

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 232/00

(11) 공개번호 특2000-0064810
(43) 공개일자 2000년11월06일

(21) 출원번호	10-1998-0707757	(87) 국제공개번호	WO 1998/33830
(22) 출원일자	1998년09월29일	(87) 국제공개일자	1998년08월06일
번역문제출일자	1998년09월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1998/00366		
(86) 국제출원출원일자	1998년01월29일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 아일랜드 캐나다 중국 일본 대한민국 멕시코 미국		
(30) 우선권 주장	97-18491 1997년01월31일 일본(JP)		
	97-51638 1997년03월06일 일본(JP)		
(71) 출원인	데이진 가부시기가이샤 야스이 쇼사꾸 일본 오사카후 오사카시 주오구 미나미혼마찌 1초메 6방 7고바이엘 악티엔게 젤샤프트 빌프리더 하이드러 독일 데-51368 레버쿠센, 파텐테 운드 리젠젠, 콘제른베레이크 알피 니따 히데야끼 일본 도오교도 히노시 아사히가오까 4초메 3-2 도오교 연구센터데이진가부시 끼가이샤 나이 하시주메 기요나리 일본 도오교도 히노시 아사히가오까 4초메 3-2 도오교 연구센터데이진가부시 끼가이샤 나이 다께우찌 마사끼 일본 도오교도 히노시 아사히가오까 4초메 3-2 도오교 연구센터데이진가부시 끼가이샤 나이 이와따 가오루 일본 도오교도 히노시 아사히가오까 4초메 3-2 도오교 연구센터데이진가부시 끼가이샤 나이		
(72) 발명자			
(74) 대리인	박해선, 조영원		

심사청구 : 없음

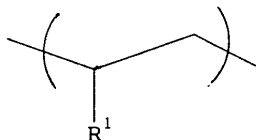
(54) 알파-올레핀-시클로올레핀 공중합체 및 그의제조 방법

요약

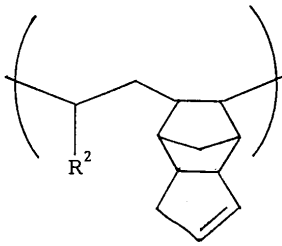
본 발명은,

(1) 본질적으로 하기 화학식 (1A)로 나타내어지는 α -올레핀 성분 0 내지 39 몰 % 및 하기 화학식 (1B)로 나타내어지는 시클로올레핀 조성물 61 내지 100 몰 %로 구성되며, (2) 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정하였을 때, 0.1 내지 10 dl/g 범위의 환원 점도 η_{sp}/c 를 갖는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체, 이들의 수소화 공중합체 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다 :

[화학식 1A]



[화학식 1B]



[상기 식중, R^1 및 R^2 는 수소 원자 혹은 C_{1-16} 포화 지방족 탄화수소기이다].

대표도

도1

명세서

기술분야

본 발명은 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 α -올레핀으로부터 유도된 구조 단위 및 시클로올레핀으로부터 유도된 구조 단위의 교호 배열성(交互配列性, alternation)을 증가시킨, 즉, 높은 수준의 교호 배열성 및 화학적 균질성을 갖는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 전구체로서 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체를 수소화하여 수득한 수소화 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체는 높은 광학적 균질성과 투명도를 가지며, 따라서 광학 디스크 물질이나 다른 광학 재료에의 용도에 적합하다.

배경기술

광학 디스크 물질 및 광학 렌즈와 같은 광학 재료에 사용되는 플라스틱은 투명도 외에 광학 등방성(낮은 복굴절), 치수 안정성, 내후성 및 열적 안정성과 같은 여러 특성이 요구된다. 종래에는 폴리카보네이트 및 폴리메틸 메타크릴레이트가 이러한 광학적 용도에 주로 사용되어왔으나, 폴리카보네이트는 큰 고유 복굴절 및 성형체의 광학 비등방성의 경향 등의 단점이 있으며, 폴리메틸 메타크릴레이트 역시 높은 수분 흡수에 기인한 불충분한 치수 안정성 및 낮은 내열성과 같은 단점을 갖는다.

현재, 광학 디스크 물질로 대부분 폴리카보네이트를 사용하고 있으며, 디지털 비디오 디스크(DVD)의 발명으로 대표되는 증가된 용량의 마그네틱 광학 디스크(MOD) 및 높은 기록 밀도의 최근의 발전에 따라, 폴리카보네이트의 복굴절도 및 수분 흡수에 의한 디스크의 휨과 같은 문제들이 관심의 대상이 되어왔다.

이러한 상황에서, 폴리카보네이트를 대체하기 위한 시클릭 올레핀 중합체의 분야에서 발전이 가속화되어 왔다. 이러한 폴리머의 제조 방법은 하기의 두 가지 종류로 구분될 수 있다.

(1) 복분해 촉매로 시클릭 올레핀을 개환 중합하고, 중합체의 주사슬 상의 생성된 불포화 이중 결합을 수소화 하는 방법, 및

(2) 시클릭 올레핀을 개환하지 않고 지글러-나타 촉매 혹은 카민스키 촉매를 사용하여 에틸렌과 같은 α -올레핀과 시클릭 올레핀을 공중합 하는 방법.

방법 (1)의 장점은 중합체의 1차 구조가 균일하게 형성되기 때문에 높은 화학적 균질성을 수득할 수 있으며, 성형되었을 때, 높은 투명도를 갖는 중합체를 수득할 수 있으나, 높은 내열성을 수득하기 위하여 값 비싼 폴리시클릭 올레핀을 반드시 사용하여야 한다. 예를 들어, 현재 상업적으로 얻을 수 있는 그러한 올레핀으로는 단량체로서 사용되는 무정형 폴리올레핀 수지[ZEONEX(Nihon Zeon사), ARTRON(Nihon Synthetic Rubber사)], 디시클로펜타디엔과 상응하는 디에노필의 디엘스-알더 부가 생성물[Polymer Preprints, Japan Vol.44, No.1, 81-83 (1995) 참조]에 따라 수득한 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센이 있다. 하지만 이들 폴리시클릭 단량체의 합성 및 정제는 비용이 많이 들고 따라서 경제적으로 유리하지 않다.

방법 (2)는 값이 비싼 폴리시클릭 올레핀을 사용하지 않고 높은 내열성을 갖는 중합체를 수득할 수 있으므로 매우 경제적인 방법이다. 예를 들어, 140 °C 이상의 유리 전이 온도를 갖는 에틸렌-노르보닌 공중합체를 노르보닌(하기에 'NB'로 약칭한다)의 조성비를 증가시킴으로써 수득 가능하다는 것이 공지되어 있다[B.L. Goodall et al., Macromol. Symp. 89, 421-423 (1995)]. 그러나 이 방법의 본질적인 문제점은 중합체의 화학적 균질성을 수득하기 어렵다는 것이다. 대부분의 공중합체의 경우에, 단량체의 반응성은 단량체의 조성비 및 농도, 중합 온도 및 촉매의 농도와 같은 인자들에 따라 변화하며, 따라서 중합 반응이 진행됨에 따라 생성되는 공중합체의 조성비를 일정하게 유지하기 힘들다.

에틸렌과 α -올레핀을 사용한 수득한 많은 수의 에틸렌-시클릭 올레핀 공중합체가 제안되어 왔으나, 대부분 중합 반응 도중 일정한 에틸렌 압력을 유지하며 중합된 것이며, 화학적 비율([시클릭 올레핀]/[에틸렌])로 나타내어지는 단량체의 조성비가 중합 반응이 진행됨에 따라 감소하기 때문에 공중합체에 도입되는 시클릭 올레핀의 비는 점차 감소한다. 이러한 공중합체의 조성비의 변화는 중합체의 밀도에 영향을 주고, 따라서 광 분산 부위가 증가하여 낮은 투명도를 유발한다. 또한, 에틸렌의 반응

성이 통상적으로 시클릭 올레핀의 반응성보다 크기 때문에, 에틸렌 단독 중합체, 올리고머 및 부분적으로 결정인 에틸렌 블록을 포함하는 공중합체를 생성하는 경향이 있고, 따라서 낮은 투명도를 유발한다.

상기 단점을 해결하기 위한 방법의 하나는 에틸렌 및 시클릭 올레핀의 교호 배열성의 수준을 증가시키기 위하여 촉매를 개질하는 것이며(일본 특허 제 6-339327호), 다른 하나는 폴리에틸렌 및 에틸렌 블록의 생성을 최소화하는 것이다(일본 특허 제 6-271628호 및 제 8-12712호). 그러나, 광학적 균질성과 투명도의 엄격한 요구를 충족할 광학 디스크 물질을 포함하는 용도에 적합한 중합체를 수득하는 데에는 아직 어려움이 있다.

이러한 상황에서, 값이 비싼 시클릭 올레핀을 사용하지 않고 광학 균질성 및 투명도 및 높은 내열성을 갖는 광학 용도에 적합한 시클릭 올레핀 중합체의 제조를 위한 방법이 제공되지 않았으므로 이 분야의 진전이 요구된다.

디시클로펜타디엔(하기에 'DCPD'로 약칭한다)은 많은 상이한 시클릭 올레핀의 합성을 위한 출발 물질로서 사용되며 시클릭 올레핀 가운데 가장 값이 싸다. 그러나 이 물질에 대한 연구는 상기 단량체를 함유한 α -올레핀-DCPD 공중합체가 공중합체 안에 DCPD로부터의 불포화 이중 결합을 함유하기 때문에 제한되어 왔다.

에틸렌-DCPD 공중합체 자체는 공지되어 있다. 문헌[H. Schnecko, et al., Angew. Macromol. Chem., 20, 141-152 (1971)]은 바나듐 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을 함유하는 지글러-나타 촉매를 에틸렌 및 DCPD의 공중합 반응에 사용하여 조성비 6-100 몰 %의 조성비로 DCPD 조성을 갖는 에틸렌-DCPD 공중합체를 수득하는 방법을 기재하고 있다. 상기 문헌은 에틸렌 및 DCPD가 바나듐 촉매와 함께 랜덤 공중합 반응을 수행하는 것을 제안하고 있다.

다른 한편으로, 카민스키 촉매를 사용한 에틸렌-DCPD 공중합체에 관한 수개의 보고가 있다. 일본 특허 공보 7-13084호는 비스(시클로펜타디엔일)지르코늄클로리드 및 알루미늄산을 촉매로 사용한 에틸렌과 DCPD의 공중합 반응에 대하여 개시하고 있다. 그러나, 생성된 공중합체의 DCPD 조성물의 조성비는 20 몰 % 이하이다. 일본 특허 제 2504495호 및 특개평 7-224122호 공보 및 특개평 7-13084호 공보에는 사용될 수 있는 단량체로서 DCPD가 언급되어 있으나 자세한 언급을 하지 않고 있다.

또한, 미국 특허 4,948,856호는 에틸렌 및 DCPD를 함유한 노르보닌 종류의 단량체로부터 수득한 공중합체에 관하여 개시하고 있으며, 공중합체의 교호 배열이 바람직하다고 기술하고 있다. 하지만 교호 배열성의 수준이 증가된 공중합체는 상기 특허에 기술된 방법으로는 수득할 수 없으며, 개시된 노르보닌 종류의 단량체 가운데 DCPD의 용도에 대하여 특정한 예를 기술하지 않고 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 높은 화학적 균질성을 가지며 광학적 목적에 적합한 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

카민스키 촉매를 사용한 α -올레핀 및 DCPD의 공중합 반응에 대한 꾸준한 연구의 결과로, 본 발명자들은 DCPD의 반응성이 통상적인 바나듐 촉매와 비교하여 훨씬 높다는 것을 발견하였다. 즉, 카민스키 촉매를 사용하였을 때, DCPD 단독중합체를 수득할 수 없으며, 에틸렌과 공중합 하였을 때, 에틸렌에 대한 DCPD의 조성비가 얼마나 높은가에 상관없이 DCPD의 조성은 공중합체중 50 몰 %를 넘지 않는다. 이는 카민스키 촉매의 존재하에 DCPD 조성물의 가교 반응이 실질적으로 없다는 것을 나타낸다.

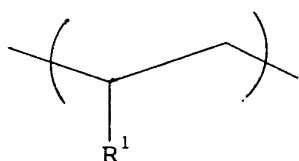
이는 현재까지 발표된 많은 보고에서와 같이 카민스키 촉매를 사용하여 NB의 중합 반응이 수행된 경우, NB의 단독 중합체가 수득되며[W. Kaminsky et al., Stud. Surf. Sci. Catal. 56, (Catal. Olefin Polym.), 425-438 (1990)] 및 50 몰 %를 넘는 몰 비율의 NB 조성을 갖는 에틸렌-NB 공중합체가 수득 [W. Kaminsky, et al., Macromol. Chem., Macromol. Symp., 47, 83-93 (1991)]된다는 증거를 토대로 NB 조성물의 가교 반응이 용이하게 수행된다는 공지된 사실을 감안하면 놀라운 발견이다.

본 발명자들은 이러한 DCPD 및 촉매의 특성에 주목했으며, 카민스키 촉매를 사용하여 반응계의 DCPD 단량체의 조성비를 α -올레핀에 대하여 특정치 이상으로 유지하고 DCPD 성분을 증가시키며, 결정성 α -올레핀 단독 중합체, 올리고머 및 블록 공중합체의 생성을 최소화하여 높은 화학적 균질성을 갖는 α -올레핀-DCPD 공중합체를 수득할 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, 수소를 상기 공중합체에 첨가하여 불포화 이중 결합을 수소화하여 수득한 수소화 α -올레핀-DCPD 공중합체는 탁월한 광학 균질성 및 투명도를 가지며, 따라서 광학 디스크 물질을 포함한 광학적 용도에 적합하다는 것을 발견하였으며, 이를 토대로 본 발명이 완성되었다.

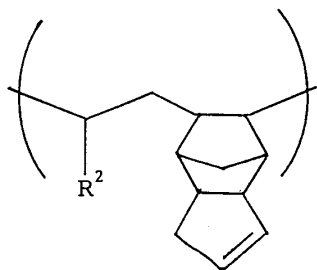
즉, 본 발명은,

(1) 본질적으로 하기 화학식 (1A)로 나타내어지는 α -올레핀 성분 0 내지 39 몰 % 및 하기 화학식 (1B)로 나타내어지는 시클로올레핀 성분 61 내지 100 몰 %로 구성되며,

화학식 1A



화학식 1B



[상기 식중, R^1 및 R^2 는 수소 원자 혹은 C_{1-16} 포화 지방족 탄화수소기이다]

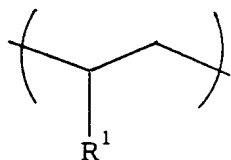
(2) 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정하였을 때, 0.1 내지 10 dl/g 범위의 환원 점도 η_{sp}/c 를 갖는, 증가된 수준의 교차 배열성을 갖는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체(이하, 공중합체 (X)로 표시하는 경우도 있음)를 제공한다.

따라서, 본 발명에 따른 상기 공중합체는 화학식 (1A) 및 화학식 (1B)로 나타내어지는 반복 단위로 이루어진 공중합체뿐만 아니라, 공중합체 (X)중 화학식 (1A)로 나타내어지는 반복 단위를 실질적으로 포함하지 않으며, 따라서 실질적으로 화학식 (1B)로 나타내어지는 반복 단위로 구성된 공중합체를 포함한다.

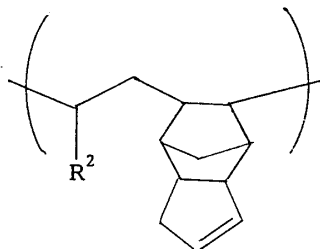
또한 본 발명은,

(1) 본질적으로 하기 화학식 (1A), (1B), (1C) 및 (1D)로 나타내어지는 반복 단위로 구성되고,

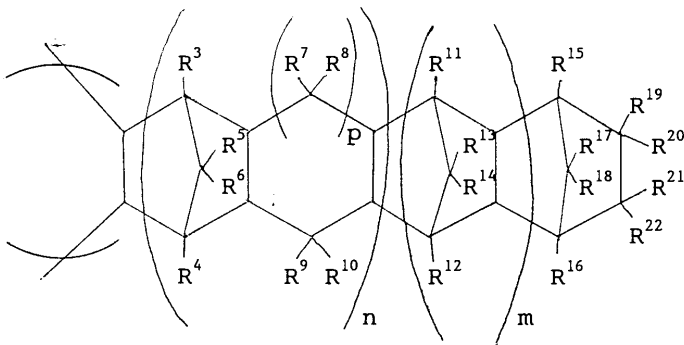
[화학식 1A]



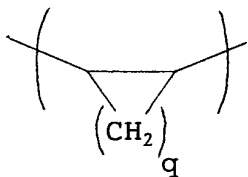
[화학식 1B]



화학식 1C



화학식 1D



[상기 식중, R^1 및 R^2 는 각각 수소 원자 혹은 C_{1-16} 포화 지방족 탄화수소기이고, n 은 0 또는 1이며, m 은 0 또는 1 내지 3의 양의 정수이고, p 는 0 또는 1이며, R^3 내지 R^{22} 는 동일 또는 상이하며 각각 수소원자, 할로겐 원자, C_{6-10} 방향족 탄화수소기 혹은 C_{1-12} 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소기이고, R^{19} 및 R^{20} 또는 R^{21} 및 R^{22} 는 함께 알킬리덴기를 형성할 수 있으며, R^{19} 또는 R^{20} 및 R^{21} 또는 R^{22} 는 이들이 결합한 두개의 탄소 원자와 하나 이상의 이중 결합을 함유할 수 있는 고리 혹은 방향족 고리일 수 있는 고리를 형성할 수 있으며, q 는 2 내지 8의 정수이다]

각각의 반복 단위 (1A), (1B), (1C) 및 (1D)의 몰 %를 나타내는 [1A], [1B], [1C] 및 [1D]의 조성비가 $([1A]+[1B]) / ([1C]+[1D]) = 95-99.9/0.1-5$, $[1A]/[1B] = 0-39/61-100$ 및 $[1D]/[1C] = 0-95/5-100$ 의 범위이며,

(2) 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정하였을 때, 0.1 내지 10 dl/g 범위의 환원 점도 η_{sp}/c 를 갖는, 증가된 수준의 교호 배열성을 갖는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체(이하, 공중합체 (Y)로 표시하는 경우도 있음)를 제공한다.

즉, 본 발명에 따른 상기 공중합체는 조성비가 $[1B] / [1C] = 95-99.9 / 0.1-5$ 의 범위가 되도록 반복 단위 (1B) 및 (1C)로 구성된 공중합체를 포함한다.

또한, 본 발명에 따른 상기 공중합체는 조성비가 $[1B] / ([1C]+[1D]) = 95-99.9 / 0.1-5$ 및 $[1D] / [1C] = 1-95 / 5-99$ 의 범위가 되도록 반복 단위 (1B), (1C) 및 (1D)로 구성된 공중합체를 포함한다.

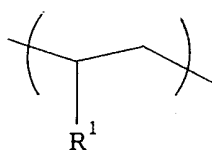
또한, 본 발명에 따른 상기 공중합체는 조성비가 $([1A]+[1B]) / [1C] = 95-99.9 / 0.1-5$ 및 $[1A] / [1B] = 1-24 / 76-99$ 의 범위가 되도록 반복 단위 (1A), (1B) 및 (1C)로 구성된 공중합체를 포함한다.

또한, 본 발명에 따른 상기 공중합체는 조성비가 $([1A]+[1B]) / ([1C]+[1D]) = 95-99.9 / 0.1-5$, $[1A] / [1B] = 1-24 / 76-99$ 및 $[1D] / [1C] = 1-95 / 5-99$ 의 범위가 되도록 반복 단위 (1A), (1B), (1C) 및 (1D)로 구성된 공중합체를 포함한다.

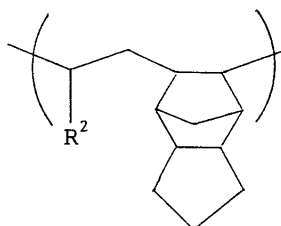
또한 본 발명은 공중합체 (X)의 불포화 이중 결합의 99 % 이상을 수소화하여 수득 가능한, 교호 배열성의 수준을 증가시킨 수소화 형태의 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체(하기에서 공중합체 (X_H)로 표시하는 경우도 있음)를 제공한다. 따라서, α -올레핀-시클로올레핀 공중합체 (X_H)는,

(1) 본질적으로 하기 화학식 (1Aa)로 나타내어지는 α -올레핀 성분의 0 내지 39 % 및 하기 화학식 (1Ba)로 나타내어지는 시클로올레핀 성분 61 내지 100 몰 %로 구성되며,

화학식 1Aa



화학식 1Ba



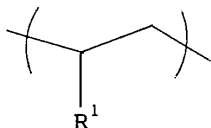
[상기 식중, R^1 및 R^2 는 각각 수소 원자 혹은 C_{1-16} 포화 지방족 탄화수소기이다]

(2) 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정하였을 때, 0.1 내지 10 dl/g 범위의 환원 점도 η_{sp}/c 를 갖는다.

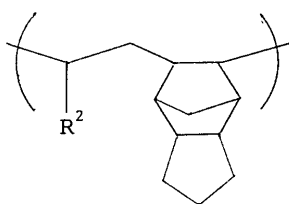
또한 본 발명은 공중합체 (Y)중 올레핀성 불포화 이중 결합의 99 % 이상을 수소화하여 수득 가능한, 교호배열성의 수준을 증가시킨 수소화 형태의 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체(하기에서 공중합체 (Y_H)로 표시하는 경우도 있음)를 제공한다. 따라서, α -올레핀-시클로올레핀 공중합체 (Y_H)는,

(1) 본질적으로 하기 화학식 (1Aa), (1Ba), (1Ca) 및 (1Da)로 나타내어지는 반복 단위로 구성되며,

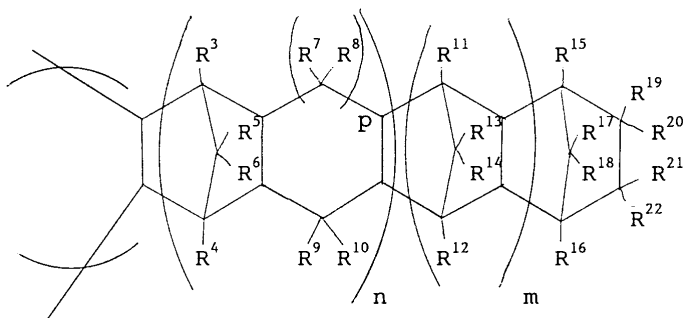
[화학식 1Aa]



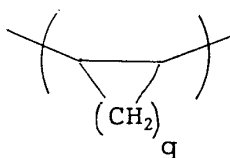
[화학식 1Ba]



화학식 1Ca



화학식 1Da



[상기 식중, R^1 및 R^2 는 각각 수소 원자 혹은 C_{1-16} 포화 지방족 탄화수소기이고, n 은 0 또는 1이며, m 은 0 또는 1 내지 3의 양의 정수이고, p 는 0 또는 1이며, R^3 내지 R^{22} 는 동일 또는 상이하하며, 각각 수소원자, 할로겐 원자, C_{6-10} 방향족 탄화수소기 혹은 C_{1-12} 포화 지방족 탄화수소기이고, R^{19} 및 R^{20} 또는 R^{21} 및 R^{22} 는 함께 알킬리덴기를 형성할 수 있거나, R^{19} 또는 R^{20} 및 R^{21} 또는 R^{22} 는 이들이 결합한 두개의 탄소 원자와 방향족 고리일 수 있는 고리를 형성할 수 있고, q 는 2 내지 8의 정수이다]

각각의 반복 단위 (1Aa), (1Ba), (1Ca) 및 (1Da)의 몰 %를 나타내는 [1Aa], [1Ba], [1Ca] 및 [1Da]의 조성비가 $([1Aa]+[1Ba]) / ([1Ca]+[1Da]) = 95-99.9/0.1-5$, $[1Aa]/[1Ba] = 0-39/61-100$ 및 $[1Da]/[1Ca] =$

0-95/5-1000이며,

(2) 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정하였을 때, 0.1 내지 10 dl/g 범위의 환원 점도 η_{sp}/c 를 갖는다.

또한 본 발명은 중합 반응의 시작으로부터 중합 반응계에 첨가된 DCPD의 반응률이 60 %에 이르는 동안, 반응계중 단량체의 몰비 (F)를 하기 수학적 (I)을 만족하는 범위로 유지하면서 중심 금속이 티타늄, 지르코늄 혹은 하프늄인 하나 이상의 메탈로센을 함유하는 촉매 및 하나 이상의 조촉매의 존재하에 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀과 DCPD를 공중합시키고 이어서 수소화를 수행하거나 또는 수행하지 않는 것을 포함하는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

$$F = [\text{디시클로펜타디엔}] / [\alpha\text{-올레핀}] > 4$$

제조 방법의 범위 내에서, 바람직한 제조 방법은 사용되는 α -올레핀이 에틸렌인 방법이다. 메탈로센의 중심 금속은 지르코늄이고 조촉매는 알루미늄산인 것이 바람직하다. 메탈로센의 중심 금속이 지르코늄이고, 조촉매가 이온성 붕소 화합물인 것이 동등하게 바람직하다.

단량체의 비가 유지되는 기간에 있어서, 중합 반응계에 첨가된 디시클로펜타디엔의 반응률이 70 %에 도달하는 때까지 반응계 내의 단량체의 몰비 (F)는 상기 수학적 (I)을 만족하는 범위인 것이 바람직하다.

상기 본 발명의 방법에 있어서, 더욱 바람직한 단량체의 비 (F)는 $F > 5.5$ 의 범위이다.

촉매의 활성을 포함한 α -올레핀 및 DCPD의 공중합 반응에 대한 연구의 결과로서, 본 발명자들은 단량체의 반응성이 사용되는 메탈로센의 종류에 따라 상당히 변한다는 것을 발견하였다. 본 발명은 중합 반응 동안 각각의 촉매와 상이한 단량체를 기준으로 단량체의 조성비를 조절함으로써 좁은 범위의 공중합체 조성 범위 및 높은 수준의 교호 배열성, 즉 높은 화학적 균질성을 갖는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체를 수득할 수 있다는 발견을 토대로 완성되었다.

따라서 본 발명은, 중합 반응의 시작으로부터 중합 반응계에 첨가된 DCPD의 반응률이 60 %에 이르는 동안, 반응계중 단량체의 몰비 ($F = [\text{DCPD}] / [\alpha\text{-올레핀}]$)를 하기 수학적 (II)을 만족하는 범위로 유지하면서, 중심 금속이 티타늄, 지르코늄 혹은 하프늄인 하나 이상의 메탈로센을 함유하는 촉매 및 하나 이상의 조촉매의 존재하에 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀과 DCPD를 공중합시키고, 이어서 수소화를 수행하거나 또는 수행하지 않는 것을 포함하는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

$$38/62 < F / (F + r_{\alpha}) < 48/52$$

[상기 식중, r_{α} 는 DCPD에 대한 α -올레핀의 단량체의 반응성의 비를 나타내며, 중합 반응 도중 공중합체의 증식 말단이 α -올레핀 성분인 경우 α -올레핀의 반응률을 나타낸다].

본 발명의 상기 방법은 특히 α -올레핀이 에틸렌인 경우 적합하다. 또한, 메탈로센의 중심 원자가 지르코늄이고 조촉매가 알루미늄산인 것이 바람직하다. 메탈로센의 중심 금속이 지르코늄이고, 조촉매가 이온성 붕소 화합물인 것이 동일하게 바람직하다.

단량체의 비가 유지되는 기간에 있어서, 중합 반응계에 첨가된 DCPD의 반응률이 70 %에 도달하는 때까지 반응계 내의 단량체의 몰비 (F)는 상기 수학적 (II)을 만족하는 범위인 것이 바람직하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 촉매로서 $\text{VOCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$ 을 사용하여 참조예 1에서 수득한, DCPD 단독 중합체의 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) 스펙트럼이다. 80 °C에서 중수소화 o-디클로로벤젠을 사용하여 측정하였다.

도 2는 촉매로서 $\text{VOCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$ 을 사용하여 참조예 2에서 수득한, DCPD 성분을 39 몰 % 함유하는 에틸렌-DCPD 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) 스펙트럼이다. 80 °C에서 중수소화 o-디클로로벤젠을 사용하여 측정하였다.

도 3은 촉매로서 이소프로필리덴-(9-플루오레닐)(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로리드 [$^1\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$]-PMAO(폴리메틸알루미늄옥산)를 사용하여 실시예 2에서 수득한, DCPD 성분을 39 몰 % 함유하는 에틸렌-DCPD 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) 스펙트럼이다. 80 °C에서 중수소화 o-디클로로벤젠을 사용하여 측정하였다.

도 4는 촉매로서 $^1\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2\text{-PMAO}$ 를 사용하여 참조예 4에서 수득한, DCPD 성분을 50 몰 % 함유하는 에틸렌-DCPD 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) 스펙트럼이다. 80 °C에서 중수소화 o-디클로로벤젠을 사용하여 측정하였다.

도 5는 촉매로서 $^1\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2\text{-PMAO}$ 를 사용하여 참조예 5에서 수득한, DCPD 성분을 28 몰 % 함유하는 에틸렌-DCPD 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz) 스펙트럼이다. 80 °C에서 중수소화 o-디클로로벤젠을 사용하여

여 측정하였다.

도 6은 촉매로서 에틸렌-비스(인데닐)지르코늄 디클로리드 $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]^-[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 를 사용하여 실시예 21에서 수득한, DCPD 성분을 45 몰 % 함유하는 에틸렌-DCPD 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz) 스펙트럼이다. 80 °C에서 중수소화 o-디클로로벤젠을 사용하여 측정하였다.

도 7은 촉매로서 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2-[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 를 사용하여 실시예 22에서 수득한, DCPD 성분을 43 몰 % 함유하는 에틸렌-DCPD 공중합체로부터 유도된 수소화 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz) 스펙트럼이다. 80 °C에서 중수소화 o-디클로로벤젠을 사용하여 측정하였다.

도 8은 촉매로서 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2-[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 를 사용하여 실시예 23에서 수득한, DCPD 성분을 42 몰 % 함유하는 에틸렌-DCPD 공중합체로부터 유도된 수소화 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz) 스펙트럼이다. 80 °C에서 중수소화 o-디클로로벤젠을 사용하여 측정하였다.

도 9는 촉매로서 $\text{VOCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$ 을 사용하여 참조예 1에서 수득한, DCPD 단독 중합체로부터 유도된 수소화 단독 중합체의 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) 스펙트럼이다. 80 °C에서 중수소화 o-디클로로벤젠을 사용하여 측정하였다.

도 10은 촉매로서 $\text{VOCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$ 을 사용하여 참조예 2에서 수득한, DCPD 성분을 39 몰 % 함유하는 에틸렌-DCPD 공중합체로부터 유도된 수소화 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) 스펙트럼이다. 80 °C에서 중수소화 o-디클로로벤젠을 사용하여 측정하였다.

도 11은 참조예 5 및 6에서 측정한 공중합 반응의 총진된 단량체의 비 및 중합체 생성물의 조성비의 관계를 나타낸다.

A: 곡선은 메탈로센으로서 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 사용하여 에틸렌 및 DCPD를 공중합하는 때의 중합체 생성물의 총진된 DCPD의 몰 분율 $[\text{DCPD}/(\text{에틸렌} + \text{DCPD})]$ 및 DCPD 성분의 몰 분율의 관계를 나타낸다. B: 곡선은 메탈로센으로서 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 사용하여 에틸렌 및 NB를 공중합하는 때의 중합체 생성물의 총진된 NB의 몰 분율 $[\text{NB}/(\text{에틸렌} + \text{NB})]$ 및 NB 성분의 몰 분율의 관계를 나타낸다.

도 12는 참조예 7 및 8에 대해 40 °C에서 측정한 에틸렌의 압력과 톨루엔 및 DCPD 중의 에틸렌의 용해도(몰분율)의 관계를 나타낸다.

C: 곡선은 40 °C에서의 에틸렌 압력과 톨루엔중 에틸렌의 용해도(몰분율, $\text{에틸렌}/(\text{에틸렌} + \text{톨루엔}))$ 의 관계를 나타내며, D: 곡선은 40 °C에서의 에틸렌 압력과 DCPD중의 에틸렌의 용해도(몰분율, $\text{에틸렌}/(\text{에틸렌} + \text{DCPD}))$ 의 관계를 나타낸다.

도 13은 참조예 9, 10 및 11에 대해 측정한 에틸렌과 DCPD의 공중합 반응의 중합 생성물중, 총진된 DCPD 몰분율과 DCPD 성분의 몰분율의 관계를 나타낸다.

E: 곡선은 메탈로센으로서 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 사용하여 에틸렌과 DCPD를 공중합 하였을 때의 총진된 DCPD 몰분율 $[\text{DCPD}/(\text{에틸렌} + \text{DCPD})](\%)$ 과 중합 생성물중 DCPD성분의 몰분율(%)의 관계를 나타낸다.

F: 곡선은 메탈로센으로서 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 를 사용하여 에틸렌과 DCPD를 공중합 하였을 때의 총진된 DCPD 몰분율 $[\text{DCPD}/(\text{에틸렌} + \text{DCPD})](\%)$ 과 중합 생성물중 DCPD성분의 몰분율(%)의 관계를 나타낸다. G: 곡선은 메탈로센으로서 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 를 사용하여 에틸렌과 DCPD를 공중합 하였을 때의 단량체의 비 $[\text{DCPD}/(\text{에틸렌} + \text{DCPD})](\%)$ 와 중합 생성물중 DCPD성분의 조성비(%)의 관계를 나타낸다.

도 14는 참조예 9, 10 및 11에 대하여 화인만-로스 방법으로 측정한 F'^2/f' 및 $F'(f'-1)/f'$ 를 도시한 것으로, $F' = [\text{에틸렌}]/[\text{DCPD}]$ 이며, $f' = \text{공중합체중 에틸렌 성분}/\text{공중합체중 DCPD 성분}$ 이다.

H: 곡선은 메탈로센으로서 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 사용하여 에틸렌과 DCPD를 공중합하였을 때의 F'^2/f' 및 $F'(f'-1)/f'$ 의 관계를 나타낸다. I: 곡선은 메탈로센으로서 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 를 사용하여 에틸렌과 DCPD를 공중합 하였을 때의 F'^2/f' 및 $F'(f'-1)/f'$ 의 관계를 나타내는 것이다. J: 곡선은 메탈로센으로서 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 를 사용하여 에틸렌과 DCPD를 공중합하였을 때의 F'^2/f' 및 $F'(f'-1)/f'$ 의 관계를 나타낸다.

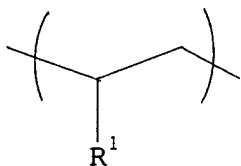
발명을 실시하기 위한 최량의 형태

본 발명을 하기에 일층 상세히 설명한다.

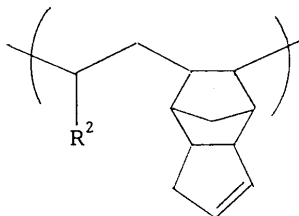
공중합체 (X)

본 발명에 따른 공중합체 (X)는 본질적으로 하기 화학식 (1A)로 나타내어지는 α -올레핀 성분 0 내지 39 몰 %와 하기 화학식 (1B)로 나타내어지는 시클로올레핀 성분 61 내지 100 몰 %로 이루어진다 :

[화학식 1A]



[화학식 1B]



[상기 식중, R^1 및 R^2 는 수소 원자 혹은 포화 C_{1-16} 지방족 탄화수소기이며, 포화 지방족 탄화수소기로서 언급될 수 있는 것으로는 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸과 같은 C_{1-16} 알킬기가 있다].

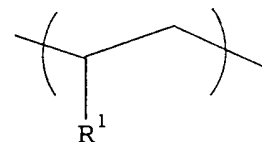
상기 화학식 (1A)로 나타내어지는 반복 단위는 모든 반복 단위의 0 내지 39 몰 %, 바람직하게는 1 내지 38 몰 %, 더욱 바람직하게는 5 내지 35 몰 %를 구성한다. 상기 화학식 (1B)로 나타내어지는 반복 단위는 모든 반복 단위의 61 내지 100 몰 %, 바람직하게는 62 내지 99 몰 %, 더욱 바람직하게는 65 내지 95 몰 %를 구성한다.

공중합체 (X)는 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정하였을 때, 0.1 내지 10 dl/g, 바람직하게는 0.2 내지 3 dl/g 범위의 환원 점도 η_{sp}/c 를 갖는다.

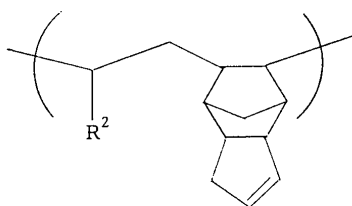
공중합체 (Y)

본 발명에 따른 공중합체 (Y)는 본질적으로 하기 화학식 (1A), (1B), (1C) 및 (1D)로 나타내어지는 반복 단위로 구성된다 :

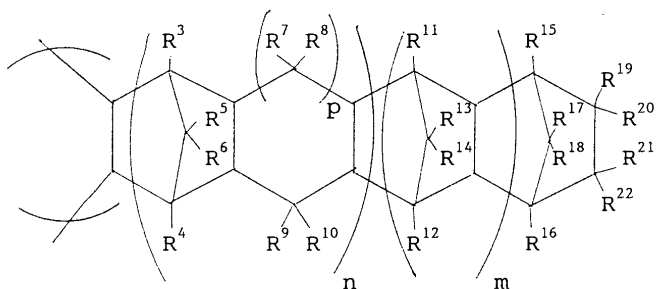
[화학식 1A]



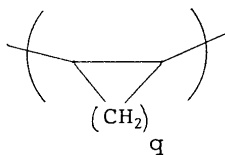
[화학식 1B]



[화학식 1C]



[화학식 10]



[상기 식중, R^1 및 R^2 는 수소 원자 혹은 포화 C_{1-16} 지방족 탄화수소기이며, 포화 지방족 탄화수소기로서 언급될 수 있는 것으로는 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸과 같은 C_{1-16} 알킬기이고, n 은 0 또는 1이고; m 은 0 또는 1 내지 3의 양의 정수이되 바람직하게는 0 또는 1이며; p 는 0 또는 1이고; R^3-R^{22} 는 동일하거나 상이하며 각각 수소 원자, 할로겐 원자, C_{6-10} 방향족 탄화수소기 혹은 포화 또는 C_{1-12} 불포화 지방족 탄화수소기이고; C_{6-10} 방향족 탄화수소기로서 언급될 수 있는 것으로는 페닐 및 나프틸과 같은 아릴기가 있으며, 이들은 메틸과 같은 C_{1-3} 알킬기로 치환될 수 있고; C_{1-12} 포화 지방족 탄화수소기로서 언급될 수 있는 것으로는 메틸 및 에틸과 같은 알킬기와 시클로펜틸 및 시클로헥실기와 같은 시클로알킬기가 있으며; C_{1-12} 불포화 방향족 탄화수소기로서 언급될 수 있는 것으로는 비닐 및 프로페닐과 같은 알케닐기가 있으며; 대안적으로 R^{19} 및 R^{20} 또는 R^{21} 및 R^{22} 는 메틸리덴 혹은 에틸리덴과 같은 알킬리덴기를 형성하거나, R^{19} 혹은 R^{20} 및 R^{21} 혹은 R^{22} 는 이들이 결합한 두개의 탄소 원자와 함께 하나 이상의 이중 결합을 포함하는 고리를 형성하거나 방향족 고리일 수 있는 고리를 형성하고, q 는 2 내지 8의 정수, 바람직하게는 2, 3 혹은 4이다].

각각 공중합체 (Y)의 반복 단위 (1A), (1B), (1C) 및 (1D)의 몰 %를 나타내는 [1A], [1B], [1C] 및 [1D] 조성비는 :

$$([1A]+[1B]) / ([1C]+[1D]) = 95-99.9/0.1-5, \text{ 바람직하게는 } 95-98/2-50 \text{이고,}$$

$$[1A]/[1B] = 0-39/61-100, \text{ 바람직하게는 } 1-38/62-99 \text{이며,}$$

$$[1D]/[1C] = 0-95/5-100, \text{ 바람직하게는 } 0-80/20-100 \text{이다.}$$

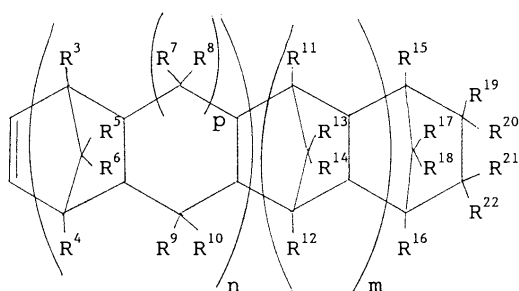
공중합체 (Y)는 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정하였을 때, 0.1 내지 10 dl/g, 바람직하게는 0.2 내지 3 dl/g 범위의 환원 점도 η_{sp}/c 를 갖는다.

제조 방법

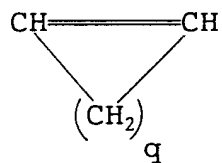
본 발명의 방법을 위한 중합 반응계에 사용될 수 있는 α -올레핀으로서 언급될 수 있는 것으로는 C_{2-18} α -올레핀, 특히 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-옥타데센이 있다. 에틸렌 및 프로필렌이 이들 가운데 중합 반응성 및 중합체의 분자량의 관점에서 바람직하며, 에틸렌이 분자량의 관점에서 특히 바람직하다. 이들은 단독으로, 혹은 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

본 발명에 따라 사용되는 시클릭 올레핀은 DCPD이지만, 중합체의 특성의 필요성에 따라 하기 화학식 (III) 및/혹은 (IV)로 나타내어지는 시클릭 올레핀이 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위의 적은 양으로 중합 반응계에 첨가될 수 있으며, DCPD에 대하여 10 몰 % 이하, 바람직하게는 5 몰 % 이하의 양이 바람직하다 :

화학식 III



화학식 IV

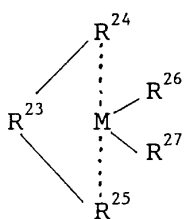


[상기 식중, n , m , p 및 R^3-R^{22} 는 상기 화학식 (1C)에서의 정의와 동일하며, q 는 화학식 (1D)에서의 정의와 동일하다].

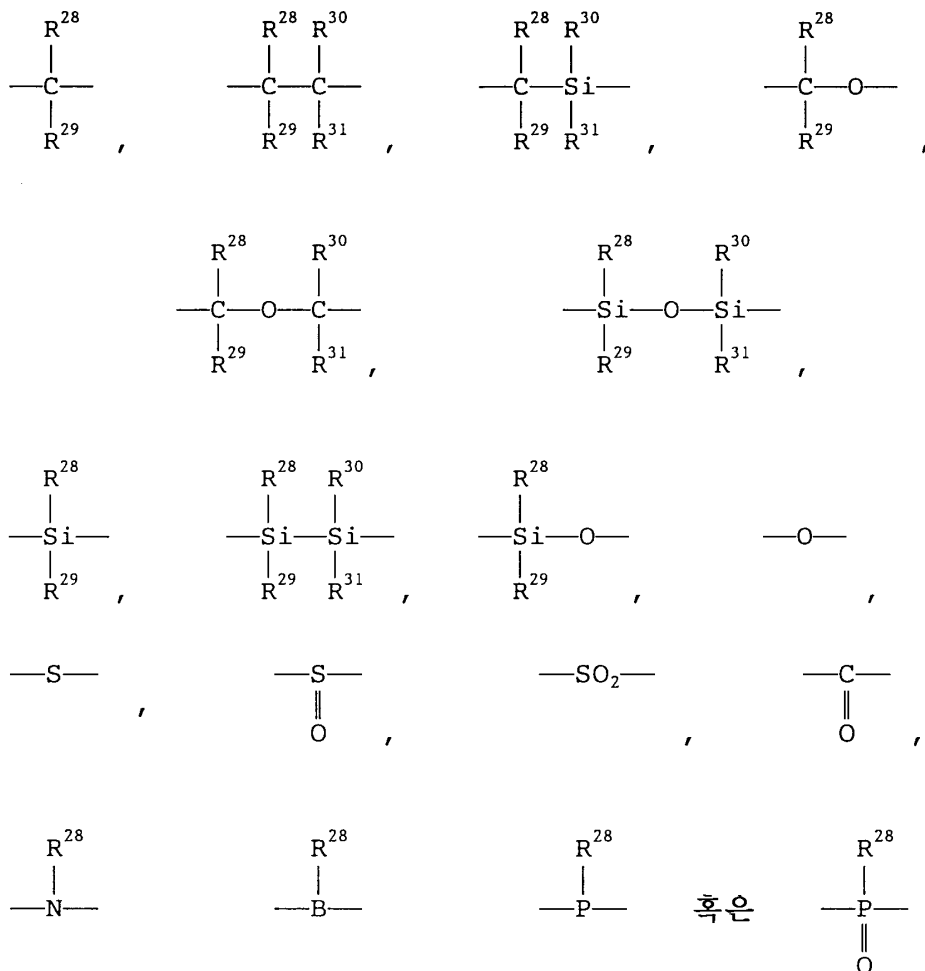
본 발명에 따르면, 카민스키 촉매를 사용한다. 공지된 바와 같이, 카민스키 촉매는 메탈로센 및 조촉매를 함유한다.

사용되는 메탈로센은 바람직하게는 하기 화학식 (V)로 나타내어진다 :

화학식 V



[상기 식중, M 은 티타늄, 지르코늄 및 하프늄으로 구성된 군으로부터 선택되는 금속이며, R^{26} 및 R^{27} 은 동일하거나 상이하며 각각 수소 원자, 할로겐 원자, 포화 또는 불포화 C_{1-12} 탄화수소기, C_{1-12} 알콕시기, 혹은 C_{6-12} 아릴옥시기이고; R^{24} 및 R^{25} 는 동일하거나 상이하며 각각 중심 금속 M 과 샌드위치 형태의 구조를 형성할 수 있는 모노시클릭 혹은 폴리시클릭 탄화수소기이며; R^{23} 은 R^{24} 와 R^{25} 를 연결하는 하기와 같은 가교이다



($R^{28}-R^{31}$ 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 수소 원자, 할로겐 원자, 포화 또는 불포화 C_{1-12} 탄화수소기, C_{1-12} 알콕시기, 혹은 C_{6-12} 아릴옥시기이거나, 대안적으로는 R^{28} 및 R^{29} 혹은 R^{30} 및 R^{31} 은 고리를 형성할 수 있다)).

화학적 (V)로 나타내어지는 메탈로센의 중심 금속 M은 촉매의 활성의 관점에서 가장 바람직하게는 지르코늄이다. R^{26} 및 R^{27} 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 C_{1-6} 알킬기 혹은 할로겐 원자(특히 염소)이다. 바람직한 R^{24} 및 R^{25} 의 시클릭 탄화수소기로서 언급될 수 있는 것으로는 시클로펜타디엔일, 인데닐 및 플루오레닐이 있다. 이들은 수소 원자, 알킬기, 예컨대 메틸, 에틸, 이소프로필 혹은 tert-부틸, 및 페닐기 또는 벤질기와 치환될 수 있다. $R^{28}-R^{31}$ 은 바람직하게는 수소 원자, C_{1-6} 알킬기 혹은 페닐기가 있으며, R^{23} 으로서 적합한 것으로는 저급 알킬렌기, 예컨대 메틸렌, 에틸렌 및 프로필렌, 알킬리덴기, 예컨대 이소프로필리덴, 치환된 알킬렌기, 예컨대 디페닐메틸렌, 시릴렌기 및 치환된 시릴렌기, 예컨대 디메틸시릴렌 및 디페닐시릴렌이 언급될 수 있다.

중심 금속으로서 지르코늄을 갖는 메탈로센으로서 언급될 수 있는 화합물로는 디메틸시릴렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로리드, 디페닐시릴렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로리드, 디벤질시릴렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로리드, 메틸렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로리드, 에틸렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로리드, 디페닐메틸렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로리드, 페닐메틸시릴렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로리드, 디메틸시릴렌-비스[1-(2,4,7-트리메틸)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 디페닐시릴렌-비스[1-(2,4,7-트리메틸)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 디벤질시릴렌-비스[1-(2,4,7-트리메틸)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 메틸렌-비스[1-(2,4,7-트리메틸)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 에틸렌-비스[1-(2,4,7-트리메틸)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-비스[1-(2,4,7-트리메틸)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 페닐메틸시릴렌-비스[1-(2,4,7-트리메틸)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 디메틸시릴렌-비스[1-(2,4-디메틸)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 디페닐시릴렌-비스[1-(2,4-디메틸)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 디벤질시릴렌-비스[1-(2,4-디메틸)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 메틸렌-비스[1-(2,4-디메틸)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 에틸렌-비스[1-(2,4-디메틸)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 디페닐메틸렌-비스[1-(2,4-디메틸)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-비스[1-(2,4-디메틸)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 페닐메틸시릴렌-비스[1-(2,4-디메틸)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 디메틸시릴렌-비스[1-(4,5,6,7-테트라히드로)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 디페닐시릴렌-비스[1-(4,5,6,7-테트라히드로)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 디벤질시릴렌-비스[1-(4,5,6,7-테트라히드로)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 메틸렌-비스[1-(4,5,6,7-테트라히드로)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 에틸렌

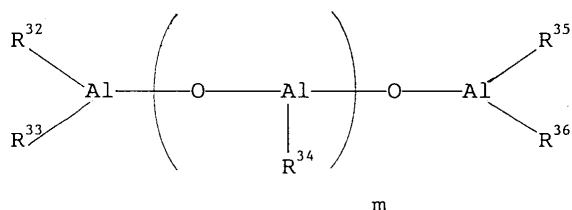
-비스[1-(4,5,6,7-테트라히드로)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 디페닐메틸렌-비스[1-(4,5,6,7-테트라히드로)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-비스[1-(4,5,6,7-테트라히드로)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 페닐메틸시릴렌-비스[1-(4,5,6,7-테트라히드로)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 디메틸시릴렌-(9-플루오레닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 디페닐시릴렌-(9-플루오레닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-비스[1-(4,5,6,7-테트라히드로)인데닐] 지르코늄 디클로리드, 메틸렌-(9-플루오레닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 에틸렌-(9-플루오레닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 디페닐메틸렌-(9-플루오레닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-(9-플루오레닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 페닐메틸시릴렌-(9-플루오레닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 디메틸시릴렌-(9-플루오레닐)[1-(3-tert-부틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 디페닐시릴렌-(9-플루오레닐)[1-(3-tert-부틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 디벤질시릴렌-(9-플루오레닐)[1-(3-tert-부틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 메틸렌-(9-플루오레닐)[1-(3-tert-부틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 에틸렌-(9-플루오레닐)[1-(3-tert-부틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 디페닐메틸렌-(9-플루오레닐)[1-(3-tert-부틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-(9-플루오레닐)[1-(3-tert-부틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 페닐메틸시릴렌-(9-플루오레닐)[1-(3-tert-부틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 디메틸시릴렌-(9-플루오레닐)[1-(3-메틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 디페닐시릴렌-(9-플루오레닐)[1-(3-메틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 디벤질시릴렌-(9-플루오레닐)[1-(3-메틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 메틸렌-(9-플루오레닐)[1-(3-메틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 에틸렌-(9-플루오레닐)[1-(3-메틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 디페닐메틸렌-(9-플루오레닐)[1-(3-메틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-(9-플루오레닐)[1-(3-메틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 페닐메틸시릴렌-(9-플루오레닐)[1-(3-메틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 디메틸시릴렌-[9-(2,7-디-tert-부틸)플루오레닐](시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 디페닐시릴렌-[9-(2,7-디-tert-부틸)플루오레닐](시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 디벤질시릴렌-[9-(2,7-디-tert-부틸)플루오레닐](시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 메틸렌-[9-(2,7-디-tert-부틸)플루오레닐](시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 에틸렌-[9-(2,7-디-tert-부틸)플루오레닐](시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 디페닐메틸렌-[9-(2,7-디-tert-부틸)플루오레닐](시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-[9-(2,7-디-tert-부틸)플루오레닐](시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 페닐메틸시릴렌-[9-(2,7-디-tert-부틸)플루오레닐](시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 디메틸시릴렌-(1-인데닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 디페닐시릴렌-(1-인데닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 디벤질시릴렌-(1-인데닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 메틸렌-(1-인데닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 에틸렌-(1-인데닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 디페닐메틸렌-(1-인데닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-(1-인데닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 페닐메틸시릴렌-(1-인데닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 디메틸시릴렌-비스(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 디페닐시릴렌-비스(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 디벤질시릴렌-비스(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 메틸렌-비스(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 에틸렌-비스(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 디페닐메틸렌-비스(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-비스(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-(1-인데닐)[1-(3-tert-부틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-(9-플루오레닐)[1-(3-이소프로필)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-[1-(2,4,7-트리메틸)인데닐](시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 에틸렌-(시클로펜타디에닐)[1-(3-tert-부틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 에틸렌-(시클로펜타디에닐)[1-(3-페닐)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-(9-플루오레닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디브로마이드, 디메틸시릴렌-비스(1-인데닐) 지르코늄 디브로마이드, 에틸렌-비스(1-인데닐)메틸 지르코늄 모노클로리드가 있다.

본 발명에 따른 특히 바람직한 메탈로센으로서 언급될 수 있는 것으로는 이소프로필리덴-(9-플루오레닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 디페닐메틸렌-(9-플루오레닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-(9-플루오레닐)[1-(3-메틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-(9-플루오레닐)[1-(3-tert-부틸)시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로리드, 이소프로필리덴-(1-인데닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드, 디메틸시릴렌-비스(1-인데닐) 지르코늄 디클로리드, 에틸렌-비스(1-인데닐) 지르코늄 디클로리드 및 이소프로필리덴-비스(1-인데닐) 지르코늄 디클로리드가 있다.

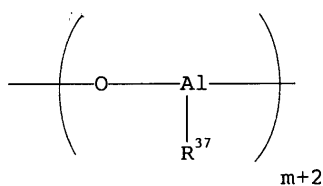
메탈로센의 농도는 통상적으로 이들의 중합 활성에 따라 결정될 수 있으나, 중합 반응계에 첨가된 DCPD를 기준으로 DCPD 1 몰에 대하여 10^{-6} 내지 10^{-2} 몰, 바람직하게는 10^{-5} 내지 10^{-3} 몰의 농도로 사용하는 것이 바람직하다.

유기 알루미늄 산화물 알루미늄산을 조촉매로서 사용하는 것이 바람직하다. 알루미늄산의 예로는 직쇄 구조로서 하기 화학식 (VI) 및 시클릭 구조로서 화학식 (VII)로 나타내어지는 것이 있다.

화학식 VI



화학식 VII



화학식 (VI) 및 화학식 (VII)에서, $\text{R}^{32} - \text{R}^{37}$ 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각은 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 혹은 부틸과 같은 C_{1-6} 알킬기, 페닐기 혹은 벤질기이며, 메틸 또는 에틸이 바람직하며 특히 메틸이 바람직하다. m 은 2 이상의 정수를 나타내며 바람직하게는 5 내지 100의 정수이다.

알루미늄옥산은 흡수된 물을 함유한 화합물 혹은 결정(예컨대 황산구리 수화물)수를 함유한 염을 비활성 용매(예컨대 톨루엔)중에서 트리알킬알루미늄과 같은 유기 알루미늄 화합물과 반응키는 방법과 같은 통상적으로 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다. 알루미늄옥산은 제조 과정에서 기인한 소량의 유기 알루미늄 화합물을 함유할 수 있다.

알루미늄옥산은 중합 활성을 위해 메탈로센을 활성화시키기 위하여 사용될 수 있다. 메탈로센은 용액 중에서, 바람직하게는 메탈로센을 알루미늄옥산 용액에 녹여서 활성화시킬 수 있다. 이러한 활성화를 위해 사용되는 용매는 지방족 탄화수소기 혹은 방향족 탄화수소기가 바람직하며, 톨루엔이 특히 바람직하다. 알루미늄옥산으로 메탈로센을 활성화시키는 것은 이를 중합 반응에 사용하기 전에 수행되며, 활성화에 걸리는 시간은 1 분 내지 10 시간, 바람직하게는 3 분에서 1 시간이다. 활성화는 -40 내지 110°C , 바람직하게는 0 내지 80°C 의 온도 범위에서 수행된다.

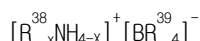
알루미늄옥산 용액의 농도는 1 중량 %로부터 농도 한계까지의 범위에서 특히 제한되지 않으나 5 내지 30 중량 %가 바람직하다. 메탈로센에 대한 알루미늄옥산의 비는 1 몰의 메탈로센에 대하여 30 내지 20,000 몰이며, 바람직하게는 100 내지 5,000 몰이다. 메탈로센에 대해 너무 적은 양의 알루미늄옥산은 충분한 중합 활성을 수득할 수 없으므로 바람직하지 않다. 반대로, 너무 많은 양의 알루미늄옥산은 값비싼 알루미늄옥산이 더 사용되므로 높은 중합 활성에도 불구하고 비경제적이며, 중합 반응 후 정제를 더욱 어렵게 하므로 또한 바람직하지 않다.

이온성 붕소 화합물이 알루미늄옥산에 추가로 사용되는 적절한 조촉매로서 언급될 수 있다. 특히, 이온성 붕소 화합물은 하기 화학식 (VIII) 내지 (XI)로 나타내어진다 :

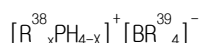
화학식 VIII



화학식 IX



화학식 X



화학식 XI



화학식 (VIII) 내지 화학식 (XI)에서 각각의 R^{38} 은 동일하거나 상이하며, C_{1-8} 지방족 탄화수소기 혹은 C_{6-18} 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 각각의 R^{39} 는 동일하거나 상이하며 C_{6-18} 방향족 탄화수소기를 나타낸다. x 는 1, 2, 3 또는 4이다.

상기 화학식 (VIII) 내지 화학식 (XI)로서 나타내어진 이온성 붕소 화합물의 R^{38} 로서 언급될 수 있는 것으로는 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸과 같은 알킬기 및 페닐과 같은 아릴기가 있다. 바람직한 R^{39} 는 불소화된 방향족 탄화수소기 및 부분적으로 불소화된 방향족 탄화수소기가 있으며, 이중에서 펜타플루오로페닐이 특히 바람직하다. x 는 3인 것이 바람직하다.

특정 화합물로서 언급될 수 있는 것으로는 N,N-디메틸아닐리늄-테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리틸-테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 리튬-테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트가 있다.

이온성 붕소 화합물은 양이온으로 전환된 메탈로센을 안정화하며, 따라서 중합 반응을 부드럽게 촉진시킨다

기 위한 관점에서 메탈로센의 초기 양이온화를 위한 적절한 알킬화 시약을 사용하는 것이 바람직하다. 바람직한 알킬화 시약으로서 언급될 수 있는 것으로는 알킬리튬 화합물 및 알킬알루미늄 화합물, 특히 메틸리튬, 부틸리튬, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄 및 트리-n-부틸알루미늄이 있다.

메탈로센에 대한 이온성 붕소 화합물의 비는 1 몰의 메탈로센에 대하여 0.5 내지 10 몰, 바람직하게는 0.8 내지 3 몰, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.5 몰이다. 알킬화 시약은 1 몰의 메탈로센에 대하여 2 내지 500 몰을 사용한다. 메탈로센에 대한 이온성 붕소 화합물의 요구량은 조촉매로서 알루미늄산을 사용하는 경우보다 크게 감소하였으며, 촉매 활성도 높은 경향이 있다. 따라서 메탈로센과 조촉매의 양을 최소화하는 것이 가능하며, 비용 및 중합 반응 후 정제의 관점에서 주요 장점을 제공한다.

이들 조촉매는 통상적으로 직접적으로 혹은 탄화수소 용매(예컨대 톨루엔)중의 용액의 형태로서 사용되며, 상술한 바와 같이, 이들은 당체에 지지되어 사용될 수 있다. 적절한 당체로는 실리카겔 및 알루미늄과 같은 무기 화합물 및 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 미세 폴리올레핀 분말이 있다.

본 발명에 따르면, 중합 반응은 통상적으로 탄화수소 용매를 사용하여 수행된다. 탄화수소 용매는 DCPD 및 α -올레핀뿐만 아니라 생성 중합체까지도 용해시킨다. 탄화수소 용매는 사용되는 촉매를 용해시키며 촉매를 비활성화시키지 않는다. 특정한 예로는 펜탄, 헥산, 옥탄 및 데칸과 같은 지방족 탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산 및 시클로옥탄과 같은 지환족 탄화수소, 및 벤젠, 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소가 있다. 이들 원료의 용해도, 생성 중합체 및 촉매의 관점에서, 이들 탄화수소 용매 가운데 방향족 탄화수소가, 그 가운데에서 톨루엔이 사용하기 특히 바람직하다. 하지만 촉매에 따라서 시클로헥산 역시 바람직하게 사용된다.

$^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 분석에 의하면 카민스키 촉매를 사용하여 수득한 에틸렌-DCPD 공중합체는 실질적으로 DCPD 성분의 사슬을 포함하지 않는다. 상술한 바와 같이, 바나듐 촉매를 사용하여 희망하는 임의의 DCPD 성분비의 에틸렌-DCPD 공중합체를 수득할 수 있다; 도 1 및 도 2는 바나듐 촉매를 사용하여 수득한 DCPD 단독 중합체 및 DCPD 성분 39 몰 %를 함유하는 에틸렌-DCPD 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다.

도 3 및 도 4는 카민스키 촉매를 사용하여 수득한 DCPD 성분 39 몰 %를 함유하는 에틸렌-DCPD 공중합체 및 DCPD 성분 50 몰 %를 함유하는 에틸렌-DCPD 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다.

도 1의 단독 중합체의 스펙트럼으로부터, DCPD 성분 가교가 생성된 경우 0.6 내지 3.4 ppm 부근에서 넓은 알킬기 신호가 관찰된다. 도 2의 공중합체의 스펙트럼은 DCPD 성분 몰 분율이 39 몰 %이지만, 즉 50 몰 %보다 훨씬 작지만 예리한 신호와 겹쳐져서 넓은 신호가 계속 나타남을 보여준다.

이와 반대로, 1.85 ppm 근처의 신호중 깊은 골(간격)로부터 알 수 있듯이 카민스키 촉매를 사용하여 수득한 동일한 조성비를 갖는 공중합체의 경우 실질적으로 신호가 나타나지 않는다(도 3). 최대 50 몰 %의 DCPD 성분을 함유하는 공중합체의 경우도 동일한 결과를 나타내었다(도 4).

다른 한편으로, 본 발명의 공중합체는 완전히 교호 배열된 중합체가 아닌 경우, 둘 이상의 연속적인 에틸렌 성분 단위의 가교를 함유하는 것이 명백하다. 일반적으로, DCPD 성분의 몰 분율이 감소하면 두 에틸렌 단위의 가교 뿐만 아니라 세 개 이상의 에틸렌 단위가 필연적으로 생성된다. 가교중 에틸렌 단위가 증가하면, 바람직하지 못한 결정 성분이 형성된다. 이는 DCPD 성분이 28 몰 % 함유된 공중합체, 즉, 에틸렌 성분이 72 몰 % 함유된 공중합체의 도 5에서와 같은 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼으로부터 이해할 수 있다. 이 스펙트럼은 δ 1.3 ppm 부근에 다중 연속 에틸렌 단위의 가교로 해석할 수 있는 예리하고 강한 피크를 갖는다. 이와 반대로, 참조예 2에서 수득한 공중합체는 중합체가 에틸렌 성분을 61 몰 %를 함유함에도 불구하고 도 3에 나타난 바와 같은 에틸렌 성분 블록 형태의 가교로 해석될 수 있는 피크를 갖지 않는다.

상기로부터 명백하듯, 본 발명의 공중합체의 증가된 수준의 교호 배열성을 측정하기 위한 방법으로서 DCPD 성분 단위간의 가교에 상응하는 방법 및 에틸렌 성분 단위가 블록 형태로서 가교되는 가교에 상응하는 방법이 도입될 수 있다. 전자의 방법으로서, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 δ 3.05 ppm의 피크의 강도($H_{3.05}$)에 대한 δ 1.85 ppm의 골의 강도($H_{1.85}$)의 비($H_{1.85}/H_{3.05}$)의 방법이 바람직하게 사용된다. 이는 본 발명의 방법에 의해 수득될 수 없으나 지글러-나타 촉매를 사용하여 수득할 수 있는 DCPD-DCPD 가교만으로 구성된 공중합체의 가장 높은 피크중 하나가 도 1에 나타난 바와 마찬가지로 δ 1.85 ppm의 골에 나타나기 때문이다. 물론, 근처에 위치한 두 개의 강한 피크 사이에 끼었기 때문에 이들에 의해 영향을 받는다. 따라서, $H_{1.85}/H_{3.05}$ 비는 0일 수 없으며 우수한 측정을 구성할 수 있다. 본 발명에서 수득한 $H_{1.85}/H_{3.05}$ 비는 0.15 이하이며, 바람직하게는 0.1 이하이다. 예컨대, 참조예 2에서 수득한 DCPD 가교를 포함하는 공중합체는 $H_{1.85}/H_{3.05}$ 의 비가 0.28이며 이는 0.15보다 훨씬 큰 값이다(도 2). 이와 반대로, 참조예 4에서 수득한 DCPD-DCPD 가교를 함유하지 않는 공중합체는 $H_{1.85}/H_{3.05}$ 값이 0.06이고, 실시예 2에서 수득한 DCPD-DCPD 가교를 함유하지 않는 공중합체는 $H_{1.85}/H_{3.05}$ 값이 0.03이며, 이는 0.15보다 훨씬 작은 값이다.

다른 한편으로, 에틸렌 블록 가교를 나타내는 방법으로서 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼중 δ 3.05 ppm의 피크 면적($I_{3.05}$)에 대한 폴리에틸렌 및/혹은 에틸렌 성분 블록으로 해석할 수 있는 δ 1.3 ppm의 피크 면적($I_{1.3}$)의 비($I_{1.3}/I_{3.05}$)를 언급할 수 있다. 본 발명에서 $1/4 \times (I_{1.3}/I_{3.05})$ 는 0.05 이하이며, 바람직하게는 0.03 이하이다. 상기 $1/4$ 는 한 에틸렌 성분에 포함된 네 개의 양자에 상응하는 보정 계수이며, DCPD 성분 중에서 하나의 메틴 양자에 상응하는 δ 3.05이다.

즉, 카민스키 촉매를 사용하여 수득한 에틸렌-DCPD 공중합체는 실질적으로 DCPD 성분 사슬을 포함하지 않으며, 따라서 DCPD 성분의 높은 몰 분율이 더욱 교호 배열된 공중합체를 제공한다는 점에서 바나듐 촉매를 사용하여 수득한 것과 다르다.

본 발명의 방법에 있어서, 공중합 반응계의 단량체의 비(F)가 조절된다. 공중합 반응에서 단량체 활성

을 평가하기 위한 한 수단으로서, 충전된 단량체 비 및 중합체 생성물의 조성비 사이의 상호 관계를 나타내는 공중합 반응 곡선을 사용하는 것이다.

도 11은 거울상 대칭을 갖는 전형적인 메탈로센 및 이소프로필리덴-(9-플루오레닐)(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로리드를 사용하여 수득한 에틸렌-DCPD 공중합체 및 에틸렌-NB 공중합체에 대한 공중합 곡선을 나타낸다. 실질적으로 DCPD 성분 가교가 생성되지 않았으므로 F 값이 얼마나 큰가에 상관없이 생성되는 공중합체의 DCPD 성분의 몰 분율은 더 높지만 절대로 50 몰 % 이상으로 증가하지 않는다(참조예 4 참조). 따라서, 중합 반응계에 에틸렌에 대해 항상 과량으로 존재하는 DCPD와의 중합 반응을 수행하여, 즉, F를 주어진 값 이상으로 유지하여 공중합체중 에틸렌 및 DCPD 성분의 교호 배열을 증가시키고, 따라서 높은 수준의 교호 배열성과 높은 화학적 균질성을 갖는 에틸렌-DCPD 공중합체를 수득할 수 있다.

도 11에 따르면, 이론적으로는 정해진 범위의 단량체의 비로서 중합 반응을 수행하여 에틸렌-NB 공중합체 뿐만 아니라 높은 수준의 교호 배열성을 수득하는 것이 가능하지만, 실제로는 고정된 최대 및 최소값의 정해진 범위의 단량체 비를 유지하기는 다소 어렵다. 그러나, 본 발명의 양태에 따르면 단지 단량체의 최소 비 (F)만이 고정되므로 반응의 조절이 훨씬 용이하다. 더욱 유리한 양태는 결정성 폴리에틸렌 혹은 부분 결정성 에틸렌 블록을 함유하는 공중합체의 생성이 급격히 감소한다는 점이다.

예컨대, C₂ 대칭을 갖는 전형적인 메탈로센인 에틸렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로리드는 에틸렌 및 NB의 공중합 반응시 폴리에틸렌 및 에틸렌 블록을 함유하는 공중합체를 제조하는 것으로 알려졌으나 이 메탈로센을 본 발명에 사용하는 경우, 상기 결정성 중합체의 생성은 급격히 감소한다. 이는 본 발명의 한 양태로서 시클릭 올레핀에 대하여 최소량의 에틸렌을 사용하여 중합 반응을 수행하기 때문이다.

본 발명에 따른 제 1 공정의 단량체의 비 (F)는 4 이상이며, 바람직하게는 5.5 이상이다. F가 4 미만인 것은 공중합체중 에틸렌 성분의 비를 높여서 화학적 균질성을 낮추고, 또한 내열성(유리 전이 온도)을 낮추기 때문에 바람직하지 않다. 본 발명의 제 1 공정에 따르면, F는 중합 반응의 개시로부터 중합 반응계에 첨가된 DCPD의 반응률이 60 %에 이를 때까지 상기 범위의 값으로 유지되어야 한다.

또한, 상기한 바와 같이, 충전된 단량체의 비 및 중합체 생성물의 성분비의 상호 관계를 나타내는 공중합 곡선은 공중합 반응에 있어서 단량체의 활성을 평가하기 위하여 사용된다. 이는 다양한 서로 다른 단량체 조성물로 중합 반응을 수행하고, 중합 반응의 초기 단계에 생성된 공중합체의 성분(수 %의 전환)을 결정하여 수득할 수 있다. 단량체 M₁ 및 M₂ 사이의 공중합 반응을 위하여, 중합 반응계의 단량체 농도의 비를 나타내는 $F = [M_1]/[M_2]$ 및 공중합 생성물의 조성비를 나타내는 $f = d[M_1]/d[M_2]$ 가 하기 수학적 식 (XI)로 나타내어지는 관계로 존재한다는 것이 공지되어 있다(Shohei Inoue, Seizo Miyada, 'Polymer Material Chemistry', Applied Chemistry Series 4, p. 113).

$$f = F(r_1 F + 1) / (F + r_2)$$

상기 식에서, r₁은 공중합체의 증식 말단이 M₁ 성분인 경우 M₂에 대한 M₁의 반응 속도 비이고, 단량체 반응성 비로서 알려져 있으며, 단량체의 상대적 반응성을 나타내는 값이다. 마찬가지로, r₂는 공중합체의 증식 말단이 M₂ 성분인 경우 M₁에 대한 M₂의 반응 속도의 비를 나타낸다. r₁ 및 r₂는 공중합 조성 곡선으로부터 계산할 수 있으며, 특히 r₁ 및 r₂는 각각 F²/f 및 F(f-1)/f에 대해 도식한 선의 기울기로부터 및 이들의 절편으로부터 계산할 수 있다(화인만-로스법).

이 개념을 α-올레핀 및 DCPD의 공중합 반응에 사용하여, 단량체 M₁은 DCPD 이고 단량체 M₂는 α-올레핀이다. 상기한 바와 같이, 본 발명자들은 카인스키 촉매를 사용하여 α-올레핀 및 DCPD를 공중합 하였을 때 실질적으로 DCPD 성분 가교가 생성되지 않는다는 것을 발견하였다. 따라서, r_α가 α-올레핀 단량체의 반응 속도이고 r₀가 DCPD 단량체의 반응 속도일 때, r₀ = 0으로 추정할 수 있으며, 수학적 식 (XI)는 하기 수학적 식 (XII)과 같이 간략하게 나타낼 수 있다.

$$f = F / (F + r_{\alpha})$$

r_α의 값은 중합 조건에 따라, 특히 사용되는 메탈로센의 종류에 따라 변한다. 메탈로센은 리간드 R²² 및 R²³, 및 화학식 (V)에서 이들에 결합하는 중심 금속 M에 대하여 크게 C_s 대칭을 갖는 것(거울상)과 C₂ 대칭을 갖는 것으로 분류할 수 있다.

도 13은 C_s 대칭을 갖는 전형적인 메탈로센인 이소프로필리덴-(9-플루오레닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드 및 C₂ 대칭을 갖는 전형적인 메탈로센인 에틸렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로리드 및 디에틸 시릴렌-비스(1-인데닐) 지르코늄 디클로리드를 사용한 에틸렌 및 DCPD의 공중합 반응의 공중합 조성 곡선을 나타낸다.

거의 DCPD 성분의 가교가 일어나지 않기 때문에, F=[DCPD]/[에틸렌]의 값이 얼마나 큰가에 상관없이 공중합체중 DCPD 성분의 몰 분율은 더 높지만 절대로 50 몰 % 이상으로 증가하지 않는다. 또한, C₂ 대칭을 갖는 메탈로센의 경우, C_s 대칭을 갖는 메탈로센의 경우보다 DCPD 성분이 덜 용이하게 결합한다. 즉, r_α가 더 크다. 결과적으로, 동일한 DCPD 성분 조성을 갖는 공중합체를 수득하기 위하여, 큰 F값의 조건

하에서 중합 반응을 수행하는 것이 필요하다.

본 발명의 방법에 따르면 중합 반응계의 단량체 몰비 (F)가 조절되지만, 본 발명의 두번째 방법에 따르면 수학적 (XIII)의 $f(= \text{공중합체중 DCPD 성분} / \alpha\text{-올레핀 성분})$ 의 값을 정해진 범위로 유지하기 위하여 F 값을 조절하는 경우 촉매에 따른 단량체의 반응성의 차이가 고려된다.

높은 화학적 균질성의 공중합체를 수득하기 위하여, 공중합 반응의 교호 배열성을 증가시키는 것 외에 조성비의 변화를 최소화하는 것이 바람직하며, f 는 $38/62 < f < 48/52$ 이며, 더욱 바람직하게는 $38/62 < f < 46/54$ 의 범위이다. f 의 값은 바람직하게는 38/62 이상이며, 이는 낮은 DCPD 성분 함량에 기인하는 불충분한 내열성 및 높은 에틸렌 성분 함량에 기인한 폴리에틸렌 및 에틸렌 블록을 함유한 공중합체를 생성하는 경향이 있기 때문이다. f 의 값은 바람직하게는 48/52 미만이며, 이는 더 높은 공중합 반응의 교호 배열성에도 불구하고 f 의 최소치 한계에서 너무 떨어져 있기 때문이다. 이소프로필리덴-(9-플루오렌닐)(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로리드와 같이 C₉ 대칭을 갖는 메탈로센의 경우, 분자량은 f 가 1에 근접함에 따라 감소하는 경향이 있으며, 따라서 이는 분자량 분포의 관점에서 바람직하지 않다.

본 발명의 α -올레핀-DCPD 공중합체의 공중합 반응 조성비의 편차는 유리 전이 온도 근처에서 DSC 측정에 의한 DSC 곡선에 의해 측정할 수 있다. 중합체의 유리 전이 온도는 일반적으로 DSC 곡선의 굴곡점으로서 측정되며, 곡선의 낙하점 및 상승점 사이의 온도차이, 즉 유리 전이(하기에 ΔT_g 로 약칭한다)에 의해 열 용량이 변하는 점에 중점을 두며, 조성비에 있어 큰 편차를 보이는 중합체는 광범위한 변화를 나타내며 ΔT_g 가 큰 반면, 균일한 조성비를 갖는 중합체는 예리한 변화를 나타내며 ΔT_g 가 작다. ΔT_g 는 20 °C/분의 승온 속도로 측정하였을 때, 바람직하게는 15 °C 미만이며, 더욱 바람직하게는 10 °C 미만이다.

본 발명의 두 번째 방법에 따르면, F는 중합 반응의 시작으로부터 중합 반응계에 첨가된 DCPD의 반응률이 60 %에 달하는 때까지의 시간 동안 수학적 (II)에 나타난 범위의 값으로 유지된다. '중합 반응계에 첨가된 DCPD의 반응률'은 중합 반응의 초기에 중합 반응계에 존재하는 DCPD 및 중합 도중에 중합 반응계에 첨가된 DCPD의 총 반응률(중합비)을 나타낸다. 이 기간은 바람직하게는 반응률이 70 %에 달하는 때 까지이다. 물론 희망하는 공중합체는 반응률이 60 %에 도달하기 이전에 중합 반응을 종결시켜도 수득 가능하지만, 이는 생산 비용의 관점에서 바람직하지 않다.

에틸렌이 α -올레핀으로서 사용되는 경우, 중합 반응계에 존재하는 에틸렌의 양은 압력에 의존한다(혹은 사용된 기체가 질소와 같은 비활성 기체의 혼합물인 경우 부분 압력에 의존한다). 따라서, 중합 반응 동안 F 값을 유지하기 위해서, 하기의 세 가지 방법을 도입할 수 있다.

(1) 정해진 양의 DCPD를 반응계에 도입한 후, 추가의 DCPD를 중합 반응 도중 에틸렌을 첨가하면서 반응계에 공급하여 반응 용기 내에서 일정한 에틸렌의 압력을 유지한다.

(2) 정해진 양의 DCPD를 반응계에 도입한 후, 중합 반응이 진행됨에 따라 에틸렌의 압력을 서서히 낮춘다.

(3) 모든 DCPD를 반응계에 도입한 후, 일정한 압력 하에서 반응계에 에틸렌을 도입한다.

상기 방법 (1)에서, 공정의 조작이 용이하지만 DCPD의 최종 반응률을 증가시키는 데는 한계가 있다. 다른 한편으로, 방법 (2)에서, 각각의 단량체의 농도는 서서히 낮아지고, 따라서 반응의 속도 역시 느려지지만, 중합 반응을 높은 DCPD의 반응률과 함께 수행할 수 있다. 하지만 방법 (1)에서도, 에틸렌의 공급 압력 혹은 부분 압력이 낮아지면 반응계의 에틸렌의 농도를 낮은 수준으로 유지하는 것이 가능하다. 따라서, 반응이 진행함에 따라 DCPD의 농도가 저하되는 경우에도 DCPD의 높은 반응률을 달성할 때 까지 중합 반응 동안 F의 값을 수학적 (I)을 만족하는 범위로 유지하는 것이 가능하다. 이 방법에서, DCPD를 부분으로 나누어 첨가할 수 있으나, 하기의 두 연속적인 방법은 더욱 정밀한 첨가 방법으로서 언급될 수 있을 것이다.

(1a) DCPD를 우선 에틸렌의 압력 혹은 부분 압력에 상응하는 가용 몰농도의 4배가 넘는 양으로 반응계에 도입한 후, DCPD를 추가로 반응계에 일정한 추가 속도(V_0)로 연속적으로 도입한다.

(1b) DCPD를 우선 에틸렌 압력 혹은 부분 압력에 상응하는 가용 몰농도의 4배가 넘는 양으로 반응계에 도입한 후, DCPD를 추가로 반응계에 소비될 에틸렌의 몰 소비 속도(V_E)의 일정한 속도와 DCPD의 몰 공급 속도(V_0)가 $V_0/V_E = 38/62 - 48/52$ (몰/몰)를 만족하도록 도입한다.

공정 조작의 관점에서 (1a)의 방법이 (1b)의 방법보다 용이하다. 하지만, DCPD 첨가 속도(V_0)가 너무 높으면 방법 (1a) 및 상기 방법 (3)은 공정 조작의 용이성의 관점에서 차이가 없어지고, 따라서 (1a)의 조절 방법을 도입할 장점을 찾을 수 없게 된다. 다른 한편으로 첨가 속도가 너무 낮으면 중합 반응이 진행됨에 따라 F의 값을 4를 넘는 범위로 유지하기 어려워진다. 따라서, DCPD의 반응률이 60 %에 도달할 때 까지 F의 값이 4를 넘도록 V_0 를 조정하는 것이 필요하다. 그와 반대로, 방법 (1b)에서, DCPD는 에틸렌 소비 속도 (V_E)와 조화하여 첨가되었기 때문에, 반응계에 존재하는 단량체의 몰비 (F)는 DCPD의 첨가가 끝날 때 까지 일정하게 유지하는 것이 가능하다.

따라서, 방법 (1b)가 균일한 조성을 갖는 공중합체를 수득하기 위하여 바람직하다. 이러한 조절은 유동 계로써 에틸렌의 소비 속도를 관찰하고 이 속도를 DCPD 공급기에 피드백하여 어려움 없이 수행할 수 있다. 이러한 조절 방법에 있어서, 형성된 공중합체중 DCPD 성분의 몰 분율은 반응 용기로 미리 도입되는 DCPD의 양을 통하여 조절할 수 있다. 만일 에틸렌의 용해도에 대해 DCPD의 양이 비교적 많다면 공중합체 중의 DCPD 성분의 몰 분율은 높은 반면, 너무 낮다면 몰 분율은 낮게 된다. 따라서, DCPD의 양은 생성 공중합체중 DCPD 성분의 희망하는 몰 분율에 상응하는 속도 V_0/V_E 를 고려하여 조정하는 것이 바람직하다. 이 방법은 또한 F를 수학적 (I)을 만족하는 범위로 유지할 수 있고, 에틸렌의 압력 혹은 부분 압력이 감소된 경우에 높은 DCPD 반응률을 달성할 때까지 중합 반응 도중 일정하게 유지할 수 있으므로 바람직하다.

방법 (3)이 가장 조절하기 용이하다. 이 방법에서, DCPD의 농도가 반응 초기 단계에서 만족할 만한 정도로 높기 때문에 반응계의 에틸렌에 대한 DCPD의 농도비가 4를 초과하는 범위로 유지되지만, 반응이 진행함에 따라 농도비는 점차 감소한다. 에틸렌 압력이 높은 경우, DCPD의 반응률이 60 %에 도달하기 이전에 DCPD의 농도가 감소하여 에틸렌에 대한 DCPD의 농도비가 4를 초과하는 범위로 유지할 수 없게 된다. 이런 경우에 있어서, 에틸렌의 압력 혹은 부분 압력은 낮추어져야 한다. 상기한 NB 성분이 사용되는 경우와 반대로, 두 개의 DCPD 성분 단위 사이의 직접적인 가교가 생성되지 않기 때문에, 본 발명에서 상기한 바와 같은 조절이 가능하다는 점이 주목된다.

본 발명의 방법에 따르는 공중합 반응에서, DCPD가 모두 소진된 후에도 촉매가 비활성화되지 않는 한 중합 반응이 진행된다. 따라서, DCPD가 고갈된 후에도 반응이 계속되는 경우, 생성물은 폴리에틸렌 혹은 매우 높은 몰 분율의 에틸렌 성분을 함유하는 공중합체를 필연적으로 함유하게 된다. 따라서 최종적인 DCPD의 반응률을 염두에 두고 반응을 종결하는 것이 바람직하다. 물론, DCPD의 최종 반응률을 60 % 또는 70 %까지 조절할 필요는 없다. DCPD의 최종 반응률은 단량체의 공급 방법이나 반응 조건에 따라 달라질 수 있으며, 통상적으로 95 % 이하, 바람직하게는 90 % 이하, 더욱 바람직하게는 85 % 이하의 범위에서 선택될 수 있다. 생성되는 중합체의 균질성을 유지하고 DCPD의 반응률을 증가시키기 위하여, 통상적으로 에틸렌의 압력을 낮추는 것이 바람직하다.

도 12는 또한 바람직한 용매인 톨루엔 및 용매로서 고려되어야 하는 DCPD 중의 에틸렌의 용해도를 나타낸다. 본 발명에 따르면, 중합 반응계의 에틸렌의 압력은 톨루엔 중의 DCPD의 농도 및 도 10을 고려하여 결정하지만, 10 kg/cm^2 이하, 바람직하게는 5 kg/cm^2 이하, 더욱 바람직하게는 2 kg/cm^2 이다. 에틸렌의 압력이 10 kg/cm^2 을 초과하는 것은 F를 본 발명의 범위 내에 유지시키려는 노력을 어렵게 하므로 바람직하지 않다. 하지만 에틸렌의 압력이 너무 낮으면 반응 속도가 낮아지고 F가 너무 높아지므로 바람직하지 않다. 따라서, 0.1 kg/cm^2 이상, 특히 0.25 kg/cm^2 이상이 바람직하다. 반응 속도 및 F의 범위의 관점에서, 중합 반응을 0.5 내지 1 기압 하에서 수행하는 것이 바람직하다.

반응계에 DCPD를 도입하는데 사용하는 방법으로서, 상업적 관점에서 상기 첨가를 일정 속도로 수행하는 것이 통상적으로 바람직하다. 도입 속도는 중합 활성 및 사용된 촉매의 반응성, 용매의 양 및 DCPD의 초기 농도를 기준으로 결정할 수 있지만, 10^{-4} 내지 10^{-1} amol/분인 것이 바람직하다(amol은 중합 반응의 초기에 반응계에 존재하는 DCPD로서 나타낸다).

도입 속도가 10^{-4} amol/분 이하이면 F를 본 발명의 범위로 유지하기 어렵다. 도입 속도가 10^{-1} amol/분 이상이면 DCPD 도입 속도가 중합 반응이 진행되는 속도를 지나치게 되고, 디시클로펜타디엔의 전체적인 전환을 증가시키려는 노력을 어렵게 한다.

DCPD를 반응계에 도입하기 위한 다른 바람직한 방법은 에틸렌의 소비 속도에 상응하는 방식으로 DCPD를 도입하는 것이다. 기체 질량 유량계와 같은 것으로 중합 반응 도중 일정한 압력으로 유지된 에틸렌의 소비 속도를 용이하게 관찰할 수 있다. 따라서, F는 에틸렌의 소비 속도에 상응하는 정확한 값으로 조절할 수 있다. 예를 들어, 중합 반응의 초기 단계에 반응 속도가 빠른 경우 DCPD 도입 속도를 증가시키고, 중합 반응의 후반 단계에 반응 속도가 느린 경우 DCPD의 도입 속도를 감소시켜 조절할 수 있다.

중합 반응이 진행되면서 반응 용액의 점도가 증가하므로, 용액중 에틸렌이 고르게 분산될 수 있도록 충분히 교반하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 높은 점도의 조건에서 충분한 교반이 수행되지 않는 경우, 예컨대 용액의 점도가 500 cps를 초과하는 경우, 에틸렌의 분산은 불균일하게 되므로 공중합체의 화학적 균질성을 낮추는 요인이 된다.

본 발명에 따르면 중합 반응의 초기의 용액중 DCPD 농도는 일반적으로 5 내지 70 중량 %, 바람직하게는 7 내지 50 중량 %, 더욱 바람직하게는 10 내지 30 중량 %이다. DCPD의 농도가 5 중량 % 미만인 것은 바람직하지 않은데, 이는 F를 본 발명의 범위로 유지하기 어렵고 경제적 실효성을 감소시키기 때문이다. 70 중량 % 이상의 농도 역시 바람직하지 않은데, 이는 중합 반응이 진행되면서 용액의 점도가 너무 높아지기 때문이다.

중합 반응 온도는 일반적으로 중합체의 분자량뿐만 아니라 촉매의 활성에도 영향을 끼치고, 본 발명에 따르면 이것이 단량체의 비 (F)에 끼치는 영향을 고려하는 것 또한 필요하다. 이는 용매중의 에틸렌, 프로필렌 및 다른 α -올레핀과 같은 기체의 용해도가 이들의 압력 혹은 부분 압력 외에도 온도에 영향을 받기 때문이다. 온도가 증가하면 이들의 용해도가 감소되고 F가 커진다. 중합 반응 온도는 다양한 이들 조건을 염두에 두고 정해져야 하지만, 통상적으로 0 내지 110°C , 바람직하게는 10 내지 80°C , 더욱 바람직하게는 15 내지 50°C 의 범위이다. 중합 반응 온도는 촉매의 활성이 감소되지 않도록 바람직하게는 0°C 이상, 촉매의 비활성화 및 부가 반응을 방지하기 위하여 110°C 미만이다.

중합 반응을 종결한 후, 통상적인 방법에 따라 반응 혼합물을 처리하여 공중합체를 수득할 수 있으나, 알루미늄옥사이드로부터의 알루미늄이 카민스키 촉매를 사용하여 수득한 중합체에 남기 때문에 정제에 주의가 필요하다. 광학 디스크와 같은 광학 물질은 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 10 ppm 미만, 특히 1 ppm 미만의 알루미늄 함량을 갖는다.

본 발명에 따라 수득한 α -올레핀-DCPD 공중합체는 바람직하게는 38 내지 50 몰 %, 특히 38 내지 48 몰 %의 DCPD 함량을 갖는다. α -올레핀으로서 에틸렌을 사용한 에틸렌-DCPD 공중합체는 바람직하게는 140 내지 190°C , 특히 140 내지 180°C 범위의 유리 전이 온도(T_g)를 갖는다. 그러나, 본 발명의 특징적인 양태는 중합체 조성의 균질성에 있으며, 따라서, 상기 양태를 항상 T_g 의 범위로서 기술하는 것은 어렵다. 일반적으로, 중합체의 균질성은 T_g 및 조성의 관계 및 T_g 의 가파름의 정도로 나타내어진다. 본 발명에 따른 에틸렌-DCPD 공중합체의 T_g 의 범위는 하기 식으로 나타내어진다 :

$$-22.7 + 2.84 m_0 + 0.0262 m_0^2 < T_g < -2.7 + 2.84 m_0 + 0.0262 m_0^2$$

[상기 식중, m_0 는 중합체중 DCPD 성분의 몰 분율 (%)을 나타내며, $38\% < m_0 < 50\%$ 의 범위이다].

T_g 는 m_0 가 증가함에 따라 일반적으로 증가하지만 항상 증가하는 것은 아니다. m_0 가 동일하더라도 공중합체 조성의 분포가 넓은 경우와 좁은 경우 사이에 T_g 는 상이하다. 상기한 바와 같이, 지글러-나타 촉매를 사용한 경우, DCPD-DCPD 가교가 생성될 수 있다. 따라서, 반응계에서 DCPD 및 에틸렌의 농도가 중합 반응 도중 정밀하고 일정하게 유지되지 않는다면 50 몰 %를 훨씬 넘는 DCPD 성분의 몰 분율을 갖는 공중합체 및 50 몰 %를 훨씬 넘는 에틸렌 성분의 몰분율을 갖는 공중합체가 조합하여 형성된다. 이 경우에, T_g 및 m_0 는 상기 식을 만족하지 않는다. 따라서, 본 발명에서 사용한 메탈로센 촉매를 사용한 경우에도 결정성 폴리에틸렌 혹은 높은 에틸렌 성분의 몰 분율을 갖는 성분이 동시에 생성되므로, 본 발명에 따라 단량체의 공급을 정확하게 조절하지 않는 한 T_g 및 m_0 는 상기 식을 만족하지 않는다. 이와 반대로, 본 발명에 따른 공중합체는 매우 균질하며, 따라서 상기 식의 범위의 T_g 및 m_0 간의 관계를 나타낸다.

또한, 본 발명에 따른 α -올레핀-DCPD 공중합체의 양태는 유리 전이 온도의 예리함으로 나타내어진다. 본 발명에 따른 공중합체는 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 이하, 바람직하게는 $13\text{ }^\circ\text{C}$ 이하의 DSC 곡선의 낙하점과 상승점 사이의 온도 차이(ΔT_g)를 갖는다. 본 발명의 범위를 벗어난 방법 혹은 조건에 따라 수득한 공중합체는 폴리에틸렌의 용점에 상응하는 넓은 T_g 범위 혹은 피크를 갖거나, DSC 곡선에서 공중합된 에틸렌 블록 성분이 관찰되며, 이는 모두 바람직하지 않다.

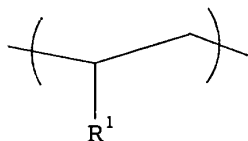
본 발명의 방법에 따라 수득한 α -올레핀-DCPD 공중합체의 분자량은 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 0.5 g/dl 농도의 톨루엔 용액에서 0.1 내지 10 dl/g 바람직하게는 0.2 내지 3 dl/g의 환원 점도 η_{sp}/c 를 갖는다. 이 값은 성형 제품의 동적 특성의 감소를 피하기 위하여 0.1 dl/g 이상인 것이 바람직하며, 용융 성형을 저해할 수 있는 수지 용융 점도의 증가를 피하기 위하여 10 dl/g 이하인 것이 바람직하다.

생성되는 중합체의 분자량은 공지된 방법, 예컨대 중합 반응계에 정해진 양의 수소를 공급하거나, 촉매 농도를 변화시키거나, 중합 반응 온도를 변화시키는 방법으로 조절할 수 있다. 에틸렌-DCPD 공중합체의 분자량은 소량의 액체 α -올레핀, 예컨대 1-헥센을 첨가하여 조절할 수 있다. 첨가된 α -올레핀의 양은 DCPD 1몰에 대하여 0.03 몰 이하, 바람직하게는 0.02 몰 이하이다.

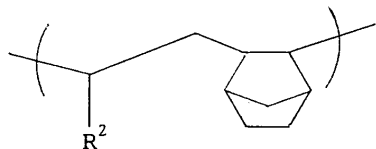
중합체 (X_H)

본 발명에 따른 공중합체 (X_H)는 본질적으로 하기 화학식 (1Aa)로 나타내어지는 α -올레핀 성분 0 내지 39 몰 %와 하기 화학식 (1Ba)로 나타내어지는 시클로올레핀 성분 61 내지 100 몰 %로 이루어진다 :

[화학식 1Aa]



[화학식 1Ba]



[상기 식중, R^1 및 R^2 는 수소 원자 혹은 C_{1-16} 포화 지방족 탄화수소기이며, 포화 지방족 탄화수소기로서 언급될 수 있는 것으로는 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸과 같은 C_{1-16} 알킬기이다]

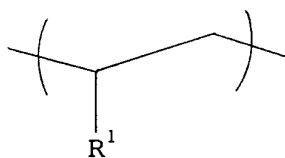
상기 화학식 (1Aa)로 나타내어지는 반복 단위는 모든 반복 단위의 0 내지 39 몰 %, 바람직하게는 1 내지 38 몰 %, 더욱 바람직하게는 5 내지 35 몰 %를 구성한다. 상기 화학식 (1Ba)로 나타내어지는 반복 단위는 모든 반복 단위의 61 내지 100 몰 %, 바람직하게는 62 내지 99 몰 %, 더욱 바람직하게는 65 내지 95 몰 %를 구성한다.

공중합체 (X_H)는 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, $30\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 측정하였을 때, 0.1 내지 10 dl/g, 바람직하게는 0.2 내지 3 dl/g 범위의 환원 점도 η_{sp}/C 를 갖는다.

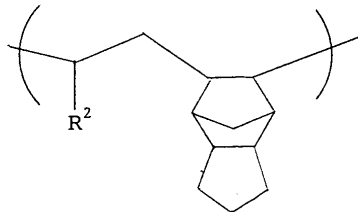
공중합체 (Y_H)

본 발명에 따른 공중합체 (Y_H)는 본질적으로 하기 화학식 (1Aa), (1Ba), (1Ca) 및 (1Da)로 나타내어지는 반복 단위로 구성된다 :

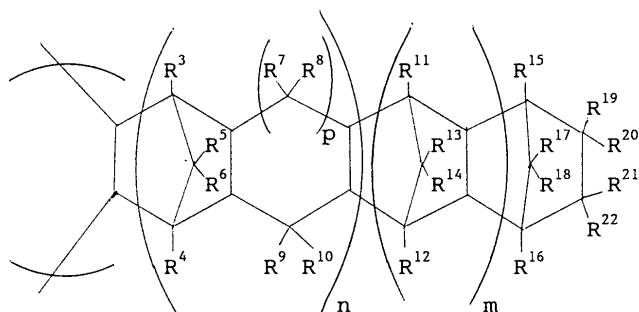
[화학식 1Aa]



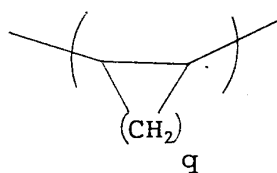
[화학식 1Ba]



[화학식 1Ca]



[화학식 1Da]



[상기 식중, R^1 및 R^2 는 수소 원자 혹은 포화 C_{1-16} 지방족 탄화수소기이며, 포화 지방족 탄화수소기로서 언급될 수 있는 것으로는 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸과 같은 C_{1-16} 알킬기가 있으며; n 은 0 또는 1이고; m 은 0 또는 1 내지 3의 양의 정수이되 바람직하게는 0 또는 1이며; p 는 0 또는 1이고; R^3-R^{22} 는 동일하거나 상이하며 각각 수소 원자, 할로겐 원자, C_{6-10} 방향족 탄화수소기 혹은 포화 C_{1-12} 지방족 탄화수소기이고; 대안적으로 R^{19} 및 R^{20} 또는 R^{21} 및 R^{22} 는 메틸리덴 혹은 에틸리덴과 같은 알킬리덴기를 형성하거나, R^{19} 혹은 R^{20} 및 R^{21} 혹은 R^{22} 는 이들이 결합한 두개의 탄소 원자와 함께 방향족 고리일 수 있는 고리를 형성하고, q 는 2 내지 8의 정수, 바람직하게는 2, 3 혹은 4이다].

C_{6-10} 방향족 탄화수소기로서 언급될 수 있는 것으로는 페닐기 및 나프틸기와 같은 아릴기가 있으며, 이들은 메틸과 같은 C_{1-3} 알킬기로 치환될 수 있다. 포화 C_{1-12} 지방족 탄화수소기로서 언급될 수 있는 것으로는 메틸 및 에틸과 같은 알킬기와 시클로펜틸 및 시클로헥실과 같은 시클로알킬기가 있다.

각각 공중합체 (Y_H)의 반복 단위 (1Aa), (1Ba), (1Ca) 및 (1Da)의 몰 %를 나타내는 [1Aa], [1Ba], [1Ca] 및 [1Da] 조성비는 :

$$([1Aa] + [1Ba]) / ([1Ca] + [1Da]) = 95-99.9/0.1-5, \text{ 바람직하게는 } 95-98/2-50 \text{이고,}$$

$$[1Aa]/[1Ba] = 0-39/61-100, \text{ 바람직하게는 } 1-38/62-99 \text{이며,}$$

$$[1Da]/[1Ca] = 0-95/5-100, \text{ 바람직하게는 } 0-80/20-100 \text{이다.}$$

공중합체 (Y_H)는 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정하였을 때, 0.1 내지 10 dl/g, 바람직하게는 0.2 내지 3 dl/g 범위의 환원 점도 η_{sp}/C 를 갖는다.

본 발명에 따른 수소화된 형태의 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체(X_H)는 높은 수준의 교호 배열성 및, 이에 기인한 높은 균질성을 나타낸다. 이는 전구체인 α -올레핀-DCPD 공중합체가 높은 수준의 변화도 및 높은 균질성을 갖는다는 사실로부터 쉽게 이해할 수 있다. 이는 참조예 1 및 참조예 2에서 수득한 수소

화 DCPD 단독 중합체 및 수소화 에틸렌-DCPD 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼과 실시예 21 내지 23에서 수득한 수소화 에틸렌-DCPD 공중합체의 스펙트럼을 비교하여도 명백하다. 촉매로서 $\text{VOCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$ 을 사용하여

참조에 1에서 수득한 DCPD 단독 중합체를 수소화하여 수득한 수소화 DCPD 단독 중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 을 나타낸 도 9에서 알 수 있는 바와 같이, 수소화 DCPD 단독중합체는 약 δ 0.7 내지 3.0 ppm 부근에서 매우 넓은 피크를 나타낸다. 이렇게 피크가 넓어지는 것은 트리시클로[4.3.0.1^{2,5}]데칸(하기에 트리시클로데칸으로 부른다) 성분 단위 사이의 가교에 의한 것이다. 촉매로서 $\text{VOCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$ 을 사용하여 참조에 2에서 수득한 에

틸렌-DCPD 공중합체를 수소화하여 수소화 에틸렌-DCPD 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸 도 10에서, 수소화 에틸렌-DCPD 공중합체는 δ 1.07, 1.3, 1.47, 1.65, 1.8, 2.0 및 2.4 ppm 부근에서 예리한 피크를 나타낸다. 하지만 수소화 DCPD 단독중합체의 스펙트럼의 δ 0.7 및 3.0 ppm에서 넓은 피크와 겹쳐진 피크가 관찰된다. 이는 공중합체가 39 몰 %, 즉 50 몰 %보다 훨씬 적은 양의 트리시클로데칸 성분을 포함함에도 불구하고 공중합체가 트리시클로데칸 성분 가교를 포함한다는 것을 암시한다. 또한, 수소화 에틸렌-DCPD 공중합체의 스펙트럼의 δ 2.2 ppm에서 관찰되는 골은 수소화 DCPD 단독 중합체의 스펙트럼의 δ 2.2 ppm에서 관찰되는 둔턱에 상응하는 깊은 바닥을 갖지 않는다. 이와 반대로, 실시예 21 내지 23에서 수득한 수소화 에틸렌-DCPD 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서, 상응하는 골은 거의 바닥 선에 닿을 만큼 깊은 바닥을 갖는다. 이는 이들 스펙트럼의 피크가 트리시클로데칸 성분 가교에 기인한 넓은 피크와 겹치지 않으며, 혹은 본 발명에 따른 수소화 에틸렌-DCPD 공중합체가 트리시클로데칸 성분 가교를 함유하지 않는다는 것을 의미한다. 물론, 본 발명에 따른 수소화 에틸렌-DCPD 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서도 δ 1.07 내지 1.8 ppm의 피크는 예리하지만 피크 사이의 골은 깊은 바닥을 갖지 않는다. 하지만, 이는 트리시클로데칸 성분 가교에 기인한 것이 아니고 이 영역의 많은 피크의 존재에 기인한 것이 주목된다.

상기 연구로부터, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 측정된 δ 2.20 ppm의 골의 강도($\text{H}'_{2.20}$)에 대한 δ 2.40 ppm의 피크의 강도($\text{H}'_{2.40}$)의 비($\text{H}'_{2.20}/\text{H}'_{2.40}$)는 수소화 에틸렌-DCPD 공중합체중 트리시클로데칸 성분 가교의 존재 여부를 알 수 있는 좋은 방법이다. 본 발명에서 $\text{H}'_{2.20}/\text{H}'_{2.40}$ 비는 0.07 이하, 바람직하게는 0.05 이하이다. 예컨대, 참조에 2에서 수득한 수소화 에틸렌-DCPD 공중합체의 $\text{H}'_{2.20}/\text{H}'_{2.40}$ 비는 0.13인 반면, 실시예 21 내지 23에서 수득한 공중합체의 비는 각각 0.038, 0.031 및 0.024 이다.

본 발명에 따라 수득한 수소화 α -올레핀-DCPD 공중합체는 중합체 조성의 균질성에 의해 특성지워진다. 상응하는 α -올레핀-DCPD 공중합체의 경우와 마찬가지로, 수소화 α -올레핀-DCPD 공중합체의 균질성은 Tg 및 조성의 관계 및 Tg의 예리한 정도로 나타내어진다. 본 발명에 따른 수소화된 종류의 에틸렌-시클로올레핀 공중합체의 Tg의 범위는 하기 식으로 나타내어질 수 있다 :

$$-32.7 + 2.84 m_T + 0.0262 m_T^2 < T_g < -7.7 + 2.84 m_T + 0.0262 m_T^2$$

[상기 식중, m_T 는 중합체중 트리시클로데칸 성분의 몰 분율 (%)을 나타내며, $38 \% < m_T < 50 \%$ 의 범위이다].

DSC 곡선의 낙하점 및 상승점 사이의 온도 차이(ΔT_g)는 15°C 이하이며, 바람직하게는 13°C 이하이다.

제조 방법 (수소화 처리)

본 발명에 따라 수득한 α -올레핀-DCPD 공중합체(공중합체 (X) 및 공중합체 (Y))는 중합체 내에 불포화 이중 결합을 포함하므로 열적 안정성이 결여되어 용융 성형에 적절하지 않다. 하지만 이들 공중합체에 수소를 첨가하여 불포화 이중 결합을 수소화시켜 열적 안정성을 급격히 증가시킬 수 있으며, 용융 성형이 가능하게 된다.

수소화 α -올레핀-DCPD 공중합체의 수소화 비(불포화 이중 결합에 대한 수소 첨가의 비)는 99 % 이상, 바람직하게는 99.5 % 이상, 더욱 바람직하게는 99.9 % 이상이다. 수소화 비가 99 % 미만이면 불충분한 열적 안정성을 유발하고 용융 성형 도중에 착색되는 경향이 있으므로 바람직하지 않다. 주 사출에 불포화 이중 결합을 갖는 개환 중합체의 경우, 수소화에 의해 유리 전이 온도가 급격히 감소하지만, 본 발명의 α -올레핀-DCPD 공중합체의 경우에 불포화 이중 결합은 분지쇄에 혹은 고리 구조 내에 위치하여 유리 전이 온도는 수소화의 전이나 후에 다소 적게 변하게 된다.

카민스키 촉매를 사용하여 수득한 중합체의 말단은 통상적으로 수소가 사용되지 않은 분자량 조절제가 제공된 불포화 이중 결합을 포함한다. 이러한 말단 이중 결합은 이들이 용융 성형시 가교 반응을 촉진하고 겔 형상-아이(gel fish-eye)를 형성하기 때문에 바람직하지 않다. 본 발명은 수소 첨가에 의해 말단에 이중 결합을 갖지 않는 공중합체를 제공한다.

수소화는 공지된 방법에 따라 수소화 촉매를 사용하여 수행할 수 있다. 본 발명의 α -올레핀-DCPD 공중합체를 수득하기 위하여 중합체를 분리 및 정제한 후에 수소화를 수행할 수 있으나 수소화의 경제적인 관점에서 중합체가 아직 용액 상태로 존재하는 중합 반응 이후에 수소화를 수행하는 것이 바람직하다. 이를 수행하는 경우, 중합 용액중 반응하지 않은 DCPD는 트리시클로[4.3.0.1^{2,5}]데칸으로 수소화 될 수 있지만 이는 수소화 이후 정제하여 용이하게 제거될 수 있으므로 문제가 되지 않는다. 수소화 공중합체의 성질 및 특히 분자량의 관점에서 중합 용액에 수소화 촉매를 첨가하기 이전에 카민스키 촉매를 비활성화시키는 것이 바람직하다. 카민스키 촉매는 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올 혹은 이소프로판올과 같은 지방족 알코올의 소량을 중합 용액에 첨가하는 방법으로 진행중인 수소화 반응에 영향을 끼치지 않고 비활성화시킬 수 있다.

본 발명에 따라 수소화에 사용되는 촉매는 중요하지 않으며 올레핀의 수소화 반응에 일반적으로 사용되는 것일 수 있다. 이들 촉매는 일반적으로 이중 촉매 및 동종 촉매로 구분된다. 바람직한 이중 촉매의

예로는, 니켈, 팔라듐 및 플라티늄뿐만 아니라 실리카, 탄소, 규조토, 알루미늄, 산화 티타늄 등에 지지된 상기 금속을 함유하는 고체 촉매가 있다. 특히 언급될 수 있는 것은 니켈/실리카, 니켈/규조토, 팔라듐/규조토, 팔라듐/탄소, 팔라듐/실리카, 팔라듐/규조토 및 팔라듐/알루미나가 있다. 니켈 촉매로서 라니 니켈이, 백금 촉매로서 산화 플라티늄 및 백금흑(platinum black)이 바람직하게 사용될 수 있다. 동종 촉매로서 언급될 수 있는 것은 제 8족 금속 화합물 특히 Ni, Co 혹은 Fe 화합물을 함유하는 촉매계 및 1 내지 3족 금속의 유기 금속 화합물, 예컨대 코발트 나프티네이트/트리에틸알루미늄, 코발트 아세틸 아세토네이트/이소부틸알루미늄, 철 아세틸아세토네이트/이소부틸알루미늄, 코발트 옥테노에이트/n-부틸리튬 및 니켈 아세틸아세토네이트/트리에틸알루미늄이 있다. 또한 Ru, Rh 등의 화합물, 예컨대 카르보닐클로로하이드리드-트리스(트리페닐포스핀)루테늄, 디하이드로카르보닐-트리스(트리페닐포스핀)루테늄, 디하이드리도-테트라키스(트리페닐포스핀)루테늄, 글로로-트리스(트리페닐포스핀)로듐 및 하이드리도카르보닐(트리페닐포스핀)로듐이 있다.

사용되는 촉매에 따라 수소화 반응 조건이 달라지지만, 수소화 반응은 통상적으로 1 내지 100 atm의 수소 압력 하에서 50 내지 200 °C, 바람직하게는 80 내지 180 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 반응 시간은 촉매의 활성에 의존할 수 있지만 통상적으로 10 분 내지 10 시간, 바람직하게는 30 분 내지 5 시간일 수 있다. 촉매의 종류 및 반응 조건에 따라, 사용되는 용매, 예컨대 톨루엔과 같은 불포화 용매는 동시에 수소화되며 이는 경제적으로 바람직하지 않다. 그러므로, 이러한 부반응이 일어나지 않는 조건을 선택하는 것이 바람직하다. 물론 적은 양의 용매가 수소화 되는 경우에, 수소화된 용매는 용이하게 제거할 수 있다.

본 발명에 따라 수득한 수소화된 종류의 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체는 사출 성형 혹은 압출 성형과 같은 공지된 방법에 따라 용융 성형될 수 있다. 성형을 하기 위한 수지 용융 온도는 성형 제품의 요구되는 특성 및 사용되는 공중합체의 용융 점도 및 열 분해 온도를 기준으로 결정되지만 통상적으로 200 내지 380 °C, 바람직하게는 240 내지 340 °C의 범위이다. 만일 수지 용융 온도가 상기 범위보다 낮으면 수지의 유동성이 불충분해져서 균일한 성형 제품을 수득하기 어렵고, 상기 범위보다 높으면 수지의 열적 약화가 일어나 착색을 유발한다. 용융 성형시 수지의 개선된 열적 안정성을 위하여 통상적으로 사용되는 항산화제, 예컨대 이르가녹스(Irganox) 1010, 1076(시바-가이 기사) 소량이 첨가될 수 있다.

실시예

본 발명을 실시예로서 일층 상세히 설명하지만 본 발명은 이들 실시예에 제한되지 않는다.

사용되는 톨루엔(용매), DCPD, NB 및 5-에틸리덴-2-노르보난은 증류 정제하였으며, 적절히 건조하였다.

메탈로센 이소프로필리덴-(9-플루오레닐)(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로리드는 문헌[J. A. Ewen et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 6255-6266 (1998)]에 기술된 방법에 따라 합성하였다. 디메틸시릴렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로리드는 문헌[W. A. Herrmann et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 28, 1511-1512 (1989)]에 기술된 방법에 따라 합성하였다. 에틸렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로리드는 알드리치(Aldrich)사로부터 구입하여 사용하였다.

이온성 붕소 화합물로서 트리틸-테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 토소 아쿠조(Toso Akuzo)사로부터 구입한 형태로 사용하였다.

사용된 알루미늄산은 토소 아쿠조사로부터 구입한 폴리메틸알루미늄산(PMAO)이고 2 M 농도의 톨루엔 용액으로 제조하였다.

트리이소부틸알루미늄[(ⁱBu)₃Al]은 칸토 케미칼(Kanto Chemical)사로부터 구입한 1 M 농도의 n-헥산 용액 형태로 사용하였다.

바나듐 옥시트리클로리드(VOCl₃)은 칸토 케미칼사로부터 구입한 형태로 사용하였다.

디에틸알루미늄 클로리드(Et₂AlCl)는 칸토 케미칼사로부터 구입한 1 M 농도의 n-헥산 용액 형태로 사용하였다.

실시예중 측정은 하기의 방법으로 수행하였다.

유리 전이 온도(Tg) : 20 °C/분의 속도로 승온하면서 TA 2920 DSC 형 측정기를 사용하여 측정하였다.

분자량 : 30 °C, 0.5 g/dl 농도의 톨루엔 용액에서 환원 점도 η_{sp}/c 를 측정하였다.

광투과도 : 시마주(Shimazu)사의 UV 분광계(UV-240)를 사용하여 측정하였다.

헤이즈 값 : 니혼 덴쇼쿠 공업(Nihon Denshoku Industries)사의 UDH-20D 자동 디지털 헤이즈 측정계를 사용하여 측정하였다.

중합체중 잔여의 알루미늄 농도 : ICP 방출 분석에 의해 측정하였다.

참조예 1

DCPD의 단독 중합을 위해 바나듐 촉매를 사용하였다.

질소로 퍼어지 시킨 50 ml 슈링크 플라스크에 87 mg의 바나듐 옥시트리클로리드(VOCl₃)를 정량하여 도입하고, 1 M 농도의 n-헥산 용액에 녹인 2.5 ml의 디에틸알루미늄 클로리드(Et₂AlCl)를 첨가하고, 혼합물을 실온에서 5 분간 교반하여 활성화시킨다. 이후, 15 ml의 톨루엔 및 6.6 g의 DCPD를 투입하여 실온에서 13.5 시간 동안 중합 반응시키고, 통상적인 방법으로 처리하여 0.40 g의 중합체를 수득한다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정된 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.049 dl/g이다. 이 DCPD 단독 중합체의

$^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 도 1에 나타내었다.

상기 수득한 DCPD 단독 중합체를 고압 반응기에서 70 mg의 DCPD 단독 중합체 및 촉매로서 5 mg의 트리이소부틸알루미늄을 10 ml의 톨루엔에 녹여서 수소화시킨다. 10 atm의 수소 압력 하에서 6 시간 동안 140 °C의 온도에서 수소화를 수행한 후, 통상적인 방법으로 처리하여 58 mg의 수소화 중합체를 수득한다.

상기 수소화 DCPD 단독 중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 도 9에 나타내었다.

참조예 2

에틸렌과 DCPD의 공중합 반응에 바나듐 촉매를 사용하였다.

15 ml의 톨루엔 및 6.6 g의 DCPD를 첨가한 후, 에틸렌 기체를 슈링크 플라스크 시스템을 통과시켜서 1 kg/cm²의 에틸렌 압력 분위기를 생성하는 것을 제외하면 참조예 1과 동일한 방법을 수행하였다. 실온에서 95 시간 동안 중합을 수행하고, 통상적인 처리를 수행하여 1.40 g의 중합체를 수득한다. 생성된 중합체는 많은 양의 톨루엔-비가용성 부분을 함유하며, DSC 측정 결과 130 °C의 결정 용융 온도 부근에서 폴리에틸렌 혹은 에틸렌 블록에 기인한 넓은 신호를 관찰하였다. 중합체로부터 톨루엔으로 톨루엔-가용성 부분을 추출하여 0.62 g의 공중합체를 수득한다. 공중합체중 DCPD 성분의 몰 분율은 39 몰 %이고, 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정한 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.49 dl/g이다. 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 도 2에 나타내었다.

상기 수득한 에틸렌-DCPD 공중합체를 고압 반응기에서 70 mg의 에틸렌-DCPD 공중합체 및 촉매로서 5 mg의 트리이소부틸알루미늄을 10 ml의 톨루엔에 녹여서 수소화시킨다. 10 atm의 수소 압력 하에서 6 시간 동안 140 °C의 온도에서 수소화를 수행한 후, 통상적인 방법으로 처리하여 58 mg의 수소화 중합체를 수득한다. 수소화 에틸렌-DCPD 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 도 10에 나타내었다.

참조예 3

이소프로필리덴-(9-플루오레닐)(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로리드[하기에 $^1\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 로 약칭한다]를 메탈로센으로 사용하고 PMAO를 조촉매로 사용하여 DCPD 단독 중합체를 수득하기 위한 시도를 수행하였다.

질소로 퍼어지 시킨 50 ml 슈링크 플라스크에 4.2 mg의 $^1\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 정량하여 도입하고, 2 M 농도로 조절된 PMAO의 톨루엔 용액 5 ml를 첨가하고, 혼합물을 25 °C에서 10 분간 교반하여 활성화시킨다. 이후, 10 ml의 톨루엔 및 3.3 g의 DCPD를 투여하여 40 °C에서 18 시간 동안 중합 반응시켰지만 중합체를 수득하지 못하였다.

참조예 4

카인스키 촉매를 사용하여 제조한 에틸렌 및 DCPD의 공중합체에 존재할 수 있는 DCPD 성분의 최대량을 측정하기 위하여 매우 큰 단량체 비 (F)로서 중합 반응을 수행하였으며, 낮은 수율의 공중합체의 수율을 수득하기 위하여 짧은 시간 동안 중합 반응을 수행하였다.

질소로 퍼어지 시킨 50 ml 슈링크 플라스크에 4.2 mg의 $^1\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 정량하여 도입하고, 참조예 3에서와 동일한 방법으로 2 M 농도로 조절된 PMAO의 톨루엔 용액 5 ml를 첨가하고, 혼합물을 25 °C에서 10 분간 교반하여 활성화시킨다. 17.2 g의 DCPD를 첨가하고 온도를 40 °C로 높인 후, 에틸렌 기체를 슈링크 플라스크 시스템을 통과시켜서 1 kg/cm²의 에틸렌 압력 분위기를 생성한다. 도 12로부터 중합 반응 초기의 단량체 비 (F)는 51로 측정되었다. 에틸렌 흐름이 시작된 5 분 후 반응을 종결하고 이를 처리하여 0.16 g의 중합체를 수득한다.

$^1\text{H-NMR}$ 로 측정한 결과, 중합체중 DCPD 성분의 몰 분율은 50 몰 %이며, DSC 측정 결과 유리 전이 온도는 189 °C이다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정한 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.16 dl/g이다.

공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 도 4에 나타내었다.

참조예 5

에틸렌 및 DCPD의 공중합 곡선을 측정하기 위하여, 40 °C의 반응 온도에서 100 ml 부피의 고압 반응기가 상기 공중합 반응에 사용되었다. $^1\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 및 PMAO를 메탈로센으로서 사용하였다. 통상적인 방법에 따라 공중합 곡선을 측정하였으며, 중합 반응을 다양하게 촉진된 단량체 비로서 수행하였고, 반응률이 10 % 이하로 감소하였으며, 공중합체를 분리하고 조성비를 측정하였다. 결과를 도 11(A)에 나타내었다.

참조예 6

DCPD를 NB로 대체한 것을 제외하면 참조예 5와 동일한 방법에 따라 에틸렌 및 NB의 공중합 곡선을 측정하였다. 결과를 도 11(B)에 나타내었다.

참조예 7

40 °C의 톨루엔에서의 에틸렌의 용해도를 연구하기 위해 100 ml 부피의 고압 반응기를 사용하였다. 정해진 양의 톨루엔이 담긴 고압 반응기에 정해진 양의 에틸렌을 첨가하고, 40 °C에서 평형 상태에 도달한 후, 압력을 기록하고 이 압력에서 용해된 에틸렌의 양을 계산한다. 도 12 (C)는 에틸렌의 압력과 용해도(몰 분율) 사이의 관계를 나타낸다.

참조예 8

톨루엔을 DCPD로 대체한 것을 제외하면 참조예 7과 동일한 방법으로 DCPD에 대한 에틸렌의 용해도를 연구하였다. 결과를 도 12에 (D)로서 나타내었다.

참조예 9

에틸렌 및 DCPD의 공중합 성분 곡선을 측정하기 위하여, 100 ml 부피의 고압 반응기를 사용하여 중합 반응 온도 40 °C에서 공중합 반응을 수행하였다. 메탈로센으로서 이소프로필리덴-(9-플루오레닐)(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로리드[하기에 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$]를 사용하고, 조촉매로서 PMAO를 1000 배 몰의 양을 사용하였다.

액화 질소로 고압 반응기를 냉각하면서 고압 반응기에 정해진 양의 에틸렌을 첨가하고 온도를 40 °C로 높인 후, 톨루엔 용매에 녹은 에틸렌의 초기 농도를 내부 압력으로부터 측정한다. 공중합 곡선은 통상적인 방법에 의해 측정하며, 중합 반응은 다양한 충전된 단량체 비로서 측정하고, 반응물을 10 % 이하로 낮추고 공중합체를 분리한 후, 조성비를 측정하였다. 결과를 도 13에 (E)로서 나타내었다.

상기 결과에 의거하여 화인만-로스 플롯을 그리지만, 보다 정밀한 r_{α} 의 계산을 위하여 $F' = [\text{에틸렌}]/[\text{DCPD}] (= 1/F)$ 및 $f' = \text{공중합체의 에틸렌 성분}/\text{DCPD 성분} (= 1/f)$ 으로서 F'^2/f' 및 $F'(f'-1)/f'$ 를 도시하여 절편 대신에 기울기로서 r_{α} 를 정의한다. 결과를 도 14에 (H)로서 나타내었다. r_0 는 0이므로 원점을 지나는 선의 기울기로부터 $r_{\alpha} = 1.4$ 의 값을 계산하였다. 이 값을 수학적 (II)에 도입하여 $2.2 < F < 16.8$ 을 얻었다.

참조예 10

에틸렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로리드[하기에 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 로 약칭한다]를 메탈로센으로서 사용한 것을 제외하면 참조예 9와 동일한 방법에 따라 에틸렌 및 DCPD의 공중합 조성 곡선을 측정하였다. 결과를 도 13에 (F)로서 나타내었다. 참조예 9에서와 동일한 방법으로 F'^2/f' 및 $F'(f'-1)/f'$ 를 도시하였다. 결과를 도 14에 (I)로서 나타내었다. r_0 는 0이므로, 원점을 지나는 선의 기울기로부터 $r_{\alpha} = 3.3$ 의 값을 계산하였다. 이 값을 수학적 (II)에 도입하여 $5.2 < F < 39.6$ 의 값을 얻었다.

참조예 11

디메틸시릴렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로리드[하기에 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 로 약칭한다]를 메탈로센으로서 사용한 것을 제외하면 참조예 9와 동일한 방법으로 에틸렌 및 DCPD의 공중합 조성 곡선을 측정하였다. 결과를 도 13에 (G)로서 나타내었다. 참조예 9에서와 동일한 방법으로 F'^2/f' 및 $F'(f'-1)/f'$ 를 도시하였다. 결과를 도 14에 (J)로서 나타내었다. r_0 는 0이므로, 원점을 지나는 선의 기울기로부터 $r_{\alpha} = 2.7$ 의 값을 계산하였다. 이 값을 수학적 (II)에 도입하여 $4.3 < F < 32.4$ 의 값을 얻었다.

실시에 1

메탈로센으로서 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 사용하여 하기와 같은 방법으로 에틸렌 및 DCPD의 공중합 반응을 수행하였다.

날이 장착된 교반축을 500 ml 부피의 3구 플라스크에 위치시키고 용기를 질소 기체로 퍼어지 시킨 후, 90 ml의 톨루엔 및 30 g의 DCPD를 용기에 충전시킨다. 이후, 40 mg의 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 2 M 농도로 조절된 46 ml의 PMAO 톨루엔 용액에 녹여 제조한 메탈로센-PMAO 용액을 첨가하고 25 °C에서 10분간 교반하여 활성화 시킨다. 온도를 40 °C로 높인 후, 용기의 내부를 에틸렌으로 퍼어지 시키고 중합 반응을 개시한다.

용기의 에틸렌 압력을 1 기압으로 유지하면서 에틸렌을 공급하고 기체 질량 유량계로써 도입된 에틸렌의 양을 관찰한다. 중합 반응 개시후 5 분 간격으로 이 기간 동안 도입된 에틸렌 1몰에 대해 0.6 몰의 양으로 DCPD를 용기에 첨가한다. 중합 반응 개시 한 시간 후, 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 중합 반응 개시후 용기에 첨가된 DCPD의 총량은 39.4 g이다. 반응 혼합물을 염산으로 산성화 시킨 많은 양의 메탄올에 교반하면서 적가하여 흰 고체가 침전하도록 한다. 이 고체를 여과하여 수집하고, 아세톤, 메탄올 및 물로 차례로 세척하고, 최종적으로 건조하여 63.4 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체의 DCPD 성분의 몰 비율은 43 몰 %이고, 유리 전이 온도는 162 °C이다. 따라서 DCPD 반응률은 71 %이다. 도 12에 의거하여 측정한 상기 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 12.3 이고 반응의 종결시 6.6이다. DSC 측정을 통하여 유리 전이 온도를 측정하였고, 폴리에틸렌에 상응하는 결정 융점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리에틸렌 혹은 부분 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을 확인하였다. $H_{1.85}/H_{3.05}$ 는 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 0.02로 측정되었고, 이는 DCPD 성분 가교가 없음을 나타낸다. 또한 $1/4 \times (I_{1.3}/I_{3.05})$ 는 0.00으로 측정되었으며, 이는 바람직하지 않은 결정성 부분의 형성을 유발하는 에틸렌 성분 블록이 없음을 나타낸다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정된 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.58 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

실시에 2

실시에 1에서의 충전량을 90 ml에서 200 ml의 톨루엔으로, 40 mg에서 20 mg의 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 로, 46 ml에서 23 ml의 PMAO 톨루엔 용액으로 변화시킨 것을 제외하면 실시에 1과 동일한 중합 반응 조건에서 에틸렌 및 DCPD의 공중합을 수행하였다.

중합 반응 개시후 1.5 시간 후, 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 중합 반응 개시후 반응 용기에 첨가된 DCPD의 총량은 42.5 g이다. 반응 혼합물을 실시예 1에서와 동일한 방법으로 처리하여 60.3 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체의 DCPD 성분의 몰 분율 비는 39 몰 %이고, 유리 전이 온도는 142 °C이다. 따라서 DCPD의 반응률은 62 %이다. 도 12에 의거하여 측정된 이 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 8.1 이고, 종결시 6.3이다. DSC 측정을 통하여 유리 전이 온도를 측정하였고, 폴리에틸렌에 상응하는 결정 융점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리에틸렌 혹은 부분 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을 확인하였다. $H_{1.85}/H_{3.05}$ 는 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 0.03으로 측정되었고, 이는 DCPD 성분 가교가 없음을 나타낸다. 또한 $1/4 \times (I_{1.3}/I_{3.05})$ 는 0.02로 측정되었으며, 이는 바람직하지 않은 결정성 부분의 형성을 유발하는 에틸렌 성분 블록이 거의 형성되지 않았음을 나타낸다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정된 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.68 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다. 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 도 3에 나타내었다.

실시예 3

중합 장치로서 교반기가 장치된 500 ml 스텐레스강 고압 반응기 및 메탈로센으로서 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 사용하여 하기의 방법에 따라 에틸렌 및 DCPD의 공중합을 수행하였다.

질소로 고압 반응기를 퍼어지시키고, 반응 용기에 80 ml의 톨루엔 및 60 g의 DCPD를 충전한다. 다음으로 2 M 농도로 조절된 46 ml의 PMAO 톨루엔 용액에 40 mg의 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 녹여 제조한 메탈로센-PMAO 용액을 첨가하고, 25 °C에서 10분간 교반하여 활성화시킨다. 온도를 40 °C로 높이고 반응기의 내부를 에틸렌으로 치환하고, 에틸렌의 압력을 2 kg/cm²로 높여 중합 반응을 개시한다. 도입된 에틸렌을 기체 질량 유량계로 계속 관찰하고 에틸렌의 압력을 2.0 → 1.6 → 1.2 → 0.8 → 0.4 → 0.2 kg/cm²로 연속적으로 낮추며 매번 80 mmol의 에틸렌을 도입시킨다. 1 kg/cm² 이하의 압력은 혼합 기체중 에틸렌과 질소의 부분 압력이다. 중합 반응 개시 4 시간 후, 에틸렌 압력(부분 압력)이 0.2 kg/cm²로 감소되는 때 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 반응 혼합물을 실시예 1과 같은 방법으로 처리하여 56.1 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체의 DCPD 성분의 몰 분율 비는 46 몰 %이고, 유리 전이 온도는 175 °C이다. 따라서 DCPD의 반응률은 75 %이다. 도 12에 의거하여 측정된 이 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 10.8이고, 종결시 27.5이다. DSC 측정을 통하여 정확한 유리 전이 온도를 측정하였고, 폴리에틸렌에 상응하는 결정 융점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리에틸렌 혹은 부분 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을 확인하였다. $H_{1.85}/H_{3.05}$ 는 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 0.06으로 측정되었고, 이는 DCPD 성분 가교가 없음을 나타낸다. 또한 $1/4 \times (I_{1.3}/I_{3.05})$ 는 0.00으로 측정되었으며, 이는 바람직하지 않은 결정성 부분의 형성을 유발하는 에틸렌 성분 블록이 형성되지 않았음을 나타낸다. 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.46 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

실시예 4

실시예 3과 동일한 중합 장치와 메탈로센을 사용하여 하기의 방법에 따라 에틸렌 및 DCPD의 공중합을 수행하였다.

질소로 고압 반응기를 퍼어지시키고, 반응 용기에 100 ml의 톨루엔 및 40 g의 DCPD를 충전한다. 다음으로 2 M 농도로 조절된 46 ml의 PMAO 톨루엔 용액에 40 mg의 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 녹여 제조한 메탈로센-PMAO 용액을 첨가하고, 25 °C에서 10 분간 교반하여 활성화시킨다. 온도를 40 °C로 높이고 반응기의 내부를 에틸렌으로 치환하고, 에틸렌의 압력을 2 kg/cm²로 높여 중합 반응을 개시한다. 도입된 에틸렌을 기체 질량 유량계로 계속 관찰하고 에틸렌의 압력을 2.0 → 1.7 → 1.4 → 1.1 → 0.8 → 0.5 kg/cm²로 연속적으로 낮추며 매번 80 mmol의 에틸렌을 도입시킨다. 1 kg/cm² 이하의 압력은 혼합 기체중 에틸렌과 질소의 부분 압력이다. 동시에 중합 반응 개시후 5 분 간격으로 상기 기간중 도입한 에틸렌 1 몰에 대하여 0.4 몰의 양으로 용기에 첨가한다. 중합 반응 개시 3 시간 후, 에틸렌 압력(부분 압력)이 0.5 kg/cm²로 감소되는 때 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 중합 반응 개시후 용기에 첨가된 DCPD의 총량은 21.2 g이다. 반응 혼합물을 실시예 1과 같은 방법으로 처리하여 54.4 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체의 DCPD 성분의 몰 분율은 45 몰 %이고, 유리 전이 온도는 171 °C이다. 따라서 DCPD의 반응률은 71 %이다. 도 12에 의거하여 측정된 이 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 7.3이고, 종결시 11.8이다. DSC 측정을 통하여 유리 전이 온도를 측정하였고, 폴리에틸렌에 상응하는 결정 융점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리에틸렌 혹은 부분 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을 확인하였다. $H_{1.85}/H_{3.05}$ 는 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 0.05로 측정되었고, 이는 DCPD 성분 가교가 없음을 나타낸다. 또한 $1/4 \times (I_{1.3}/I_{3.05})$ 는 0.00으로 측정되었으며, 이는 바람직하지 않은 결정성 부분의 형성을 유발하는 에틸렌 성분 블록이 형성되지 않았음을 나타낸다. 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.50 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

실시예 5

실시에 1의 40 mg의 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 대신 메탈로센으로서 38 mg의 에틸렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로리드를 사용한 것을 제외하면 실시예 1과 동일한 중합 반응 조건하에 에틸렌 및 DCPD의 공중합 반응을 수행하였다.

중합 반응 개시 3 시간 후, 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 중합 반응 개시후 용기에 첨가된 DCPD의 총량은 41.7 g이다. 반응 혼합물을 염산으로 산성화시킨 많은 양의 메탄올에 교반하면서 적가하여 침전을 수득한다. 이 고체를 여과하여 수집하고, 아세톤, 메탄올 및 물로 차례로 세척하고, 최종적으로 건조하여 62.9 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체의 DCPD 성분의 몰 분율은 41 몰 %이고, 유리 전이 온도는 152 °C이다. 따라서 DCPD의 반응률은 67 %이다. 도 12에 의거하여 측정된 이 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 12.3이고, 종결시 7.7이다. DSC 측정을 통하여 정확한 유리 전이 온도를 측정하였고, 폴리에틸렌에 상응하는 결정 융점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리에틸렌 혹은 부분 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을 확인하였다. $H_{1.85}/H_{3.05}$ 는 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 0.03으로 측정되었고, 이는 DCPD 성분 가교가 없음을 나타낸다. 또한 $1/4 \times (I_{1.3}/I_{3.05})$ 는 0.02로 측정되었으며, 이는 바람직하지 않은 결정성 부분의 형성을 유발하는 에틸렌 성분 블록이 거의 형성되지 않았음을 나타낸다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정된 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.73 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

실시에 6

$^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 메탈로센으로서 사용하고, 트리틸-테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(하기에 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 로 약칭한다)를 조촉매로 사용하여 실시예 1에 따른 하기의 방법에 따라 에틸렌 및 DCPD의 공중합 반응을 수행하였다.

실시에 1에서와 동일한 중합 반응 장치를 사용하였다. 질소로 용기를 퍼어지시키고, 140 ml의 톨루엔 및 30 g의 DCPD를 충전한다. 다음으로 1.5 ml의 트리이소부틸알루미늄(1 M 농도 n-헥산 용액)에 10 mg의 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 및 21.4 mg의 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 를 녹여서 제조한 촉매 용액을 첨가하고, 25 °C에서 5 분간 교반하여 활성화시킨다. 나머지의 중합 반응은 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 중합 반응 개시 1 시간 후, 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 중합 반응 개시후 용기에 첨가된 DCPD의 총량은 37.4 g이다. 반응 혼합물을 실시예 1과 같은 방법으로 처리하여 62.3 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체의 DCPD 성분의 몰 분율은 44 몰 %이고, 유리 전이 온도는 166 °C이다. 따라서 DCPD의 반응률은 73 %이다. 도 12에 의거하여 측정된 이 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 12.1이고, 종결시 6.0이다. DSC 측정을 통하여 정확한 유리 전이 온도를 측정하였고, 폴리에틸렌에 상응하는 결정 융점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리에틸렌 혹은 부분 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을 확인하였다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정된 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.55 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

실시에 7

$^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 대신 9.6 mg의 에틸렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로리드를 사용한 것을 제외하면 실시예 6과 동일한 중합 반응 조건하에 에틸렌 및 DCPD의 공중합 반응을 수행하였다.

중합 반응 개시 2 시간 후, 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 중합 반응 개시후 용기에 첨가된 DCPD의 총량은 40.5 g이다. 반응 혼합물을 실시예 1과 같은 방법으로 처리하여 63.3 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체의 DCPD 성분의 몰 분율은 42 몰 %이고, 유리 전이 온도는 158 °C이다. 따라서 DCPD의 반응률은 70 %이다. 도 12에 의거하여 측정된 이 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 12.1이고, 종결시 6.9이다. DSC 측정을 통하여 정확한 유리 전이 온도를 측정하였고, 폴리에틸렌에 상응하는 결정 융점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리에틸렌 혹은 부분 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을 확인하였다. $H_{1.85}/H_{3.05}$ 는 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 0.03으로 측정되었고, 이는 DCPD 성분 가교가 없음을 나타낸다. 또한 $1/4 \times (I_{1.3}/I_{3.05})$ 는 0.00으로 측정되었으며, 이는 바람직하지 않은 결정성 부분의 형성을 유발하는 에틸렌 성분 블록이 형성되지 않았음을 나타낸다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정된 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.78 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

비교예 1

중합 반응 개시 후에 DCPD를 첨가하지 않은 것을 제외하면 실시예 1에서와 동일한 중합 반응 조건하에 중합 반응을 수행하였다. 중합 반응 개시 60 분 후, 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 반응 혼합물을 실시예 1과 같은 방법으로 처리하여 34.6 g의 공중합체를 수득한다. 생성되는 공중합체의 DCPD 성분의 몰 분율은 36 몰 %이다. 따라서 DCPD의 반응률은 84 %이다. 도 12에 의거하여 측정된 이 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 12.3이고, 종결시 2.0이다. DSC 측정 결과, 유리 전이 온도는 130 °C이나, 열 용량의 넓은 변화가 관찰되었고 유리 전이 온도가 불분명하였다. 하지만, 폴리에틸렌에 상응하는 결정 융점이 관찰되지 않았다. 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.75 dl/g이다.

비교예 2

중합 반응 동안 2 kg/cm²의 일정한 에틸렌 압력을 유지한 것을 제외하면 실시예 3에서와 동일한 중합 반응 조건하에 중합 반응을 수행하였다. 중합 반응 개시 1 시간 후, 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을

종결한다. 반응 혼합물을 실시예 1과 같은 방법으로 처리하여 80.9 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체의 DCPD 성분의 몰 비율은 32 몰 %이다. 따라서 DCPD의 반응률은 93 %이다. 도 12에 의거하여 측정한 이 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 10.8이고, 종결시 0.76이다. DSC 측정 결과, 120 °C 부근에서 넓은 흡열 피크를 나타내었고 폴리에틸렌 혹은 부분적인 결정성 에틸렌 블록에 상응하는 결정 융점이 관찰되었다. 상기 공중합체를 톨루엔에 다시 녹이고 비가용성 부분을 확인하였다. 톨루엔에 가용성인 부분을 제거한 후 DSC로 측정한 결과 넓고 불분명하지만 114 °C에서 유리 전이 온도를 나타내었다. 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.85 dl/g이다.

실시예 8

300 ml 부피의 고압 반응기에 실시예 1에서 수득한 에틸렌/DCPD 공중합체, 90 ml의 톨루엔, 0.08 g의 수소화 촉매 $\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 를 첨가하고 40 kg/cm²의 수소 압력하에 170 °C에서 5 시간 동안 수소화 반응을 수행하였다. 반응 혼합물을 메탄올에 다시 침전시켜 여과하고, 세척 후 건조하여 14.8 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체의 ¹H-NMR(용매 : 중수소화 o-디클로로벤젠) 스펙트럼은 DCPD의 불포화 결합에 기인한 5.5 - 5.8 ppm의 신호가 완전히 사라졌으며, 수소화 비는 99.9 %이다. 공중합체의 말단 이중 결합을 나타내는 4.8 - 5.0 ppm 부근의 피크 역시 수소화 되었다. 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.58 이고, 수소화에 따른 분자량의 감소는 관찰되지 않았다. 유리 전이 온도는 160 °C이고 수소화 이전으로부터 실질적으로 변하지 않았다.

실시예 9

실시예 4와 동일한 방법에 의해 중합 반응을 수행하였으며, 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결하였다. 0.2 g의 수소화 촉매 $\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 를 첨가하여 40 kg/cm²의 수소 압력 하에 170 °C에서 5 시간 동안 수소화를 수행하였다. 반응 혼합물을 실시예 1과 같은 방법으로 처리하여 54.2 g의 수소화 에틸렌-DCPD 공중합체를 수득한다.

생성된 공중합체의 ¹H-NMR 스펙트럼은 불포화 결합에 기인한 신호를 나타내지 않으며, 수소화 비는 99.9 %이다. 수소화 DCPD 성분의 조성비는 ¹³C-NMR 측정 결과 45 몰 %이고, 유리 전이 온도는 170 °C 이며, 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.49 dl/g이었으며, 이는 실시예 4에서 수득한 값과 거의 동일하다.

실시예 10

실시예 8 및 실시예 9에서 수득한 수소화 에틸렌-DCPD 공중합체를 더욱 정제하고, 각각의 중합체중 잔여의 알루미늄 함량을 10 ppm 미만으로 감소시켰다. 상기 공중합체에 이르가녹스 1010을 0.5 중량 % 첨가한 후 수지 온도 300 °C에서 사출 성형하여 각각 두께 1.2 mm의 패널을 수득한다. 각각의 패널은 매우 높은 투명도를 가지며, 550 nm의 파장에서의 광 투과도 및 헤이즈 값은 각각 91.8 % 및 1.0 %(실시예 8의 공중합체), 및 92.0 % 및 0.8 %(실시예 9에서 수득한 공중합체)이다.

비교예 3

비교예 1 및 비교예 2에서 수득한 에틸렌-DCPD 공중합체를 각각 실시예 8의 방법에 따라 수소화시켜 99.9 % 이상의 수소화 비를 갖는 에틸렌-DCPD 공중합체를 수득한다. 공중합체중 잔여의 알루미늄의 함량이 1 ppm 미만인 되도록 실시예 10의 방법과 동일하게 정제한 후, 0.5 중량 %의 이르가녹스 1010을 첨가하고 수지 온도 300 °C에서 사출 성형하여 각각 두께 1.2 mm를 갖는 플레이트를 수득한다.

실시예 10과는 다르게 상기 수득한 플레이트는 낮은 투명도 및 큰 헤이즈 값을 갖는다. 특히 비교예 2에서 수득한 공중합체는 매우 음침하고 불투명하다. 550 nm의 파장에서의 광 투과도 및 헤이즈 값은 각각 82.3 % 및 10.6 %(비교예 1에서 수득한 공중합체), 및 48.6 % 및 43.9 %(비교예 2에서 수득한 공중합체)이다.

비교예 4

30 g의 DCPD 대신 21 g의 NB를 사용한 것을 제외하면 실시예 1과 동일한 중합 반응 조건하에 에틸렌과 NB의 공중합 반응을 수행하였다.

중합 반응 개시 30 분 후, 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 중합 반응 개시후 용기에 첨가된 NB의 총량은 5.6 g이다. 반응 혼합물을 실시예 1과 같은 방법으로 처리하여 21.7 g의 에틸렌-NB 공중합체를 수득한다. 생성되는 공중합체의 NB 성분의 몰 비율은 67 몰 %이고, 유리 전이 온도는 208 °C이다. 따라서 NB의 반응률은 71 %이다. NB에 대한 에틸렌의 용해도를 DCPD의 것과 대략 동일하다고 가정하여 측정한 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 12.2이고, 종결시 4.3이다. 잔여의 알루미늄 함량이 100 ppm 미만이 될 때까지 철저히 정제한 후 사출 성형을 시도하였으나, 수지의 점도가 매우 높았고 균일한 성형체를 수득할 수 없었다.

실시예 11

5 몰 %의 DCPD에 상응하는 2.7 g의 5-에틸리덴-2-노르보난을 실시예 3의 60g의 DCPD에 추가로 충전한 것을 제외하면 실시예 3과 동일 한 방법으로 공중합 반응을 수행하여 55.8 g의 공중합체를 수득하였다.

생성 공중합체중 DCPD 성분 및 5-에틸리덴-2-노르보난 성분의 몰 비율은 각각 43 몰 % 및 3 몰 %이고, 유리 전이 온도는 170 °C이다. DCPD의 반응률은 따라서 70 %이다. 5-에틸리덴-2-노르보난에 대한 에틸렌의 용해도를 DCPD의 것과 대략 동일하다고 가정하여 측정한 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 10.7이고, 종결시 32.7이다. DSC 측정을 통하여 정확한 유리 전이 온도를 측정하였고, 폴리에틸렌에 상응하는 결정 융점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리에틸렌 혹은 부분 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을

확인하였다. 환원 정도 η_{sp}/c 는 0.44 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

실시예 12

메탈로센으로서 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 사용하고 조촉매로서 트리틸-테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (하기에 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 로 약칭한다)를 사용하여 하기의 방법에 따라 에틸렌과 DCPD의 공중합 반응을 수행하였다.

날이 장착된 교반축을 500 ml 부피의 3구 플라스크에 위치시키고 용기를 질소 기체로 퍼어지 시킨 후, 170 ml의 톨루엔, 30 g의 DCPD 및 2.3 ml의 트리이소부틸알루미늄(1 M 농도 n-헥산 용액)을 용기에 충전시킨다.

온도를 40 °C로 높인 후, 용기의 내부를 에틸렌으로 적절히 치환한다. 이후, 42 mg의 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 및 20 mg의 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 첨가하고 중합 반응을 개시한다. 중합 반응 도중, 에틸렌을 연속적으로 공급하여 용기 내의 에틸렌의 압력을 1기압으로 일정하게 유지하고, 0.5 g/분의 속도로 용기에 새로운 DCPD를 계속 적가한다.

중합 반응 개시 1 시간 후, 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 중합 반응 개시후 용기에 첨가된 DCPD의 총량은 30 g이다. 반응 혼합물을 염산으로 산성화시킨 많은 양의 메탄올에 교반하면서 적가하여 침전을 수득한다. 이 침전을 여과하여 수집하고, 아세톤, 메탄올 및 물로 차례로 세척하고, 최종적으로 건조하여 59.1 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체의 DCPD 성분의 조성비는 42 몰 %이고, 유리 전이 온도는 157 °C 이다. 따라서 DCPD의 반응률은 76 % 이다. 도 12에 의거하여 측정된 상기 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 10.2 이고 반응의 종결시 4.2이다.

DSC 측정을 통하여 정확한 유리 전이 온도를 측정하였고, 곡선의 낙하점과 상승점의 온도 차이를 나타내는 ΔT_g 는 8.9 °C이다. 또한, 폴리에틸렌에 상응하는 결정 용점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리에틸렌 혹은 부분 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을 확인하였다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정된 환원 정도 η_{sp}/c 는 0.52 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

실시예 13

메탈로센으로서 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 대신 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 를 사용하여 실시예 12에 따른 하기의 방법으로 에틸렌과 DCPD의 공중합 반응을 수행하였다.

실시예 12에서와 동일한 중합 반응 용기에 140 ml의 톨루엔, 30 g의 DCPD 및 2.2 ml의 트리이소부틸알루미늄(1 M 농도 n-헥산 용액)을 충전한다. 온도를 40 °C로 높인 후, 용기의 내부를 에틸렌으로 적절히 치환한다. 이후, 42 mg의 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 및 19 mg의 $^i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 첨가하고 중합 반응을 개시한다. 중합 반응 도중, 에틸렌을 연속적으로 공급하여 용기 내의 에틸렌의 압력을 1 기압으로 일정하게 유지하고, 0.25 g/분의 속도로 용기에 새로운 DCPD를 계속 적가한다.

중합 반응 개시 2.5 시간 후, 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 중합 반응 개시후 용기에 첨가된 DCPD의 총량은 37.5 g이다. 반응 혼합물을 실시예 12에서와 동일한 방법으로 처리하여 66.1 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체중 DCPD 성분의 몰 비율은 40 몰 %이고, 유리 전이 온도는 150 °C 이다. 따라서 DCPD 반응률은 74 % 이다. 도 12에 의거하여 측정된 상기 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 11.9 이고 반응의 종결시 6.6이다.

DSC 측정을 통하여 정확한 유리 전이 온도를 측정하였고, ΔT_g 는 10.0 °C이다. 또한, 폴리에틸렌에 상응하는 결정 용점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리에틸렌 혹은 부분 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을 확인하였다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정된 환원 정도 η_{sp}/c 는 0.75 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

실시예 14

메탈로센으로서 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 를 사용하고 조촉매로서 폴리메틸알루미늄(PMAO)을 사용하여 하기의 방법에 따라 에틸렌과 DCPD의 공중합 반응을 수행하였다.

실시예 12와 동일한 중합 반응 장치를 사용하였다. 용기를 질소 기체로 퍼어지 시킨 후, 용기에 130 ml의 톨루엔, 30 g의 DCPD 및 2 M 농도로 조절된 2 ml의 PMAO의 톨루엔 용액을 용기에 충전한다. 온도를 40 °C로 높이고 반응기의 내부를 에틸렌으로 치환한다. 다음으로 2 M 농도로 조절된 22 ml의 PMAO 톨루엔 용액에 20 mg의 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 를 녹여 제조한 메탈로센-PMAO 용액을 첨가하고, 25 °C에서 10분간 교반하여 활성화시키고 중합 반응을 개시한다. 중합 반응 도중, 에틸렌을 연속적으로 공급하여 용기 내의 에틸렌의 압력을 1 기압으로 일정하게 유지하고, 0.2 g/분의 속도로 용기에 새로운 DCPD를 계속 적가한다.

중합 반응 개시 3 시간 후, 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 중합 반응 개시후 용기에 첨가된 DCPD의 총량은 36 g이다. 반응 혼합물을 실시예 12에서와 동일한 방법으로 처리하여 61.5 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체중 DCPD 성분의 몰 비율은 42 몰 %이고, 유리 전이 온도는 158 °C 이다. 따라서 DCPD 반응률은 72 % 이다. 도 12에 의거하여 측정된 상기 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 11.1 이

고 반응의 종결시 5.7이다.

DSC 측정을 통하여 정확한 유리 전이 온도를 측정하였고, ΔT_g 는 9.5 °C이다. 또한, 폴리에틸렌에 상응하는 결정 융점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리에틸렌 혹은 부분 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을 확인하였다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정한 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.71 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

실시에 15

실시에 12에서의 DCPD 첨가 속도를 초기 20 분간은 0.8 g/분으로, 이후 20 분간은 0.5 g/분으로, 및 마지막 20 분간은 0.2 g/분으로 변화시킨 것을 제외하면 실시에 12와 동일한 중합 반응 조건하에 에틸렌과 DCPD의 공중합 반응을 수행하였다.

중합 반응 개시후 1 시간 후, 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 중합 반응 개시후 반응 용기에 첨가된 DCPD의 총량은 30 g이다. 반응 혼합물을 실시에 12에서와 동일한 방법으로 처리하여 58.9 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체의 DCPD 성분의 몰 분율 비는 43 몰 %이고, 유리 전이 온도는 161 °C이다. 따라서 DCPD의 반응률은 77 %이다. 도 12에 의거하여 측정한 이 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 10.2이고, 종결시 4.1이다.

DSC 측정을 통하여 정확한 유리 전이 온도를 얻었으며 ΔT_g 는 8.6 °C이다. 또한, 폴리에틸렌에 상응하는 결정 융점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리에틸렌 혹은 부분 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을 확인하였다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정한 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.50 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

비교예 5

중합 반응 개시후 새로운 DCPD를 첨가하지 않은 것을 제외하면 실시에 13에서와 동일한 조건으로 중합 반응을 수행하였다. 중합 반응 개시후 2 시간 후, 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 반응 혼합물을 실시에 12에서와 동일한 방법으로 처리하여 35.9 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체의 DCPD 성분의 몰 분율은 35 몰 %이다. 따라서 DCPD의 반응률은 86 %이다. DSC 측정 결과 유리 전이 온도는 130 °C이나, 열 용량의 넓은 변화가 관찰되었고 유리 전이 온도가 불분명하였으며, ΔT_g 는 19.6 °C이다. 폴리에틸렌에 상응하는 희미한 결정 융점이 관찰되었다. 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.80 dl/g이다.

실시에 16

300 ml 부피의 고압 반응기에 실시에 12에서 수득한 15 g의 에틸렌/DCPD 공중합체, 90 ml의 톨루엔, 50 mg의 수소화 촉매 $\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 를 첨가하고 40 kg/cm²의 수소 압력 하에 170 °C에서 5 시간 동안 수소화 반응을 수행하였다. 반응 혼합물을 메탄올에 침전시켜 여과하고, 세척 후 건조하여 14.8 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체의 ¹H-NMR(용매 : 중수소화 o-디클로로벤젠) 스펙트럼에서 DCPD의 불포화 결합으로 기인하는 5.5 - 5.8 ppm의 신호가 완전히 사라졌으며, 수소화 비는 99.9 %이다. 공중합체의 말단 이중 결합을 나타내는 4.8 - 5.0 ppm 부근의 피크 역시 수소화 되었다. 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.50 dl/g 이고, 수소화에 따른 분자량의 감소는 관찰되지 않았다. 유리 전이 온도는 154 °C이고 수소화 이전으로부터 실질적으로 변하지 않았다.

실시에 17

실시에 13에서 수득한 에틸렌-DCPD 공중합체를 실시에 16과 동일한 방법으로 수소화하여 수소화도 99.9 % 이상의 수소화 에틸렌-DCPD 공중합체를 수득한다. 중합체의 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.72 dl/g이고, 수소화에 따른 분자량의 감소는 관찰되지 않았다. 유리 전이 온도는 148 °C이고 수소화 이전으로부터 실질적으로 변하지 않았다.

실시에 18

실시에 16 및 실시에 17에서 수득한 수소화 에틸렌-DCPD 공중합체를 더욱 정제하고, 각각의 중합체중 잔여의 알루미늄 함량을 10 ppm 미만으로 감소시켰다. 각각의 공중합체에 이르가녹스 1010을 0.5 중량 % 첨가한 후 수지 온도 300 °C에서 사출 성형하여 각각 두께 1.2 mm의 플레이트를 수득한다. 각각의 패널은 매우 높은 투명도를 가지며, 550 nm의 파장에서 및 각각 92.1 % 및 0.8 %(실시에 16에서 수득한 공중합체), 및 91.7 % 및 1.0 %(실시에 17에서 수득한 공중합체)의 광 투과도 헤이즈 값을 나타내었다.

비교예 6

비교예 5에서 수득한 에틸렌-DCPD 공중합체를 실시에 16의 방법에 따라 수소화시켜 99.9 % 이상의 수소화도를 갖는 수소화 에틸렌-DCPD 공중합체를 수득한다. 공중합체중 잔여의 알루미늄의 함량이 100 ppm 미만이 되도록 실시에 18의 방법과 동일하게 정제한 후, 0.5 중량 %의 이르가녹스 1010을 첨가하고 수지 온도 300 °C에서 사출 성형하여 각각 두께 1.2 mm를 갖는 플레이트를 수득한다. 실시에 18과는 다르게 이 패널은 낮은 투명도 및 큰 헤이즈 값을 갖는다. 550 nm의 파장에서의 광 투과도 및 헤이즈 값은 각각 74.7 % 및 18.3 %이다.

실시에 19

교반기가 장착된 500 ml 스테레스강 반응 용기에 200 g의 톨루엔, 50 g의 DCPD, 395 mg의 1-헥센 및 780

mg의 트리이소부틸알루미늄을 질소 분위기하에서 충전한다. 반응계의 질소 압력이 1 기압일 때 질소 배출구를 닫는다. 온도를 30 °C로 조정 한 후, 1.5 kg/cm²의 에틸렌 압력 하에 반응 용기에 에틸렌을 첨가하여 반응계에서 에틸렌의 부분 압력을 0.5 kg/cm²로 유지한다. 이후, 35 mg의 [(C₆H₅)₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ 및 16 mg의 Et(Ind)₂ZrCl₂를 첨가하여 중합 반응을 개시한다. 중합 반응 동안 에틸렌의 부분 압력을 0.5 kg/cm²로 유지하고 에틸렌의 소비 속도를 장치에 부착된 유량계로 관찰한다.

중합 반응 개시 3 시간 후, 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 반응 혼합물을 실시예 12에서와 동일한 방법으로 처리하여 51.0 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체의 DCPD 성분의 몰 분율 비는 40 몰 %이고, 유리 전이 온도는 141 °C이다. 따라서 DCPD의 반응률은 78 %이다. 도 12에 의거하여 측정 한 이 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 21.0이고, DCPD의 60 %가 소비된 때는 8.4이며, DCPD의 70 %가 소비된 때는 6.2이다.

DSC 측정을 통하여 정확한 유리 전이 온도를 측정하였으며 ΔT_g는 11.1 °C이다. 또한, 폴리에틸렌에 상응하는 결정 융점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리에틸렌 혹은 부분 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을 확인하였다. H_{1.85}/H_{3.05}는 ¹H-NMR에 의해 0.03으로 측정되었고, 이는 DCPD 성분 가교가 없음을 나타낸다. 또한 1/4 x (I_{1.3}/I_{3.05})는 0.08로 측정되었으며, 이는 바람직하지 않은 결정성 부분의 형성을 유발하는 에틸렌 성분 블록이 거의 형성되지 않았음을 나타낸다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액 중, 30 °C에서 측정 한 환원 점도 η_{sp}/c는 0.58 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

실시예 20

교반기가 장착된 500 ml 스테레스강 반응 용기에 200 g의 톨루엔, 33 g의 DCPD, 407 mg의 1-헥센 및 780 mg의 트리이소부틸알루미늄을 질소 분위기하에서 충전한다. 반응계의 질소 압력이 1 기압일 때 질소 배출구를 닫는다. 온도를 30 °C로 조정 한 후, 1.5 kg/cm²의 에틸렌 압력하에 반응 용기에 에틸렌을 첨가하여 반응계에서 에틸렌의 부분 압력을 0.5 kg/cm²로 유지한다. 이후, 38 mg의 [(C₆H₅)₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ 및 16 mg의 Et(Ind)₂ZrCl₂를 첨가하여 중합 반응을 개시한다. 중합 반응 동안 에틸렌의 부분 압력을 0.5 kg/cm²로 유지하고 에틸렌의 소비 속도를 장치에 부착된 유량계로 관찰한다. 이후, DCPD의 첨가 속도 (V₀, 몰/분)에 대한 에틸렌의 소비 속도 (V_E, 몰/분)의 비(V_E/V₀)를 58/42로 유지하면서 17 g의 DCPD를 첨가한다. 상기 유지하는 유량계로서 에틸렌의 속도를 관찰하고 이 속도를 DCPD 공급 장치에 피드백하여 수행한다.

중합 반응 개시 102 분 후, 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 반응 혼합물을 실시예 12에서와 동일한 방법으로 처리하여 54.0 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체의 DCPD 성분의 몰 분율은 42 몰 %이고, 유리 전이 온도는 148 °C이다. DCPD의 반응률은 83 %이다. 도 12에 의거하여 측정 한 이 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 15.0이고, DCPD의 60 %가 소비된 때는 8.4이며, DCPD의 70 %가 소비된 때는 6.2이다.

DSC 측정을 통하여 유리 전이 온도를 얻었으며 ΔT_g는 8.6 °C이다. 또한, 폴리에틸렌 및/혹은 에틸렌 성분 블록에 상응하는 결정 융점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리에틸렌 혹은 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을 확인하였다. H_{1.85}/H_{3.05}는 ¹H-NMR에 의해 0.02로 측정되었고, 이는 DCPD 성분 가교가 없음을 나타낸다. 또한 1/4 x (I_{1.3}/I_{3.05})는 0.02로 측정되었으며, 이는 바람직하지 않은 결정성 부분의 형성을 유발하는 에틸렌 성분 블록이 거의 형성되지 않았음을 나타낸다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액 중, 30 °C에서 측정 한 환원 점도 η_{sp}/c는 0.41 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

실시예 21

2 l 반응 용기에 600 g의 톨루엔, 150 g의 DCPD, 0.50 g의 1-헥센 및 1.2 g의 트리이소부틸알루미늄을 질소 분위기하에서 충전한다. 반응 용기를 에틸렌으로 퍼어지 시킨다. 온도를 30 °C로 조정 한 후, 에틸렌이 반응 용기에 대기압 하에 흐르도록 하면서 0.114 g의 [(C₆H₅)₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ 및 51 mg의 Et(Ind)₂ZrCl₂를 첨가하여 중합 반응을 개시한다. 에틸렌은 계속 반응 용기에 대기압 하에 흐른다. 중합 반응 동안, 장치에 부착된 유량계로 에틸렌의 소비 속도를 관찰한다. 22.8 l의 에틸렌이 반응 용기로 흐른 때 소량의 이소프로판올을 첨가하여 반응을 종결한다. 반응 혼합물을 실시예 12에서와 동일한 방법으로 처리하여 150 g의 공중합체를 수득한다.

생성되는 공중합체의 DCPD 성분의 몰 분율은 45 몰 %이고, 유리 전이 온도는 145 °C이다. DCPD의 반응률은 83 %이다. 도 12에 의거하여 측정 한 이 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 10.3이고, DCPD의 60 %가 소비된 때는 4.1이다.

DSC 측정을 통하여 유리 전이 온도를 얻었으며 ΔT_g는 6.1 °C이다. 또한, 폴리에틸렌 및/혹은 에틸렌 성분 블록에 상응하는 결정 융점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리에틸렌 혹은 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을 확인하였다. H_{1.85}/H_{3.05}는 ¹H-NMR에 의해 0.04로 측정되었고, 이는 DCPD 성분 가교가 없음을 나타낸다. 또한 1/4 x (I_{1.3}/I_{3.05})는 0.01로 측정되었으며, 이는 바람직하지 않은 결정성 부분의 형성을 유발하는 에틸렌 성분 블록이 거의 형성되지 않았음을 나타낸다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액 중, 30 °C에서 측정 한 환원 점도 η_{sp}/c는 0.59 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

3.6 g의 생성된 중합체를 고압 반응기에서 20.4 g의 톨루엔에 녹인다. 이 용액에 30 mg의 코발트 트리 아세틸아세토네이트[Co(acac)₃] 및 50 mg의 트리이소부틸알루미늄을 첨가한다. 이후, 20 기압의 수소 압

력하에 130 °C에서 2 시간 동안 수소화를 수행한다. 수소화 이후, 반응 혼합물을 염산으로 산성화시킨 많은 양의 메탄올에 교반하면서 적가하여 침전을 수득한다. 이 침전을 여과하여 수집하고, 아세톤, 메탄올 및 물로 차례로 세척하고, 최종적으로 건조하여 3.4 g의 수소화 공중합체를 수득한다. 도 6의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서, δ 5.54 및 5.64 ppm의 최초 공중합체의 DCPD 성분 중 C=C 이중 결합에 기인한 피크는 완전히 없으며, 이는 99.9 % 이상의 C=C 이중 결합이 수소화 된 것을 의미한다. 상기 스펙트럼은 다중 피크이지만 매우 예리한 피크를 δ 1.07, 1.3, 1.47, 1.65, 1.8, 2.0 및 2.4 ppm에서 나타낸다. $\text{H}'_{2.20}/\text{H}'_{2.40}$ 은 0.038로 측정되었으며, 이는 트리시클로데칸 고리 성분 및 에틸렌 성분에 대하여 높은 수준의 교호 배열성을 의미한다. 상기 수득한 공중합체는 140 °C의 정확한 유리 전이 온도 T_g 및 7.8 °C의 ΔT_g 를 나타내었다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정한 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.55 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

실시에 22

500 ml 반응 용기에 80 g의 톨루엔, 20 g의 DCPD 및 300 mg의 트리이소부틸알루미늄을 질소 분위기하에서 충전한다. 반응 용기를 에틸렌으로 퍼어지 시킨다. 온도를 30 °C로 조정 한 후, 에틸렌이 반응 용기에 대기압 하에 흐르도록 하면서 28 mg의 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 및 13 mg의 $^1\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 첨가하여 중합 반응을 개시한다. 에틸렌은 대기압 하에 계속 반응 용기에 흐른다. 중합 반응중 에틸렌의 소비 속도를 장치에 부착된 유량계로 관찰한다. 22.8 l의 에틸렌이 용기로 흐른 때에 용액의 소량을 표본 수집한다. 이 용액을 실시예 12와 동일한 방법으로 처리하여 공중합체를 수득한다.

생성된 공중합체의 DCPD 성분의 몰 분율 비는 43 몰 %이고, 유리 전이 온도는 155 °C이다. DCPD의 반응률은 75 %이다. 도 12에 의거하여 측정한 이 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 10.3이고, DCPD의 60 %가 소비된 때는 4.1이다.

DSC 측정을 통하여 정확한 유리 전이 온도를 측정하였으며 ΔT_g 는 6.1 °C이다. 또한, 폴리 에틸렌 및/혹은 에틸렌 성분 블록에 상응하는 결정 융점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리 에틸렌 혹은 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을 확인하였다. $\text{H}_{1.85}/\text{H}_{3.05}$ 는 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 0.03으로 측정되었고, 이는 DCPD 성분 가교가 없음을 나타내며, $1/4 \times (I_{1.3}/I_{3.05})$ 는 0.01로 측정되었으며, 이는 바람직하지 않은 결정성 부분의 형성을 유발하는 에틸렌 성분 블록이 거의 형성되지 않았음을 나타낸다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정한 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.48 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

표본 추출후 중합체 용액을 고압 반응기로 옮기고 107 mg의 코발트 트리 아세틸 아세토네이트 $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 및 300 mg의 트리이소부틸알루미늄을 첨가한다. 이후, 27 기압의 수소 압력하에 130 °C에서 2 시간 동안 수소화를 수행한다. 수소화 이후, 반응 혼합물을 염산으로 산성화시킨 많은 양의 메탄올에 교반하면서 적가하여 침전을 수득한다. 이 침전을 여과하여 수집하고, 아세톤, 메탄올 및 물로 차례로 세척하고, 최종적으로 건조하여 18.5 g의 수소화 공중합체를 수득한다. 도 7의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서, δ 5.54 및 5.64 ppm의 최초 공중합체의 DCPD 성분 중 C=C 이중 결합에 기인한 피크는 완전히 없으며, 이는 99.9 % 이상의 C=C 이중 결합이 수소화 되었음을 의미한다. 상기 스펙트럼은 다중 피크이지만 매우 예리한 피크를 δ 1.07, 1.3, 1.47, 1.65, 1.8, 2.0 및 2.4 ppm에서 나타낸다. $\text{H}'_{2.20}/\text{H}'_{2.40}$ 은 0.031로 측정되었으며, 이는 트리시클로데칸 고리 성분 및 에틸렌 성분에 대하여 높은 수준의 교호 배열성을 의미한다. 상기 수득한 공중합체는 149 °C의 유리 전이 온도 T_g 및 9.2 °C의 ΔT_g 를 나타내었다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정한 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.45 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

실시에 23

3 l 스테인레스강 반응 용기에 1380 g의 톨루엔, 201 g의 DCPD, 3.4 g의 트리이소부틸알루미늄을 질소 분위기하에서 충전한다. 반응계의 질소 압력이 1 기압일 때 질소 배출구를 닫는다. 온도를 30 °C로 조정 한 후, 2.0 kg/cm²의 에틸렌 압력하에 반응 용기에 에틸렌을 첨가하여 반응계에서 에틸렌의 부분 압력을 1.0 kg/cm²로 유지한다. 이후, 225 mg의 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 를 첨가하고, 122 g의 $^1\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 동등한 양으로 나누어 다섯 번 첨가하여 중합시킨다. 중합 반응 도중, 에틸렌의 부분 압력을 1.0 kg/cm²로 유지하고 에틸렌의 소비 속도를 반응 장치에 부착된 유량계로 관찰한다. 이후, DCPD의 첨가 속도(V_0 , 몰/분)에 대한 에틸렌의 소비 속도(V_E , 몰/분)의 비(V_E/V_0)를 60/40으로 유지하면서 139 g의 DCPD를 첨가한다. 상기 유지는 유량계로서 에틸렌의 소비 속도를 관찰하고 이를 DCPD 공급 장치에 피드백하여 수행한다. 중합 반응 개시 173 분 후 및 55.4 l의 에틸렌이 용기로 흐른 때에 용액의 소량을 표본 수집한다. 이 용액을 실시예 12와 동일한 방법으로 처리하여 공중합체를 수득한다.

생성된 공중합체의 DCPD 성분의 몰 분율 42 몰 %이고, 유리 전이 온도는 148 °C이다. DCPD의 반응률은 70 %이다. 도 12에 의거하여 측정한 이 중합 반응의 몰비 (F)는 중합 반응 초기에 6.6이고, DCPD의 60 %가 소비된 때는 4.1이다.

DSC 측정을 통하여 정확한 유리 전이 온도를 얻었으며 ΔT_g 는 13 °C이다. 또한, 폴리 에틸렌 및/혹은 에틸렌 성분 블록에 상응하는 결정 융점이 관찰되지 않았으므로 생성된 공중합체는 폴리 에틸렌 혹은 결정성 에틸렌 블록을 함유하지 않음을 확인하였다. $\text{H}_{1.85}/\text{H}_{3.05}$ 는 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 0.03으로 측정되었고, 이는 DCPD 성분 가교가 없음을 나타내며, $1/4 \times (I_{1.3}/I_{3.05})$ 는 0.00으로 측정되었으며, 이는 바람직하지 않은 결정성 부분의 형성을 유발하는 에틸렌 성분 블록이 형성되지 않았음을 나타낸다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정한 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.56 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

표본 추출후 중합체 용액을 고압 반응기로 옮기고 3.0 g의 코발트 트리 아세틸 아세토네이트 $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 및

5.1 g의 트리이소부틸알루미늄을 첨가한다. 수소화 이후, 45 기압의 수소 압력하에 130 °C에서 3 시간 동안 수소화를 수행한다. 수소화 이후, 반응 혼합물을 염산으로 산성화시킨 많은 양의 메탄올에 교반하면서 적가하여 침전을 수득한다. 이 침전을 여과하여 수집하고, 아세톤, 메탄올 및 물로 차례로 세척하고, 최종적으로 건조하여 305 g의 수소화 공중합체를 수득한다. 도 8의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서, δ 5.54 및 5.64 ppm의 최초 공중합체의 DCPD 성분 중 $\text{C}=\text{C}$ 이중 결합에 기인한 피크는 완전히 없으며, 이는 99.9 % 이상의 $\text{C}=\text{C}$ 이중 결합이 수소화 되었음을 의미한다. 상기 스펙트럼은 다중 피크이지만 매우 예리한 피크를 δ 1.07, 1.3, 1.47, 1.65, 1.8, 2.0 및 2.4 ppm에서 나타낸다. $\text{H}'_{2.20}/\text{H}'_{2.40}$ 은 0.024로 측정되었으며, 이는 트리시클로데칸 고리 성분 및 에틸렌 성분에 대하여 높은 수준의 교호 배열성을 의미한다. 상기 수득한 공중합체는 143 °C의 정확한 유리 전이 온도 T_g 및 9.6 °C의 ΔT_g 를 나타내었다. 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정된 환원 점도 η_{sp}/c 는 0.53 dl/g이며 이는 충분히 높은 값이다.

산업상이용가능성

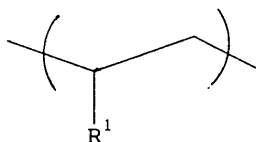
본 발명에 따르면 높은 수준으로 교호 배열된 공중합 및 높은 화학적 균질성을 갖는 α -올레핀-DCPD 공중합체를 수득하는 것이 가능하다. 따라서 이들 α -올레핀-DCPD 공중합체를 전구체로 사용하여 수소화하여 수득한 수소화 α -올레핀-DCPD 공중합체는 높은 광학 균질성 및 높은 투명성을 가지며, 따라서 광학 디스크 물질 및 다른 광학 재료의 용도에 적합하다. 본 발명에 따르면, 값비싼 폴리시클릭 올레핀을 사용하지 않고 광학 목적에 적합한 시클릭 올레핀 공중합체를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

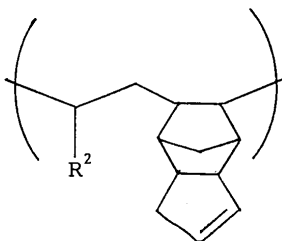
청구항 1

(1) 본질적으로 하기 화학식 (1A)로 나타내어지는 α -올레핀 성분 0 내지 39 몰 % 및 하기 화학식 (1B)로 나타내어지는 시클로올레핀 성분 61 내지 100 몰 %로 구성되며,

[화학식 1A]



[화학식 1B]



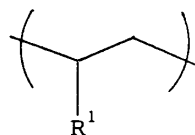
[상기 식중, R^1 및 R^2 는 각각 수소 원자 혹은 C_{1-16} 포화 지방족 탄화수소기이다]

(2) 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정하였을 때, 0.1 내지 10 dl/g 범위의 환원 점도 η_{sp}/c 를 갖는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체.

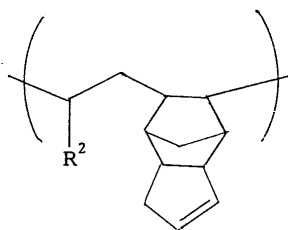
청구항 2

(1) 본질적으로 하기 화학식 (1A), (1B), (1C) 및 (1D)로 나타내어지는 반복 단위로 구성되고,

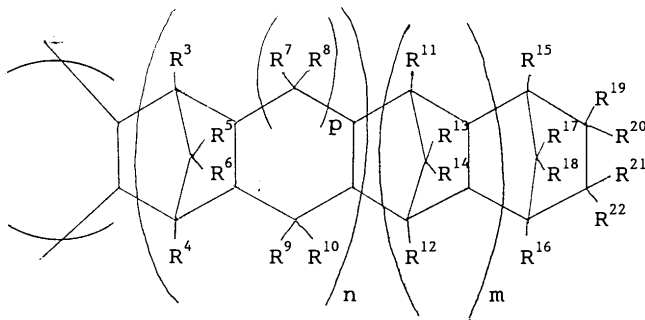
[화학식 1A]



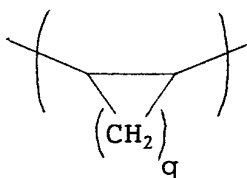
[화학식 1B]



[화학식 1C]



[화학식 1D]



[상기 식중, R^1 및 R^2 는 각각 수소 원자 혹은 C_{1-16} 포화 지방족 탄화수소기이고, n 은 0 또는 1이며, m 은 0 또는 1 내지 3의 양의 정수이고, p 는 0 또는 1이며, R^3 내지 R^{22} 는 동일 또는 상이하며 각각 수소원자, 할로겐 원자, C_{6-10} 방향족 탄화수소기 혹은 C_{1-12} 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소기이고, 혹은 R^{19} 및 R^{20} 또는 R^{21} 및 R^{22} 는 함께 알킬리덴기를 형성할 수 있거나, R^{19} 또는 R^{20} 및 R^{21} 또는 R^{22} 는 이들이 결합한 두 개의 탄소 원자와 하나 이상의 이중 결합을 함유할 수 있는 고리 혹은 방향족 고리일 수 있는 고리를 형성할 수 있으며, q 는 2 내지 8의 정수이다]

각각의 반복 단위 (1A), (1B), (1C) 및 (1D)의 몰 %를 나타내는 [1A], [1B], [1C] 및 [1D]의 조성비가 $([1A]+[1B])/([1C]+[1D]) = 95-99.9/0.1-5$, $[1A]/[1B] = 0-39/61-100$ 및 $[1D]/[1C] = 0-95/5-100$ 의 범위이며,

(2) 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정하였을 때, 0.1 내지 10 dl/g 범위의 환원 점도 η_{sp}/c 를 갖는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체.

청구항 3

제 1항에 있어서, DSC 곡선에서 실질적으로 폴리에틸렌 및/혹은 에틸렌 성분 블록의 용융으로 해석 가능한 피크가 관찰되지 않음을 특징으로 하는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체.

청구항 4

제 1항에 있어서, DSC 곡선의 낙하점 및 상승점 사이의 온도 차이를 나타내는 ΔT_g 가 15 °C 이하인 것을 특징으로 하는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체.

청구항 5

제 1항에 있어서, 유리 전이 온도(T_g : °C)가 하기 식을 만족하며, α -올레핀이 에틸렌인 것을 특징으로 하는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체 :

$$-22.7 + 2.84 m_0 + 0.0262 m_0^2 < T_g < -2.7 + 2.84 m_0 + 0.0262 m_0^2$$

[상기 식중, m_0 는 중합체중 시클릭 올레핀 성분의 몰 분율 (%)을 나타내며, 38 내지 50 %의 범위이다].

청구항 6

제 1항에 있어서, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 δ 3.05 ppm의 피크의 강도($H_{3.05}$)에 대한 δ 1.85 ppm의 골의 강도($H_{1.85}$)의 비($H_{1.85}/H_{3.05}$)가 0.15 이하이며, α -올레핀이 에틸렌인 것을 특징으로 하는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체.

청구항 7

제 1항에 있어서, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 δ 3.05 ppm의 피크 영역($I_{3.05}$)에 대한 폴리에틸렌 및/혹은 에틸렌 성분 블록으로 해석 가능한 δ 1.3 ppm의 피크 영역($I_{1.3}$)의 비($I_{1.3}/I_{3.05}$)의 1/4이 0.05 이하이며 α -올레핀이 에틸렌인 것을 특징으로 하는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체.

청구항 8

중합 반응의 개시로부터 중합 반응계에 첨가된 디시클로펜타디엔의 반응률이 60 %에 이르는 동안 반응계 중 단량체의 몰비 (F)를 하기 수학적 (I)을 만족하는 범위로 유지하면서, 중심 금속이 티타늄, 지르코늄 혹은 하프늄인 하나 이상의 메탈로센을 함유하는 촉매 및 하나 이상의 조촉매의 존재하에 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀과 디시클로펜타디엔을 공중합시키는 것을 포함하는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체의 제조 방법 :

[수학적 I]

$$F = [\text{디시클로펜타디엔}] / [\alpha\text{-올레핀}] > 4.$$

청구항 9

중합 반응의 개시로부터 중합 반응계에 첨가된 디시클로펜타디엔의 반응률이 60 %에 이르는 동안 반응계 중 단량체의 몰비 (F = [디시클로펜타디엔] / [α -올레핀])를 하기 수학적 (II)를 만족하는 범위로 유지하면서, 중심 금속이 티타늄, 지르코늄 혹은 하프늄인 하나 이상의 메탈로센을 함유하는 촉매 및 하나 이상의 조촉매의 존재하에 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀과 디시클로펜타디엔을 공중합시키는 것을 포함하는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체의 제조 방법 :

[수학적 II]

$$38/62 < F / (F + r_{\alpha}) < 48/52$$

청구항 10

제 8항 또는 제 9항에 있어서, α -올레핀이 에틸렌인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 8항 또는 제 9항에 있어서, 메탈로센의 중심 금속이 지르코늄이고, 조촉매가 알루미늄산인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 8항 또는 제 9항에 있어서, 메탈로센의 중심 금속이 지르코늄이고, 조촉매가 이온성 붕소 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 8항 또는 제 9항에 있어서, 중합 반응계에 첨가된 디시클로펜타디엔의 반응률이 70 %에 이르는 때까지 반응계의 단량체의 몰비 (F)가 수학적 (I) 또는 수학적 (II)를 만족하는 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

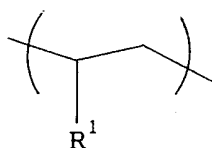
청구항 14

제 8항 또는 제 9항에 있어서, 단량체의 비 (F)가 $F > 5.5$ 의 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

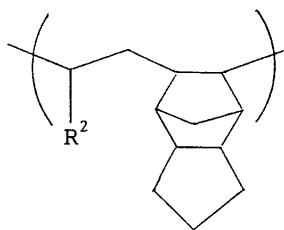
청구항 15

(1) 본질적으로 하기 화학식 (1Aa)로 나타내어지는 α -올레핀 성분 0 내지 39 몰 % 및 하기 화학식 (1Ba)로 나타내어지는 시클로올레핀 성분 61 내지 100 몰 %로 이루어지며,

[화학식 1Aa]



[화학식 1Ba]



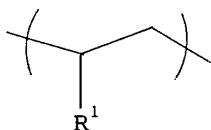
[상기 식중, R^1 및 R^2 는 각각 수소 원자 혹은 C_{1-16} 포화 지방족 탄화수소기이다]

(2) 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정하였을 때, 0.1 내지 10 dl/g 범위의 환원 점도 η_{sp}/c 를 갖는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체.

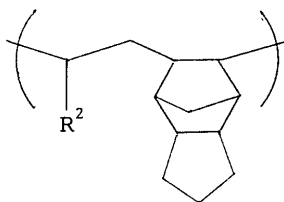
청구항 16

(1) 본질적으로 하기 화학식 (1Aa), (1Ba), (1Ca) 및 (1Da)로 나타내어지는 반복 단위로 구성되며,

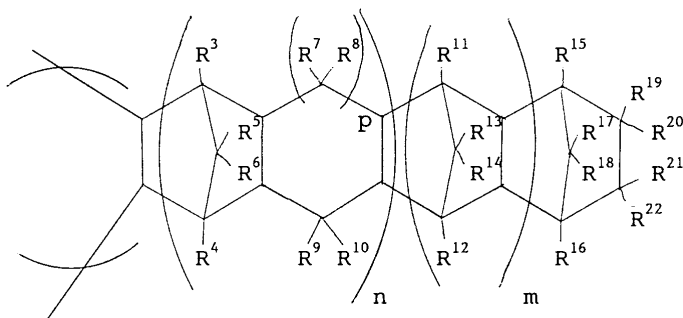
[화학식 1Aa]



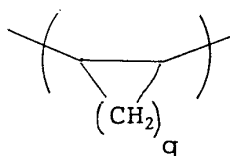
[화학식 1Ba]



[화학식 1Ca]



[화학식 1Da]



[상기 식중, R^1 및 R^2 는 각각 수소 원자 혹은 C_{1-16} 포화 지방족 탄화수소기이고, n 은 0 또는 1이며, m 은 0 또는 1 내지 3의 양의 정수이고, p 는 0 또는 1이며, R^3 내지 R^8 는 동일 또는 상이하하며, 각각 수소원자, 할로겐 원자, C_{6-10} 방향족 탄화수소기 혹은 C_{1-12} 포화 지방족 탄화수소기이고, 혹은 R^{19} 및 R^{20} 또는 R^{21} 및 R^{22} 는 함께 알킬리덴기를 형성할 수 있거나, R^{19} 또는 R^{20} 및 R^{21} 또는 R^{22} 는 이들이 결합한 두개의 탄소 원자와 방향족 고리일 수 있는 고리를 형성할 수 있으며, q 는 2 내지 8의 정수이다]

각각의 반복 단위 (1Aa), (1Ba), (1Ca) 및 (1Da)의 몰 %를 나타내는 [1Aa], [1Ba], [1Ca] 및 [1Da]의 조

성비가 $([1Aa]+[1Ba])/([1Ca]+[1Da]) = 95-99.9/0.1-5$, $[1Aa]/[1Ba] = 0-39/61-100$ 및 $[1Da]/[1Ca] = 0-95/5-100$ 의 범위이며,

(2) 농도 0.5 g/dl의 톨루엔 용액중, 30 °C에서 측정하였을 때, 0.1 내지 10 dl/g 범위의 환원 점도 η_{sp}/c 를 갖는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체.

청구항 17

제 15항에 있어서, DSC 곡선에서 실질적으로 폴리에틸렌 및/혹은 에틸렌 성분 블록의 용융으로 해석 가능한 피크가 관찰되지 않음을 특징으로 하는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체.

청구항 18

제 15항에 있어서, DSC 곡선의 낙하점 및 상승점 사이의 온도 차이를 나타내는 ΔT_g 가 15 °C 이하인 것을 특징으로 하는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체.

청구항 19

제 15항에 있어서, 유리 전이 온도 (T_g : °C)가 하기 식을 만족하며, α -올레핀이 에틸렌인 것을 특징으로 하는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체 :

$$-32.7 + 2.84 m_T + 0.0262 m_T^2 < T_g < -7.7 + 2.84 m_T + 0.0262 m_T^2$$

[상기 식중, m_T 는 중합체중 시클릭 올레핀 성분의 몰 분율 (%)을 나타내며, 38 내지 50 %의 범위이다].

청구항 20

제 15항에 있어서, 1H -NMR 스펙트럼의 δ 2.40 ppm의 피크의 강도($H'_{2.40}$)에 대한 δ 2.20 ppm의 골의 강도($H'_{2.20}$)의 비($H'_{2.20}/H'_{2.40}$)가 0.07 이하이며, α -올레핀이 에틸렌인 것을 특징으로 하는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체.

청구항 21

(1) 중합 반응의 개시로부터 중합 반응계에 첨가된 디시클로펜타디엔의 반응률이 60 %에 이르는 동안 반응계중 단량체의 몰비 (F)를 하기 수학적 (I)을 만족하는 범위로 유지하면서, 중심 금속이 티타늄, 지르코늄 혹은 하프늄인 하나 이상의 메탈로센을 함유하는 촉매 및 하나 이상의 조촉매의 존재하에 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀과 디시클로펜타디엔을 공중합시키고, (2) 수소화도가 99 % 이상이 될 때까지 생성된 공중합체를 수소화시키는 것을 포함하는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체의 제조 방법 :

[수학적 I]

$$F = [\text{디시클로펜타디엔}] / [\alpha\text{-올레핀}] > 4.$$

청구항 22

(1) 중합 반응의 개시로부터 중합 반응계에 첨가된 디시클로펜타디엔의 반응률이 60 %에 이르는 동안 반응계중 단량체의 몰비($F = [\text{디시클로펜타디엔}] / [\alpha\text{-올레핀}]$)를 하기 수학적 (II)를 만족하는 범위로 유지하면서, 중심 금속이 티타늄, 지르코늄 혹은 하프늄인 하나 이상의 메탈로센을 함유하는 촉매 및 하나 이상의 조촉매의 존재하에 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀과 디시클로펜타디엔을 공중합시키고, (2) 수소화도가 99 % 이상이 될 때까지 생성된 공중합체를 수소화시키는 것을 포함하는 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체의 제조 방법 :

[수학적 II]

$$38/62 < F / (F + r_\alpha) < 48/52$$

[상기 식중, r_α 는 DCPD에 대한 α -올레핀의 단량체의 반응성의 비 및 α -올레핀을 나타낸다].

청구항 23

제 21항 또는 제 22항에 있어서, α -올레핀이 에틸렌인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제 21항 또는 제 22항에 있어서, 메탈로센의 중심 금속이 지르코늄이고, 조촉매가 알루미늄산인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25

제 21항 또는 제 22항에 있어서, 메탈로센의 중심 금속이 지르코늄이고, 조촉매가 이온성 붕소 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26

제 21항 또는 제 22항에 있어서, 중합 반응계에 첨가된 디시클로펜타디엔의 반응률이 70 %에 이르는 때까지 반응계의 단량체의 몰비 (F)가 수학적 (I) 또는 수학적 (II)를 만족하는 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 27

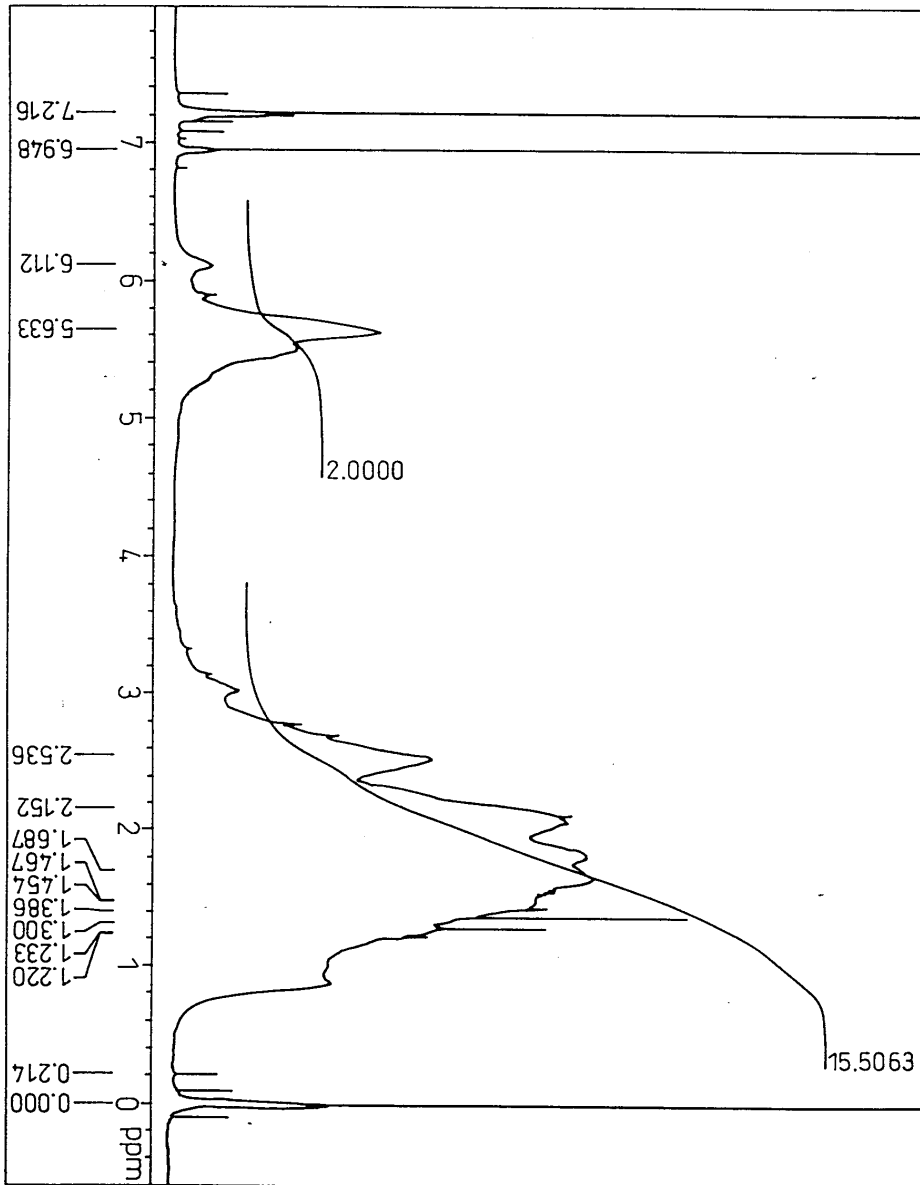
제 21항 또는 제 22항에 있어서, 단량체의 비 (F)가 $F > 5.5$ 의 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 28

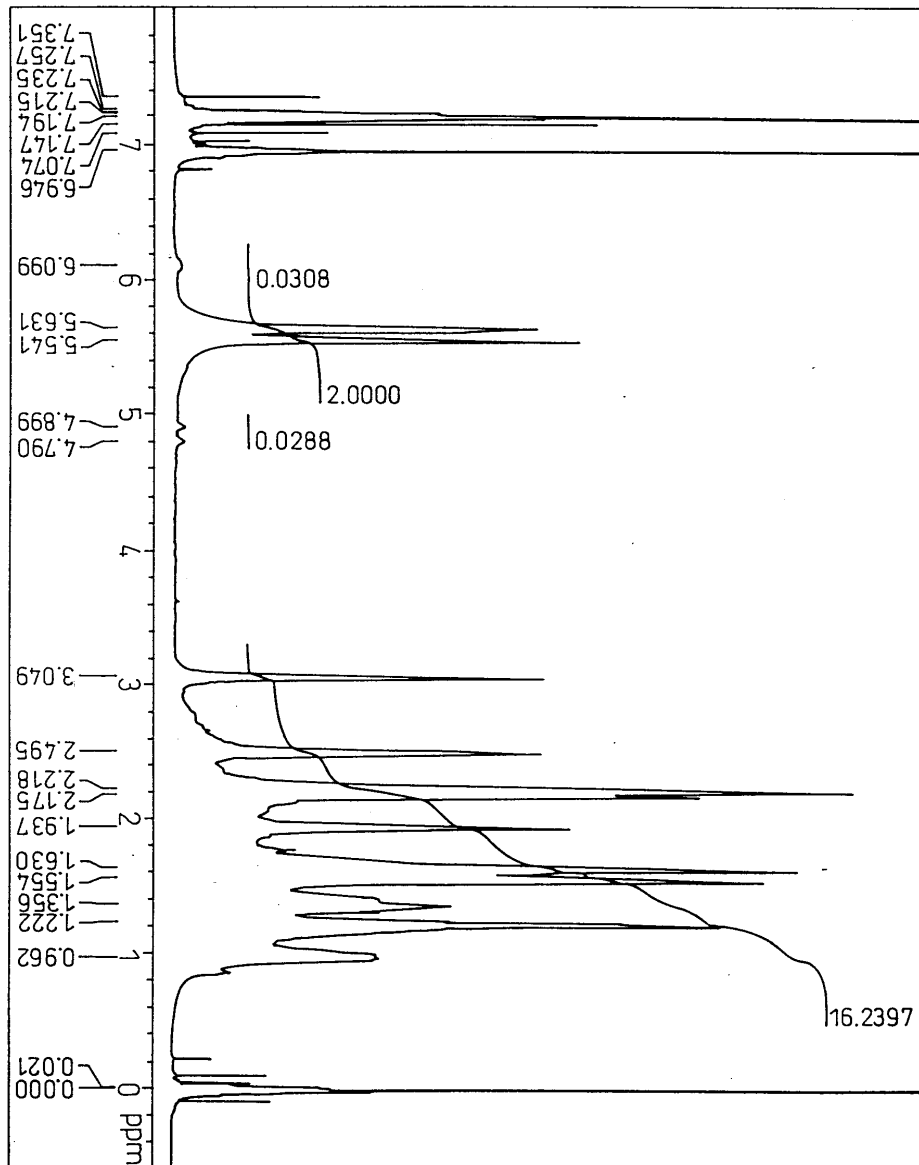
주로 제 15항 내지 제 20항중 어느 한 항에 의한 α -올레핀-시클로올레핀 공중합체로 이루어진 광학 재료.

도면

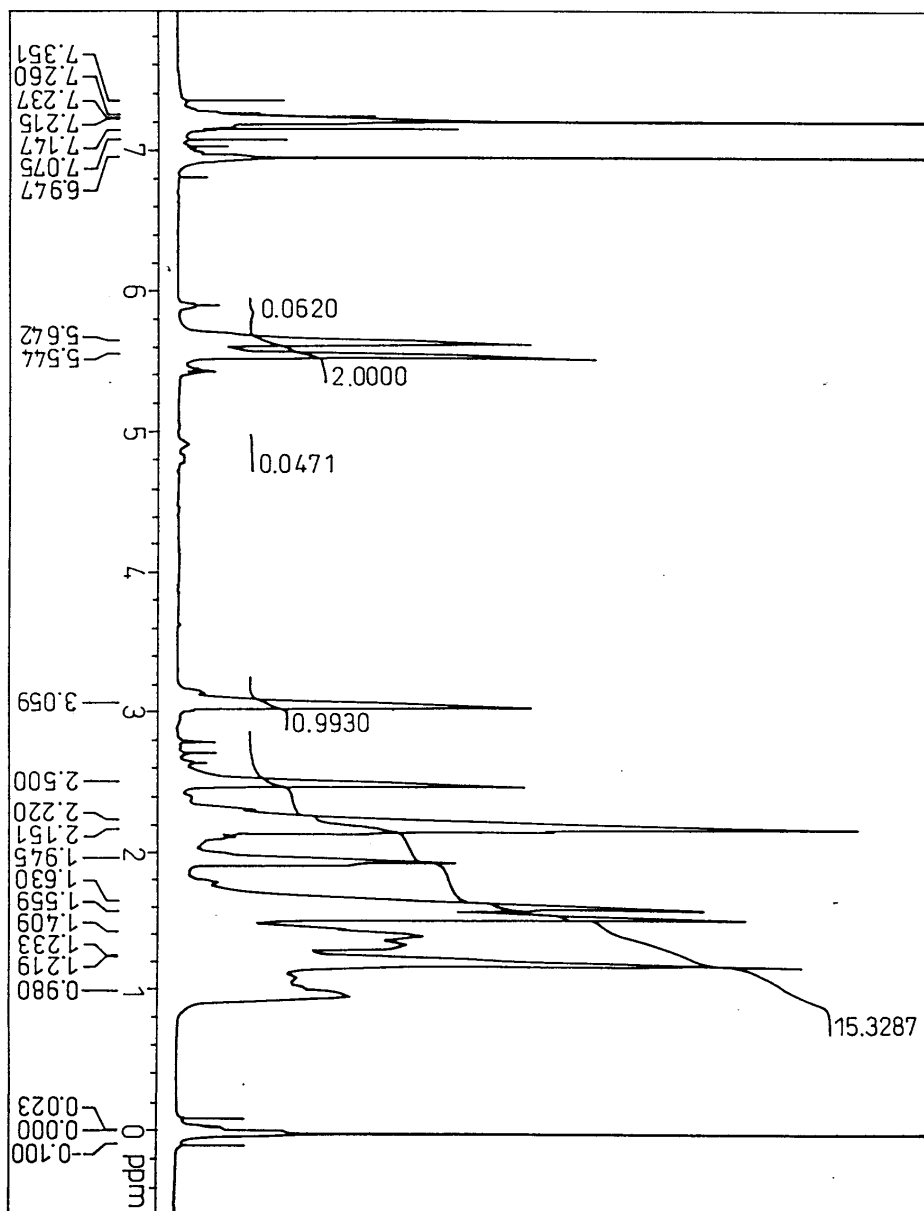
도면1



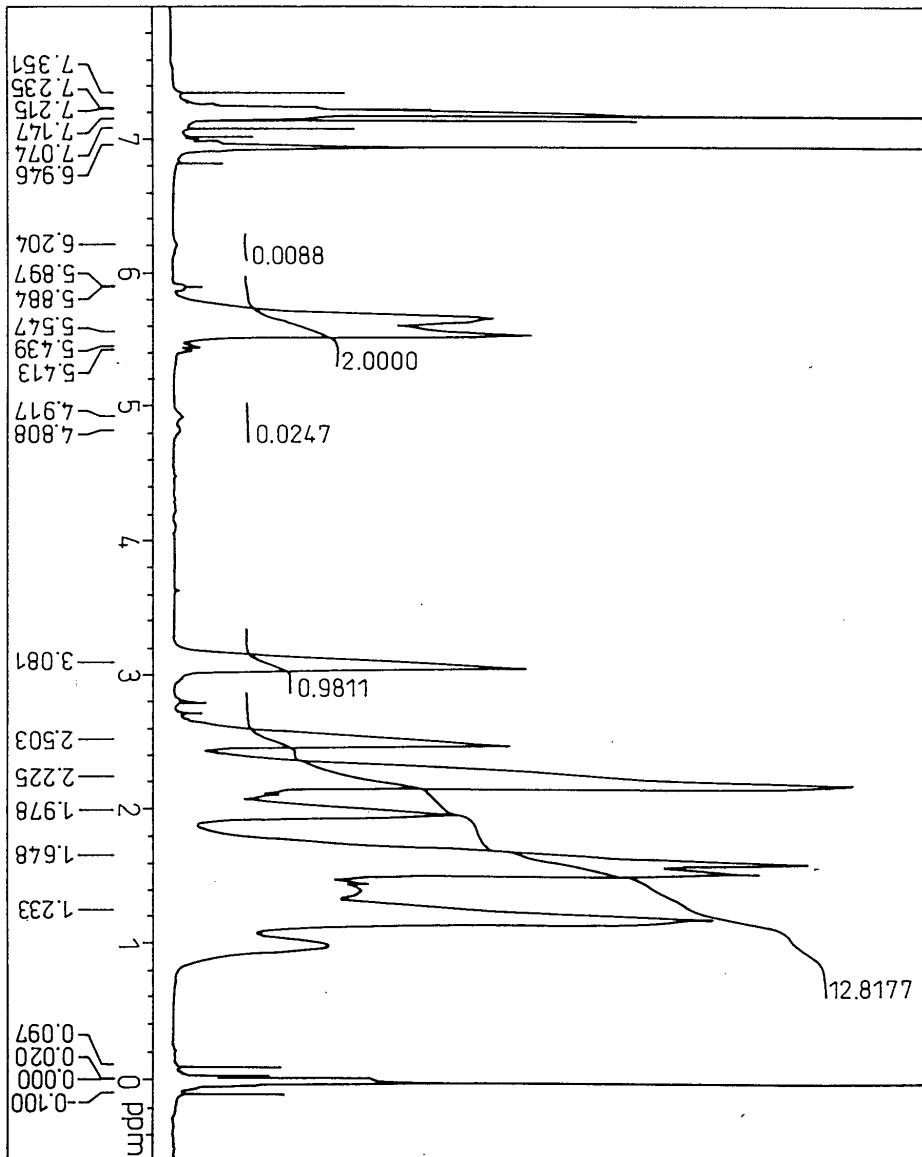
도면2



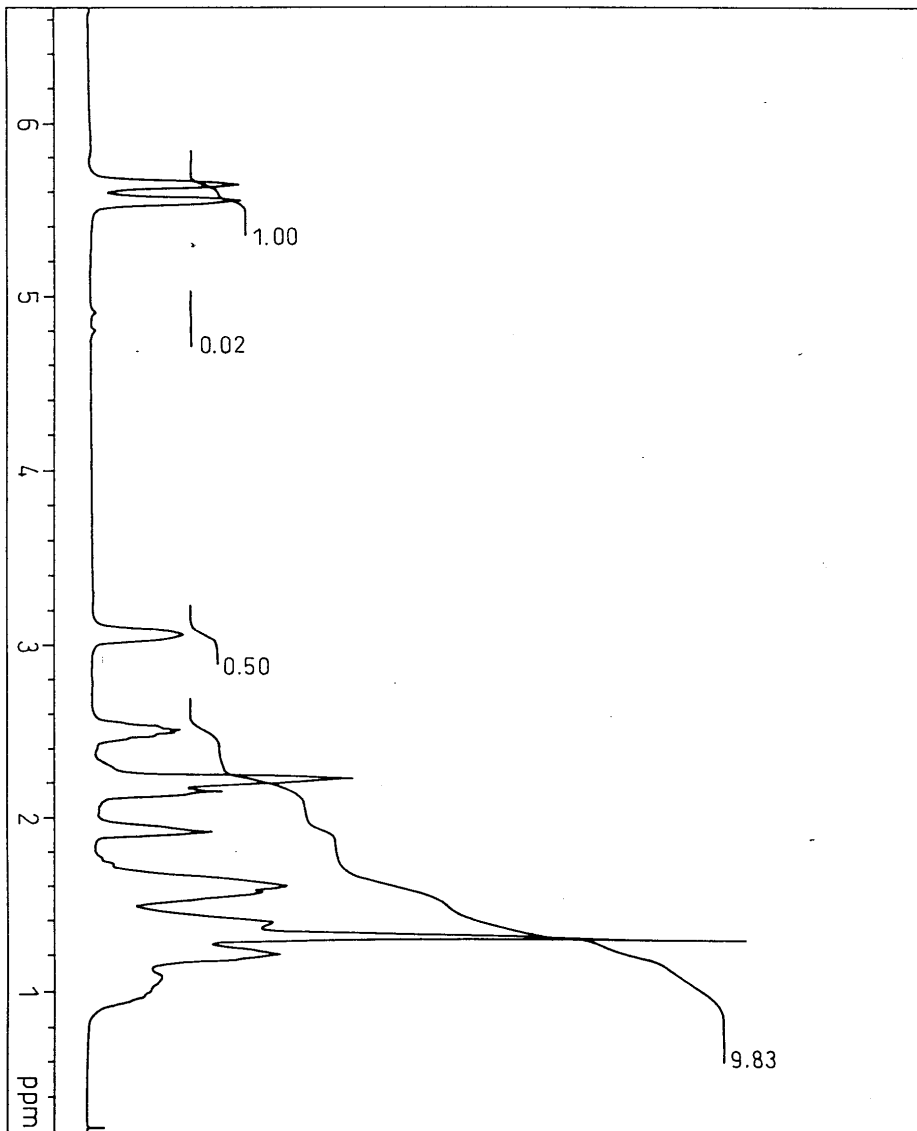
도면3



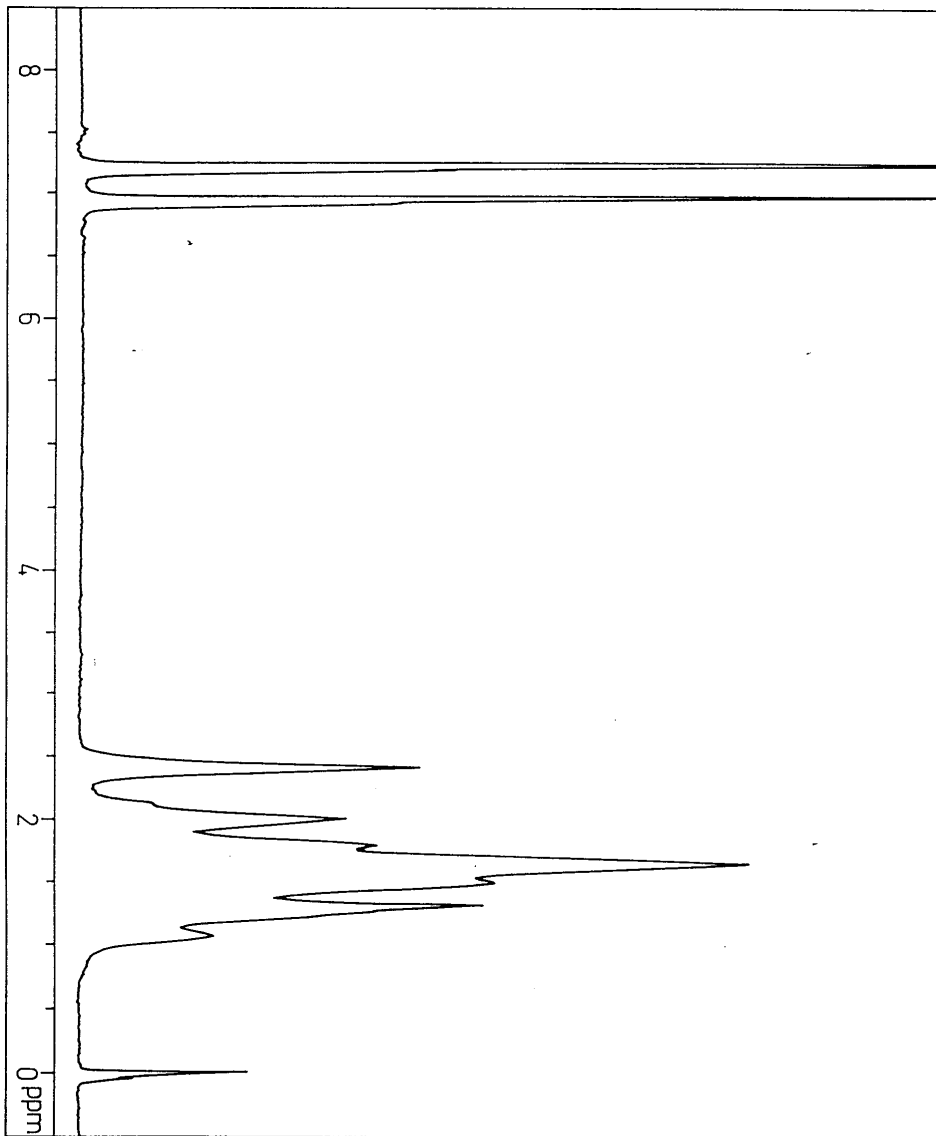
도면4



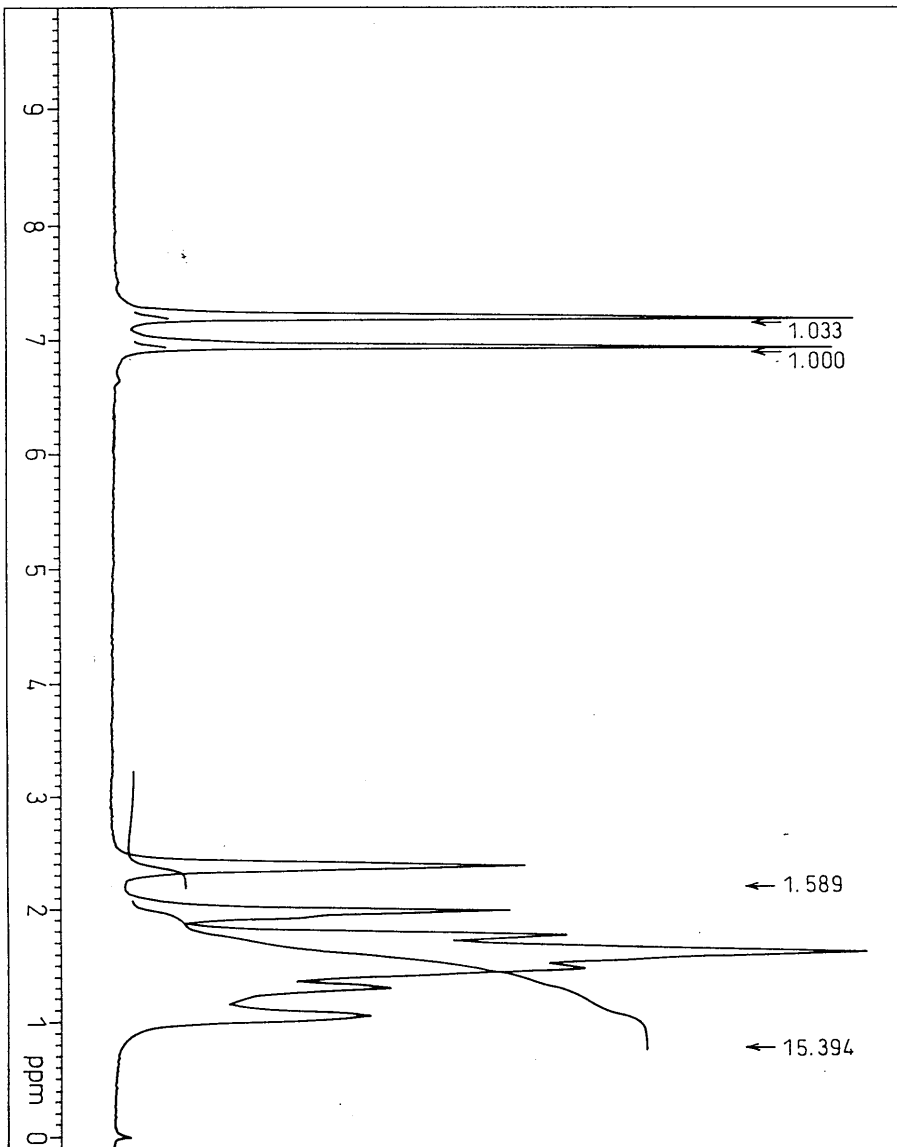
도면5



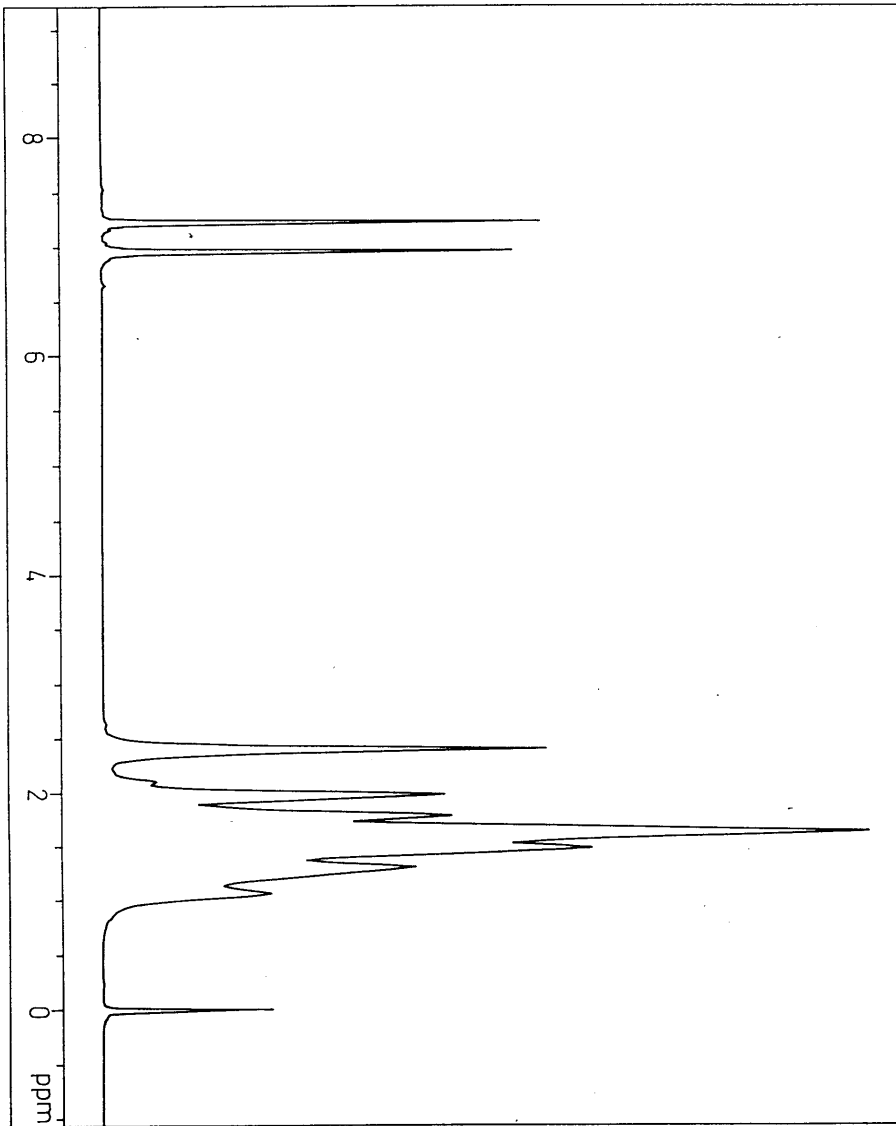
도면6



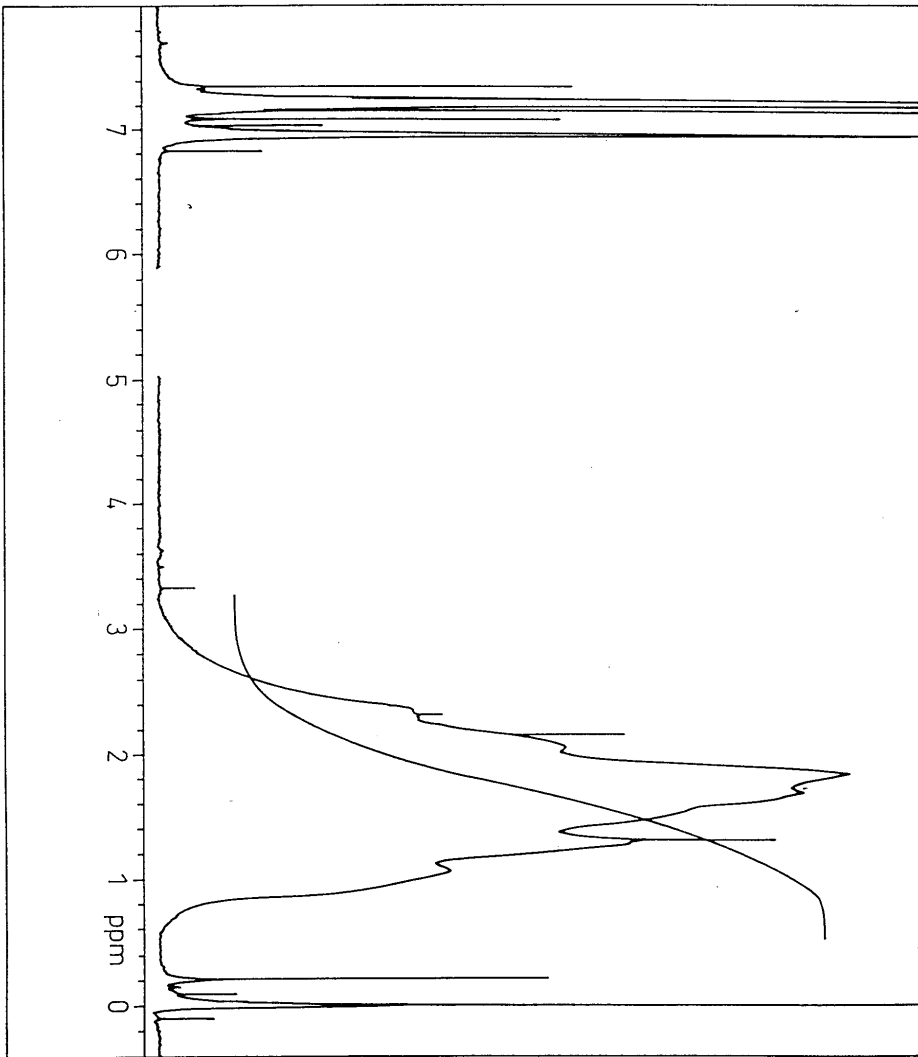
도면7



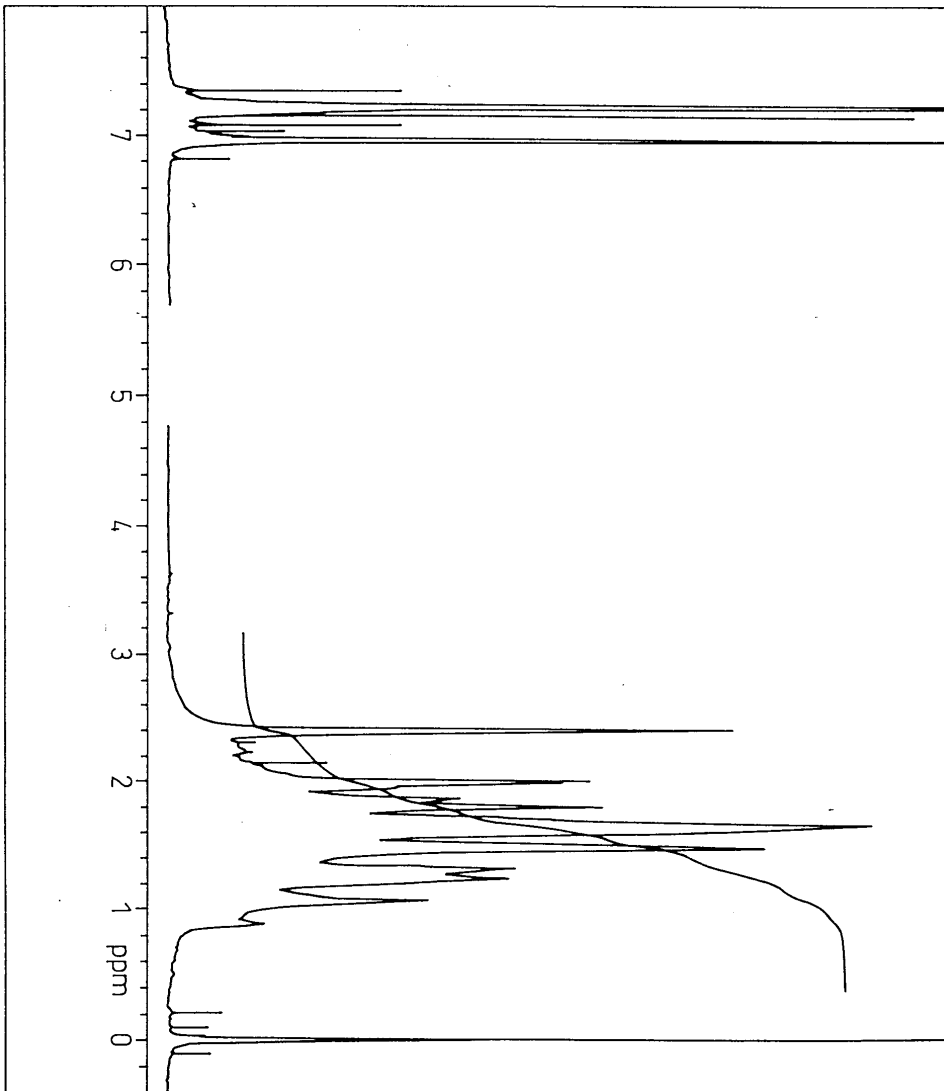
도면8



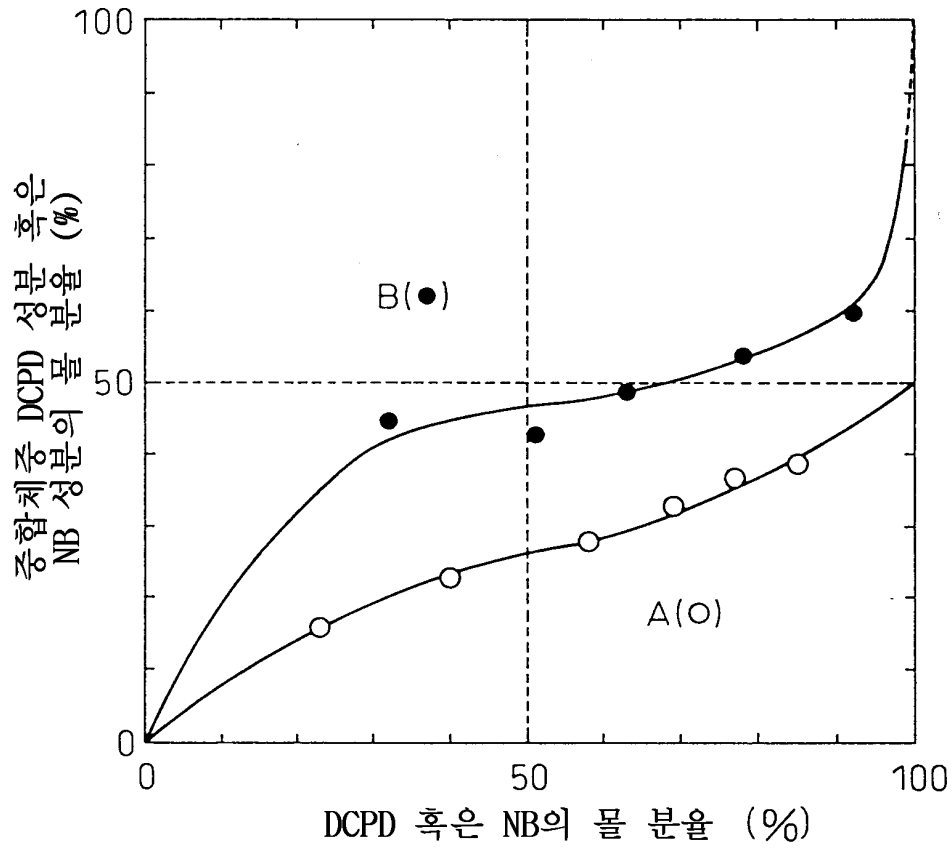
도면9



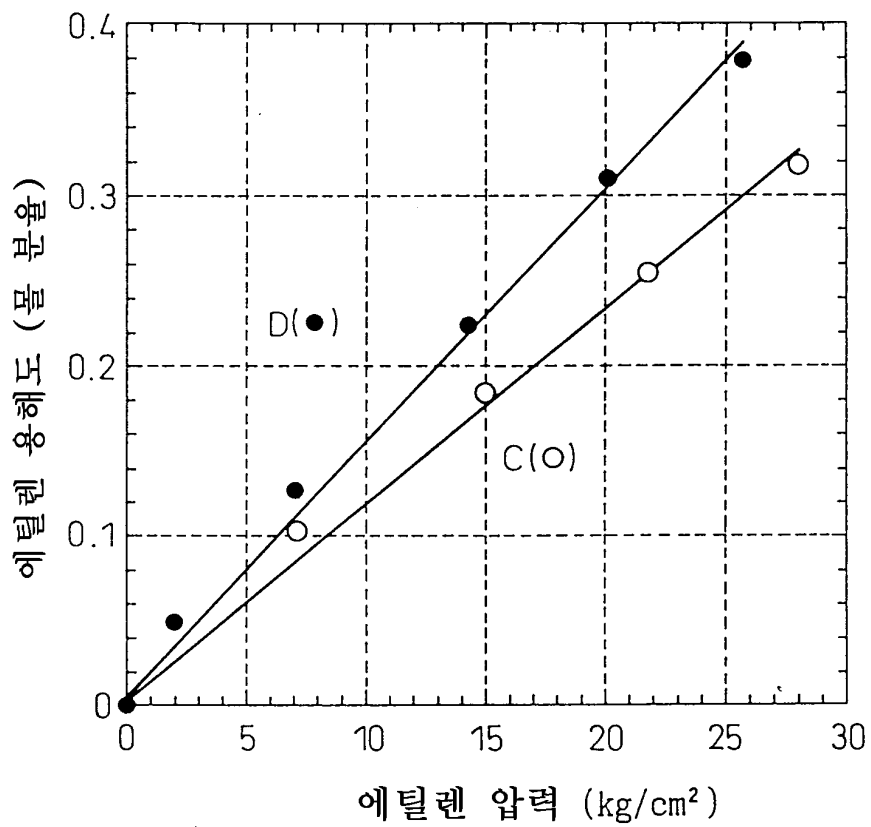
도면10



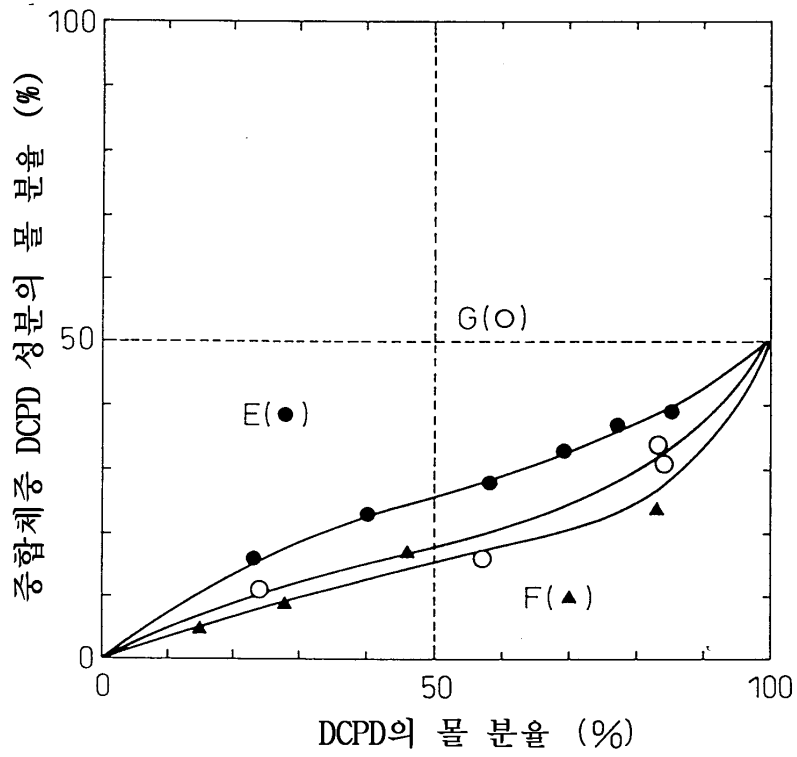
도면11



도면12



도면13



도면14

