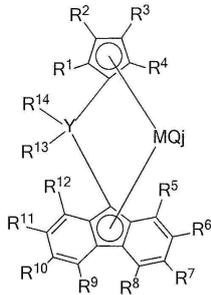
다. 또한, 본 발명에 따른 중합 방법에 의하면, 특정 메탈로센 화합물과 유기 알루미늄 옥시 화합물 및/또는 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 이온성 화합물로 이루어진 촉매 시스템을 사용함으로써, 촉매 활성이 높고, 슬러지 생성이 적을 뿐만 아니라, 종래 달성하지 못한 높은 중합 활성으로, 에틸렌 및 알파-올레핀 액상 랜덤 공중합체를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명에 따른 에틸렌과 알파-올레핀 액상 랜덤 공중합체의 제조 방법에 있어서는, 공중합체 사슬 중에, 알파-올레핀 단위가 균일하게 분포되도록, 싱글 사이트(single site) 촉매 시스템을 이용된다. 본 발명에 따른 에틸렌과 알파-올레핀 액상 랜덤 공중합체의 제조 방법은, (A) 하기 화학식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, 및 (B) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 (ii) 상기 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 촉매 시스템의 존재 하에서, 에틸렌과 탄소수 3 내지 20의 알파-올레핀을, 용액 중합하는 단계를 포함한다.

화학식 1



[0018]

[0019] 상기 화학식 1에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ 및 R¹²는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기로서, 인접하는 기들이 서로 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있고, R⁶ 및 R¹¹은 서로 동일한 것으로서, 수소 원자, 탄화수소기, 또는 규소 함유 탄화수소기이며, R⁷ 및 R¹⁰은 서로 동일한 것으로서, 수소 원자, 탄화수소기, 또는 규소 함유 탄화수소기이며, 필요에 따라, R⁶ 및 R⁷은 탄소수 2 내지 3의 탄화수소로 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있고, R¹¹ 및 R¹⁰은 탄소수 2 내지 3의 탄화수소로 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있으며, R⁶, R⁷, R¹⁰ 및 R¹¹은 동시에 수소 원자가 아니며; Y는 탄소 원자 또는 규소 원자이고; R¹³ 및 R¹⁴는 각각 독립적으로 아릴(aryl)기이고; M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)이고, 바람직하게는 Zr이며; Q는 각각 독립적으로 할로젠, 탄화수소기, 음이온 배위자 또는 고립 전자쌍으로 배위될 수 있는 중성 배위자이고; j는 1~4의 정수이다. 여기서, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 1 내지 15, 더욱 바람직하게는 탄소수 4 내지 10의 탄화수소기, 예를 들면, 알킬기, 아릴기 등을 의미하고, 아릴기는 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 탄소수 6 내지 15의 아릴기를 의미하고, 상기 규소 함유 탄화수소기의 예로는 1 내지 4개의 규소 원자를 포함하는 탄소수 3 내지 20의 알킬 또는 아릴 실릴기를 예시할 수 있고, 구체적으로는, 트리메틸실릴기, Tert-부틸디메틸실릴기, 트리페닐실릴기 등을 예시할 수 있다.

[0020] 상기 화학식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물에 있어서, 시클로펜타디에닐기는 치환된 또는 비치환된 시클로펜타디에닐기일 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물에 있어서, (i) 시클로펜타디에닐기에 결합된 치환기(R¹, R², R³ 및 R⁴)의 어느 하나 이상이 탄화수소기인 것이 바람직하고, (ii) 상기 치환기(R¹, R², R³ 및 R⁴)의 어느 하나 이상이 탄소수 4 이상의 탄화수소기이면 더욱 바람직하며, (iii) 상기 시클로펜타디에닐기의 3 위치에 결합된 치환기(R² 또는 R³)가 탄소수 4 이상의 탄화수소기(예를 들면, n-부틸기)이면 가장 바람직하

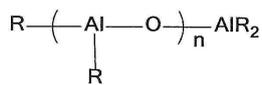
다. 상기 R¹, R², R³ 및 R⁴의 둘 이상이 치환기인 경우(즉, 수소 원자가 아닌 경우)에는, 상기 치환기들은 동일하거나 다를 수 있으며, 적어도 하나의 치환기는 탄소수 4 이상의 탄화수소기인 것이 바람직하다. 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물에 있어서, 플루오레닐기에 치환(결합)된 R⁶ 및 R¹¹은 서로 동일하고, R⁷ 및 R¹⁰도 서로 동일하지만, R⁶, R⁷, R¹⁰ 및 R¹¹이 모두 수소 원자는 아니다. 폴리-알파-올레핀의 고온 용액 중합에 있어서, 중합 활성을 향상시키기 위해서는, R⁶ 및 R¹¹이 모두 수소 원자가 아닌 것이 바람직하고, R⁶, R⁷, R¹⁰ 및 R¹¹이 모두 수소 원자가 아니면 더욱 바람직하다. 예를 들면, 플루오레닐기의 2 및 7 위치에 결합된 R⁶ 및 R¹¹은 동일한 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기로서, 바람직하게는 모두 tert-부틸기이고, R⁷ 및 R¹⁰도 동일한 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기로서, 바람직하게는 모두 tert-부틸기이다.

[0021] 시클로펜타디에닐기와 플루오레닐기를 연결하는 주쇄부(결합부) Y는, 화학식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물에 입체 강성을 부여하는 구조적 가교부로서, 하나의 탄소 원자 또는 규소 원자로 이루어진 2가의 공유결합 가교부이다. 상기 공유결합 가교부의 가교 원자 Y는 동일하거나 다른 2개의 아틸기(R¹³ 및 R¹⁴)를 가진다. 따라서, 상기 시클로펜타디에닐기와 플루오레닐기는 아틸기 함유 공유 결합 가교부에 의하여 연결된다. 상기 아틸기로는 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 이들의 방향족 수소(sp²형 수소)의 하나 이상이 치환기로 치환된 아틸기 등을 예시할 수 있다. 상기 아틸기에 치환되는 치환기로는, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 규소 함유기, 할로젠 원자 등을 예시할 수 있으며, 바람직하게는 페닐기이다. 상기 화학식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물에 있어서, 제조의 용이성 측면에서, R¹³ 및 R¹⁴는 서로 동일한 것이 바람직하다.

[0022] 상기 화학식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물에 있어서, Q는 할로젠 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기인 것이 바람직하다. 상기 할로젠 원자는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이고, 상기 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 2-메틸프로필, 1,1-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 1,1-디에틸프로필, 1-에틸-1-메틸프로필, 1,1,2,2-테트라메틸프로필, sec-부틸, tert-부틸, 1,1-디메틸부틸, 1,1,3-트리메틸부틸, 네오펜틸, 시클로헥실메틸, 시클로헥실, 1-메틸-1-시클로헥실 등을 예시할 수 있다. 또한, j 가 2 이상의 정수일 경우에는, Q는 동일하거나 다를 수 있다.

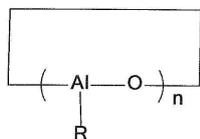
[0023] 본 발명의 촉매 시스템에 포함되는, 상기 (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물로는 통상의 알루미늄옥산을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 하기 화학식 2 내지 5로 표시되는 선형 또는 고리형 알루미늄옥산을 사용할 수 있다. 상기 유기 알루미늄 옥시 화합물 중에는, 약간의 유기 알루미늄 화합물이 혼입되어 있어도 무방하다.

화학식 2



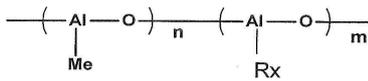
[0024]

화학식 3



[0025]

화학식 4

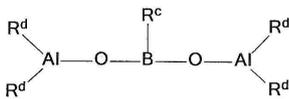


[0026]

[0027]

상기 화학식 2 내지 4에서, R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, Rx은 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 20의 탄화수소기이며, m 및 n은 각각 독립적으로, 2 이상, 바람직하게는 3 이상, 더욱 바람직하게는 10 내지 70의 정수, 가장 바람직하게는 10 내지 50의 정수를 나타낸다.

화학식 5



[0028]

[0029]

상기 화학식 5에 있어서, R^c는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, R^d는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타낸다.

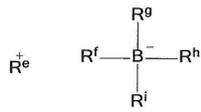
[0030]

상기 화학식 2 또는 3에 있어서, R이 메틸기(Me)인 유기 알루미늄 옥시 화합물을 통상 '메틸알루미늄옥산'이라 한다. 상기 메틸알루미늄옥산은 구입이 용이하고, 중합 활성이 높으므로, 폴리올레핀의 중합에 일반적으로 사용되는 활성제이지만, 포화 탄화수소에 용해되기 어려우므로, 환경적으로 바람직하지 못한 톨루엔, 벤젠 등의 방향족 탄화수소 용액으로서 사용되고 있다. 따라서, 최근에는, 포화 탄화수소에 용해되는 알루미늄옥산으로서, 상기 화학식 4로 표시되는 메틸알루미늄옥산 유도체가 개발되어 사용되고 있다. 상기 화학식 4로 표시되는 수식 메틸알루미늄옥산은, 미국특허 4960878호, 미국특허 5041584호 등에 개시된 바와 같이, 트리메틸알루미늄과 트리메틸알루미늄 이외의 알킬알루미늄을 사용하여 제조된다. 예를 들면, 트리메틸알루미늄과 트리이소부틸알루미늄을 사용하여 제조되며, Rx가 이소부틸기인 알루미늄옥산이, 포화 탄화수소 용액의 형태로, MMAO, TMAO 등의 상품명으로 시판되고 있다(토소파인켄사, 「토소 연구기술 보고」 제47권, 55, (2003) 참조).

[0031]

본 발명의 촉매 시스템에 포함되는, 상기 (ii) 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(이하, 필요에 따라, '이온성 화합물'라고 한다)로는, 국내 특허등록 10-551147호, 일본 공개특허 평1-501950호, 일본 공개특허 평1-502036호, 일본 공개특허 평3-179005호, 일본 공개특허 평3-179006호, 일본 공개특허 평3-207703호, 일본 공개특허 평3-207704호, 미국특허 5321106호 등에 기재된 루이스산, 이온성 화합물, 보란 화합물, 카르보란 화합물 등을 사용할 수 있고, 필요에 따라, 헤테로폴리 화합물, 이소폴리 화합물 등을 사용할 수도 있으며, 일본 공개특허 2004-51676호에 개시된 이온성 화합물을 사용할 수도 있다. 상기 이온성 화합물은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 루이스산으로는 BR₃ (R은 불소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기(메틸기 등), 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기(페닐기 등) 등 임)로 표시되는 화합물을 예시할 수 있고, 예를 들면 트리플루오로보론, 트리페닐보론, 트리스(4-플루오로페닐)보론, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보론, 트리스(4-플루오로메틸페닐)보론, 트리스(펜타플루오로페닐)보론, 트리스(p-톨릴)보론 등을 예시할 수 있다. 상기 이온성 화합물은, 유기 알루미늄 옥시 화합물과 비교하여, 그 사용량이 작고, 슬러지의 생성량도 작으므로, 경제적으로 유리한 장점이 있다. 본 발명에 있어서, 상기 이온성 화합물로는 하기 화학식 6로 표시되는 화합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

화학식 6



[0032]

[0033]

상기 화학식 6에서, R^{e+} 는 H^+ , 카르베늄(carbenium) 양이온, 옥소늄 양이온, 암모늄 양이온, 포스포늄 양이온, 시클로헥틸트리에닐 양이온, 전이금속을 갖는 페로세늄 양이온 등이고, R^f 내지 R^i 는 각각 독립적으로 유기기, 바람직하게는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 더욱 바람직하게는 아릴기, 예를 들면, 펜타플로오로페닐기이다. 상기 카르베늄 양이온으로는, 구체적으로는 디메틸아닐리늄, 트리스(메틸페닐)카르베늄 양이온, 트리스(디메틸페닐)카르베늄 양이온 등을 예시할 수 있다.

[0034]

또한, 본 발명에 사용되는 촉매 시스템은, 필요에 따라, (C) 유기 알루미늄 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 상기 (C) 유기 알루미늄 화합물은 상기 가교 메탈로센 화합물, 유기 알루미늄 옥시 화합물, 이온성 화합물 등을 활성화시키는 역할을 한다. 상기 (C) 유기 알루미늄 화합물로는, 바람직하게는, 하기 화학식 7로 표시되는 유기 알루미늄, 하기 화학식 8로 표시되는 제1족 금속과 알루미늄의 착알킬화합물 등을 사용할 수 있다.

[0035]

[화학식 7]

[0036]



[0037]

상기 화학식 7에서, R^a 및 R^b 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 15, 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기이고, X는 할로젠 원자이고, m은 $0 < m \leq 3$, n은 $0 \leq n < 3$, p는 $0 < p \leq 3$, q는 $0 \leq q < 3$ 의 정수이고, $m+n+p+q = 3$ 이다.

[0038]

[화학식 8]

[0039]



[0040]

상기 화학식 8에서, M^2 는 Li, Na 또는 K를 나타내고, Ra는 탄소수 1 내지 15, 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기를 나타낸다.

[0041]

상기 화학식 7로 표시되는 유기 알루미늄 화합물로는 트리메틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄 등을 예시할 수 있고, 이들은 입수가 용이한 장점이 있다. 상기 화학식 8로 표시되는 제1족 금속과 알루미늄의 착알킬화합물의 구체적인 예로는 $LiAl(C_2H_5)_4$, $LiAl(C_7H_{15})_4$ 등을 예시할 수 있다. 또한, 상기 화학식 7로 표시되는 화합물과 유사한 화합물도 사용할 수도 있고, 예를 들어, $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ 등과 같이, 질소 원자를 통해 2 이상의 알루미늄 화합물이 결합한 유기 알루미늄 화합물을 사용할 수도 있다.

[0042]

본 발명에 따른 에틸렌과 알파-올레핀 액상 랜덤 공중합체의 제조 방법에 있어서, 상기 (A) 화학식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물의 사용량은 전체 촉매 조성물에 대하여 5 내지 50 중량%인 것이 바람직하다. 또한, 상기 (B) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물의 사용량은 상기 가교 메탈로센 화합물의 사용 몰수에 대하여 50 내지 500 당량이고, (B) (ii) 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물의 사용량은 가교 메탈로센 화합물의 사용 몰수에 대하여 1 내지 5 당량이며, 상기 (C) 유기 알루미늄 화합물의 사용량은 가교 메탈로센 화합물의 사용 몰수에 대하여 5 내지 100 당량인 것이 바람직하다. 여기서, 상기 (A) 메탈로센 화합물의 사용량이 너무 작으면, 중합 개시가 진행되지 않아 공중합이 불충분하게 진행될 우려가 있고, 너무 크면, 특별한 이익이 없이, 경제적으로 불리하고, 높은 중합열로 에틸렌과 알파-올레핀의 반응성 차이에 의해 균질한(유사-랜덤) 사슬 조성물을 생성하지 못하며, 과량의 메탈 성분으로 인해 공중합체의 투명도가 저하될 우려가 있다. 또한, 상

기 (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및/또는 (ii) 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물의 사용량이 너무 작으면, 반응성이 감소하여 수율이 저하될 우려가 있고, 너무 크면, 특별한 이익이 없이, 조촉매 가격 상승에 의해 경제적으로 불리하다. 또한, 상기 (C) 유기 알루미늄 화합물의 사용량이 너무 작으면, 반응성이 감소하여 수율이 저하될 우려가 있으며, 너무 크면, 단가의 상승으로 인한 경제성 문제와 함께 알루미늄 부산물에 의한 슬러지의 형성으로 분리가 곤란하게 될 우려가 있다.

[0043] 본 발명에 사용되는 촉매 시스템은, 예를 들면, 하기 [1] 내지 [4]의 구성을 가질 수 있다.

[0044] [1] (A) 화학식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, 및 (B) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물

[0045] [2] (A) 화학식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, (B) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물, 및 (C) 유기 알루미늄 화합물

[0046] [3] (A) 화학식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, (B) (ii) 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및 (C) 유기 알루미늄 화합물

[0047] [4] (A) 화학식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, 및 (B) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물과 (ii) 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물

[0048] 상기 (A) 화학식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, (B) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물, (ii) 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및/또는 (C) 유기 알루미늄 화합물은, 원료 단량체(에틸렌과 탄소수 3 내지 20의 알파-올레핀 혼합물)에 대하여, 임의의 순서로 투입될 수 있다. 예를 들면, 원료 단량체가 충전된 중합 반응기에, 성분 (A), (B) 및/또는 (C)가 각각 단독으로 임의의 순서로 투입하거나, 필요에 따라, 성분 (A), (B) 및/또는 (C)의 2개 이상을 미리 혼합하고, 혼합된 촉매 조성물을, 원료 단량체가 충전된 중합 반응기에 투입할 수도 있다.

[0049] 본 발명에 따른 에틸렌과 알파-올레핀의 액상 랜덤 공중합체는, 상기 촉매 시스템의 존재 하에서, 에틸렌과 탄소수 3 내지 20의 알파-올레핀을 용액 중합하여 제조된다. 상기 탄소수 3 내지 20의 알파-올레핀으로는, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 등의 직쇄상 알파-올레핀, 이소부틸렌, 3-메틸-1부텐, 4-메틸-1-펜텐 등의 분기쇄상 알파-올레핀, 이들의 혼합물 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있고, 바람직하게는 탄소수 3 내지 6의 알파-올레핀을 1종 이상, 더욱 바람직하게는 프로필렌을 사용할 수 있다. 상기 용액 중합은, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산 등의 비활성 용매 또는 올레핀 단량체 자체를 매질로 사용하여 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합에 있어서, 중합 온도는 반응 물질, 반응 조건 등에 따라 달라질 수 있으나, 일반적으로 80 내지 150 °C, 바람직하게는 90 내지 120°C 이고, 중합 압력은 대기압 내지 500 kg/cm², 바람직하게는 대기압 내지 50 kg/cm² 이다. 상기 중합은 배치식, 반연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있으며, 바람직하게는 연속식으로 수행된다. 여기서, 상기 중합 온도가 너무 낮으면 고분자량의 공중합체가 형성될 우려가 있고, 너무 높으면 열안정성에 의해 촉매 활성이 감소될 우려가 있다.

[0050] 본 발명에 따라 중합된 에틸렌과 알파-올레핀의 액상 랜덤 공중합체는, 에틸렌과 탄소수 3 내지 20의 알파-올레핀이 공중합되어 형성된, 상온에서 액상인 랜덤 공중합체로서, 공중합체 사슬 중에, 알파-올레핀 단위가 균일하게 분포되는 구조를 가진다. 본 발명에 따른 공중합체는, 에틸렌으로부터 유도된 에틸렌 단위 40 내지 60 몰%, 바람직하게는 45 내지 55 몰%, 및 탄소수 3 내지 20의 알파-올레핀으로부터 유도된 탄소수 3 내지 20의 알파-올레핀 단위 40 내지 60 몰%, 바람직하게는 45 내지 55 몰%로 이루어진다. 본 발명에 따른 공중합체에 있어서, 상기 에틸렌 단위의 함량이 40 몰% 미만인 경우, 프로필렌 등의 함량이 증가하여, 액상 공중합체가 형성되지 않을 우려가 있고, 60 몰%를 초과하는 경우, 에틸렌의 함량이 과도하게 증가하여, 액상 공중합체의 형성이 어렵거나, 합성 윤활유로서 부적합하게 될 우려가 있다.

[0051] 본 발명에 따른 공중합체는, 수평균 분자량(Mn)이 500 내지 10,000, 바람직하게는 800 내지 6,000 이고, 분자량 분포(Mw/Mn, Mw는 중량평균 분자량)가 3 이하, 바람직하게는 2 이하이다. 상기 수평균 분자량(Mn)이 너무 작으

면, 휘발성이 과도하게 증가하여, 증발 손실에 의해 합성 윤활유로서 적합하지 않으며, 너무 크면, 동점도가 상승하여, 왁시(waxy)하게 되거나, 고상 공중합체가 형성되어 저온 점도가 상승하고, 따라서, 합성 윤활유로서 부적합하게 될 우려가 있다. 또한, 상기 분자량 분포(Mw/Mn)가 너무 크면, 공중합체의 전단 안정성이 감소할 우려가 있다. 상기 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)는 겔투과크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의해 측정된 값이다.

[0052] 또한, 본 발명에 따른 공중합체는, 100 °C에서의 동점도(Kinematic Viscosity)가 30 내지 5,000, 바람직하게는 50 내지 3,000 이며, 유동점(Pour point)이 30 내지 -45°C, 바람직하게는 20 내지 -35 °C 이며, 브롬수(Bromine Number)가 0.1 이하이다. 여기서, 상기 동점도가 너무 작으면, 기어오일, 터빈오일 등 고점도의 윤활 제품으로 적용할 수 없는 문제가 있고, 너무 크면, 유동성이 거의 없어 윤활유로서 적합하지 못한 문제가 있다. 상기 유동점이 너무 낮으면(-45°C 이하), 중합이 용이하지 않고, 너무 크면, 저온에서의 유동성이 과도하게 저하되는 문제가 있다. 또한, 상기 브롬수가 0.1을 초과 하면, 공중합체에 잔류하는 불포화 이중 결합에 의해, 화학적 안정성이 저하되고 반응성이 높아, 이물질이 생성되기 쉽고, 윤활유의 색상이 변하는 황변 현상을 수반할 수 있다. 또한 공중합체의 열적 안정성, 산화 안정성, 내부식성 등이 감소하고, 기계적, 물리적 안정성이 저하되어, 장기간 사용 시 점도 저하로 인해, 윤활유로서의 기능을 수행할 수 없어, 윤활유로서의 수명이 저하된다.

[0053] 본 발명에 따라 제조된 액상 에틸렌 및 알파-올레핀 공중합체는, 단량체들이 공중합체 분자의 길이 전체에 고르게 분포되어 있고, 조성 및 분자량 분포가 좁고, 균일성이 우수하며, 이중결합의 분포가 적어, 높은 점도지수, 저온 점도특성, 전단 및 열 안정성, 내구성 등을 필요로 하는 합성 윤활유로서 특히 유용하다.

[0054] 이하, 본 발명의 구체적인 실시예 및 비교예를 제시하지만, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 본 명세서에 있어서, 각종 물성의 측정법은 다음과 같다.

[0055] 1. 에틸렌 함량 및 말단 불포화기 함량(Ethylene content and content of unsaturated group at molecular one ends) 측정

[0056] 샘플 튜브에 테트라클로로에탄(tetrachloroethane-d4, Acros, 99.8 atom% D) 용매와 10 중량%의 에틸렌 및 알파-올레핀 공중합체를 넣고, Avance III 500 MHz, Bruker Biospin 핵자기 공명 장치를 사용하여, 펄스폭 45° 및 펄스 반복시간 10초의 조건에서, 1H-NMR 및 13C-NMR 분광 스펙트럼을 얻어, 공중합체 중의 에틸렌 함량 및 공중합체 말단의 불포화 결합의 양을 측정하였다. 1H-NMR은 상온에서 측정하였고, 13C-NMR은 50 °C에서 측정하였다.

[0057] 2. 수평균 분자량 및 분자량 분포(Average Molecular Weight/Molecular Weight Distribution) 측정

[0058] GPC (VE2001, Viscotek 제품)를 이용하여 수평균 분자량 및 분자량 분포를 측정하였다. GPC 측정에 있어서, 내부 직경 7.5 mm 및 길이 300 mm의 PLgel 5 μ m Mixed-D_컬럼을 사용하였으며, 측정 온도는 35 °C였고, 용매(이동상, mobile phase)로는 테트라히드로퓨란(THF, Burdick and Jackson, HPLC grade)을 사용하였다. 이동상은 1 ml/min의 속도로 공급되었고, 샘플 농도는 9.26 중량%, 샘플 주입량은 약 100 μ L였다. 검출기로서 차등 굴절계(differential refractometer)가 사용되었으며, 피크들은 데이터 프로세서 OmniSEC 4.6 (data processor manufactured by Viscotek)으로 분리되었다.

[0059] 3. 동점도/점도지수(Kinematic Viscosity/Viscosity Index) 측정

[0060] 일본 라우다 PV15를 이용하여, ASTM D 445에 따라 100 °C 및 40 °C에서의 공중합체의 동점도를 측정하였고, ASTM D2270에 따라 점도 지수를 측정하였다.

[0061] 4. 유동점(Pour Point): 일본 타나카 사이언스 MPC 102L(오일 온도: -40°C)를 사용하여, ASTM D 6749에 따라

저은 유동점을 측정하였다.

[0062] 5. 인화점(Flash Point), 브롬값(Bromine Index) 및 외관(Appearance): ASTM D 92에 따라, Cleveland Open Cup 방법으로 인화점을 측정하였고, ASTM D1559에 따라 브롬값을 측정하였으며, 공중합체의 외관을 육안으로 관찰하여, 탁함이 없는 것을 양호한 것으로 판단하였다.

[0063] [실시에 1] 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체의 제조

[0064] A. 촉매 용액 조제: 질소로 충전된 유리 플라스크에, 디페닐메틸렌{ η^5 -(3-n-부틸시클로펜타디에닐)}{ η^5 -(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)}지르코늄디클로라이드(Diphenylmethylene(3-n-butyl-cyclopentadienyl)(2,7-di-tert-butylfluorenyl)Zirconium dichloride) 0.15 mmol, 디메틸아닐리늄 테트라(펜타플로오로페닐)붕소(Dimethylanilium (tetrakis pentafluorophenyl) Borate) 0.2 mmol, 트리이소부틸알루미늄 8 mmol, 및 톨루엔을 혼합하여, 120 ml의 촉매 용액을 제조하였다.

[0065] B. 중합: 질소로 충전된 스테인리스 오토클레이브(내용적: 1.1L)에 핵산 375 mL를 주입하고, 반응계의 온도를 70 °C로 승온시킨 후, 단계 A에서 제조한 촉매 용액 15 mL를 첨가하였다. 다음으로, 에틸렌 260 g/hr, 액상 프로필렌 12.40 mL/min, 수소 1.95 g/hr, 핵산 30 mL/min, 및 촉매 용액 0.25 mL/min를 연속적으로 투입하고, 1630 rpm으로 교반하면서, 공중합을 개시하였다. 그 후, 촉매 투입량을 감소시켜, 최종적으로 0.07 mL/min의 촉매 용액을 연속적으로 투입하고, 온도 100°C, 압력 16 Bar 를 유지하면서 공중합체를 중합하였다. 중합된 공중합체 용액을 역압력조절기를 통해 연속적으로 배출하였고, 1M 수산화나트륨 수용액과 혼합시켜 실험시켰다.

[0066] C. 중합 후 처리: 공중합체 용액과 수산화나트륨 수용액의 혼합물로부터, 수산화나트륨 수용액을 제거하고, 공중합체 용액 중의 불순물을 증류수로 추출하여 제거하였다. 다음으로, 공중합체 용액을, 100 °C 및 감압 하에서 30 분간 농축하고, 230 °C 및 감압 하에서, 30 분간 건조하여, 에틸렌-프로필렌 공중합체 435 g을 얻었다. 공중합체의 중합 조건을 표 1에 나타내었으며, 얻어진 공중합체의 물성을 분석하여, 그 결과를 표 3 및 4에 나타내었다.

[0067] [실시에 2] 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체의 제조

[0068] 수소의 공급 속도를 0.65 g/hr으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 에틸렌-프로필렌 공중합체 460 g을 얻었다. 공중합체의 중합 조건을 표 1에 나타내었으며, 얻어진 공중합체의 물성을 분석하여, 그 결과를 표 3 및 4에 나타내었다.

[0069] [실시에 3] 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체의 제조

[0070] 수소의 공급 속도를 0.35 g/hr으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 에틸렌-프로필렌 공중합체 470 g을 얻었다. 공중합체의 중합 조건을 표 1에 나타내었으며, 얻어진 공중합체의 물성을 분석하여, 그 결과를 표 3 및 4에 나타내었다.

[0071] [비교예 1] 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체의 제조

[0072] A. 촉매 용액 조제: 질소로 충전된 유리 플라스크에, 디페닐메틸렌{ η^5 -(3-n-부틸시클로펜타디에닐)}{ η^5 -(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)}지르코늄디클로라이드 0.15 mmol, 및 메틸알루미늄옥산(MAO: Methylaluminumoxane, albemarle社, 10% 톨루엔 용액)을 혼합하여, 120 ml의 촉매 용액을 제조하였다.

[0073] B. 중합: 질소로 충전된 스테인리스 오토클레이브(내용적: 1.1L)에 핵산 375 mL를 주입하고, 반응계의 온도를

70 °C로 승온시킨 후, 단계 A에서 제조한 촉매 용액 15 mL를 첨가하였다. 다음으로, 에틸렌 260 g/hr, 액상 프로필렌 12.40 mL/min, 수소 1.95 g/hr, 헥산 30 mL/min, 및 촉매 용액 0.25 mL/min를 연속적으로 투입하고, 1630 rpm으로 교반하면서, 공중합을 개시하였다. 그 후, 촉매 투입량을 감소시켜, 최종적으로 0.07 mL/min의 촉매 용액을 연속적으로 투입하고, 온도 100°C, 압력 16 Bar 를 유지하면서 공중합체를 중합하였다. 중합된 공중합체 용액을 역압력조절기를 통해 연속적으로 배출하였고, 1M 수산화나트륨 수용액과 혼합시켜 실험시켰다.

[0074] C. 중합 후 처리: 공중합체 용액과 수산화나트륨 수용액의 혼합물로부터, 수산화나트륨 수용액을 제거하고, 공중합체 용액 중의 불순물을 증류수로 추출하여 제거하였다. 다음으로, 공중합체 용액을, 100 °C 및 감압 하에서 30 분간 농축하고, 230 °C 및 감압 하에서, 30 분간 건조하여, 에틸렌-프로필렌 공중합체 415 g을 얻었다. 공중합체의 중합 조건을 표 1에 나타내었으며, 얻어진 공중합체의 물성을 분석하여, 그 결과를 표 3 및 4에 나타내었다.

[0075] [비교예 2] 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체의 제조

[0076] 수소의 공급 속도를 0.65 g/hr으로 변경한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 에틸렌-프로필렌 공중합체 440 g을 얻었다. 공중합체의 중합 조건을 표 2에 나타내었으며, 얻어진 공중합체의 물성을 분석하여, 그 결과를 표 3 및 4에 나타내었다.

[0077] [비교예 3] 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체의 제조

[0078] 수소의 공급 속도를 0.35 g/hr으로 변경한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 에틸렌-프로필렌 공중합체 450 g을 얻었다. 공중합체의 중합 조건을 표 2에 나타내었으며, 얻어진 공중합체의 물성을 분석하여, 그 결과를 표 3 및 4에 나타내었다.

[0079] [비교예 4] 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체의 제조

[0080] A. 촉매 용액 조제: 질소로 충전된 유리 플라스크에, 디메틸실릴 비스(인덴닐)지르코늄 디클로라이드 (Dimethylsilylbis(indenyl)zirconium dichloride) 0.15 mmol, 및 메틸알루미늄옥산(MAO, albarle社, 10% 톨루엔 용액)을 혼합하여, 120 ml의 촉매 용액을 제조하였다.

[0081] B. 중합: 질소로 충전된 스테인리스 오토클레이브(내용적: 1.1L)에 헥산 375 mL를 주입하고, 반응계의 온도를 70 °C로 승온시킨 후, 단계 A에서 제조한 촉매 용액 15 mL를 첨가하였다. 다음으로, 에틸렌 260 g/hr, 액상 프로필렌 12.40 mL/min, 수소 1.95 g/hr, 헥산 30 mL/min, 및 촉매 용액 0.25 mL/min를 연속적으로 투입하고, 1630 rpm으로 교반하면서, 공중합을 개시하였다. 그 후, 촉매 투입량을 감소시켜, 최종적으로 0.07 mL/min의 촉매 용액을 연속적으로 투입하고, 온도 100°C, 압력 16 Bar 를 유지하면서 공중합체를 중합하였다. 중합된 공중합체 용액을 역압력조절기를 통해 연속적으로 배출하였고, 1M 수산화나트륨 수용액과 혼합시켜 실험시켰다.

[0082] C. 중합 후 처리: 공중합체 용액과 수산화나트륨 수용액의 혼합물로부터, 수산화나트륨 수용액을 제거하고, 공중합체 용액 중의 불순물을 증류수로 추출하여 제거하였다. 다음으로, 공중합체 용액을, 100 °C 및 감압 하에서 30 분간 농축하고, 230 °C 및 감압 하에서, 30 분간 건조하여, 에틸렌-프로필렌 공중합체 100 g을 얻었다. 공중합체의 중합 조건을 표 2에 나타내었으며, 얻어진 공중합체의 물성을 분석하여, 그 결과를 표 3 및 4에 나타내었다.

[0083] [비교예 5] 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체의 제조

[0084] 수소의 공급 속도를 0.65 g/hr으로 변경한 것을 제외하고는, 비교예 4와 동일한 방법으로 실시하여, 에틸렌-프로필렌 공중합체 115 g을 얻었다. 공중합체의 중합 조건을 표 2에 나타내었으며, 얻어진 공중합체의 물성을 분

석하여, 그 결과를 표 3 및 4에 나타내었다.

[0085] [비교예 6] 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체의 제조

[0086] 수소의 공급 속도를 0.35 g/hr으로 변경한 것을 제외하고는, 비교예 4와 동일한 방법으로 실시하여, 에틸렌-프로필렌 공중합체 145 g을 얻었다. 공중합체의 중합 조건을 표 2에 나타내었으며, 얻어진 공중합체의 물성을 분석하여, 그 결과를 표 3 및 4에 나타내었다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
에틸렌, g/hr		260	260	260	260
프로필렌, g/hr		457	457	457	457
수소, g/hr		1.95	0.65	0.35	1.95
헥산, g/hr		30	30	30	30
축매	디메틸실릴 비스(인데닐) 지르코늄 디클로라이드(mg/hr)	-	-	-	-
	디페닐메틸렌(3-n-부틸시클로펜타디에닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드(mg/hr)	3.8	3.8	3.8	3.8
조축매	메틸알루미늄옥산 (ml/hr)	-	-	-	4.2
	디메틸아닐리늄 테트라 (펜타플로오로페닐)붕소 (g/hr)	5.6	5.6	5.6	-
온도 (°C)		100	100	100	100
압력 (psig)		16	16	16	16

표 2

		비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
에틸렌, g/hr		260	260	260	260	260
프로필렌, g/hr		457	457	457	457	457
수소, g/hr		0.65	0.35	1.95	0.65	0.35
헥산, g/hr		30	30	30	30	30
축매	디메틸실릴 비스(인데닐) 지르코늄 디클로라이드(mg/hr)	-	-	2.3	2.3	2.3
	디페닐메틸렌(3-n-부틸시클로펜타디에닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드(mg/hr)	3.8	3.8	-	-	-
조축매	메틸알루미늄옥산 (ml/hr)	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	디메틸아닐리늄 테트라 (펜타플로오로페닐)붕소 (g/hr)	-	-	-	-	-
온도 (°C)		100	100	100	100	100
압력 (psig)		16	16	16	16	16

표 3

	에틸렌(C ₂) 함량 (mol%)	Mn	Mw/Mn	동점도(kinematic viscosity) at 100°C, cSt)	동점도(kinematic viscosity) at 40°C, cSt)
실시예 1	45.08	2080	1.82	140	1,900
실시예 2	45.07	3736	1.81	700	7,300
실시예 3	45.17	5385	1.88	2300	44,100
비교예 1	45.10	2135	1.82	145	2000
비교예 2	45.01	3694	1.83	750	8100
비교예 3	45.89	5985	1.89	2450	49500

비교예 4	45.05	2184	1.84	150	2200
비교예 5	45.77	3855	1.85	900	10500
비교예 6	45.97	5334	1.91	2500	50900

표 4

[0090]

	Viscosity Index	유동점 (Pour point, °C)	인화점(Flash Point, °C)	Bromine Number	외관 Appearance	슬러지 생성
실시예 1	177	-30	247	< 0.1	Clear	x
실시예 2	300	-15	280	< 0.1	Clear	x
실시예 3	305	0.0	290	< 0.1	Clear	x
비교예 1	177	-29.5	245	0.5	Haze	○
비교예 2	299	-12.5	284	0.4	Haze	○
비교예 3	304	0.0	301	0.3	Haze	○
비교예 4	173	-30.0	250	8.5	Haze	○
비교예 5	302	-10.0	285	7.1	Haze	○
비교예 6	304	2.0	298	2.3	Haze	○

[0091]

표 3 및 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3에서 제조된 공중합체는 비교예 1 내지 3의 공중합체와 비교하여, 외관이 우수하고, 슬러지의 생성이 억제된다. 따라서, 본 발명의 방법에 따라 제조된 공중합체는 제품 물성이 우수할 뿐만 아니라, 슬러지를 제거하기 위한 추가 공정이 불필요하여, 경제적으로 유용하다. 또한, 실시예 1 내지 3에서 제조된 공중합체는 비교예 1 내지 6의 공중합체와 비교하여, 브롬수(Bromine Number)가 작은 장점이 있다. 브롬수가 0.1을 초과하는 비교예 1 내지 6은, 공중합체에 잔류하는 불포화 이중 결합에 의해, 화학적 안정성이 저하되어 반응성이 높아 이물질이 생성되기 쉽고, 윤활유의 색상이 변하는 황변 현상을 수반한다. 또한 공중합체의 열적 안정성, 산화 안정성, 내부식성 등이 감소하여, 기계적, 물리적 안정성이 떨어져 장기간 사용 시, 점도 저하로 인해 윤활유로서의 기능을 수행할 수 없어, 윤활유로서의 수명이 저하된다. 이를 보완하기 위하여, 종래에는 추가적인 수첨 공정을 수행하였으나, 본 발명에서는, 이러한 추가적인 공정없이, 열적 안정성, 산화 안정성, 내부식성 등이 우수하여 윤활유로서 유용한 공중합체를 제조하였다.