

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08F 210/18 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0054293
(43) 공개일자 2006년05월22일

(21) 출원번호 10-2006-7000547

(22) 출원일자 2006년01월09일

번역문 제출일자 2006년01월09일

(86) 국제출원번호 PCT/NL2004/000458

(87) 국제공개번호 WO 2005/005496

국제출원일자 2004년06월29일

국제공개일자 2005년01월20일

(30) 우선권주장 PCT/NL03/00503 2003년07월09일 네덜란드(NL)

(71) 출원인 디에스엠 아이피 어셋츠 비.브이.
네덜란드 엔엘-6411 티이 헤르렌 헤트 오버룬 1

(72) 발명자 윈드플러 피터 조제프 허버트
네덜란드 엔엘-6374 제이씨 랜드그라프 루스벨트스트라트 16
반 도레마엘 제라두스 헨리쿠스 조셉푸스
네덜란드 엔엘-6132 에이치엔 시타드 옴 드 호프 6

(74) 대리인 김창세
장성구

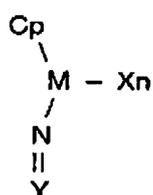
심사청구 : 없음

(54) 에틸렌, α-올레핀 및 바이닐 노보넨의 단량체 단위를포함하는 중합체의 제조방법

요약

본 발명은, (a) 단일 사이클로펜타다이에닐 리간드 및 일치환된 질소 리간드를 갖는, 하기 화학식 I의 가교 또는 4족 금속-함유 미가교 촉매; (b) 알루미늄산 활성 화합물, 및 (c) 상기 촉매 1몰당 0 내지 0.20몰의 추가의 활성 화합물을 포함하고; 촉매 시스템으로서 적용되는, 에틸렌, α-올레핀 및 바이닐 노보넨의 단량체 단위를 포함하는 중합체의 제조방법에 관한 것이다:

화학식 I



상기 식에서,

Y는 치환된 탄소 또는 질소 원자이다.

추가로, 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 중합체에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명은 에틸렌, α-올레핀 및 바이닐 노보넨의 단량체 단위를 포함하는 중합체의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 수득될 수 있는 중합체에 관한 것이다.

배경기술

이와 같은 제조방법 및 중합체는 EP-A-765908호에 공지되어 있다. 상기 특허원에는 에틸렌, 프로필렌 및 바이닐 노보넨으로 구성된 중합체 뿐만 아니라 상기 중합체의 여러 제조방법도 기재되어 있다. 바이닐 노보넨의 단량체 단위를 포함하는 중합체의 이점으로는 경화제로서 과산화물을 사용하는 경우 고수준으로 빠르게 경화한다는 점이다. 이러한 이유로, 과산화물 경화에 적합한 고무 조성물, 예컨대 케이블 및 와이어, 자동차용 호스, 예컨대 브레이크 시스템에 사용되는 레이디에이터 호스(들), 열가소성 엘라스토머 및 다양한 또다른 고무 제품의 제조에 사용되는 고무 조성물에 상기 중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

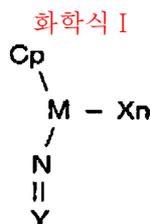
그러나, 공지된 방법 중 한 방법을 이용하여 바이닐 노보넨을 포함하는 중합체를 제조하는 경우, 다량의 분지가 중합체에 형성되고 때로는 중합체의 겔화가 일어나기도 한다는 심각한 단점이 존재한다. 다량의 분지로 인해, 중합체는 넓은 분자량 분포도를 갖게 된다. 이는 상기 중합체를 포함하는 고무의 기계적 성질에 불리하게 작용한다. 겔화가 일어나면, 중합체는 부분 또는 완전 가교결합된다. 겔화는 중합 공정을 불안정하게 하고, 반응기 고장을 초래하며, 중합체를 성형품의 제조에 의도되는 고무 조성물에 사용하는데 유용하지 않게 만들기 때문에 불리하다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 에틸렌, α-올레핀 및 바이닐 노보넨의 단량체 단위를 포함하는 중합체의 제조방법을 제공하는 것이며, 이러한 중합체는 하기에 정의되는 동적 기계량(ΔG)으로 환산하여 분지를 덜 나타내고, 또한 겔화 유발 가능성이 전혀 없거나 적어도 감소된 것이다.

놀랍게도, 이러한 목적은 중합체가 하기 (a) 내지 (c)의 성분을 포함하는 촉매 시스템을 사용하여 제조됨으로써 수득된다:

- (a) 단일 사이클로펜타다이에닐 리간드 및 일치환된 질소 리간드를 갖는 가교되지 않은 촉매(상기 촉매는 하기 화학식 I로 정의됨),
- (b) 알루미늄산 활성화 화합물, 및
- (c) 상기 촉매 1몰 당 0 내지 0.20몰의 추가의 활성화 화합물:



상기 식에서,

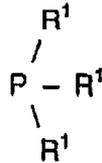
Y는 (ai) 하기 화학식 II로 정의되는 인 치환체, (aii) 하기 화학식 V로 정의되는 치환체 및 (aiii) 하기 화학식 VI으로 정의되는 치환체로 이루어진 군으로부터 선택되고;

Cp는 사이클로펜타다이에닐, 치환된 사이클로펜타다이에닐, 인텐일, 치환된 인텐일, 플루오레닐 및 치환된 플루오레닐로 이루어진 군으로부터 선택된 리간드이고;

X은 활성화 가능한 리간드이며, n은 M의 원자가 및 X의 원자가에 따라 1 또는 2이고;

M은 티탄, 하프늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 4족 금속이다:

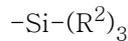
화학식 II



[상기 식에서,

R¹은 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 치환되지 않거나 할로겐 원자로 추가로 치환된 C₁₋₂₀ 하이드로카빌 라디칼, C₁₋₈ 알콕시 라디칼, C₆₋₁₀ 아릴 또는 아릴옥시 라디칼, 아미도 라디칼, 하기 화학식 III의 실릴 라디칼 및 하기 화학식 IV의 게르마닐(germany) 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된다:

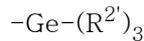
화학식 III



[상기 식에서,

R²는 서로 독립적으로 수소 원자, C₁₋₈ 알킬 또는 알콕시 라디칼, 및 C₆₋₁₀ 아릴 또는 아릴옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된다]

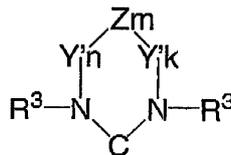
화학식 IV



[상기 식에서,

R²는 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 알콕시 라디칼, 및 C₆₋₁₀ 아릴 또는 아릴옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된다]

화학식 V



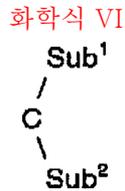
[상기 식에서,

Y는 CR³R³, C=CR³R³, C=NR³, SiRR, C=O, NR³, PR³, O 또는 S이고,

Z는 $-A=A-$ 이며, A는 각각 CR^3 , N 또는 P이고,

R^3 은 서로 독립적으로 수소 원자, 하이드로카빌 라디칼, 화학식 III에 따른 실릴 라디칼 또는 화학식 IV에 따른 게르마닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고,

k, m 및 n은 독립적으로 0, 1, 2 또는 3의 값이고, 이 때 $k+m+n$ 의 값은 0보다 크다]



[상기 식에서,

Sub¹ 및 Sub²는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌; 실릴기, 아미도기 및 포스포도기로 이루어진 군으로부터 선택된다]

놀랍게도, 본 발명에 따른 제조방법에 따르면, 에틸렌, α-올레핀 및 바이닐 노보넨의 단량체 단위를 포함하는 중합체는 장쇄 분지화가 상당히 덜 나타나고, 겔화가 전혀 일어나지 않거나 또는 거의 일어나지 않는다. 또다른 이점으로는, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 수득된 중합체에서 대부분의 바이닐 노보넨은 2개의 이중결합 중 하나로만 중합되고, 두 번째 이중결합이 중합체의 경화에 이용가능하게 된다는 점이다. 그 결과, 과산화물 경화에 대해 더욱더 반응성이 높은 중합체가 생성된다.

본 발명의 특정 실시양태에서는, 추가의 활성화 화합물이 사용되지 않는다.

상기 정의된 촉매를 사용하는, 에틸렌, α-올레핀 및 비공액 다이엔의 단량체 단위를 포함하는 중합체의 제조방법은, EP-A-1162214호에 기재되어 있다. 그러나, 이 특허문헌에는 활성화 화합물로서 알루미늄옥산 사용하는 것이 제안되지 않았으며 바이닐 노보넨을 포함하는 중합체의 구체적인 제조에 대해서도 주목하지 않고 있다.

바람직하게는, 촉매 1몰 당 0 내지 0.2몰의 추가의 활성화 화합물이 사용된다. 가장 바람직하게는, 추가의 활성화 화합물을 전혀 사용하지 않는 것이다. 이 경우에는 단독의 활성화 화합물로서 알루미늄옥산이 사용된다.

본 발명에 따른 방법에 사용되는 촉매는 바람직하게는 금속과 공유 결합된 포스핀이민 리간드를 함유한다. 이 리간드는 하기 화학식 VII로 정의된다:



상기 식에서,

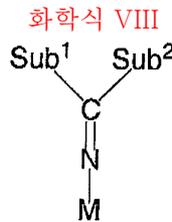
R^1 은 독립적으로 수소, 할로젠 원자, 치환되지 않거나 할로젠 원자로 추가로 치환된 C_{1-20} 하이드로카빌 라디칼, C_{1-8} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 또는 아릴옥시 라디칼, 아미도 라디칼, 상기 화학식 III의 실릴 라디칼 및 상기 화학식 VI의 게르마닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된다.

이 리간드는, 질소 원자에 (이중) 결합된 하나의 인 원자만 존재한다는 의미에서, "일치환된 질소 원자"를 함유한다.

바람직한 포스핀이민은 각각의 R'가 하이드로카빌 라디칼인 것이다. 구체적인 바람직한 포스핀이민으로는 트라이-(t-부틸)포스핀이민(즉, 각각의 R'가 t-부틸기이다)이 있다.

본원에 사용된 바와 같이, "케티미드 리간드"란, (a) 금속-질소 원자 결합을 통해 전이금속에 결합되고, (b) 질소 원자 상에 단일 치환체를 갖고(이 단일 치환체는 질소 원자에 이중 결합된 탄소 원자이다), (c) 바람직하게는 하기 화학식 VIII로 예시되는 바와 같이 탄소 원자에 결합된 2개의 치환체(Sub¹ 및 Sub², 하기함)를 갖는 리간드를 지칭한다.

상기 조건 a, b 및 c는 하기 화학식 VIII와 같이 예시된다:



이 리간드는 또한 하나의 탄소 원자만이 질소 원자에 (이중적으로) 결합하는 방식으로 단일치환된 질소 원자를 함유한다.

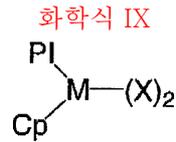
치환체 "Sub¹" 및 "Sub²"는 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 예시적인 치환체는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌; 실릴기, 아미도기 및 포스피도기를 포함한다.

본원에서 사용된 바와 같이, 용어 사이클로펜타다이에닐 리간드는 광범위하게 그의 통상적인 의미를 포함하고, 즉 에타-5 결합에 의해 금속에 결합된 5개의 탄소 고리를 갖는 리간드를 의미한다. 따라서, 용어 "사이클로펜타다이에닐"은 치환되지 않은 사이클로펜타다이에닐, 치환된 사이클로펜타다이에닐, 치환되지 않은 인테닐, 치환된 인테닐, 치환되지 않은 플루오레닐 및 치환된 플루오레닐을 포함한다. 사이클로펜타다이에닐 리간드를 위한 치환체의 대표적인 예는 C₁₋₁₀ 하이드로카빌 라디칼(하이드로카빌 치환체가 치환되지 않거나 추가로 치환됨); 할로젠 원자; C₁₋₈ 알콕시 라디칼, C₆₋₁₀ 아릴 또는 아릴옥시 라디칼; 치환되지 않거나 2개 이하의 C₁₋₈ 알킬 라디칼에 의해 치환된 아미도 라디칼; 치환되지 않거나 2개 이하의 C₁₋₈ 알킬 라디칼에 의해 치환된 포스피도 라디칼; 화학식 III의 실릴 라디칼 및 화학식 IV의 게르마닐 라디칼로 이루어진 군을 포함한다.

본 발명의 방법에서 사용되는 촉매는 또한 활성화 가능한 리간드를 함유해야한다. 용어 "활성화 가능한 리간드"는 알룸옥산 활성화 화합물에 의해 활성화될 수 있는 리간드를 지칭한다(또는 알룸옥산 화합물 및 결국 추가의 활성화 화합물의 최소 부분이 올레핀 중합을 촉진함). 대표적인 활성화 가능한 리간드는 수소 원자, 할로젠 원자, C₁₋₁₀ 하이드로카빌 라디칼, C₁₋₁₀ 알콕시 라디칼, C₅₋₁₀ 아릴 옥사이드 라디칼(이 때, 상기 하이드로카빌, 알콕시 및 아릴 옥사이드 라디칼은 치환되지 않거나 추가의 할로젠 원자, C₁₋₈ 알킬 라디칼, C₁₋₈ 알콕시 라디칼, C₆₋₁₀ 아릴 또는 아릴옥시 라디칼, 실리슘 라디칼, 치환되지 않거나 2개 이하의 C₁₋₈ 알킬 라디칼로 치환된 아미도 라디칼로 추가로 치환된다); 및 치환되지 않거나 2개 이하의 C₁₋₈ 알킬로 치환된 포스피도 라디칼로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

활성화 가능한 리간드의 수는 금속의 원자가 및 활성 리간드에 따라 좌우된다. 바람직한 촉매 금속은 이들 가장 높은 산화 상태(즉, 4+)인 4족 금속이고, 바람직한 활성화 가능한 리간드는 1가 음이온이다(예컨대 하이드로카빌기, 특히 메틸). 따라서, 바람직한 촉매는 포스핀이민 리간드, 사이클로펜타다이에닐 리간드 및 4족 금속에 결합된 2개의 클로라이드(또는 메틸) 리간드를 포함한다. 일부 경우, 촉매 성분의 금속은 최고 산화 상태일 수 없다. 예를 들어, 티탄(III) 성분은 단지 1개의 활성화 가능한 리간드만 함유할 수 있다.

본 발명에 따른 방법에서 사용하기 위한 가장 바람직한 촉매는 포스핀이민 리간드, 사이클로펜타다이에닐-유형 리간드 및 2개의 활성화 가능한 리간드를 갖는 최고 산화 상태의 4족 유기금속 착체이다. 이들 요건은 바람직한 촉매로서 하기 화학식과 같이 표현될 수 있다:



상기 식에서,

- (a) M은 Ti, Hf 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택된 금속이고;
- (b) PI는 상기에 정의된 바와 같은 화학식 VII에 따른 포스핀이민 리간드이고;
- (c) Cp는 사이클로펜타다이에닐, 치환된 사이클로펜타다이에닐, 인데닐, 치환된 인데닐, 플루오레닐 및 치환된 플루오레닐로 이루어진 군으로부터 선택된 리간드이고;
- (d) X는 활성화 가능한 리간드이다.

알루미늄옥산은 보조 촉매 및/또는 촉매 유독물질 제거제 및/또는 알킬화제로서 사용될 수 있다. 대부분 알루미늄옥산은 상이한 유기 알루미늄 화합물의 혼합물이다.

알루미늄옥산은 화학식 $(R^4)_2AlO(R^4AlO)_mAl(R^4)_2$ (여기서, R^4 는 서로 독립적으로 C_{1-20} 하이드로카빌 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고, m은 0 내지 50이고, 바람직하게 R^4 는 C_{1-4} 라디칼이고 m은 5 내지 30이다)의 화합물일 수 있다. 혼합물의 화합물중 대부분의 R 기가 메틸인 메틸알루미늄옥산(또는 "MAO")이 바람직한 알루미늄옥산이다.

또한, 알루미늄옥산은 탄화수소 용매중 용액으로서 일반적으로 시판되는 용이하게 사용가능한 제품이다.

알루미늄옥산은, 사용시 바람직하게는 알루미늄 대 전이 금속(촉매중)의 몰비가 20:1 내지 1000:1로서 첨가된다. 바람직한 비는 50:1 내지 250:1이다.

본 발명의 방법에서는 입체적으로 벌키한 화합물을 사용하여 촉매 활성을 향상시키는 것이 바람직하다. 입체적으로 벌키한 아민 및/또는 입체적으로 벌키한 알콜이 바람직하다. 장애 페놀이 가장 바람직하다.

본 발명의 방법은 대량 중합 방법, 용액 중합 방법 또는 슬러리 중합 방법일 수 있다.

본 발명의 방법은 바람직하게 용액 방법이다. 에틸렌 프로필렌 탄성체의 중합을 위한 용액 방법이 당분야에 널리 공지되어 있다. 이들 방법은 불활성 탄화수소 용매, 예컨대 치환되지 않거나 C_{1-4} 알킬 기, 예컨대 펜탄, 메틸 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산 및 수소화된 나프타에 의해 치환될 수 있는 C_{5-12} 탄화수소의 존재하에 수행된다.

본 발명의 방법은 20 내지 150°C의 온도에서 시작할 수 있다. 전술한 바와 같이, 보다 높은 중합 온도를 사용하는 것은 일반적으로 용액 점도를 감소시킬 수 있지만(바람직함), 또한 분자량을 감소시킬 수 있다(바람직하지 않음).

중합체의 제조를 위해 본 발명에 따른 방법에서 사용된 단량체는 반응기에 공급하기 이전에 용매중에 용해되거나/분산될 수 있다(또는 기체성 단량체용으로, 단량체가 반응기에 공급되어 반응 혼합물중에 용해될 수 있다). 혼합 이전에, 용매 및 단량체를 바람직하게 정제하여 잠재적인 촉매 유해물질, 예컨대 물 또는 산소를 제거한다. 공급물 정제는 당분야의 표준 실행을 따르고, 예를 들어 분자체, 알루미늄 기체 및 산소 제거 촉매를 사용하여 단량체를 정제한다. 용매 그자체(예를 들어, 메틸 펜탄, 사이클로헥산, 헥산 또는 톨루엔)이 바람직하게 유사한 방식으로 처리된다.

공급물을 중합 반응기에 공급하기 이전에 가열하거나 냉각할 수 있다. 추가의 단량체 및 용매를 제 2 반응기(사용된다면)에 첨가하고 반응기를 가열하거나 냉각시킬 수 있다.

일반적으로, 촉매 성분을 분리 용액으로서 반응기에 첨가하거나 반응기에 첨가하기 이전에 예비혼합할 수 있다.

중합 반응기중 체류 시간은 반응기의 설계 및 용량에 의존할 수 있다. 일반적으로 반응기는 반응물의 완전 혼합을 달성하기 위한 조건 하에서 수행되어야 한다. 연속적으로 2개의 반응기가 사용되는 경우, 최종 중합체의 50 내지 95중량%가 제 1 반응기에서 중합되고 나머지가 제 2 반응기에서 중합되는 것이 바람직하다. 이중 병렬 반응기 구성을 사용하는 것 또한 가능하다. 반응기를 분리할 때, 용매를 제거하고 생성된 중합체를 통상적인 방식으로 마무리한다.

2개 이상의 중합 반응기를 사용하는 것이 또한 본 발명의 범주에 포함된다.

또한, 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 중합체에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 발명의 방법에 수득가능한 중합체, 가소제 및 충전제를 포함하는 화합물에 관한 것이다.

하나의 이중 결합만을 갖도록 중합된 비닐 노보넨 비공액 다이올레핀의 상대적으로 높은 비율 때문에, 중합체는 경화를 위해서 이용가능한 비닐 노보넨으로부터 유래된 많은 이중 결합을 포함한다. 비닐 노보넨으로부터 유래한 이중 결합은, 특히 피옥사이드계 경화 시스템을 사용하는 경우 높은 경화 속도를 제공한다.

이러한 이유로, 피옥사이드 경화 방법으로 제조시, 바람직하게는 호스, 케이블 및 와이어 외피, 프로파일 및 열가소성 가황물의 제조시 본 발명의 중합체를 사용하는 것이 매우 바람직하다.

본 발명의 방법으로 수득되는 중합체는, 예를 들어 탄소수 3 내지 23의 하나 이상의 α -올레핀의 단량체 단위를 함유할 수 있다. 이러한 α -올레핀의 예는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 및 1-옥텐이다. 바람직하게, 중합체는 α -올레핀으로서 프로필렌의 단량체 단위를 함유한다.

중합체는 10000 내지 500000kg/kmol의 중량평균 분자량을 가질 수 있다. 바람직하게, 중합체는 20000 내지 400000kg/kmol, 보다 바람직하게는 50000 내지 300000kg/kmol의 중량평균 분자량을 가진다.

예를 들어, 중합체는 비닐 노보넨 0.01 내지 20중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%몰%, 보다 바람직하게는 0.2 내지 6중량%를 함유한다. 1 내지 5중량% 비닐 노보넨을 함유하는 중합체가 보다 바람직하다.

바람직한 바이닐 노보넨은 5-바이닐-2-노보넨이다. 본 발명의 하나의 실시태양에서, 중합체는 에틸렌, α -올레핀 및 바이닐 노보넨을 갖는다. 본 발명의 두 번째 실시태양에서, 중합체는 에틸렌, α -올레핀 및 바이닐 노보넨 및 추가의 비공액 다이엔, 예를 들어 다이사이클로펜타다이엔, 1,4-헥사다이엔, 5-메틸렌-2-노보넨 및 5-에틸리텐-2-노보넨, 바람직하게는 5-에틸리텐-2-노보넨을 포함한다.

바람직하게 중합체는 0.01중량% 이상, 보다 바람직하게 0.05중량% 이상의 5-에틸렌-2-노보넨을 포함한다.

바람직하게 중합체는 40 내지 90중량%의 에틸렌, 0.1 내지 10중량%의 비공액 다이엔을 포함하며, 나머지는 α -올레핀이다.

중합체가 하기 조건을 충족하면 매우 양호한 결과가 수득된다:

[VNB]는 0.01 보다 크고;

$\Delta\delta$ 는 $30-15*[VNB]$ 보다 크되, $\Delta\delta$ 는 음의 값이 아니고,

이에 따라 [VNB]는 중합체중 바이닐 노보넨의 함량(중량%)이고, $\Delta\delta$ 는 125°C에서 동력학 기계 분광계(DMS)로 측정했을 때, 0.1rad/s의 각진동수에서의 위상각 δ 와 100rad/s의 각진동수에서의 위상각 δ 의 차이를 등급으로 표시한다. 이러한 $\Delta\delta$ 양은 물질 중에 존재하는 초분자(장분지쇄) 구조의 양에 대한 측정이며, 본원에서 참조로서 인용하는 문헌[H. C. Booi, Kautschuk+ Gummi Kunststoffe, Vol. 44, No. 2, pages 128-130]에 개시되어 있다.

바람직하게 $\Delta\delta$ 는 $35-15*[VNB]$ 보다 크다.

상기 조건 다음으로 보다 바람직하게 중합체는 하기 조건도 만족한다:

$\Delta\delta$ 는 $25-12.5*(Q-2)$ 보다 크며, 여기서 Q는 M_w/M_n 이고, M_w 는 중량평균 분자량이며, M_n 은 수평균 분자량이다.

이하, 본 발명을 하기 실시예 및 비교예를 통하여 설명하고자 하나, 이에 한정되지는 않는다.

실시예

Mw 및 Mn(중량평균 분자량 및 수평균 분자량) 분석

실시예에 개시된 바와 같이 제조된 엘라스토머 공중합체를 하기 개시된 방법에 따라 크기 배제 크로마토그래피 및 시차 점도계(SEC-DV)를 사용하여 분석하였다. 모든 공중합체는 엘라스토머성이고 DSC 분석한 결과 25°C 보다 높은 온도에서 피크를 가지며 피크를 나타내지 않았다.

이러한 SEC-DV 분석을 위한 설비 및 실험 조건은 하기와 같다:

설비:

- 크기 배제 크로마토그래피에 사용되는 DRI 탐색기를 갖는 워터스 M150c 겔 투과 크로마토그래피(GPC)
- 비스코텍 시차 점도계(DV), 모델 100-02
- 가열된 선 계면(HLI)을 갖는 평형 배열의 탐색기
- 어마(Erma) 용매 탈기채기 ERC-3522
- 리크로마(Lichrome) III 펌프 펄스 완충장치(비스코텍) 및 고감 부품(워터스(Waters))

데이터 가공: 비스코텍 데이터 가공 소프트웨어, UNICAL 4.04 또는 고급 버전

칼럼: 토요 소다(TSK) GMHXL-HT 혼합 베드(4x)

구경: 선형 폴리에틸렌(PE) 표준(분자량 0.4 내지 4000kg/몰)을 갖는 유니버살 구경

온도:

- 칼럼 오븐 140°C
- 주사 구획 150°C
- 펌프 용매 구획 60°C
- DV 오븐 150°C

SEC 조건: 유동 1.0ml/분

주사 부피: 0.300ml

용매/용출: 로놀 안정화제 약 1g/L로 증류된 1,2,4-트라이클로로벤젠

시료 제조:

- 약 150°C에서 4시간 동안 용해
- 1.2미크론 Ag 여과기를 통한 여과
- 약 1.0mg/ml의 시료 농도

중합체의 조성

푸리에(Fourier) 변환 적외선 분광계(FT-IR)를 사용하여 공중합체 조성을 고무 산업에서 통상적인 방법에 따라 측정하였다. FT-IR 측정은 총 조성물에 상대적인 센트당 중량으로 다양한 단량체의 조성물을 제공한다.

동력학 기계 분광계에 의한 $\Delta\delta$ 의 측정

동력학 기계 실험을 8mm 평행 판 배열을 사용하여 유동측정 과학적 RDA-2 동력학 기계 분석기로 수행하여 물질의 선형 점탄성 성질을 측정하였다. 8mm 직경의 환형 디스크로부터 절단된 시험 시료를 150°C(약 15분)에서 2mm 두께 시트로 압축 성형하였다. 30% 미만의 비틀림 가닥 각쪽에서, 응력과 스트레인(strain) 간의 위상각 δ 및 전단 계수 G_d 의 절대 값을 0.1 내지 100rad/s로 각진동수의 함수로서 측정하였다. 모든 특징은 질소 분위기하에서 125°C에서 수행하였다. 시료상에서 미끄러짐을 피하기 위해 충분한 정상적인 압력의 존재를 조심스럽게 조사하였다. $\Delta\delta$ 는 0.1rad/s의 각진동수에서의 위상각 δ 와 100rad/s의 각진동수에서의 위상각 δ 의 차이로부터 계산하여 등급으로 표시한다.

ML(1+4) 125°C는 125°C에서 측정된 문니(Mooney) 점도이다.

연속적 중합화 공정

중합화를 연속적으로 1 또는 2개의 용액 중합화 반응기(각각 3L의 부피)에서 수행하였다. 공급 스트림을 다양한 흡수 매질과 접촉시킴으로써 정제하여 순도를 저하시키는 촉매, 예컨대 물, 산소 및 당분야의 숙련가에게 공지된 극성 화합물을 제거하였다.

공정은 모든 공급 스트림에서 연속적이다. 예비혼합된 헥세인, 프로펜, 에틸렌, 다이엔, 수소, 알루미늄세인 및 원자 부피 아민 및/또는 원자 부피 알콜을 (제 1)반응기에 공급하기 전에 미리 냉각시켰다. 본원에서 참조로 인용하는 미국 특허 제 6,063,879 호 및 국제 특허출원 공개 제 02/070569 호에 개시된 방법에 따라 제조된, 하기 표 1에 개시된 예비촉매 및 입수가능하다면 t-BF₂O 보레이트 용액을 (제 1)반응기에 개별적으로 공급하였다. 중합체 용액을 배출 라인을 통해 연속적으로 제거하고, 밀(mill)상에서 주어진 시간동안 제조되는 중합체를 연속적인 증기 스트립핑(striping) 및 이어서 회분식 건조에 의해 후처리하였다.

조건 및 중합체 데이터를 하기 표 2 및 3에 나타내었다.

[표 1]

촉매 성분의 설명

촉매 1	촉매, η^5 -(퍼플루오로페닐사이클로펜타다이에닐)(트라이-t-부틸포스핀이민)티탄 다이클로라이드
촉매 2	촉매, η^5 -(퍼플루오로페닐사이클로펜타다이에닐)(트라이-t-부틸포스핀이민)티탄 다이메틸
촉매 3	촉매, η^5 -(사이클로펜타다이에닐)(트라이-아이소-프로필포스핀이민) 티탄 다이메틸
촉매 4	촉매, η^5 -(사이클로펜타다이에닐) 1,3-비스(2,6-다이메틸페닐)-이미노이미다졸린 티탄 다이메틸
MMAO-7	AKZO-노벨(네델란드)로부터 구입한 개질화 메틸알루미늄 세인 전형적인 Al 함량: 아이소파 E 중 13.7중량%
BHT	2,6-다이-t-부틸-4-메틸페놀
BHEB	2,6-다이-t-부틸-4-에틸페놀
t-BF ₂₀	트라이틸륨 테트라키스 (퍼플루오로페닐) 보레이트, [CPh ₃][B(C ₆ F ₅) ₄]
촉매 A	Me ₂ SiC ₅ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₄
촉매 B	사이클로펜타다이에닐-9-(2,7-t-부틸)플루오르에닐-다이(4-트라이에틸실릴)페닐)실레인 하프늄 다이메틸
SEAC	에틸알루미늄 세스퀴클로라이드
DCPAE	다이클로로페닐 아세트 에틸 에스터

표들로부터 본 발명에 따른 실시예의 경우, "많은" 양의 t-BF20 조촉매를 사용하는 비교예에 비하여 동일한 Δδ에 대해 보다 많은 VNB가 도입될 수 있다는 것을 명확하게 알 수 있다.

보다 낮은 Δδ 값은 보다 (고도로) 분지된 중합체 물질의 존재를 의미한다. 겔 형성은 보다 고도로 분지화된 물질의 존재와 관련한다.

실시예 1과 대비한 비교 실험 A

실시예 1에서는 촉매를 촉매 활성화제인 MMAO-7과 함께 적용했다. 제조된 EPDM 중합체는 높은 VNB 함량 및 Δδ로 18.5의 비교적 낮은 분지도를 가졌다. 비교 실험 A의 중합체는, 촉매 활성화제로서 BF20이 적용되었는 바, 또한 유사한 조건 하에서, 상당히 더 낮은 VNB 함량을 가진 반면 분지도는 더 높아 더 낮은 Δδ(12.1)가 얻어진다.

실시예 1 및 2에 대비한 비교 실험 A 및 B

상기 현상은 반응기 구성에 대해 독립적이다. 실시예 1 및 2에서는 MMAO-7을 촉매 활성화제로서 사용했다. 실시예 1은 단일 반응기 구성(3L)을 가진 반면, 실시예 2는 직렬 2 반응기 구성(3L+ 3L)을 가졌다. 이들 실험에서 양 EPDM 중합체 모두 중간 분지도(18.5 및 15.5의 Δδ)에서 높은 VNB 함량을 가졌다. 비교 실험 A 및 B에서는 BF20을 촉매 활성화제로서 사용했다. 비교 실험 A는 1 반응기 구성(3L)을 가진 반면, 비교 실험 B는 직렬 2 반응기 구성(3L+ 3L)을 가졌다. 양 실험에서 EPDM 중합체는 낮은 VNB 함량으로 제조되었으며, 그 결과 높은 분지도가 얻어졌다(양 실험 모두 12.1의 Δδ). 실시예 1뿐만 아니라 실시예 3, 6 및 7은 VNB가 일반적으로 Δδ를 더 낮게 한다는 것을 보여 준다.

실시예 3

실시예 3에서는 EPDM 중합체를 극히 높은 VNB 함량(4중량%)으로 제조했다. 적용된 촉매 활성화제는 MAO였다.

실시예 4에 대비한 비교 실험 C

실시에 4에서는 매우 높은 VNB 함량(3.2)을 갖는 EPDM 중합체를 MAO 활성화된 촉매로 제조했다. 비교 실험 C에서는 보레이트-활성화된 촉매를 또한 동일한 조건 하에 사용했다. 비교 실험 C에 비하여, 실시예 4의 VNB-함량은 $\Delta\delta$ 로 동등량(9.0 및 8.6)의 분지를 수득하기 위해 대략 10배 더 높았다.

실시예 5, 7 및 8

실시예 5 및 7에서는 본 발명에 따른 상이한 두 촉매를 사용하고 MAO로 활성화시켰다. 실시예 5(Cat3)에서 VNB 함량은 비교적 높으나(1.3중량%), 단지 중간 정도의 분지가 얻어졌다(20의 $\Delta\delta$). 실시예 8(Cat1)에서, 0.32중량%의 VNB 함량에서 낮은 분지 수준이 얻어졌다(30의 $\Delta\delta$).

실시예 8에 대비한 비교 실험 C

실시예 8(MAO 활성화) 및 비교 실험 C(보레이트 활성화)에서는 거의 동등한 VNB 함량(0.32중량% 및 0.34중량%)으로 두 EPDM 중합체를 제조했다. 양 경우에 촉매 1을 적용했다. MAO 활성화된 실시예 8은 거의 분지되지 않았으나(30의 $\Delta\delta$), 보레이트 활성화된 비교예 C는 고도로 분지되었다(8.6의 $\Delta\delta$).

실시예 6

실시예 6에서는 BHT 대신 BHEB를 사용했다. 또한 이 경우에, VNB 함량은 높았으며(1.4중량%) 분지도는 과도하게 높지 않았다(13의 $\Delta\delta$).

실시예 7에 대비한 비교 실험 A

실시예 7(MAO 활성화)에서는 BEHB 또는 BHT를 사용하지 않았다. 중합체는 거의 분지되지 않았다(34의 $\Delta\delta$). 비교 실험 A(보레이트 활성화)에서 동일한 VNB 함량(0.29중량%)을 갖는 EPDM 중합체를 제조하였고, 이는 상당량의 분지를 가졌다(12.1의 $\Delta\delta$).

실시예 9

실시예 9에서는 MMAO-7을 사용했다. 제조된 EPDM 중합체는 낮은 VNB 함량을 가져, $\Delta\delta$ 로 34.4의 낮은 분지도를 가지게 되었다.

실시예 10 및 11

실시예 10 및 11에서는 MMAO-7을 Cat 4와 조합하여 사용했다. 제조된 EPDM 중합체는 그들의 VNB 함량에 비해 비교적 높은 $\Delta\delta$ 값을 가졌다.

비교예 D

비교예 D는 바나듐계 지글러 나타 촉매가 낮은 VNB 함량(0.58중량%)에서 비교적 낮은 $\Delta\delta$ 를 수득한다는 것을 입증한다. 실시예 6(VNB 1.42중량%)에 비해, 더 낮은 VNB 함량에서 유사한 $\Delta\delta$ 가 얻어졌다.

비교예 E

비교예 E에서는 VNB를 첨가하지 않고 보레이트 및 특별한 Ti계 촉매를 사용하여 비교적 낮은 $\Delta\delta$ 가 수득된다는 것을 알 수 있다.

비교예 F

비교예 F에서는 무시가능한 VNB 함량에서 BF₂O를 특별한 Hf 촉매와 조합하여 사용하여 비교적 낮은 $\Delta\delta$ 가 수득된다는 것을 알 수 있다.

비교예 G

비교예 G에서는 보레이트-활성화된 촉매를 적용하여 높은 VNB 함량을 갖는 EPDM 중합체를 제조하기 위해 노력했다. 안정한 조건 하에서 과도한 반응기 오염(fouling) 없이 이러한 실험을 수행하는 것은 불가능했다.

[표 2a]

중합 조건

실 예	C6 l/h	C2 NL/h	C3 g/h	ENB mmol/L C6	VNB mmol/L C6	MMAO- 7 mmol/h	BHT mmol/h	BHEB mmol/h	보조 촉매 t-BF20 mmol/h	촉매	촉매 mmol/h	온도 ℃ 공급물	온도 ℃ 계 1 반응기	온도 ℃ 계 2 반응기	제조 속도 g/h
1	18	905	1058	18.9	9.4	10.4	5.2	-	-	2	0.057	-25	90	-	1475
2	16.6	1119	1832	26.7	22.2	8.7	4.4	-	-	2	0.012	-24	91	89	1710
3	17.3	1048	1511	5.1	50.8	11	5.5	-	-	2	0.046	-26	90	-	1478
4	16.5	1001	2031	5.3	41.7	10.4	5.2	-	-	2	0.029	-25	89	-	1462
5	14.5	992	3313	66.5	19.9	6.18	11	-	-	3	0.070	-47	93	-	1930
6	17.3	1106	1596	27.6	18.6	4.3	-	4.1	-	2	0.051	-55	90	-	1979
7	17.2	1138	1349	20.3	3.4	3.6	-	-	-	2	0.046	-55	94	-	1763
8	18.1	1123	900	19.3	2.9	18.3	4.8	-	-	1	0.546	-26	89	-	1408
9	18.1	1125	899	19.0	3.8	7.87	4.0	-	-	2	0.013	-25	89.7	-	1500
10	15.2	566	1426	4.0	53.2	10.4	5.2	-	-	4	0.008	10	71	-	712
11	18.1	900	1124	21.1	7.8	5.2	2.6	-	-	4	0.028	-29	90	-	1481

[표 2b]

비교 실험	C6 l/h	C2 NL/h	C3 g/h	ENB mmol/L C6	VNB mmol/ L C6	MMAO- 7 mmol/h	BHT mmol/h	BHEB mmol/h	모조 촉매 t-BF20 mmol/h	촉매	촉매 mmol/h	온도 ℃ 공급물 반응기	온도 ℃ 계 1 반응기	온도 ℃ 계 2 반응기	제조 속도 g/h
A	18	897	1136	19.1	2.8	3.28	1.64	-	0.01	2	0.007	-25	91	-	1476
B	18	844	1132	17.4	2.6	3.28	1.6	-	0.03	2	0.010	-24	89	81	1478
C	18.1	1139	836	19.2	3.8	3.94	1.87	-	0.02	1	0.008	-25	92	-	1516
D	15.1	885	3180	24.2	8.1	-	-	-	-	V 촉매 시스템*	-	-55	52	-	1247
E	18.0	969	523	32.3	-	4.34	2.16	-	0.039	Cat A	0.026	-36	82	-	1419
F	18.1	975	516	24.3	0.8	1.93	0.97	-	0.02	Cat B	0.014	-25	90	-	1362
G	중합 공정 수행시도 실패														

1.63 SEAC mmol/l C6, 0.055 mmol/l C6 VCC13 및 0.22 mmol/l C6 DCPAF로 구성된 바다플케 지를러 나타 촉매 시스템.

[표 3]

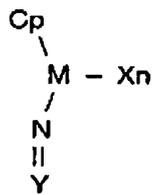
중합체 특성 데이터									
실시예	중량% C2	중량% ENB	중량% VNB*	ML(1+4) 125℃	MSR	Mw kg/mol	Mw/Mn	Mz/Mw	Δ δ
1	65.9	2.54	1.12	68	0.53	260	3.2	3.4	18.5
2	67.3	2.34	1.65	66	0.55	245	2.9	3.1	15.5
3	67.6	0.59	4.04	59	0.43	280	4.5	5.0	1.5
4	62.8	0.57	3.22	28	0.55	215	3.9	5.3	9.0
5	54.6	5.29	1.33	78	0.50	280	3.0	3.3	20.2
6	65.0	2.32	1.42	63	0.52	240	3.7	3.8	13.4
7	72.6	2.19	0.28	64	1.05	190	2.2	2.1	45.3
8	67.3	2.46	0.32	60	0.85	210	2.4	2.2	29.6
9	69.8	2.26	0.40	63	0.90	205	2.1	2.1	34.4
10	60.0	0.43	4.99	58	0.53	1600	17.8	6.1	10.8
11	66.2	2.35	0.75	68	0.77	310	3.5	5.3	28.4
비교실험									
A	66.7	2.51	0.29	64	0.57	230	2.6	2.5	12.1
B	61.8	2.40	0.29	60	0.55	215	2.6	2.5	12.1
C	66.9	2.15	0.34	60	0.44	260	5.9	3.2	8.6
D	65.7	2.43	0.58	66	0.58	225	2.5	2.3	13.6
E	66.3	2.83	0	61	0.58	190	2.4	1.9	7.9
F	68.5	2.34	bdl	68	0.63	240	2.5	2.1	16.4
G	높은 VNB 공급물에서 t-BF2O를 사용하여 적절한 방법으로 실험을 수행할 수 없었다. 심지어 개시 동안에도, 젤화에 의한 오염으로 인해 실험이 실패했다.								
*: [VNB] 단일 혼합된 VNB로서 FT-IR로서 측정됨 bdl: 검출 한계 미만, FT-IR에 의해 VNB 검출 안됨									

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 단일 사이클로펜타다이에닐 리간드 및 일치환된 질소 리간드를 갖는 가교되거나 가교되지 않은 하기 화학식 I로 정의되는 촉매, (b) 알루미늄산 활성화 화합물 및 (c) 상기 촉매 1몰 당 0 내지 0.20몰의 추가의 활성화 화합물을 포함하고; 촉매계로서 적용되는, 에틸렌, α-올레핀 및 바이닐 노보넨의 단량체 단위를 포함하는 중합체의 제조방법:

화학식 I



상기 식에서,

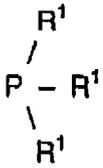
Y는 (ai) 하기 화학식 II로 정의되는 인 치환체, (aii) 하기 화학식 V로 정의되는 치환체 및 (aiii) 하기 화학식 VI로 정의되는 치환체로 이루어진 군으로부터 선택되고;

Cp는 사이클로펜타다이에닐, 치환된 사이클로펜타다이에닐, 인텐일, 치환된 인텐일, 플루오레닐 및 치환된 플루오레닐로 이루어진 군으로부터 선택된 리간드이고;

X는 활성화 가능한 리간드이고, n은 M의 원자가 및 X의 원자가에 따라 1 또는 2이고;

M은 티탄, 하프늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 4족 금속이다:

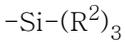
화학식 II



[상기 식에서,

R^1 은 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 치환되지 않거나 할로젠 원자로 추가로 치환된 C_{1-20} 하이드로카빌 라디칼, C_{1-8} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 또는 아릴옥시 라디칼, 아미도 라디칼, 하기 화학식 III의 실릴 라디칼 및 하기 화학식 IV의 게르마닐(germanyl) 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된다:

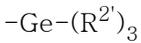
화학식 III



[상기 식에서,

R^2 는 서로 독립적으로 수소 원자, C_{1-8} 알킬 또는 알콕시 라디칼, 및 C_{6-10} 아릴 또는 아릴옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된다]

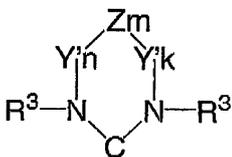
화학식 IV



[상기 식에서,

R^2 는 독립적으로 수소 원자, C_{1-8} 알킬 또는 알콕시 라디칼, 및 C_{6-10} 아릴 또는 아릴옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된다]

화학식 V



[상기 식에서,

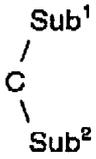
Y 는 CR^3R^3 , $C=CR^3R^3$, $C=NR^3$, $SiRR$, $C=O$, NR^3 , PR^3 , O 또는 S 이고,

Z 는 $-A=A-$ 이며, 각각의 A 는 CR^3 , N 또는 P 이고,

R^3 은 서로 독립적으로 수소 원자, 하이드로카빌 라디칼, 화학식 III에 따른 실릴 라디칼 또는 화학식 IV에 따른 게르마닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고,

k , m 및 n 은 독립적으로 0, 1, 2 또는 3의 값이고, 이 때 $k+m+n$ 의 값은 0보다 크다]

화학식 VI



[상기 식에서,

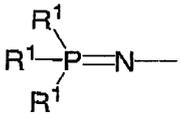
Sub¹ 및 Sub²는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌; 실릴기, 아미도기 및 포스포도기로 이루어진 군으로부터 선택된다]

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

사용된 촉매가 하기 화학식 VII의 금속에 공유 결합된 포스핀이민 리간드를 함유하는 제조방법:

화학식 VII



상기 식에서,

R¹은 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 치환되지 않거나 할로젠 원자로 추가로 치환된 C₁₋₂₀ 하이드로카빌 라디칼, C₁₋₈ 알콕시 라디칼, C₁₋₆ 아릴 또는 아릴옥시 라디칼, 아미도 라디칼, 화학식 III의 실릴 라디칼 및 화학식 IV의 게르마닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

촉매가 포스핀이민 리간드로서 트라이-(t-부틸)포스핀이민인 제조방법.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

사용된 알루미나 산이 하기 화학식의 화합물인 제조방법:



상기 식에서,

R^4 는 서로 독립적으로 C_{1-20} 하이드로카빌 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고;

m 은 0 내지 50이다.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 수득가능한 중합체.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

[VNB]가 0.01 보다 크고;

$\Delta\delta$ 가 $30-15*[VNB]$ 보다 크되, 음의 값이 아니고;

이 때, 상기 [VNB]는 중합체중의 바이닐 노보넨의 함량(단위: 중량%)이고, $\Delta\delta$ (단위: °)는 125°C의 온도에서 동력학 기계 분광계로 측정했을 때, 0.1rad/s의 각진동수에서의 위상각 δ 와 100rad/s의 각진동수에서의 위상각 δ 의 차이인, 중합체.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

$\Delta\delta$ 가 $35-15*[VNB]$ 보다 큰 중합체.

청구항 8.

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

바이닐 노보넨의 함량이 0.1 내지 4중량%인 중합체.

청구항 9.

제 5 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

중합체가 약 0.01중량% 이상의 5-에틸렌-2-노보넨을 포함하는 중합체.

청구항 10.

제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

$\Delta\delta$ 가 $25-12.5*(Q-2)$ (여기서, Q 는 M_w/M_n (여기서, M_w 는 중량평균 분자량이고, M_n 은 수평균 분자량이다)이다) 보다 큰 중합체.