

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C08F 297/08

(11) 공개번호 특2001-0041559

(43) 공개일자 2001년05월25일

(21) 출원번호	10-2000-7009743	(87) 국제공개번호	WO 1999/45049
(22) 출원일자	2000년09월02일	(87) 국제공개일자	1999년09월10일
번역문제출일자	2000년09월02일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/04553		
(86) 국제출원출원일자	1999년03월02일		
(81) 지정국	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄		
	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스		
	국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 중국 일본 대한민국 멕시코		
(30) 우선권 주장	60/076,712 1998년03월04일 미국(US)		
(71) 출원인	엑손 케미칼 패턴츠 인코포레이티드		
	미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200		
(72) 발명자	코즈워드찰스		
	미국텍사스주77401벨레어웰포드드라이브4810		
	해링톤브루스에이		
	미국텍사스주77062휴스턴오크체이스드라이브14239		
	뎃타슈드힌		
	미국텍사스주77019휴스턴드리스크스트리트2203		
	폴리베르나드제이		
	벨기에베-1640로드-세인트-지니스애비뉴드라팩스16		
	왈저존에프주니어		
	미국텍사스주77586시브룩레이크쇼어드라이브204		
	크라우더도나제이		
	미국텍사스주77521베이타운캐터스드라이브1104		
(74) 대리인	김창세, 장성구		

심사청구 : 없음

(54) 직렬식 반응기를 이용한 중합체 블렌드의 제조방법

요약

본 발명은 직렬식 반응기를 이용한 중합체 블렌드의 제조방법 및 메탈로센 촉매에 관한 것이다. 본 발명에 사용되는 단량체는 에틸렌, 고도의 알파-올레핀(가장 바람직하게는 프로필렌) 및 임의로 비공액 디엔(가장 바람직하게는 에틸리덴 노르보넨(ENB))이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 에틸렌-프로필렌(EP) 공중합체 블렌드의 제조방법에 관한 것으로, 이 블렌드 성분들은 임의의 상이한 (1) 조성, (2) 분자량 및 (3) 결정성을 갖는다. 본 출원인은 용어 EP 공중합체를 사용하여 다양한 양의 비공액 디엔을 함유한 삼원혼성중합체를 또한 포함하도록 한다. 상기 삼원혼성중합체는 통상적으로 에틸렌 프로필렌 디엔(EPDM) 삼원혼성중합체로 공지되어 있다.

명세서

기술분야

본 발명은 직렬식 반응기를 이용한 중합체 블렌드의 제조방법 및 메탈로센 촉매에 관한 것이다. 본 발명에 사용되는 단량체는 에틸렌, 고도의 알파-올레핀(가장 바람직하게는 프로필렌) 및 임의로 비공액 디엔(가장 바람직하게는 에틸리덴 노르보넨(ENB))이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 에틸렌-프로필렌(EP) 공중합체 블렌드의 제조방법에 관한 것으로, 이 블렌드 성분들은 임의의 상이한 (1) 조성, (2) 분자량 및 (3) 결정성을 갖는다. 본 출원인은 EP 공중합체를 사용하여 다양한 양의 비공액 디엔을 함유한 삼원혼성중합체를 또한 포함하고

록 한다. 상기 삼원혼성중합체는 통상적으로 에틸렌 프로필렌 디엔(EPDM) 삼원혼성중합체로 공지되어 있다.

배경기술

상기 블렌드의 제조를 위한 다양한 이점이 있다. 예컨대, EP 및 EPDM 중합체는 적용을 위한 최적의 중합체 특성을 얻기위해 둘 이상의 중합체 블렌드로서 종종 사용된다. 고분자량 중합체 및 저분자량 중합체를 혼합하여 광범위한 분자량 분포(molecular weight distribution, MWD)를 수득함으로써 동일한 평균 분자량을 갖는 한정된 MWD의 중합체에 비해 보다 나은 공정성을 제공한다. 반결정질 중합체는 비결정질 중합체와 혼합되어 반결정질 중합체의 용점 이하의 온도에서 비결정질 성분의 강도(습태 강도)를 개선시킬 수 있다. 보다 높은 습태 강도를 갖는 중합체는 저온 유동되지 않고 칼렌더링(calendering) 및 압출과 같은 공정 조작에서의 취급 특성이 개선된다.

상기 블렌드의 제조방법 중 하나는, 이루고자 하는 특성을 성취하기 위해 두개의 상이한 중합체를 중합시킨 후 혼합하는 것이다. 이러한 방법은 고비용이고, 따라서 직접 중합에 의해 블렌드를 제조하는 것이 보다 바람직하다. 직접 중합에 의한 블렌드는, 반응기를 연속적으로 사용하고 각 반응기에서 상이한 특성을 갖는 중합체를 제조하는 용해성 바나듐계 지글러-나타 촉매를 이용한 EPDM 제조와 같이 당해분야에 널리 공지되어 있다. 직렬식 반응기 조작에서 바나듐을 제시하는 특허문헌은 미국 특허 제 3,629,212 호, 제 4,016,342 호 및 제 4,306,041 호이고, 이들은 본원에 참고로 인용된다.

중합체 블렌딩은 직렬식 반응기에서 바나듐계 지글러-나타 촉매에 의해 수행될 수 있지만, 각 반응기, 특히 제 2 반응기에서 제조될 수 있는 중합체의 양 및 특성이 엄격히 제한된다. 경제적인 측면에서, 가장 바람직한 반응기 조작 방법은 제 1 반응기에만 촉매를 첨가하여 값비싼 촉매 성분의 사용을 최소화하는 것이다. 활성 바나듐 종의 신속한 탈활성화로 인해, 촉매 농도는 연속적으로 제 2 반응기에서 매우 낮고 후속적인 반응기에서도 낮다. 결과로서, 상기 제 2 반응기내에서 전체 중합체의 약 35중량% 이상을 제조하는 것이 매우 어렵다. 또한, 낮은 촉매 농도는 중합체의 조성 또는 분자량을 제한할 수 있다. 이러한 문제를 치유하기 위해, 촉매 활성체 또는 부가 촉매를 상기 제 2 반응기 및 후속 반응기에 첨가할 수 있지만, 이는 제조 비용을 증가시킨다. 더욱이, 바나듐 촉매는 프로필렌 또는 고도의 알파-올레핀보다 더욱 용이하게 에틸렌을 중합시키므로, 약 35중량% 미만의 에틸렌을 함유하는 중합체를 생산하기 위한 능력에 제한을 받는다. 추가로, 용해성 바나듐 촉매는 장배열의 이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌의 존재로 인한 결정성을 함유하는 공중합체 및 삼원혼성중합체를 생산할 수 없다.

발명의 요약

본 발명은 특성을 제한시키는 것과 연관된 선행 기술의 방법상의 문제를 치유하는 직렬식 반응기에서 중합체 블렌드를 제조하는 방법을 제공함으로써 선행 기술과 구별된다. 용어 "단단계 반응기" 및 "직렬식 반응기"는 본원에서 교대로 사용됨을 주목한다. 촉매 수명이 긴 메탈로센 촉매를 사용함으로써, 중합체 블렌드는 그의 성분의 양, 성분의 조성 및 성분의 분자량을 종래의 바나듐 촉매를 사용하여 수득할 수 있는 것 보다 광범위하게 변화시킬 수 있다. 특히, 본 발명의 목적은 직렬식 반응기 공정을 사용하여, (a) 제 1 반응기 및 제 2 반응기에서 제조된 중합체의 에틸렌 함량이 3 내지 75중량%로 상이한 블렌드, (b) 블렌드의 Mw/Mn이 2.5 내지 20으로 특성화되고 각 블렌드 성분대 대한 Mw/Mn이 1.7 내지 2.5인 블렌드, (c) 중합체 조성 및 MWD가 둘다 상기 (a) 및 (b)의 기준을 충족하는 블렌드, (d) 한 성분은 0 내지 20중량%의 에틸렌을 함유하고, 쇠내 이소택틱 프로필렌 배열의 존재로 인한 반결정질이며 용점이 40 내지 160℃이고, 다른 성분은 비결정질인 블렌드, 및 (e) 한 성분은 60 내지 85중량%의 에틸렌을 함유하고, 쇠내 긴 에틸렌 배열의 존재로 인한 반결정질이며 용점이 40 내지 120℃이고, 다른 성분은 비결정질인 블렌드를 제조하는 것이다.

이러한 직렬식 반응기 중합체 블렌드는 동적 가황 공정에 사용되어 개선된 열가소성 엘라스토머 제품을 제공한다.

중합은 균질한 용액 중합이 바람직하다. 촉매는 리간드 또는 모노사이클로펜타디에닐 메탈로센 촉매에 대해 두개의 Cp 고리 시스템을 갖는 사이클로펜타디에닐 메탈로센 착체이다. 상기 메탈로센 착체는 알루미늄, 예를 들어 하기에 추가로 기술되는 메틸알루미늄옥산(methylalumoxane, MAO) 또는 비배위 음이온(non-coordinating anion, NCA)을 사용하여 활성화된다. 임의로, 트리알킬 알루미늄 스캐빈저(scavenger)를 상기 반응기 공급물(들)에 첨가하여 독에 의한 촉매의 탈활성화를 방지할 수 있다. 바람직하게는, 상기 반응기는 액체로 충전된 연속 유동의 교반된 탱크 반응기이다. 바람직한 양태로서, 상기 방법은 두개의 반응기와 함께 둘 이상의 연속 유동의 교반된 탱크 반응기를 연속적으로 사용한다. 용매 및 단량체는 각 반응기에 공급되고, 바람직하게는 촉매는 제 1 반응기에만 공급된다. 반응기는 반응기 재킷 또는 냉각 코일, 자동 냉각, 예비냉각된 공급물 또는 이들의 조합에 의해 냉각된다. 자동 냉각된 반응기 냉각은 반응기내에 기상이 존재할 필요가 있다. 예비냉각된 공급물을 갖는 단열 반응기가 바람직하다. 이는 중합체 분자량을 조절하는데 도움을 주는 반응기들 사이의 온도 편차를 증가시킨다. 본 방법에서 사용되는 단량체는 에틸렌 및 탄소수 3 내지 8의 고도의 알파-올레핀이다. 고도의 알파-올레핀으로서 프로필렌이 가장 바람직하다. 또한, 단량체는 ENB(5-에틸리덴-2-노르보넨)이 가장 바람직한 디엔인 경우 비공액 디엔을 임의로 포함할 수 있다. 반응기 온도는 촉매 탈활성 및 중합체 특성에 대한 온도의 효과에 따른다. 경제적인 이유로, 가능한 고온에서 조작하는 것이 바람직하지만, 상기 온도는 제 2 반응기에서 촉매의 농도가 바람직한 중합체 성분을 바람직한 양으로 만들기 불충분한 지점을 초과해서는 안된다. 따라서, 온도는 상기 촉매 시스템의 세부사항에 따라 결정된다. 일반적으로, 제 1 반응기 온도는 0 내지 110℃, 바람직하게는 10 내지 90℃, 가장 바람직하게는 20 내지 70℃로 변할 수 있다. 제 2 반응기 온도는 40 내지 160℃, 바람직하게는 50 내지 140℃, 가장 바람직하게는 60 내지 120℃로 변한다.

두개의 반응기가 연속적으로 사용되는 경우, 제 1 반응기에서 제조된 중합체의 조성은 0 내지 85중량%의 에틸렌이고, 제 2 반응기에서 제조된 중합체의 조성은 0 내지 85중량%의 에틸렌이다. 상기 중합체 블렌드의 평균 조성은 6 내지 85중량%의 에틸렌이다.

상기 블렌드에 대한 Mw/Mn이 2.5 미만인 경우, 제 1 및 제 2 반응기에서 제조된 중합체들간의 조성 차이는 3 내지 75%의 에틸렌, 바람직하게는 5 내지 60%의 에틸렌, 가장 바람직하게는 7 내지 50%의 에틸렌이다. 상기

블렌드에 대한 Mw/Mn이 2.5 이상인 경우, 상기 블렌드 성분의 조성은 동일하거나 상이할 수 있다.

다른 양태에 있어서, 두 성분들 사이의 에틸렌 함량은 하나가 반결정질, 다른 하나가 비결정질이 되도록 차이가 난다. 반결정질은 DSC에 의해 측정된 만큼의 용점 및 10J/g 이상의 용해열을 갖는 것으로 정의되는 반면, 비결정질은 DSC 용점 또는 10J/g 미만의 용해열 중 하나가 없는 것으로 정의된다. 일반적으로, 본 발명의 반결정질 중합체는 중합체 조성에 따라 약 40 내지 160℃의 용점을 갖는다. DSC 측정은 실시예에 기술된 과정에 의해 수행된다. 에틸렌 프로필렌 공중합체는 일반적으로 본 발명의 촉매를 사용하여 20 내지 60중량%의 에틸렌 함량에서 비결정질이다. 에틸렌 결정성을 갖는 중합체 성분이 상기 블렌드에서 바람직한 경우, 60중량% 초과인 에틸렌을 가져야 한다. 반면, 한 성분이 프로필렌 결정성에 바람직한 경우, 약 20중량% 미만의 에틸렌을 가져야 한다. 더욱이, 상기 경우에 프로필렌을 임체특이적으로 중합할 수 있는 촉매 시스템을 사용할 필요가 있다. 이소택틱 프로필렌 배열을 생산하는 촉매 시스템이 가장 바람직하다.

반결정질 성분의 결정성 수준 및 상기 성분들 사이의 조성 차이에 따라, 두개의 성분은 비혼화성으로 상분리된 혼합물을 형성한 후 반응기로부터 생성물을 회수할 수 있다. 다중 상의 존재는 광학 현미경, 전자 현미경 또는 원자력 현미경(atomic force microscopy, AFM)과 같은 표준 중합체 특성화 기법에 의해 용이하게 측정될 수 있다. 종종, 두개 상 중합체 블렌드는 이로운 특성을 가지므로, 특히 본 발명의 목적은 직접 중합에 의해 상기 두개 상 블렌드를 제조하는 것이다.

두개의 반응기가 연속적으로 사용되는 경우, 제 2 반응기에서 제조된 중합체의 양은 두개 반응기 모두에서 제조된 중합체의 총량의 15 내지 85중량%, 바람직하게는 30 내지 70중량%이다.

메탈로센 촉매를 사용하여 제조된 중합체의 MWD는 제한적(Mw/Mn < 2.5)일 수 있고, 그 결과 상기 중합체는 일반적으로 우수한 공정 특성을 갖지 못한다. 특히, 본 발명의 목적은 제 1 및 제 2 반응기에서 제조된 중합체가 광범위한 MWD를 갖도록 충분히 상이한 분자량을 갖는 것이다. 최종 생성물의 Mw/Mn은 바람직하게는 2.5 내지 20.0, 가장 바람직하게는 3.0 내지 10.0이다.

상기 중합체 중의 디엔 함량은 0 내지 15중량%, 바람직하게는 2 내지 12중량%, 가장 바람직하게는 3 내지 10중량%이다. 각 반응기에서 제조된 중합체 중의 디엔 수준은 동일하거나 상이할 수 있다. 공중합체/삼원혼성 중합체 블렌드는 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있다. 예컨대, 디엔이 제 2 반응기에만 첨가되는 경우, 에틸렌 및 프로필렌의 공중합체는 제 1 반응기에서 제조될 수 있지만, 에틸렌, 프로필렌 및 디엔의 삼원혼성 중합체는 제 2 반응기에서 제조될 수 있다.

본 발명의 바람직한 양태는, 직렬식 반응기를 조작하여 블렌드 성분의 조성이 3중량% 이상의 에틸렌으로 상이하고, 상기 블렌드에 대한 Mw/Mn이 2.5 이상이며, 상기 블렌드 성분 중 하나가 반결정질인 블렌드를 제조하는 것이다. 다른 바람직한 특성은 상기 반결정질 중합체가 이소택틱 폴리프로필렌 결정성을 함유하는 것이다.

전술한 본 발명의 특성을 모두 조합한 블렌드에 대해, 최종 생성물에 대한 주어진 평균 에틸렌 함량 및 분자량에서 중합체 특성은 각 성분의 조성 및 분자량에 따라 변한다. 본 발명의 방법은 (a) 중합체 1이 중합체 2보다 높은 에틸렌 함량 및 높은 분자량을 갖거나 (b) 중합체 1이 중합체 2보다 높은 에틸렌 함량 및 낮은 분자량을 갖는 블렌드를 제조할 수 있다. 중합체 1 및 중합체 2는 제 1 또는 제 2 반응기에서 제조될 수 있다.

삼원혼성중합에 대해, 상기 블렌드는 각 성분 중의 디엔 수준에 의해 또한 구별될 수 있다. 전형적으로, 가화된 열경화성 화합물에 최적의 생성물 특성을 제공하기 위해 저분자량 성분내에 높은 디엔 함량을 갖는 것이 바람직하다.

본 발명은, (a) 제 1 세트의 단량체 및 용매를 제 1 반응기에 예비결정된 비율로 공급하는 단계, (b) 메탈로센 촉매를 상기 제 1 반응기에 첨가하는 단계, (c) 상기 제 1 세트의 단량체를 중합시키도록 상기 제 1 반응기를 조작하여 제 1 중합체를 함유한 유출물을 제조하는 단계, (d) 단계 (c)의 유출물을 제 2 반응기로 공급하는 단계, (e) 제 2 세트의 단량체를 임의의 첨가 용매를 갖는 제 2 반응기에 예비결정된 비율로 공급하는 단계 및 (f) 상기 제 2 세트의 단량체를 중합시키도록 상기 제 2 반응기를 조작하여 임의의 실질적인 양의 촉매를 도입하는 것 없이 제 2 중합체를 제조하는 단계를 포함하는 용액 중합에 의한 중합체 블렌드의 제조방법으로서 요약될 수 있다. 따라서, 모든 반응기에 첨가된 촉매의 총량의 바람직하게는 50중량% 이상, 보다 바람직하게는 75중량% 이상, 가장 바람직하게는 100중량%가 제 1 반응기에 첨가된다. 상기 제 1 및 제 2 세트의 단량체는 에틸렌, 고도의 알파-올레핀 및 비공액 디엔으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 고도의 알파-올레핀은 바람직하게는 폴리프로필렌이고, 비공액 디엔은 바람직하게는 5-에틸리덴-2-노르보넨(ENB), 1,4-헥사디엔, 디사이클로펜타디엔(DCPD), 노르보나디엔 및 5-비닐-2-노르보넨(VNB)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 가장 바람직하게는 ENB이다.

비공액 디엔은, 중합체 블렌드 중의 디엔 함량이 바람직하게는 0 내지 15중량%, 보다 바람직하게는 2 내지 12중량%, 가장 바람직하게는 3 내지 10중량%가 되는 양으로 제 1 세트의 단량체 및/또는 제 2 세트의 단량체에 첨가될 수 있다.

에틸렌 함량의 조절

단량체 비율은 상이한 에틸렌 함량의 블렌드 성분을 갖는 다양한 중합체 블렌드를 수득하도록 조절될 수 있다. 예컨대, 제 1 및 제 2 반응기 중의 단량체 비율은 상기 제 1 및 제 2 중합체의 에틸렌 함량이 3 내지 75중량%로 상이하도록 조절될 수 있다. 추가로, 제 1 및 제 2 반응기 중의 단량체 비율은 상기 제 1 중합체가 0 내지 85중량%의 에틸렌을 갖고, 상기 제 2 중합체가 0 내지 85중량%의 에틸렌을 가지며, 상기 중합체 블렌드가 6 내지 85중량%의 에틸렌을 갖도록 조절될 수 있다. 바람직하게는, 반결정질 및 비결정질 중합체의 블렌드는 제 1 및 제 2 반응기 중의 단량체 비율을 조절함으로써, 상기 제 1 및 제 2 중합체의 에틸렌 함량이 상이하여 (a) 제 1 중합체는 반결정질이고, 제 2 중합체는 비결정질이거나, (b) 제 1 중합체는 비결정질이고 제 2 중합체는 반결정질이 된다.

분자량 분포(MWD) 조절

바람직하게는, 상기 블렌드 성분의 분자량이 각 성분의 분자량보다 광범위한 MWD를 갖는 중합체 생성물을 생산하도록 조절된다. 특히, 상기 제 1 또는 제 2 중합체 또는 이들 둘다의 분자량은 (a) 제 1 또는 제 2 반응

기 또는 이들 반응기 모두에 쇠 전이제를 첨가하고, (b) 상기 반응기들 사이의 온도 편차를 이용하여 단열적으로 제 1 및 제 2 반응기를 조작하는 것 중 하나 이상에 의해 조절될 수 있다. 광범위한 MWD가 바람직한 경우, 바람직하게는 상기 제 1 또는 제 2 중합체 또는 이들 중합체 모두의 분자량은 제 1 및 제 2 중합체의 M_w/M_n 이 1.7 내지 2.5인 반면, 중합체 블렌드의 M_w/M_n 은 2.5 내지 200이 되도록 조절된다. 가장 바람직하게는, 제 1 또는 제 2 중합체 또는 이들 중합체 모두의 분자량은 제 1 및 제 2 중합체의 M_w/M_n 이 1.7 내지 2.5인 반면, 중합체 블렌드의 M_w/M_n 은 3.0 내지 10.0이 되도록 조절된다. 제한된 MWD의 생성물이 특정한 적용에 대해 바람직한 경우, 제 1 또는 제 2 중합체 또는 이들 중합체 모두의 분자량은 중합체 블렌드의 M_w/M_n 이 2.5 미만인 되도록 조절된다.

분자량 분포가 광범위한 경우, 상기 블렌드 중 하나의 성분은 상기 블렌드의 다른 성분보다 높은 분자량을 가질 필요가 있다. 따라서, 제 1 또는 제 2 중합체 또는 이들 중합체 모두의 분자량은 (a) 제 1 중합체가 제 2 중합체보다 높은 분자량을 갖거나, (b) 제 1 중합체가 제 2 중합체보다 낮은 분자량을 갖도록 조절된다. 각 성분의 M_w 는 10,000 내지 2,000,000, 바람직하게는 25,000 내지 1,000,000, 가장 바람직하게는 50,000 내지 500,000일 수 있다.

또한, 이러한 직렬식 반응기 블렌드 중합체는 동적으로 가황처리되어 열가소성 가황을 제공할 수 있다.

에틸렌 함량 및 MWD의 조절

에틸렌 함량 및 분자량을 둘다 공동으로 조절하는 것이 또한 가능하다. 하나의 성분이 다른 성분보다 높은 분자량을 갖는 블렌드를 수득하도록 분자량을 조절하는 경우, 각 성분의 에틸렌 함량을 조절하는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 제 1 반응기 및 제 2 반응기에서 단량체의 비율은 (a) 제 1 중합체가 고분자량을 갖는 경우 제 1 중합체가 제 2 중합체보다 높은 에틸렌 함량을 갖거나, (b) 제 1 중합체가 저분자량을 갖는 경우 제 1 중합체가 제 2 중합체보다 낮은 에틸렌 함량을 갖도록 조절될 수 있다. 더욱이, 제 1 반응기 및 제 2 반응기에서 단량체 비율은 (a) 제 1 중합체가 고분자량을 갖는 경우 제 1 중합체가 제 2 중합체보다 낮은 에틸렌 함량을 갖거나, (b) 제 1 중합체가 저분자량을 갖는 경우 제 1 중합체가 제 2 중합체보다 높은 에틸렌 함량을 갖도록 조절된다.

전술된 바와 같이, 본 발명의 공정을 수행함으로써 조성 분포 폭, 분자량 분포 폭 또는 이들 둘다의 다양한 조합을 갖는 중합체 블렌드를 수득할 수 있다. 중합체 블렌드 성분의 분자량이 최종 생성물에 대한 M_w/M_n 가 2.5 이하로 유지되도록 조절되는 경우, 제 1 반응기 및 제 2 반응기에서 단량체 비율은 제 1 및 제 2 중합체의 에틸렌 함량이 바람직하게는 3 내지 75중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 60중량%, 가장 바람직하게는 7 내지 50중량%가 되도록 조절하는 것이 바람직할 수 있다.

반결정질/비결정질 블렌드의 제조

단량체 비율은 하나의 성분이 반결정질인 반면 다른 성분은 비결정질인 블렌드를 수득하도록 또한 조절될 수 있다. 따라서, 제 1 반응기 및 제 2 반응기에서 단량체의 비율은, 제 1 중합체 또는 제 2 중합체로부터 선택된 중합체 중 하나가 0 내지 20중량%의 에틸렌을 함유하고, 이소택틱 프로필렌 배열의 존재로 인한 반결정질이 며, 용점이 40 내지 160°C이나, 다른 중합체는 비결정질이 되도록 조절될 수 있다. 더욱이, 제 1 반응기 및 제 2 반응기에서 단량체 비율은 제 1 중합체 또는 제 2 중합체로부터 선택된 중합체 중 하나가 60 내지 85중량%의 에틸렌을 함유하고, 긴 에틸렌 배열의 존재로 인한 반결정질이며, 용점이 40 내지 120°C인 반면, 다른 중합체는 비결정질이 되도록 조절될 수 있다. 하나는 0 내지 20%의 에틸렌을 갖고 다른 하나는 60 내지 85%의 에틸렌을 갖는 두개의 반결정질 중합체 블렌드가 본 발명의 범주내에 또한 존재한다. 결정성 수준 및 상기 성분들 사이의 조성 차이는 상기 블렌드 성분이 비혼화성이고 최종 생성물이 두개의 상 혼합물로 이루어지도록 또한 선택될 수 있다. 특히, 상기 두개의 상 혼합물 중 하나가 이소택틱 프로필렌 배열의 존재로 인한 결정성을 함유하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 두개의 상 블렌드는 종래의 바나듐 촉매 시스템에 의해 생산될 수 없다.

촉매 및 반응기 조작

촉매를 고려하는 경우, 촉매를 모두 실질적으로 제 1 반응기에 첨가하는 것이 경제적으로 바람직할 수 있다. 상기 촉매 성분은 이러한 반응기 시스템에 개별적으로 또는 예비혼합되어 공급될 수 있다. 촉매(하기 추가로 기술됨)는 메틸알루미늄옥산(MAO) 또는 비배위 음이온(NCA) 및 임의로 스캐빈저 화합물에 의해 활성화되는 4족, 5족 및 6족 메탈로센 촉매이다. 바람직하게는, 상기 촉매는 키랄성이고 입체적으로 고정되어 있다. 바람직하게는, 상기 촉매는 입체적으로 규칙적인 폴리프로필렌을 생산할 수 있다.

반응기 온도를 고려하는 경우, 제 1 반응기는 약 0 내지 110°C의 온도에서 조작하고, 제 2 반응기는 약 40 내지 160°C의 온도에서 조작하는 것이 바람직할 수 있다. 바람직하게는, 상기 제 1 반응기는 약 10 내지 90°C의 온도에서 조작하고, 상기 제 2 반응기는 약 50 내지 140°C의 온도에서 조작한다. 가장 바람직하게는, 상기 제 1 반응기는 약 20 내지 70°C의 온도에서 조작하고, 상기 제 2 반응기는 약 60 내지 120°C의 온도에서 조작한다. 바람직하게는, 반응기들은 공급물의 예비냉각에 의해 일부 이상이 냉각되어 이들 반응기들 사이에 온도 편차가 존재한다.

촉매 탈활성을 보호하기 위해, 각각의 중합전에 하나 이상의 세트의 반응기 공급물에 스캐빈저를 첨가할 수 있다. 바람직하게는 상기 스캐빈저는 트리알킬 알루미늄이다.

반응기를 고려하는 경우, 제 1 및 제 2 반응기는 일련의 연속 유동의 교반된 탱크 반응기가 바람직할 수 있다. 추가로, 제 1 반응기 및 제 2 반응기에서의 중합이 균질한 용액 중합인 것이 바람직할 수 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 방법은 임의의 널리 공지된 다단계 반응기 시스템들에 의해 수행될 수 있다. 두개의 적합한 시스템은 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제 4,016,342 호 및 미국 특허 제 4,306,041 호에 개시되어 있다. 추가로, 1998년 3월 4일자로 출원된 동시계류중인 특허출원 제 98B009 호 및 동일자로 출원된 동시계류중인 특허출원 제 98B011 호는 적합한 다단계 반응기 시스템을 개시하고 있고, 이들은 본원에 참고로 인용된다.

바람직한 경우, 둘 이상의 반응기는 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다. 본 발명의 방법은 슬러리 또는 용액 중합에 적용할 수 있지만, 용액 중합이 바람직하고 본원에 예시된다.

반응기 온도의 선택은 촉매 탈활성을 및 중합체 특성, 특히 중합체 분자량에 대한 온도의 효과에 따른다. 온도는, 제 2 반응기에서 촉매의 농도가 바람직한 중합체 성분을 바람직한 양으로 만들기 위해 불충분한 지점을 초과해서는 안된다. 따라서, 온도는 상기 촉매 시스템의 세부사항에 따라 결정된다. 일반적으로, 제 1 반응기 온도는 0 내지 110°C, 바람직하게는 10 내지 90°C, 가장 바람직하게는 20 내지 70°C로 변할 수 있다. 제 2 반응기 온도는 40 내지 160°C, 바람직하게는 50 내지 140°C, 가장 바람직하게는 60 내지 120°C로 변한다. 반응기는 반응기 재킷, 냉각 코일, 자동 냉각, 예비냉각된 공급물 또는 이의 조합에 의해 냉각된다. 예비냉각된 공급물을 갖는 단열 반응기가 바람직하다. 이는 중합체 분자량을 조절하는데 도움을 주는 반응기들 사이의 온도 편차를 증가시킨다.

반응기 체적 및 유동 속도에 의해 결정되는 바와 같이 각각의 반응기 단계에서 체류 시간은 동일하거나 상이하다. 체류 시간은 공정 용기내에서 소비되는 반응물의 평균 시간으로 정의된다. 전체 체류 시간, 즉 모든 반응기에서 소비되는 전체 시간은 바람직하게는 2 내지 80분, 보다 바람직하게는 5 내지 40분이다.

중합체 조성은 트레인(train)의 각반응기에 공급된 단량체의 양에 의해 조절된다. 두개의 반응기 시리즈에서, 제 1 반응기로부터 제 2 반응기로 이동하는 무반응성 단량체 및 제 2 반응기에 첨가된 상기 단량체는 단량체 이동을 고려하여 상기 공급물의 조성을 바람직한 수준으로 충분히 조절한다. 상기 제 1 반응기에서 반응 조건(촉매 농도, 온도, 단량체 공급 속도 등)에 따라 단량체는, 제 2 반응기에서 특정한 조성을 만들기 위해 필요한 양에 비해 반응기 배출구에서 과량으로 존재할 수 있다. 상기 반응 혼합물로부터 단량체를 제거하는 것이 경제적으로 가능하지 않으므로, 반응 조건을 조절하여 이와 같은 상황을 피해야 한다. 각반응기에서 제조된 중합체의 양은 수개의 반응기 조작 조건, 예를들어 체류 시간, 온도, 촉매 농도 및 단량체 농도에 따르지만, 대부분 단량체 농도에 따른다. 따라서, 제 2 반응기에서 제조된 중합체의 양 및 조성은 어느정도 상호의존적이다.

중합체 분자량은 반응기 온도, 단량체 농도 및 수소와 같은 쇠 전이제의 첨가에 의해 조절된다. 메탈로센 촉매를 사용하여 중합체 분자량은 통상적으로 반응 온도의 증가 및 중합체중 에틸렌 함량의 감소에 따라 감소한다. 두개의 반응기 시리즈에서 단열 반응기 조작은 제 1 반응기보다 제 2 반응기에서 고온을 생산하고, 이로써 제 2 반응기에서 저분자량 성분의 생산을 용이하게 한다. 상기 제 2 반응기에서 분자량은 추가로 감소되고 MWD는 상기 제 2 반응기에 수소를 첨가함으로써 광범위해질 수 있다. 또한, 수소는 제 1 반응기에 첨가될 수 있지만, 무반응성 수소는 제 2 반응기로 이동되므로, 두개의 중합체 성분의 분자량은 이러한 상황에서 감소하고, MWD에 대한 수소의 효과는 보다 적게된다. 일반적으로, 높은 단량체 농도는 중합체 분자량을 증가시킨다.

중합체 조성은 알파-올레핀 공단량체를 포함하는 쇠 전이 공정으로 인해 중합체 분자량 등에 영향을 끼칠 수 있다. 일반적으로, 중합체의 알파-올레핀 함량이 증가하는 경우 분자량이 감소하는 것을 종종 관찰한다. 분자량 조절에서, 알파-올레핀 공단량체는 쇠 전이제로서 생각할 수 있고, 상기 블렌드 성분중 하나의 분자량에 영향을 미치는데 사용될 수 있다.

연속적으로 두개의 반응기에서, 디엔은 하나의 반응기 또는 두개의 반응기 모두에 첨가될 수 있다. 디엔은 제 2 반응기에만 첨가되어 공중합체/상원혼성중합체 블렌드를 생산할 수 있다.

상기 중합체 생성물은 스팀 스트리핑(steam stripping) 후 압출 건조 또는 비휘발 압출과 같은 당해분야에 널리 공지된 임의의 기법에 의해 중합이 완성되는 경우 용액으로부터 회수될 수 있다.

고도의 알파-올레핀

본 발명에서 사용하기 위해 가장 바람직한 고도의 알파-올레핀은 프로필렌이지만, 다른 고도의 알파-올레핀은 하기 제시된 바와 같이 사용될 수 있다. 사용하기에 적합한 고도의 알파-올레핀은 분지되거나 직쇄, 환식 및 방향족 치환되거나 비치환될 수 있고, 바람직하게는 탄소수 3 내지 18의 알파-올레핀이다. 바람직한 고도의 알파-올레핀의 비제한적인 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센이다. 혼합된 알파-올레핀은, 혼합물중 임의의 중합가능하지 않은 올레핀이 촉매에 대해 불활성으로서 작용하는 한 혼합된 알파-올레핀 및 비-알파-올레핀(예, 혼합된 부텐)을 사용할 수 있다. 상기 치환된 고도의 알파-올레핀의 예는 탄소수 1 내지 30(바람직하게는 탄소수 10)의 화학식 $H_2C=CH-C_nH_{2n}-X$ 의 화합물(여기서, n은 정수이고, X는 바람직하게는 CH_3 를 포함하지만, 아릴, 알크아릴 또는 사이클로알킬 치환체를 포함할 수 있다)이다. 또한, 치환된 탄소원자가 바람직하게는 올레핀의 1번 또는 2번 탄소 위치가 아닌 경우, 바람직하게는 비종말 탄소원자에 결합되고, 보다 바람직하게는 종말 탄소원자로부터 제거된 바람직하게는 탄소수 2 내지 30의 비종말 탄소원자에 결합되는 하나 이상의 X 치환체에 의해 치환된 고도의 알파-올레핀이 유용하다. 치환되는 경우, 상기 고도의 알파-올레핀은 상기 2번 탄소 위치에서 방향족 또는 다른 벌기한 기로 바람직하게 치환되지 않는데, 이는 방향족 및 벌기한 기가 후속적인 바람직한 중합에 간섭하기 때문이다.

디엔

ENB가 본 발명에 사용하기에 가장 바람직한 비공액 디엔이지만, 다른 비공액 디엔이 하기 제시된 바와 같이 유용하다. 공단량체로서 유용한 비공액 디엔은 바람직하게는 탄소수 약 6 내지 약 15의 직쇄 탄화수소 디-올레핀 또는 사이클로알케닐-치환된 알켄, 예를들어 (a) 직쇄 비환식 디엔, 예를들어 1,4-헥사디엔 및 1,6-옥타디엔; (b) 분지된 쇠 비환식 디엔, 예를들어 5-메틸-1,4-헥사디엔, 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔 및 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔; (c) 단일 고리 지환식 디엔, 예를들어 1,4-사이클로헥사디엔, 1,5-사이클로옥타디엔 및 1,7-사이클로도데카디엔; (d) 다중 고리 지환식 용해 및 분지된 고리 디엔, 예를들어 테트라하이드로인덴, 노르보나디엔, 메틸-테트라하이드로인덴, 디사이클로펜타디엔(DCPD), 바이사이클로-(2.2.1)-헵타-2,5-디엔, 알케닐, 알킬리덴, 사이클로알케닐 및 사이클로 알킬리덴(예; 5-메틸렌-2-노르보넨(MNB), 5-프로페닐-2-노르보넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보넨, 5-(4-사이클로펜틸)-2-노르보넨, 5-사이클로헥실리덴-2-노르보넨 및 5-비닐-2-노르보넨(VNB)); (e) 사이클로알케닐-치환된 알켄, 예를들어 비닐 사이클로헥센, 알릴 사이클로헥센, 비닐 사이클로옥텐, 4-비닐 사이클로헥센, 알릴 사이클로데센 및 비닐 사이클로도데센이다. 전

형적으로 사용되는 비공액 디엔중 바람직한 디엔은 디사이클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 5-메틸렌-2-노르보넨, 5-에틸리덴-2-노르보넨 및 테트라사이클로(△-11,12) 5,8 도데센이다. 특히 바람직한 디올레핀은 5-에틸리덴-2-노르보넨(ENB), 1,4-헥사디엔, 디사이클로펜타디엔(DCPD), 노르보나디엔 및 5-비닐-2-노르보넨(VNB)이다. 본 명세서를 통해 용어 "비공액 디엔" 및 "디엔"은 교대로 사용된다.

용매

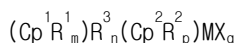
헥산은 본 발명에 사용하기에 가장 바람직한 용매이지만, 용매가 촉매에 대해 불활성인 경우 사용될 수 있는 다른 용매는 지방족, 지환족 및 방향족 탄화수소와 같은 탄화수소이다. 바람직한 용매는 탄소수 12 이하의 직쇄 또는 분지된 쇠, 포화 탄화수소 및 탄소수 5 내지 9의 포화된 지환족 또는 방향족 탄화수소이다. 상기 용매 또는 반응 매질의 예로는 헥산, 부탄, 펜탄, 헵탄, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 메틸 사이클로펜탄, 메틸 사이클로헥산, 이소옥탄, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌이다. 추가로, 하나 이상의 올레핀 단독 또는 다른 매질과 혼합된 하나 이상의 올레핀은 상기 올레핀의 선택된 농도에서 반응 매질로서 공급될 수 있다.

메탈로센 촉매 전구체

본원에서 사용되는 용어 "메탈로센" 및 "메탈로센 촉매 전구체"는 사이클로펜타디에닐(Cp) 리간드, 하나 이상의 비-사이클로펜타디에닐 유도된 리간드 X 및 0 또는 1개의 헤테로원자를 함유한 리간드 Y와 함께 전이 금속 M을 갖는 화합물을 지칭한다(여기서, 리간드는 M에 배위되고 이의 원자가에 상응한다). 메탈로센 촉매 전구체는 일반적으로 중성 착체이지만, 적합한 조촉매로 활성화되는 경우 올레핀을 배위하고 삽입하고 중합할 수 있는 공허한 배위 자리를 갖는 유기금속성 착체로 일반적으로 지칭되는 활성 메탈로센 촉매를 수득한다. 상기 메탈로센 촉매 전구체는 바람직하게는 하기 유형중 하나, 또는 이들중 하나 또는 두개와 메탈로센 화합물의 혼합물이다:

(1) 리간드에 대해 두개의 Cp 고리 시스템을 갖는 사이클로펜타디에닐(Cp) 착체.

상기 Cp 리간드는 금속을 갖는 샌드위치형 착체를 형성하고, 자유롭게 회전(가교되지 않음)하거나 다리 그룹을 통한 제한된 배열내로 고정될 수 있다. 상기 Cp 고리 리간드는 유사하거나 유사하지 않고, 비치환되거나 치환될 수 있고, 치환될 수 있는 헤테로사이클릭 고리와 같은 유도체일 수 있고, 상기 치환은 융해되어 다른 포화 또는 불포화 고리 시스템, 예를 들어 테트라하이드로인덴일, 인데닐 또는 플루오레닐 고리 시스템을 형성할 수 있다. 이러한 사이클로펜타디에닐 착체는 하기 화학식을 갖는다:



상기 식에서,

리간드(Cp¹R¹_m)의 Cp¹ 및 리간드(Cp²R²_p)의 Cp²는 동일하거나 상이한 사이클로펜타디에닐 고리이고,

R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 할로겐, 또는 탄소수 약 20 이하의 하이드로카빌, 할로카빌, 하이드로카빌-치환된 유기메탈로이드 또는 할로카빌-치환된 유기메탈로이드 기이고, 함께 연관된 사이클로펜타디에닐 고리의 인접한 탄소 원자에 대한 두개의 R¹ 및/또는 R² 치환체는 함께 결합하여 탄소수 4 내지 약 20의 고리를 형성할 수 있고,

m은 0 내지 5이고,

p는 0 내지 5이고,

R³는 다리 그룹이고,

n은 두개의 리간드 사이의 직접 쇠에서의 원자수로, 0 내지 8, 바람직하게는 0 내지 3이고,

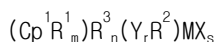
M은 원자가 3 내지 6의 전이금속, 바람직하게는 원소 주기율표 4족, 5족 또는 6족이고, 바람직하게는 최대 산화상태로 존재하고,

X는 각각 비-사이클로펜타디에닐 리간드이고, 독립적으로 할로겐, 또는 탄소수 약 20 이하의 하이드로카빌, 옥시하이드로카빌, 할로카빌, 하이드로카빌-치환된 유기메탈로이드, 옥시하이드로카빌-치환된 유기메탈로이드 또는 할로카빌-치환된 유기메탈로이드 기이고,

q는 M의 원자가에서 2를 뺀수이다.

(2) 리간드로서 하나의 Cp 고리 시스템만을 갖는 모노사이클로펜타디에닐 착체.

상기 Cp 리간드는 금속을 갖는 반-샌드위치형 착체를 형성하고, 자유롭게 회전(가교되지 않음)할 수 있거나 헤테로원자 함유 리간드에 대해 다리 그룹을 통한 제한된 배열로 고정될 수 있다. Cp 고리 리간드는 비치환되고, 치환될 수 있거나 치환될 수 있는 헤테로사이클릭 고리 시스템과 같은 이의 유도체일 수 있고, 상기 치환은 융해되어 다른 포화 또는 불포화 고리 시스템, 예를 들어 테트라하이드로인덴일, 인데닐, 또는 플루오레닐 고리 시스템을 형성할 수 있다. 상기 헤테로원자 함유 리간드는 금속 모두에 결합되고 임의로 다리 그룹을 통해 Cp 리간드에 결합된다. 헤테로원자 자체는 원소 주기율표 VA 또는 VIA로부터 배위수가 3인 원자이다. 이러한 모노-사이클로펜타디에닐 착체는 하기 화학식을 갖는다:



상기 식에서,

R¹은 각각 독립적으로 할로겐, 또는 탄소수 약 20 이하의 하이드로카빌, 할로카빌, 하이드로카빌-치환된 유기메탈로이드 또는 할로카빌-치환된 유기메탈로이드이고, 함께 연관된 사이클로펜타디에닐 고리의 인접한 탄소 원

자에 대한 두개의 R^1 치환체는 함께 결합하여 탄소수 4 내지 약 20의 고리를 형성할 수 있고,

m은 0 내지 5이고,

R^3 은 다리 그룹이고,

n은 0 내지 3이고,

M은 원자가 3 내지 6의 전이금속, 바람직하게는 원소 주기율표 4족, 5족 또는 6족이고, 바람직하게는 최대 산화 상태로 존재하고,

Y는 헤테로원자 함유 기이고(여기서 헤테로원자는 VA족의 3배위수 원자이거나 VIA의 2배위수 원자, 바람직하게는 질소, 인, 산소 또는 황이다),

R^2 은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소 라디칼로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼, 치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소 라디칼이고(여기서, 하나 이상의 수소 원자는 할로겐 원자로 치환된다), Y가 3배위이고 가교결합되지 않는 경우, Y에 대해 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소 라디칼로 이루어진 기로부터 선택된 라디칼, 치환된 탄소수 1내지 20의 탄화수소 라디칼인 두개의 R^2 기가 존재할 수 있고(여기서, 하나 이상의 수소 원자는 할로겐 원자로 치환된다),

X는 각각 비-사이클로펜타디에닐 리간드로, 독립적으로 할로겐, 또는 탄소수 약 20 이하의 하이드로카빌, 옥시하이드로카빌, 할로카빌, 하이드로카빌-치환된 유기메탈로이드, 옥시하이드로카빌-치환된 유기메탈로이드 또는 할로카빌-치환된 유기메탈로이드 기이고,

s는 M의 원자가에서 2를 뺀 수이다.

본 발명에 대해 상기 그룹(1)에 기술된 유형의 적합한 비사이클로펜타디에닐 메탈로센의 예는 미국 특허 제 5,324,800 호; 제 5,198,401 호; 제 5,278,119 호; 제 5,387,568 호; 제 5,120,867 호; 제 5,017,714 호; 제 4,871,705 호; 제 4,542,199 호; 제 4,752,597 호; 제 5,132,262 호; 제 5,391,629 호; 제 5,243,001 호; 제 5,278,264 호; 제 5,296,434 호; 및 제 5,304,614 호에 기술되어 있고, 이들은 본원에 참고로 인용된다.

본 발명에 대해 상기 그룹(1)에 기술된 유형의 바람직한 비사이클로펜타디에닐 메탈로센의 예시적이나 비제한적인 예는, $\mu-(CH_3)_2Si(인데닐)_2M(Cl)_2$, $\mu-(CH_3)_2Si(인데닐)_2M(CH_3)_2$, $\mu-(CH_3)_2Si(테트라하이드로인데닐)_2M(Cl)_2$, $\mu-(CH_3)_2Si(테트라하이드로인데닐)_2M(CH_3)_2$, $\mu-(CH_3)_2Si(인데닐)_2M(CH_2CH_3)_2$, $\mu-(C_6H_5)_2C(인데닐)_2M(CH_3)_2$ (여기서, M은 Zr 및 Hf로 이루어진 그룹으로부터 선택된다)이다.

본 발명에 대해 상기 그룹(1)에 기술된 유형의 적합한 비대칭적인 사이클로펜타디에닐 메탈로센의 예는 미국 특허 제 4,892,851 호, 제 5,334,677 호, 제 5,416,228 호 및 제 5,449,651 호에 개시되어 있고, 문헌 [J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 6255]에 기술되어 있으며, 이들은 본원에 참고로 인용된다.

본 발명에 대해 상기 그룹(1)에 기술된 유형의 바람직한 비대칭적인 사이클로펜타디에닐 메탈로센의 예시적이거나 비제한적인 예는, $\mu-(C_6H_5)_2C(사이클로펜타디에닐)(플루오레닐)M(R)_2$, $\mu-(C_6H_5)_2C(3-메틸사이클로펜타디에닐)(플루오레닐)M(R)_2$, $\mu-(CH_3)_2C(사이클로펜타디에닐)(플루오레닐)M(R)_2$, $\mu-(C_6H_5)_2C(사이클로펜타디에닐)(2-메틸인데닐)M(CH_3)_2$, $\mu-(C_6H_5)_2C(3-메틸사이클로펜타디에닐)(2-메틸인데닐)M(Cl)_2$, $\mu-(C_6H_5)_2C(사이클로펜타디에닐)(2,7-디메틸플루오레닐)M(R)_2$, $\mu-(CH_3)_2C(사이클로펜타디에닐)(2,7-디메틸플루오레닐)M(R)_2$ (여기서, M은 Zr 및 Hf로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, R은 Cl 및 CH_3 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다)이다.

본 발명에 대해 상기 그룹(2)에 기술된 유형의 적합한 모노사이클로펜타디에닐 메탈로센의 예는 미국 특허 제 5,026,798 호, 제 5,057,475 호, 제 5,350,723 호, 제 5,264,405 호 및 제 5,055,438 호에 개시되어 있고, 국제 공개공보 제 W096/002244 호에 기술되어 있으며, 이들은 본원에 참고로 인용된다.

본 발명에 대해 상기 그룹(2)에 기술된 유형의 바람직한 모노사이클로펜타디에닐 메탈로센의 예시적이거나 비제한적인 예는, $\mu-(CH_3)_2Si(사이클로펜타디에닐)(1-아다만틸아미도)M(R)_2$, $\mu-(CH_3)_2Si(3-급부틸사이클로펜타디에닐)(1-아다만틸아미도)M(R)_2$, $\mu-(CH_2(4급메틸사이클로펜타디에닐)(1-아다만틸아미도)M(R)_2$, $\mu-(CH_3)_2Si(4급메틸사이클로펜타디에닐)(1-아다만틸아미도)M(R)_2$, $\mu-(CH_3)_2C(4급메틸사이클로펜타디에닐)(1-아다만틸아미도)M(R)_2$, $\mu-(CH_3)_2Si(4급메틸사이클로펜타디에닐)(1-3급부틸아미도)M(R)_2$, $\mu-(CH_3)_2Si(플루오레닐)(1-3급부틸아미도)M(R)_2$, $\mu-(CH_3)_2Si(4급메틸사이클로펜타디에닐)(1-사이클로도데실아미도)M(R)_2$, $\mu-(C_6H_5)_2C(4급메틸사이클로펜타디에닐)(1-사이클로도데실아미도)M(R)_2$ (여기서, M은 Ti, Zr 및 Hf로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, R은 Cl 및 CH_3 로부터 선택된다)이다.

본원에 기술된 공정에 유용한 촉매인 다른 부류의 유기금속 착체는 듀퐁(Du Pont)사에 양도된 국제 공개공보 제 W096/23010 호에 기술된 바와 같은 디이미도 리간드 시스템을 갖는 착체이다. 이러한 촉매 중합 화합물은 본원에 참고로 인용된다.

비배위 음이온

용어 "비배위 음이온(NCA)"은 상기 전이금속 양이온에 배위되지 않거나 상기 양이온에 단지 약하게 배위되어 중성 루이스 염기로 치환되기에 충분히 불안정한 음이온을 뜻한다. "상용성" 비배위 음이온은 초기에 형성된 착체가 분해되는 경우 중성으로 변화되지 않는 음이온이다. 추가로, 상기 음이온은 이로부터 중성의 4배위 메탈로센 화합물 및 중성의 부산물을 형성시키도록 음이온성 치환체 또는 단편을 양이온으로 전이시키지 않는다.

본 발명에 따라 유용한 비배위 음이온은 상용성이고, 이의 음이온 전하와 균형을 이루도록 메탈로센 양이온을 +1상태로 안정화시키지만 중합도중 에틸렌계 또는 아세틸렌계 불포화 단량체의 치환을 허용하기에 충분히 불안정한 음이온이다. 추가로, 본 발명에 유용한 음이온은 중합 공정에서 존재할 수 있는 중합가능한 단량체 이외의 루이스 염기에 의한 상기 메탈로센 양이온의 중화를 억제하거나 방지하기에 충분히 큰 크기의 분자로 인해 크거나 벌키하다. 전형적으로, 상기 음이온은 약 4Å 이상의 분자크기를 갖는다.

비배위 음이온에 의해 활성화된 메탈로센 양이온을 포함한 배위 중합용의 음이온성 촉매는 유럽 특허 제 0 277 003 호, 유럽 특허 제 0 277 004 호, 미국 특허 제 5,198,401 호, 미국 특허 제 5,278,119 호 및 국제 공개공보 제 W092/00333 호의 전반부에 기술되어 있다. 상기 특허 문헌은 메탈로센(비스Cp 및 모노 Cp)이 음이온성 전구체로 양성자화되어, 비배위 음이온에 의해 양이온 및 전하 조화를 이루도록 알킬/하이드라이드기를 전이금속으로부터 추출시키는 바람직한 제조방법을 고시한다. 활성 양성자를 함유하지 않고 활성 메탈로센 양이온 및 비배위 음이온을 생산할 수 있는 음이온성 화합물의 이온화 용도가 또한 공지되어 있다. 유럽 특허 제 0 426 637 호, 유럽 특허 제 0 573 403 호 및 미국 특허 제 5,387,568 호를 참조한다. 상기 메탈로센 화합물을 이온화시킬 수 있는 브뢴스테드 산 이외의 다른 반응성 양이온으로는 페로세늄 트리페닐카보늄 및 트리메틸실릴리늄 양이온을 포함한다. 물(또는 다른 브뢴스테드 산 또는 루이스 산)에 내분해성인 배위 착체를 형성할 수 있는 임의의 금속 또는 메탈로이드는 제 2의 활성체 화합물을 갖는 음이온에 사용되거나 이에 함유될 수 있다. 적합한 금속으로는, 알루미늄, 금, 백금 등을 포함하고 이에 제한되지 않는다. 적합한 메탈로이드로는, 붕소, 인, 규소등을 포함하고 이에 한정되지 않는다. 비배위 음이온 및 이의 전구체에 대한 기술은 미국 특허 실행의 목적으로 본원에 참고로 인용된다.

상기 음이온성 촉매를 제조하기 위한 추가의 방법은, 예를들어 트리스(펜타플루오로페닐)보론이 알킬, 하이드라이드 또는 실릴 리간드를 추출하도록 활성화하여 메탈로센 양이온을 수득하고 비배위 음이온을 안정화시키는 것과 같이, 초기에는 중성의 루이스산이지만 메탈로센 화합물과의 이온화 반응시 양이온 및 음이온을 형성하는 음이온성 전구체의 이온화를 이용한다(유럽 특허 제 0 427 697 호 및 제 0 520 732 호를 참조). 첨가 중합용 이온성 촉매는 음이온 기와 함께 금속 산화기를 함유하는 음이온성 전구체에 의해 전이금속 화합물의 금속 중심을 산화시킴으로써 또한 제조될 수 있다(유럽 특허 제 0 495 375 호를 참조). 비배위 음이온 및 이의 전구체에 대한 기술은 미국 특허 실행을 목적으로 본원에 참고로 유사하게 인용된다.

본 발명의 메탈로센 화합물의 이온성 양이온화 및 이로 인해 생성된 비배위 음이온의 안정화에 적합한 활성체의 예는 하기를 포함한다:

트리알킬-치환된 암모늄 염, 예를들어 트리에틸암모늄 테트라페닐보레이트, 트리프로필암모늄 테트라페닐보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라페닐보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(p-톨릴)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(o-톨릴)보레이트, 트리부틸암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(o,p-디메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(m,m-디메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(o-톨릴)보레이트 등;

N,N-디알킬 아닐리늄 염, 예를들어 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(헵타플루오로나프틸)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(과불소-4-비페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라페닐보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라페닐보레이트, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄 테트라페닐보레이트 등;

디알킬 암모늄 염, 예를들어 디-(이소프로필)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디사이클로헥실암모늄 테트라페닐보레이트 등; 및

트리알릴 포스포늄 염, 예를들어 트리페닐포스포늄 테트라페닐보레이트, 트리(메틸페닐)포스포늄 테트라페닐보레이트, 트리(디메틸페닐)포스포늄 테트라페닐보레이트 등.

더욱이, 적합한 음이온성 전구체의 예는 안정한 카보늄 이온 및 상용성 비배위 음이온을 포함하는 전구체를 포함한다. 이들로는, 트로필리움 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸리움 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 벤젠(디아조늄)테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트로필리움 페닐트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸리움 페닐-(트리스펜타플루오로페닐)보레이트, 벤젠(디아조늄) 페닐-트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트로필리움테트라키스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸리움 테트라키스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 벤젠(디아조늄) 테트라키스(3,4,5-트리플루오로페닐)보레이트, 트로필리움 테트라키스(3,4,5-트리플루오로페닐)보레이트, 벤젠(디아조늄) 테트라키스(3,4,5-트리플루오로페닐)보레이트, 트로필리움 테트라키스(3,4,5-트리플루오로페닐)알루미늄에이트, 트리페닐메틸리움 테트라키스(3,4,5-트리플루오로페닐)알루미늄에이트, 벤젠(디아조늄)테트라키스(3,4,5-트리플루오로페닐)알루미늄에이트, 트로필리움테트라키스(1,2,2-트리플루오로에틸)보레이트, 트리페닐메틸리움 테트라키스(1,2,2-트리플루오로에틸)보레이트, 벤젠(디아조늄) 테트라키스(1,2,2-트리플루오로에틸)보레이트, 트로필리움 테트라키스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸리움테트라키스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)보레이트, 벤젠(디아조늄) 테트라키스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)보레이트 등을 포함한다.

금속 리간드가 할라이드 잔기, 예를들어 표준 조건하에서 이온화 추출을 할 수 없는 (메틸-페닐)실렌(테트라-메틸-사이클로펜타디에닐)(3급-부틸-아미도) 지르코늄 디클로라이드)를 포함하는 경우, 상기 리간드는 유기 금속성 화합물, 예를들어 리튬 또는 알루미늄 하이드라이드 또는 알킬, 알킬알루미늄, 그리냐드 시약 등의 공지된 알킬화 반응을 통해 전환될 수 있다. 활성 음이온성 화합물을 첨가하기 전에 또는 첨가와 동시에 알킬 알루미늄 화합물과 디할라이드 치환된 메탈로센 화합물의 반응을 기술하는 방법에 대해 유럽 특허 제 0 500 944 호, 유럽 특허 제 0 570 982 호 및 유럽 특허 제 0 612 768 호를 참조한다. 예컨대, 알루미늄 알킬 화합물을 반응 용기에 도입하게 전에 메탈로센과 혼합할 수 있다. 상기 알킬 알루미늄은 스캐빈저로서 적합할 수 있으므로, 메탈로센의 알킬화를 위해 통상 화학량론적으로 필요한 과량의 알킬 알루미늄을 상기 메탈로센 화합물과 용매의 반응에 첨가할 수 있다. 통상적으로, 알루미늄 산은 조기 활성을 피하기 위해 메탈로센과 함께 첨가되지 않지만, 스캐빈저 및 알킬화 활성체로서 공급되는 경우 중합가능한 단량체의 존재에서 반응 용기에 직접 첨가될 수 있다.

공지되어 있는 알킬알루미늄 산은 특히, 할라이드 리간드를 포함하는 메탈로센에 대해 촉매 활성체로서 또한 적합

할 수 있다. 전형적으로, 촉매 활성체로서 유용한 알루미늄 성분은 환식 화합물인 화학식 $(R-Al-O)_n$ 또는 선형 화합물인 $R(R-Al-O)_nAlR_2$ 의 올리고머 알루미늄 화합물이다. 상기 알루미늄 화학식에서, R은 탄소수 1 내지 5의 알킬 라디칼, 예를들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 펜틸이고, n은 1 내지 약 50의 정수이다. 가장 바람직하게는, R은 메틸이고, n은 4이상으로, 즉 메틸알루미늄(MAO)이다. 알루미늄은 당해 분야에서 다양한 과정에 의해 제조될 수 있다. 예컨대, 알루미늄 알킬은 불활성 유기 용매에 용해된 물로 처리되거나, 수화된 염, 예를들어 불활성 유기 용매 중에 현탁된 수화된 황산구리와 접촉하여 알루미늄을 수득할 수 있다. 그러나, 일반적으로 한정된 양의 물과 알루미늄 알킬의 반응은 선형 및 환식 중의 알루미늄 혼합물을 수득한다.

트리알킬 알루미늄이 본 발명에 사용되기에 가장 바람직한 스캐빈지이지만, 하기에 제시된 바와 같은 다른 스캐빈저를 사용할 수 있다. 본 명세서 및 청구항에서 사용되는 용어 "스캐빈징 화합물"은 반응 용매로부터 극성 불순물을 제거하는데 효과적인 화합물을 포함함을 의미한다. 상기 불순물은 임의의 중합 반응 성분, 특히 용매, 단량체 및 공단량체 공급물과 함께 우연히 도입되어 촉매 활성 및 안정성에 불리하게 작용할 수 있다. 결과로서, 특히 메탈로센 양이온 비배위 음이온 쌍이 촉매 시스템인 경우 촉매 활성을 감소시키거나 제거시킬 수 있다. 극성 불순물, 또는 촉매 독으로는 물, 산소, 금속 불순물 등을 포함한다. 바람직하게는, 반응 용기로 이들을 공급하기 전에, 예를들어 각종 성분의 합성 또는 제조 후 또는 도중 화학 처리 또는 주의깊은 분리 기법과 같은 단계를 취하지만, 일부의 적은 양의 스캐빈징 화합물은 통상적으로 중합 공정 그 자체에서 필요하다. 전형적으로, 상기 스캐빈징 화합물은, 예를들어 미국 특허 제 5,153,157 호, 미국 특허 제 5,241,025 호, 유럽 특허원 제 638 호, 국제 공개공보 제 W0-A-91/09882 호, 국제 공개공보 제 W0-A-94/03506 호 및 국제 공개공보 제 W0-A-93/14132 호에 기술된 13족 유기 금속 화합물과 같은 유기 금속 화합물이다. 이의 예로는, 트리에틸 알루미늄, 트리에틸 보란, 트리-이소부틸 알루미늄, 이소부틸 알루미늄옥산, 및 활성 촉매와의 불리한 상호작용을 최소화하기기에 바람직한 금속 또는 메탈로이드 중심과 공유 결합된 벌키한 치환기를 갖는 화합물을 포함한다. 알루미늄이 활성체로 사용되는 경우, 추가의 스캐빈징 화합물은 필요하지 않다. 메탈로센 양이온 비배위 음이온쌍과 함께 사용되는 스캐빈징제의 양은 중합 반응 도중 활성을 효과적으로 증강시키는 양으로 최소화된다.

메탈로센 촉매 성분 및 활성체는 개별적으로 반응기에 공급되거나 예비혼합될 수 있다.

특히, EP 중합에 바람직할 수 있는 촉매 시스템은 높은 활성, 알파-올레핀 및 디엔의 쇄내로의 우수한 혼입 및 경제적인 반응기 온도에서 엘라스토머를 적용하기에 충분히 높은 중합체 분자량의 조합을 제공한다. 상기 목적을 달성하기 위해 특히 바람직한 촉매 시스템은 $\mu-(CH_3)_2Si(인데닐)_2Hf(CH_3)_2$, $\mu-(CH_3)_2Si(테트라메틸사이클로펜타디에닐)[아다만틸아미도]Ti(CH_3)_2$, 또는 $\mu-(C_6H_5)_2Si(사이클로펜타디에닐)[플루오레닐]Hf(CH_3)_2$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 촉매를 포함한다.

트리알킬 알루미늄이 본 발명에 사용되기에 가장 바람직한 스캐빈지이지만, 하기 제시된 바와 같은 다른 스캐빈저를 사용할 수 있다. 본 명세서 및 청구항에서 사용되는 용어 "스캐빈징 화합물"은 반응기 공급 혼합물로부터 극성 불순물을 제거하는데 효과적인 화합물을 포함함을 의미한다. 상기 불순물은 임의의 중합 반응 성분, 특히 용매 및 단량체와 함께 우연히 도입되어 촉매 활성 및 안정성에 불리하게 작용할 수 있다. 결과로서, 특히 메탈로센 양이온 비배위 음이온 쌍이 촉매 시스템인 경우 촉매 활성을 감소시키거나 제거시킬 수 있다. 극성 불순물, 또는 촉매 독으로는 물, 산소, 금속 불순물 등을 포함한다. 바람직하게는, 반응 용기로 이들을 공급하기 전에, 예를들어 각종 성분의 합성 또는 제조 후 또는 도중 화학 처리 또는 주의깊은 분리 기법과 같은 단계를 취하지만, 일부의 적은 양의 스캐빈징 화합물은 통상적으로 중합 공정 그 자체에서 필요하다. 전형적으로, 상기 스캐빈징 화합물은, 예를들어 미국 특허 제 5,153,157 호, 미국 특허 제 5,241,025 호, 유럽 특허원 제 638 호, 국제 공개공보 제 W0-A-91/09882 호, 국제 공개공보 제 W0-A-94/03506 호 및 국제 공개공보 제 W0-A-93/14132 호에 기술된 13족 유기 금속 화합물과 같은 유기 화합물이다. 이의 예로는, 트리에틸 알루미늄, 트리에틸 보란, 트리-이소부틸 알루미늄, 이소부틸 알루미늄옥산, 활성 촉매와의 불리한 상호작용을 최소화하기기에 바람직한 금속 또는 메탈로이드 중심과 공유 결합된 벌키한 치환기를 갖는 화합물을 포함한다. 알루미늄이 활성체로 사용되는 경우, 추가의 스캐빈징 화합물은 필요하지 않다. 메탈로센 양이온 비배위 음이온쌍과 함께 사용되는 스캐빈징제의 양은 활성을 효과적으로 증강시키는 양으로 중합 반응 도중 최소화된다.

동적 가황

직렬식 반응기 블랜드의 비결정질 성분은 연속성 반결정질 플라스틱 매트릭스내에서 작은 크기, 즉 마이크로 크기의 입자로서 일반적으로 존재하지만, 공동-연속성 형태 또는 상 전환 또한 반결정질 플라스틱에 대한 비결정질의 양에 따를 수 있다. 상기 비결정질 성분은 적어도 부분적으로 가교결합되고, 바람직하게는 전체적으로 또는 완전히 가교결합된다. 상기 비결정질 성분이 동적 가황 공정에 의해 가교결합되는 것이 바람직하다. 본 명세서 및 청구항에서 사용되는 용어 "동적 가황"은 반결정질 플라스틱과 혼합된 비결정질 성분을 위한 가황 또는 경화 공정을 의미하고, 이때 비결정질 성분은 혼합물이 유동하는 온도의 전단 조건하에서 가황된다. 따라서, 상기 비결정질 성분은 반결정질 플라스틱 매트릭스내에서 미립자로서 동시에 가교결합되고 분산되지만, 전술된 바와 같이 다른 형태가 존재할 수 있다. 동적 가황은 승온에서 통상적인 혼합 장비, 예를들어 롤 밀(roll mill), 반부리(Banbury) 혼합기, 브래벤더(Brabender) 혼합기, 연속성 혼합기, 혼합 압출기 등으로 성분을 혼합함으로써 성취된다. 동적으로 경화된 조성물의 독특한 특성은, 비결정질 성분이 부분적으로 또는 전체적으로 경화되어 조성물이 통상적인 플라스틱 공정 기법, 예를들어 압출, 취입성형 및 압축성형에 의해 처리되고 재처리될 수 있는 것이다. 스크랩(scrap) 또는 플래싱(flash)은 회수되어 재처리될 수 있다.

본 명세서 및 청구항에서 사용되는 용어 "완전히 가황된" 및 "완전히 경화된" 또는 "완전히 가교결합된"은 가황된 비결정질 성분이, 가교결합된 비결정질 성분의 탄성 특성이 통상적인 가황 상태에서의 비결정질 성분의 탄성 특성과 유사하고, 경화된 직렬식 반응기 혼합된 조성물과 별개인 상태로 경화되거나 가교결합됨을 의미한다. 경화 정도는 겔 함량, 또는 역으로 추출가능한 성분으로 기술될 수 있다. 상기 비결정질 성분은, 수소화규소첨가에 의해 경화될 수 있는 비결정질 성분중 약 5% 미만, 바람직하게는 3% 미만이 상기 비결정질 성분 용매에 의해 생성물로부터 추출될 수 있는 경우, 완전히 경화된 것으로 기술될 수 있다. 다르게는, 경화 정도는 가교결합 밀도로 표현될 수 있다. 이러한 모든 기술은, 예를들어 미국 특허 제 5,100,947 호 및 제 5,157,081 호로 당해분야에 공지되어 있고, 미국 특허 실행을 위해 본원에 참고로 인용된다.

조성물은 통상적인 플라스틱 공정 기법, 예를들어 압출, 취입성형 및 압축성형에 의해 처리되고 재처리될 수 있다. 당해 분야의 숙련가들은 비결정질 성분의 가황을 수행하기에 필요한 적합한 양, 경화 시스템의 유형 및 가황 조건을 인지할 것이다. 상기 비결정질 성분은 경화제의 양, 온도 및 경화 시간을 변화시키면서 가황처리하여 최적의 바람직한 가교결합을 수득할 수 있다. 특정한 올레핀계 비결정질 성분 또는 폴리올레핀과 사용되는 비결정질 성분의 혼합물을 갖는 가황 조건하에서 적합한 경우, 비결정질 성분에 대한 임의의 공지된 경화 시스템이 사용될 수 있다. 이러한 경화제로는 촉진제 및 피복물의 존재여부에 상관없이 황, 황 공여체, 산화금속, 수지 시스템, 과산화계 시스템, 백금 또는 과산화물과 함께 수소화규소첨가 등을 포함한다.

실시예

중합은 시스템에 대한 공급물의 연속적 유동 및 생성물의 연속적 회수를 이용한 연속적인 1ℓ의 교반된 반응기 두개에서 수행하였다. 또한, 제 1 반응기는 단독 반응기로서 조작될 수 있다. 용매(헥산) 및 단량체(에틸렌, 프로필렌 및 ENB)는 알루미늄 및 체(물)를 갖는 베드상에서 정제하였다. 또한, 촉매 용액 제조용 톨루엔을 동일한 기법으로 정제하였다. 질량 유동 조절기를 통한 자체의 압력하에서 기체로서 유동되는 에틸렌을 제외한 공급물을 모두 칭량하여 모두 상기 반응기내로 공급하였다. 반응기 냉각 재킷을 통해 물을 순환시킴으로써 반응기 온도를 조절하였다. 상기 반응기를 반응 혼합물의 증기압력을 초과한 압력에 유지시켜 반응물을 액상으로 유지시켰다. 상기 반응기를 액체 충전으로 조작하였다.

에틸렌 및 프로필렌 공급물을 하나의 스트림으로 결합시킨 후 0℃ 이상에서 냉각된 예비냉각 헥산 스트림과 혼합하였다. ENB가 사용되는 경우, ENB 또한 다른 단량체의 업스트림으로 상기 헥산 스트림내로 공급될 수 있다. 트리이소부틸 알루미늄 스캐빈저의 헥산 용액을 상기 결합된 용매 및 단량체 스트림에 첨가한 후, 반응기에 도입하여 임의의 촉매 독의 농도를 감소시켰다. TIBA/메탈로센의 몰비는 전형적으로 10 내지 60이었다. 톨루엔중 촉매 성분의 혼합물을 개별적으로 반응기에 공급하고 제 2 포트(port)를 통해 넣었다. 제 1 반응기에 존재하는 중합체 용액을 제 2 반응기에 넣었다. 단량체들의 헥산 용액을 개별적인 포트를 통해 제 2 반응기내로 공급하였다. 상기 제 2 반응기로부터의 생성물은 감압하의 압력 조절을 통해 주위로 배출하였다. 이는 용액중 과량의 단량체를 증기 액체 분리기의 상부로부터 배출되는 증기상내로 전달시킨다. 상기 액체 상은 상기 분리기의 저부로 유동되어 중합체 회수로 수집되었다. 스트림을 제거한 후 건조에 의하거나 가열 및 진공하에서의 용매 증발에 의해 용액으로부터 중합체를 회수하였다.

제 1 반응기 및 제 2 반응기로부터의 중합체는 무니(Mooney) 점도(무니 점도계에 의해, ASTM D1648), 에틸렌 함량(FTIR에 의해, ASTM D3900), ENB 함량(FTIR에 의해, ASTM D6047), 융점 및/또는 유리 전이 온도(DSC에 의해, 본원에 기술됨) 및 분자량(GPC에 의해, 본원에 기술됨)으로 특성화하였다. 제 2 반응기의 중합체를 분석하여 전체 중합체 블렌드의 특성을 나타낸다.

본 발명의 생성물을 특성화하는데 사용되는 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 기법은 본원에 참고로 인용되는 여러 개의 문헌, 특히 미국 특허 제 4,989,436 호에 기술되어 있다. 분자량 및 조성의 측정은 본원에 참고로 인용되는 문헌[G. Ver Strate, C. Cozewith, S. Ju, *Macromolecules*, 21, 3360(1988)]에 기술되어 있다. 자동 주사 열량계(Differential scanning calometry, DSC)를 사용하여 본 발명의 생성물은 20℃에서 성형 스트레인이 없는 시험편을 사용하여 열량계를 적재시키고, 실온에서 40시간 동안 가열냉각시키고, 상기 샘플을 -75℃로 냉각시키고, 10℃/min에서 180° 로 스

캐닝하고, -75℃로 냉각시키며 스캔을 다시 수행하는 표준적인 규칙을 가짐을 특징으로 하였다. Tg, Tm 및 융해열 값을 구하였다. 일부의 경우에서, 저온에서도 발달되는데 많은 시간이 걸리므로 저용융 결정성은 두번째 스캔에서 관찰되지 않을 것이다.

원자력 현미경(AFM)을 사용하여 상기 반응기 용액으로부터 회수한 후 최종 생성물에 존재하는 중합체 상의 수를 결정하였다. AFM 분석은 대기환경 조건하에서 작동되는 디지털 기구 치수(Digital Instruments Dimension) 3000 기구를 사용하여 수행하였다. 이 기구를 태핑 모드 매핑(tapping mode mapping) 높이, 진폭 및 상 이동으로 조작하였다. 상기 높이 분석으로 시험편의 전체 지형을 얻는다. 상기 진폭 분석은 절대 높이에 대해서가 아니라 높이 변화에 민감한 상이한 높이 이미지를 제공한다. 상 이동 이미지는 표면의 모듈러스/화학 지도를 제공한다. 0.4 내지 5N/m의 일정한 힘을 갖는 바 Si 외팔보(Bar Si cantilever)(225μm 길이 및 30μm 너비)를 상기 분석을 위해 사용하였다. 공기중에서 태핑하는 동안, 상기 외팔보는 3.5 내지 4.0볼트(위치 민감성 감지기상에서 측정)의 RMS 진폭을 갖는 공명 주파수 미만의 주파수로 약하게 진동하였다. 시험편 분석 도중, RMS 진폭의 세트포인트(setpoint)를 공기중에서 진동하는 외팔보의 RMS 진폭의 대략 30%로 조정하였다. 분석 전에 엘라스토머 시험편을 초마이크로톱을 사용하여 -150℃의 극저온으로 맞추었다. 질소 충전 해부기구에서 시험편을 실온으로 가온시킨 다음 실온에서 분석하였다.

제 1 및 제 2 반응기로부터의 중합체 용액 샘플을 중합체 농도에 관하여 분석하였다. 이러한 측정 및 반응기 공급 속도로부터, 상기 두 반응기에서의 중합 속도를 물질 저울을 사용하여 측정할 수 있다. 그다음, 제 1 반응기 단독 및 모든 반응기에 대해 함께 중합 속도 및 중합체 조성 데이터로부터 단량체 전환을 계산하였다. 제 2 반응기 단독에서의 중합 속도 및 중합체 조성물을 계산하기 위해서, 하기의 물질 저울 수학적식을 사용하였다:

$$PR2=PRt-PR1$$

$$F1=PR1/PRt$$

$$E2 = \{E_t - (F1 \times E1)\} / (1 - F1)$$

$$D2 = \{D_t - (F1 \times D1)\} / (1 - F1)$$

$$MN2 = (1 - F1) / (1/MN_t - F1/MN1)$$

$$MW2 = (MW_t - F1 \times MW1) / (1 - F1)$$

상기 식에서,

PR1는 제 1 반응기 중합 속도이고,

PR2는 제 2 반응기 중합 속도이고,

PRt는 전체 중합 속도이고,

E1는 제 1 반응기 중합체의 에틸렌 함량이고,

E2는 제 2 반응기 중합체의 에틸렌 함량이고,

Et는 전체 반응기 중합체의 에틸렌 함량이고,

D1는 제 1 반응기 중합체의 디엔 함량이고,

D2는 제 2 반응기 중합체의 디엔 함량이고,

Dt는 전체 반응기 중합체의 디엔 함량이고,

F1는 제 1 반응기에서 제조된 전체 중합체의 단편이고,

MN1는 제 1 반응기 중합체의 수 평균 MW이고,

MN2는 제 2 반응기 중합체의 수 평균 MW이고,

MNt는 전체 반응기 중합체의 수 평균 MW이고,

MW1는 제 1 반응기 중합체의 중량 평균 MW이고,

MW2는 제 2 반응기 중합체의 중량 평균 MW이고,

MWt는 전체 반응기 중합체의 중량 평균 MW이다.

일련의 중합을 수행하여 본 발명의 공정 및 생성물을 증명하였다. 반응기의 모든 조건, 반응기 1(R-1)에 대해 제시된 중합체 및 총 생성물은 반응기 1 중합체 및 반응기 2를 빠져나오는 중합체 혼합물에 대한 실제 측정을 기준으로 한다. 반응기 2(R-2) 단독에 대한 결과는 주어진 수학적식을 사용하여 상기 데이터로부터 계산하였다.

실시예 1(121C)

활성체로서 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타 플루오로페닐) 보론(DMPFB)과 혼합된 디메틸실릴-비스인덴릴 하프늄 디클로라이드(cat A) 촉매를 사용하여 일련의 반응기 중합을 수행하였다. 상기 촉매 성분을 톨루엔에 1/1몰비로 용해시켰다. 반응기 조건 및 공급 속도를 표 1에 나타낸다. 제시된 촉매 공급 속도는 cat A 단독의 공급 속도이고, 상기 중합 속도를 상기 cat A 공급 속도로 나누어 촉매 효율을 계산한다. 에틸렌 및 프로필렌의 혼합물은 제 1 반응기에 공급하지만, 에틸렌 단독은 제 2 반응기에 공급한다. 제 1 반응기에서 생산된 중합체는 15.5%의 에틸렌 함량을 갖고, 제 2 반응기 중합체는 55%의 에틸렌 함량을 갖는다. 각 반응기에서 생산된 중합체의 분자량은 유사하여 생성물 블렌드의 MWD는 광범위하지 않았다. 상기 반응기 1 중합체는 프로필렌 결정성에 기인된 반결정질이지만, 반응기 2 중합체는 비결정질이었다.

실시예 2(125A)

디엔(ENB)을 제 2 반응기에 공급하여 삼원혼성중합체를 제조하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건에서 cat A를 사용하여 중합을 수행하였다. 제 1 반응기 중합체는 용점이 29.6 내지 99℃인 에틸렌 17중량%를 갖는 반결정질 공중합체였다. 제 2 반응기 중합체는 에틸렌 50.6중량% 및 ENB 3.29중량%를 갖는 비결정질 삼원혼성중합체였다. 반응기 조건 및 중합 결과를 표 1에 나타낸다.

실시예 3(127 A, B, C)

증가량의 에틸렌을 A 내지 C 실험으로 제 2 반응기에 공급하는 것을 제외하고 실시예 1에 사용된 것과 유사한 조건에서 cat A를 사용하여 일련의 중합을 수행하였다. 반응기 조건 및 중합 결과를 표 1에 나타낸다. 제 2 반응기에 대한 에틸렌 공급을 증가시킨 결과, 제 1 반응기에서 제조된 전체 중합체중 단편은 36%에서 20%로

감소하고, 제 2 반응기 중합체 중 에틸렌 함량은 47.4중량%에서 61중량%로 증가하였다. 따라서, 제 2 반응기 공급 속도를 조정함으로써 블렌드 중 제 2 성분의 조성 및 양을 쉽게 변화시킬 수 있다. 종래의 바나듐 촉매를 사용하는 경우 제 2 반응기에서 낮은 활성 촉매의 농도로 인해, 동일한 양의 조절은 불가능하다.

실시에 4(131C)

실시에 1과 동일한 촉매 및 과정을 사용하여 중합을 수행하여 삼원혼성중합체 블렌드를 제조하였다. 반응기 조건 및 중합 결과를 표 1에 나타낸다. 상기 중합에서, 다른 단량체를 비롯하여 ENB를 두개의 반응기에 공급하였다. 제 1 반응기에서 제조된 중합체는 18.8중량%의 에틸렌 및 3.25중량%의 ENB를 갖는 반면, 제 2 반응기에서 제조된 중합체는 47.8중량%의 에틸렌 및 8.53중량%의 ENB를 가졌다.

실시에 5(173A)

실시에 4와 동일한 촉매 및 과정을 사용하여 중합을 수행하여 삼원혼성중합체 블렌드를 제조하였다. 그러나, 반응기 온도는 실시에 4보다 높고, 제 2 반응기는 40℃와 비교하여 65℃이다. 반응기 조건 및 중합 결과를 표 1에 나타낸다. 이러한 예로, 각 반응기에서 제조된 중합체는 비결정질이고, 제 1 반응기에서 제조된 중합체는 30.3중량%의 에틸렌을 갖는 반면, 제 2 반응기에서 제조된 중합체는 53.1중량%의 에틸렌을 가졌다. 최종 생성물의 MWD는 각 반응기에서 제조된 상이한 MW의 중합체로 인해 광범위하였다. Mw/Mn는 2.84였다.

실시에 6(272A)

촉매가 디메틸실릴테트라사이클로펜타디에닐아다만틸아미도티탄 디클로라이드(cat B)인 것을 제외하고 실시에 1에 사용된 과정을 사용하여 중합을 수행하였다. 실시에 1에서와 같이, 상기 촉매를 톨루엔에 용해된 DMPFB와 1/1의 몰비로 반응기에 공급하였다. 30℃ 및 75℃의 반응기 온도에서 공중합을 수행하였다. 반응기 조건 및 중합 결과를 표 1에 나타낸다. 수소를 제 1 반응기에 첨가하여 중합체 분자량을 감소시켰다. 32.9중량%의 에틸렌을 갖는 비결정질 공중합체를 제 1 반응기에서 제조하는 반면, 79.5중량%의 에틸렌을 갖는 반결정질 공중합체를 제 2 반응기에서 제조하였다. 제 1 반응기에서 64중량%의 생성물을 제조하였다. 최종 생성물의 MWD는 Mw/Mn 1.94로 좁았다.

실시에 7(293 A, B, C, D)

실시에 6의 과정을 사용하여 cat B를 가지고 일련의 중합을 수행하여 광범위한 MWD를 갖는 공중합체 및 삼원혼성중합체 블렌드를 제조하였다. 본 실시예에서, 반응기 시스템은 초기 조건(실행 A)에서 안정된 상태를 이루었다. 생성물 샘플을 수집한 후, 디엔을 두 반응기에 첨가하여 삼원혼성중합체 블렌드를 제조하고, 제 2 샘플을 수득(실행 B)하기 전에 상기 반응기는 안정된 상태로 다시 도달하였다. 상기 과정을 실행 C 및 실행 D로 계속하였다. 반응기 조건 및 중합 결과를 표 1에 나타낸다. 실행 A 및 B에서, 고탄량의 에틸렌 블렌드 성분을 제 2 반응기에서 제조하였다. 실행 C 및 D에서, 조성물을 전환시키고, 고탄량의 에틸렌 성분을 제 1 반응기에서 제조하였다. 또한, 수소를 쇠 전이제로서 제 1 반응기에 첨가하여 실행 C 및 D에서 저분자량의 생성물을 제조하였다. 실행 A, B 및 C에서 제조된 중합체의 MWD는 Mw/Mn값 4.5 내지 9.8로 지시되는 바와 같이 광범위하였다.

실시에 8(319 B, C)

실시에 1의 과정을 사용하여 cat B를 가지고 본 실행을 수행하여 두 반응기에 대한 단량체 공급물을 이용한 직렬식 반응기 조작의 이점을 증명하였다. 실행 B에서, 제 2 반응기에 추가의 단량체를 공급하는 것 없이 직렬식 반응기를 사용하였다. 반응기 조건 및 중합 결과를 표 1에 나타낸다. 중합 속도는 낮은 단량체 농도로 인해 제 2 반응기에서 저조하였고, 중합체 조성은 두 반응기에서 제조된 중합체와 거의 동일하였다. 실행 C에서, 반응기 조건은 단량체가 제 2 반응기에 새롭게 첨가되는 것을 제외하고 동일하게 유지시켰다. 초기 실행 B와 비교하여, 중합체 속도 및 촉매 효율이 개선되었고 중합체 블렌드는 76.2중량%의 에틸렌을 함유한 한 성분 및 39.3중량%의 에틸렌을 함유한 다른 성분을 사용하여 제조하였다.

실시에 9(268B, 272A, 307C, 318C, 320C, 293A)

실시에 1의 과정을 사용하여 일련의 중합을 수행하여, 두개의 성분이 매우 비혼화성인 중합체 블렌드를 제조하고, 용액으로부터 회수한 최종 생성물은 2개의 상 혼합물이었다. 반응기 조건 및 중합 결과를 표 1에 나타낸다. 실행 268A 및 293A에서 제조된 생성물은 촉매 A 및 B를 사용하여 만든 본질적으로 두개의 비결정질 중합체의 블렌드이다. 실행 272A 및 320C에서 제조된 생성물은 비결정질 성분과 고탄량의 에틸렌을 갖고 에틸렌 결정성을 함유한 성분의 블렌드이다. 실행 307C 및 318C에서의 중합체는 촉매 A를 사용하여 제조하였고, 프로필렌 결정성을 갖는 성분 및 프로필렌 결정성을 함유하지 않는 고탄량의 에틸렌을 갖는 성분을 함유한다.

중합체는 모두 원자력 현미경(AFM)으로 분석하여 존재하는 상의 수를 결정하였다. 표 2의 중합체 318C에 대한 결과에서 보여지듯이, 중합체 생성물은 두개 상 혼합물로 이루어졌다. 본 실시예의 다른 생성물은 모두 유사한 결과를 제공한다.

실시에 10

플라스틱 상이 용융하여 토크(torque)가 평평하게 될때까지 블렌드를 혼합함으로써 브라벤더 혼합기에서 일련의 반응기 블렌드를 동적으로 가황시킨다. 동시에, 경화 시스템을 첨가하고, 4분 동안 계속 혼합한다. 상기 물질을 180℃ 및 100RPM에서 혼합하고, 경화 도중 온도가 약 200℃로 증가한다. 그 다음, 생성물을 상기 브라벤더로부터 제거하고, 압축 성형시켜 물리적 특성을 평가하였다.

표 3은 완화 특성 및 조성을 나타낸다.

[표 1A]

반응기 조작 조건

|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|

반응기 조작 조건

		중합 속도	중합중 C2=	중합중 디엔	ML (1+4)	축대 125°	온도 °C	체류 시간 min	H2	C2=C3=	디엔	축대	C2=C3=	디엔	단량체 농도, %	축대효율 g/g	Mn x 10-3	GPC Mw x 10-3	Mw/Mn	용해열	DSC 용점
실험	반응기	중합 속도	중합중 C2=	중합중 디엔	ML (1+4)	축대 125°	온도 °C	체류 시간 min	H2	C2=C3=	디엔	축대	C2=C3=	디엔	단량체 농도, %	축대효율 g/g	Mn x 10-3	GPC Mw x 10-3	Mw/Mn	용해열	DSC 용점
		g/hr	중합중 C2=	중합중 디엔	ML (1+4)	축대 125°	온도 °C	체류 시간 min	H2	C2=C3=	디엔	축대	C2=C3=	디엔	단량체 농도, %	축대효율 g/g	Mn x 10-3	GPC Mw x 10-3	Mw/Mn	용해열	DSC 용점
																				1/g	°C
실시예 6																					
272	R-1	134	32.9	4.06		B	30	10.1	0.01	55	154	20	0.0066	76.6	56	27.2	20453	46.9	95.1	2.03	
A																					
R-2		80.5	79.5	4.59			75	7.23		100	32.4	7.02		54	61	17.1	12287	75.8	124.0	1.64	
총		214.4	50.4	4.26	10.3			17.4		155	186	27		66.6	54.6	33.8	32740	54.7	106	1.94	39
																				1/g	°C
실시예 7																					
293	R-1	126.3	31			B	30	10.2	0	60	165	0	0.005	65.2	52.8	0	25105	235	562	2.39	
A																					
R-2		173.4	64.5	0			75	7.35		100	32.4	0		92.6	102	0	34470				
총		299.7	50.4		32.7			17.6		160	197	0		94.4	75.3	0	59575	25.7	252	9.82	71.3
293B	R-1	55.7	36.8	1.16		B	30	10.1	0	60	165	10	0.005	33.8	21.1	6.5	11074	379	760	2.00	
R-2		205.2	55.8	0.58			75	7.17	0	100	32.4	10.4		81.6	70.1	6	40786				
총		260.9	51.8	0.7	48.6			17.3		160	197	20.4		83.9	63.2	8.9	51860	64.4	289	4.49	
293C	R-1	168.1	70.8			B	50	10.3	0.01	108	78		0.005	110	62.9	0	33415	148	332	2.25	41
R-2		115.3	8.85	0			75	7.37		30	130			53.7	6.4	0	22918				
총		283.4	45.6		8.5			17.7		138	208	0		93.6	74.1	0	56333	20.2	177	8.74	2.34
293	R-1	102.1	68.9	5.06		B	50	10.1	0.01	108	78	20	0.005	61.8	38.7	25.8	20301	51.2	147	2.87	40.4
R-2		78.3	30.6	5.11			75	7.17		30	130	10.2		32	12.8	16	15575				
총		180.5	52.3	5.08	9.5			17.3		138	208	30.2		64.9	39.3	30.3	35876	50.4	115	2.28	2.18
																					40.7
실시예 8																					
319B	R-1	89.4	75.3	4.34		B	62	10.2	0	108	75	16.5	0.0064	59.6	28.2	23.5	13925				
R-2		28.1	74.8	5.55			90	7.52		0	0	0		45.5	36.9	12.4	4373				
총		117.5	75.2	4.63	124			17.7		108	75	16.5		78	37	33	18299				
319C	R-1	89	76.2	4.35		B	62	10.2	0	108	75	16.5	0.0064	60.1	27	23.5	13865				
R-2		87.6	39.3	2.7			90	7.17		15	240	0		57.7	11.4	18.7	13653				
총		176.7	57.9	3.53	15			17.4		123	315	16.5		80.2	22.8	37.8	27518				

[표 2]

실사에 9에 대한 반응기 조건

실험	중합 속도 g/hr	BP중 C2%	BP중 디엔	ML 125 °C	축매 형태	온도 °C	H2		단량체 공급물, g/hr		축매 공급물	단량체 농도, %		촉매효율		GPC (BP) X 10-3		Tails	
							공급물 몰/시간	C2=	C3=	디엔		C2=	C3=	디엔	g/g	Mn dri	Mw dri	Mw/Mn dri/dri	Mw/Mn tails/tails
268B	R1	111.6	16.8	0.00	A	30		36.6	37.5	0	0.008	51.2	24.8	0	13962	98.6	198	2.01	2.26
	R2	155.1	48.6	4.69		80		120	0	25.1		52.1	25.5	29	19411				
	총	266.6	35.3	2.73				157	37.5	25.1		58.5	44.7	29	33373	92.9	199	2.14	2.34
272A	R1	134	32.9	4.06	B	30	0.013	55.2	154	20	0.0066	76.6	56	27.2	20453	46.9	95.1	2.03	1.96
	R2	80.48	79.5	4.59		75		100	32.4	7.02		54	60.9	17.1	12287				
	총	214.4	50.4	4.26				155	186	27.0		66.6	54.6	33.8	32740	54.7	106.0	1.94	1.89
307C	R1	205.9	10.4		A	60		15	360	0	0.0084	143	51.3	0	24662				
	R2	252.8	58.3	4.05		80		234	42	12.9		62.1	65	79.3	30279				
	총	458.8	36.8	2.23				249	402	12.9		66.3	70.5	79.3	54941				
318C	R1	177.7	68.7	0.00	A	62	0	132	104	0	0.0057	92.4	53.5	0	31170				
	R2	92.1	5.32	0.00		75	0	0	486	0		49	0.9	0	16150				
	총	269.7	47.1	0.00				132	590	0		96.1	24.2	0	47320	61.1	142.0	2.32	2.42
320C	R1	104.9	72.9	5.66	B	62	0.003	108	71.5	17.5	0.006	66.8	37.5	34.0	17478				
	R2	151.6	30.9	3.05		91	0	15	243	0		89.3	15.7	40.2	25269				
	총	256.5	48.1	4.12				123	315	17.5		96.1	40.6	60.6	42746	42.2	252	5.98	6.40
293A	R1	126.3	31	0.00	B	30	0	60	165	0	0.005	65.2	52.8	0	25105	235	562	2.39	2.45
	R2	173.4	64.5	0.00		75	0	100	32.4	0		92.6	101	0	34470				
	총	299.7	50.4	0.00				160	197	0		94.4	75.3	0	59575				

[표 3]

지렌식 반응기 블렌드 조성

중합체	성분	중합 분율	C2(중량%)	ENB(중량%)	DSC온도 (°C)	DSC/Hf (J/g)
A 블렌드m-iP Pm-EPDM	반응기 1반응기 2	46.553.5	45.68085.4	3.3506.27	127133	3074

B 블렌드m-iP Pm-EPDM	반응기 1반 응기 2	38.7661.2 4	46.09075. 3	4.3307.07	128134	2573
-------------------------	----------------	----------------	----------------	-----------	--------	------

[표 4]

동적 가황의 특성

	1	2	3	4	종래제품	
프로팍스(Pfrofax) 6723 엡신(Epsyn) 70A					60100	60100
363Ai-PPEPDM	86.9100	86.910 0				
363Bi-PPEPDM			63.4100	63.4100		
산화아연SnCl ₂ H ₂ O SP-1045		21.87. 0		21.87.0		2SP-105 6
경도, 전단UTS(psi) 신장(%)M100(psi)	3718126 001059	44D460 155111 42	45D4061 5251151	44D4371 5061147	36D1560 300866	42D3463 3101433
몬텔(Montell)로부터의 프로팍스 6723: 0.8MFR의 이소택틱 PP 엡신 70A, DSM 공중합체로부터의 EPDM						

(57) 청구의 범위**청구항 1**

- (a) 제 1 세트의 단량체 및 용매를 제 1 반응기에 예비결정된 비율로 공급하는 단계;
- (b) 메탈로센 촉매를 상기 제 1 반응기에 첨가하는 단계;
- (c) 상기 제 1 반응기를 조작하여 상기 제 1 세트의 단량체를 중합시켜 제 1 중합체를 함유한 유출물을 제조하는 단계;
- (d) 단계 (c)의 유출물을 제 2 반응기로 공급하는 단계;
- (e) 제 2 세트의 단량체를 제 2 반응기에 예비결정된 비율로 공급하고 임의로 추가적인 용매를 공급하는 단계; 및
- (f) 상기 제 2 반응기를 조작하여 상기 제 2 세트의 단량체를 중합시켜 제 2 중합체를 제조하는 단계를 포함하는 용액 중합에 의한 중합체 블렌드의 제조방법에 있어서,
- 상기 제 1 및 제 2 세트의 단량체가 에틸렌, 고도의 알파-올레핀 및 비공액 디엔으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 상기 제 1 중합체가 0 내지 85중량%의 에틸렌을 갖고, 상기 제 2 중합체가 0 내지 85중량%의 에틸렌을 가지며, 중합체 블렌드가 6 내지 85중량%의 에틸렌을 갖도록 상기 제 1 반응기 및 제 2 반응기 중의 단량체 비율을 조절하고;
- 모든 반응기에 첨가된 촉매의 총량 중 50 내지 100중량%가 제 1 반응기에 첨가하는 것을 포함하는, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

제 1 중합체와 제 2 중합체의 에틸렌 함량 차가 3 내지 75중량%가 되도록 제 1 반응기 및 제 2 반응기의 단량체 비율을 조절하는, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

전체 중합체 중 35중량% 이상이 제 2 반응기에서 제조되는, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

(a) 제 1 중합체가 반결정질이고 제 2 중합체가 비결정질이거나 (b) 제 1 중합체가 비결정질이고 제 2 중합체가 반결정질이 되도록 제 1 및 제 2 중합체의 에틸렌 함량이 상이하게 제 1 반응기 및 제 2 반응기의 단량체 비율을 조절하는, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

(a) 제 1 또는 제 2 반응기 또는 이들 반응기 모두에 쇠 전이제를 첨가하는 단계 및 (b) 상기 반응기들 사이의 온도 편차를 이용하여 제 1 및 제 2 반응기를 조작하는 단계 중 하나 이상에 의해 제 1 또는 제 2 중합체 또는 이들 중합체 모두의 분자량을 조절하는, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 중합체의 Mw/Mn이 1.7 내지 2.5이고, 중합체 블렌드의 Mw/Mn이 2.5 내지 20.0, 바람직하게는 3.0 내지 10.0이 되도록 상기 제 1 또는 제 2 중합체 또는 이들 중합체 모두의 분자량을 조절하는, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

제 1 및 제 2 중합체 성분이 10,000 내지 2,000,000의 중량 평균 분자량을 갖는, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 중합체 블렌드의 Mw/Mn이 2.5 미만인 되도록 상기 제 1 또는 제 2 중합체 또는 이들 중합체 모두의 분자량을 조절하는, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 중합체 중의 에틸렌 함량이 3 내지 75중량%로 상이하도록 상기 제 1 반응기 및 제 2 반응기 중의 단량체 비율을 조절하는, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

(a) 제 1 중합체의 분자량이 제 2 중합체의 분자량 보다 크거나 (b) 제 1 중합체의 분자량이 제 2 중합체의 분자량 보다 작도록 상기 제 1 또는 제 2 중합체 또는 이들 중합체 모두의 분자량을 조절하는, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 제 1 중합체가 제 2 중합체와 상이한 에틸렌 함량을 갖도록 상기 제 1 반응기 및 제 2 반응기 중의 단량체 비율을 조절하는, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 중합체 또는 제 2 중합체로부터 선택된 중합체 중 하나가 0 내지 20중량%의 에틸렌을 함유하고, 이소택틱(isotactic) 프로필렌 배열의 존재로 인한 반결정질이고, 융점이 40 내지 160℃이나, 다른 중합체가 비결정질이 되도록 상기 제 1 반응기 및 제 2 반응기 중의 단량체 비율을 조절하는, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

비결정질 중합체가 1 내지 10중량%의 디엔을 함유한 삼원혼성중합체인, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 중합체 또는 제 2 중합체로부터 선택된 중합체 중 하나가 0 내지 20중량%의 에틸렌을 함유하고, 이소택틱 프로필렌 배열의 존재로 반결정질로 되고, 융점이 40 내지 160℃이면서, 다른 중합체가 60 내지 85중량%의 에틸렌, 1 내지 10중량%의 디엔을 함유한 삼원혼성중합체이고, 에틸렌 결정성의 존재로 반결정질로 되도록 상기 제 1 반응기 및 제 2 반응기 중의 단량체 비율을 조절하는, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 중합체 또는 제 2 중합체로부터 선택된 중합체 중 하나가 60 내지 85중량%의 에틸렌을 함유하고, 에틸렌 배열의 존재로 반결정질로 되고, 융점이 40 내지 100℃이면서, 다른 중합체가 비결정질이 되도록 상기 제 1 반응기 및 제 2 반응기의 단량체 비율을 조절하는, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

비공액 디엔이 5-에틸리덴-2-노르보넨(ENB), 1,4-헥사디엔, 디사이클로펜타디엔(DCPD), 노르보나디엔 및 5-비닐-2-노르보넨(VNB), 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

반응기가 액체로 충전되고, 연속 유동되고, 연속적으로 교반된 탱크 반응기인, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

메탈로센 촉매가 메틸알루미늄옥산 또는 비공액 음이온에 의해 활성화된 4족, 5족 및 6족 메탈로센 촉매인, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 19

제 2 항에 있어서,

메탈로센 촉매가 $\mu\text{-Me}_2\text{Si}(\text{인데닐})_2\text{HfMe}_2$, $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{Si}(\text{인데닐})_2\text{Hf(CH}_3)_2$, $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{Si}[\text{테트라메틸사이클로펜타디에닐}][\text{아다만틸아미도}]\text{Ti(CH}_3)_2$, 또는 $\mu\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{사이클로펜타디에닐}][\text{플루오레닐}]\text{Hf(CH}_3)_2$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

0 내지 100℃, 바람직하게는 10 내지 90℃, 보다 바람직하게는 20 내지 70℃에서 제 1 반응기를 작동하고, 40 내지 140℃, 바람직하게는 50 내지 120℃, 보다 바람직하게는 60 내지 110℃에서 제 2 반응기를 작동하는, 중합체 블렌드의 제조방법.

