(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 10/00
C08F 12/04

(45) 공고일자 2000년09월15일
(11) 등록번호 10-0266114
(24) 등록일자 2000년06월21일

(21) 출원번호	10-1996-0706014	(65) 공개번호	특1997-0702884
(22) 출원일자	1996년10월25일	(43) 공개일자	1997년06월10일
번역문제출일자	1996년10월25일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 95/05302	(87) 국제공개번호	WO 95/29940
(86) 국제출원일자	1995년04월28일	(87) 국제공개일자	1995년11월09일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 우간다 말라위 EA EURASIAN특허 : 아르메니아 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 EP 유럽특허 : 핀랜드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베넹 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 일본 대한민국 스리랑카 라이베리아 리투아니아 라트비아 마다가스카르 몽고 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 싱가포르 슬로베니아 슬로바키아 트리니다드토바고 우크라이나 우즈베키스탄		
(30) 우선권주장	8/234,782 1994년04월28일 미국(US)		

(73) 특허권자
엑손 케미칼 패턴츠 인코포레이티드 엣킨슨 죠지 에이치
미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200

(72) 발명자
새퍼 티모씨 대니얼
미국 텍사스주 77539 디킨슨 올드 바유 드라이브 303
디아스 안쏘니 제이
미국 텍사스주 77062 휴스턴 콰이어트 그린 코트 1411
핀켈스타인 이라 데이비드
미국 텍사스주 77025 휴스턴 링크우드 #1031 4010
쿠츠만 마이런 버나드
미국 텍사스주 77096 휴스턴 림버 4430

(74) 대리인
김창세, 장성구

심사관 : 김장강

(54) 양이온 촉매 및 이 촉매를 사용하는 방법

요약

20℃ 이하에서 반응성 양이온 및 상용성 비배위 음이온을 포함하는 양이온 촉매를 바람직하게 사용하여 올레핀 중합체, 특히 이소부틸렌의 중합체 및 공중합체를 제조한다.

대표도

도1

명세서

기술분야

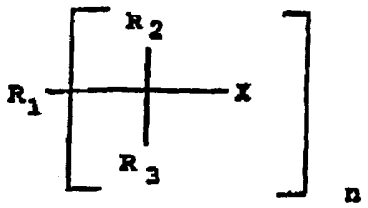
본 발명은 양이온 및 상용성 비배위 음이온을 포함한 촉매를 사용하여 올레핀을 양이온 중합하기 위한 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상용성 비배위 음이온을 함유한 착체를 사용하여 양이온 중합을 개시하는 것에 관한 것이다.

배경기술

본원은 1994년 4월 28일자로 출원된 미국 특허원 제 08/234,782호의 일부계속출원이다.

올레핀의 양이온 중합은 전형적으로 루이스산, 할로겐, 에스테르, 에테르, 산 또는 알콜 기를 함유하는 3급알킬 개시제 분자 및 때로는 에틸 아세테이트와 같은 전자공여 분자를 포함한 촉매 시스템의 존재하에 수행한다. 이들 구성성분의 올바른 조합물은 각 시스템에 따라 다르다. 이러한 시스템에 사용되는 3급알

킬 개시제는 리빙(living) 및 비리빙 탄소양이온 촉매용으로 사용되며, 전형적으로는 하기 일반식으로 표현된다 :



상기 식에서,

R_1, R_2 및 R_3은 다양한 알킬 또는 방향족 기, 또는 이들의 조합이고,

n은 개시제 분자의 수이고,

X는 루이스산이 변화되어 탄소양이온 개시 부위를 생성시키는 작용기이다.

이 기는 사용하는 루이스산에 따라 전형적으로 할로겐, 에스테르, 에테르, 알콜 또는 산 기이다. 한 개시제당 하나 또는 두 작용기는 선형 중합체를 생성시키는 반면, 3개 이상의 작용기는 별형 중합체를 생성시키는 경향이 있다.

할로겐 및/또는 알킬 함유 루이스산(예: 삼염화붕소 및 사염화티탄)을 기제로 한 촉매 시스템은 상기 구성성분들의 다양한 조합을 사용하고, 전형적으로 유사한 가공성을 갖는다. 리빙 중합 시스템의 경우, -75 내지 -80℃에서 30분에 약 100%의 전환(890의 중합도에 근거하여)을 달성하기 위하여, 루이스산 농도는 전형적으로 개시제 부위의 농도를 16 내지 40배 초과하여야 한다.

미국 특허 제 4,929,683호 및 제 4,910,321 호에 개시된 추가의 리빙 시스템은 양성자 제거를 돕거나 또는 유발하지 않는 것으로 기재된 착체 대음이온을 생성시키는 양이온 중합 개시제를 형성하는, 유기산, 유기 에스테르 또는 유기 에테르와 혼합된 루이스산을 개시하고 있다.

비리빙 중합반응에서, 저온(-60 내지 -100℃)에서, 1개의 개시제 분자 당 1개 촉매 분자를 초과하는 촉매 농도에서는 고분자량의 폴리이소부틸렌만이 제조된다. 빈번하게는, 이들 촉매의 용도는 특정한 좁은 온도 영역 및 농도 프로파일에 제한된다. 개선된 촉매를 초과량이 아닌 화학양론적으로 사용하여, 그의 적합성에 영향을 주지 않고 광범위한 온도 범위에 걸쳐 충분한 개시 부위를 제공할 수 있다.

다른 촉매 분야에서, 사이클로펜타디에닐 전이 금속 화합물(메탈로센이라고도함)과 혼합된 상용성 비배위 음이온을 이용한 새로운 부류의 촉매가 최근에 개시되었다. 이들 촉매는 EP-A-0,277,003 호, EP-A-0,277,004 호 및 미국 특허 제 5,198,401 호 및 WO-A-92/00333 호에 기술되어 있다. 이들 특허는 알킬/수소화물기를 전이금속으로부터 제거하여 전이금속을 비배위 음이온에 의해 양이온으로 또한 전하균형을 이루도록, 음이온 전구체에 의해 메탈로센을 양성화시키는 바람직한 제조 방법을 개하고 있다.

활성 양성자를 함유하지 않는 이온화 화합물의 용도도 또한 공지되어 있다. EP-A-0,426,637 호 및 EP-A-0,573,403 호를 참조한다. 이온성 촉매를 제조하는 또 다른 방법은 EP-A-0,520,732 호에 개시되어 있다. 부가 중합을 위한 이온성 촉매는 또한 음이온 기와 함께 금속성 산화 기를 함유하는 음이온성 선구체에 의해 전이 금속 화합물의 금속 중심을 산화시킴으로써 제조할 수 있다.

메탈로센 양이온 및 비배위 음이온을 포함하는 이온 촉매를 지지하는 방법이 WO 91/09882 호, WO 94/03506 호 및 1994년 8월 3일 출원된 동시계류중인 미국 특허출원 제 08/248,284 호에 기술되어 있다. 미국 특허 제 5,066,741 호에는 배위 촉매반응 조건하에 사이클로펜타디에닐 전이금속 유도체와 함께 비배위 음이온을 사용하여 신디오입체규칙성(syndiotactic) 폴리스티렌 또는 폴리(비닐 방향족)을 제조하는 방법이 개시되어 있다. (미국 특허 제 5,196,490 호 및 제 4,808,680 호에는 알룸옥산을 사용한 유사한 제조방법이 개시되어 있다.) 이들 촉매 시스템은 70℃에서 사용하고, 비극성 용매중에서 대량으로 사용된다.

문헌[Journal of the American Chemical Society(1986, 108, 1718-1719)]에서 조르단(Jordan)은 테트라페닐 붕소가 비스사이클로펜타디에닐 지르코늄 디메틸, CH_3CN 내 비장애 루이스 염기(예: 4,4'-디메틸-비피리딘 및 4-(디메틸에틸아미노)피리딘)와 안정한 착체를 형성함을 개시하고, 또한 테트라페닐 붕소가 THF 용액중에서 안정함을 개시하였다.

다른 분야에서, 트리이소프로필 실릴륨의 제조방법은 문헌[C&EN 1993년 11월 8일] 및 문헌[Science, 262, 402, 1993]에 보고된 바 있다.

따라서 배위 촉매반응에 의해 중합되는 전형적인 단량체 및 양이온 촉매에 의해서만 중합가능한 올레핀을 중합할 수 있는, 극성 또는 비극성 용매 내 상용성 비배위 음이온을 사용하는 신규한 촉매 시스템을 제조하는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 부분적으로는 특정 양이온을 갖는 비배위 음이온이 양이온 중합 촉매 시스템을 형성한다는 발견에 관한 것이다. 이외에, 본 발명은 또한 단량체 및/또는 온도 및/또는 용매 선택이 사이클로펜타디에닐 전이금속 유도체 및 상용성 비배위 음이온을 포함한 촉매 시스템을 위한 반응 메카니즘(배위 대 양이온)을 결정할 수 있다는 발견에 관한 것이다.

따라서, 본 발명에 따라 양이온 중합 촉매 시스템, 상용성 비배위 음이온을 포함하는 촉매 시스템을 사용

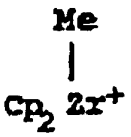
하는 양이온 중합 방법을 제공한다. 본 발명의 다른 양상은 양이온 중합을 위한 특정한 신규 촉매 및 양이온 중합가능한 올레핀을 중합하기 위한 상기 촉매 시스템을 사용하는 방법에 관한 것이다. 특히 바람직한 양상은 거의 같은 시간에 같은 반응기중에서 배위 메카니즘 및 양이온 메카니즘 둘다에 의한 중합이다.

본 발명은 반응성 양이온 및 상용성 비배위 음이온을 포함하는 촉매 조성물을 사용하는 양이온 중합 방법에 관한 것이다. 상용성 비배위 음이온을 포함하는 촉매 조성물은 반응성 양이온을 포함할 것이다. 반응성 양이온은, 올레핀과 반응하여 탄소양이온 중합 부위를 생성시킬 수 있는 임의의 양이온이다.

"상용성 비배위 음이온"(NCA)은 양이온을 배위시키지 않거나 또는 양이온에 매우 약하게 배위되어, 올레핀 단량체에 의해 충분히 대체되기 쉬운 상태로 유지되는 음이온으로 정의된다. 또한, "상용성 비배위 음이온"이란 말은 특히 본 발명의 촉매 시스템에서 안정화 음이온으로 작용할 때 음이온 치환체 또는 그의 단편을 양이온에 비가역적으로 전달시키지 않아서 중성 부산물 또는 다른 중성 화합물을 생성시키는 음이온을 가리킨다. 상용성 비배위 음이온은 초기에 형성된 착체가 분해할 때 중성으로 분해되지 않는 음이온이다. 이러한 상용성 비배위 음이온의 바람직한 예로는 알킬트리스(펜타플루오로페닐)붕소($RB(pfp)_3^-$), 테트라퍼플루오로페닐붕소($RB(pfp)_4^-$), 테트라퍼플루오로페닐알루미늄, 카보란, 할로겐화 카보란 등이 있다. 이후 NCA 또는 비배위 음이온이란 용어는 상기한 상용성 비배위 음이온 및 다른 상용성 비배위 음이온을 의미하는데 사용된다.

올레핀, 특히 통상적인 양이온 중합가능한 올레핀, 특히 이중으로 분포된 올레핀의 양이온 중합에는 특히 상기 촉매 시스템을 사용할 수 있다. 상기 촉매 시스템들중, 메탈로센을 사용하는 특정 촉매 시스템을 사용하여 거의 같은 시간에서 같은 반응기 또는 방법으로 양이온 중합가능한 단량체 및 전형적인 배위 중합가능한 단량체를 둘다 중합하는데 사용할 수 있다.

좀 더 쉽게 기술하기 위하여, 이하에 제시된 일반식은 "이온" 상태의 촉매 성분을 나타낸다. 당해 분야의 숙련자라면, 이들 성분 중 다수는 도시된 대로 안정하지 않고 중성의 안정한 형태로부터 얻어짐을 알게

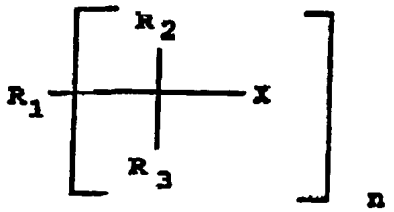


될 것이다. 예를 들어, 는 전형적으로 이러한 상태로만 존재하지 않는다. (오히려, Me 기를 제거할 다른 성분과 Cp_2ZrMe_2를 반응시켜 생성시킨다.) "이온" 형태의 성분을 기술하는 이러한 관행은 설명의 목적으로만 사용하며, 어떤 식으로든 제한하려는 것은 아니다.

사이클로펜타디에닐 전이금속 조성물의 중성의 안정한 형태 및 합성, 및 NCA를 기술하는 참조문헌은 1984년 12월 27일자로 공개된 유럽 특허출원("EPA") 제 129 368 호; 미국 특허 제 5,055,438 호; 제 WO-A-92/00333 호; 1993년 7월 공개된 EPA 제 551,227 호; 1992년 12월 30일자로 공개된 EPA 제 520,732 호; 미국 특허 제 5,017,714 호; 미국 특허 제 5,198,401 호; 미국 특허 제 5,153,157 호; 1992년 8월 5일자로 공개된 EPA 제 277,003 호 및 제 277,004 호; EPA 제 0,426,637 호; EPA 제 0,573,403 호; EPA 제 0,520,732 호; 및 EPA 제 0,495,375 호를 참조한다(이들 모두는 본원에 참조로 인용되어 있음).

이온 종을 생성할 수 있는 화합물에 대한 설명은 EPA 제 0,500,944 호 및 EPA1 제 0,570,982 호를 참조한다. 이들은 활성화 음이온 화합물을 첨가하기 전에 또는 첨가하면서 디할로-치환된 메탈로센 화합물과 알킬 알루미늄 화합물의 반응을 기술하는 방법을 개시하고 있다.

치환된 탄소양이온의 중성의 안정한 형태 및 이들의 합성을 기술하는 참조문헌은 미국 특허 제 4,910,321 호; 미국 특허 제 4,929,683 호; 및 EPA 제 341,012 호를 참조한다. 일반적으로 중성의 안정한 형태는 전형적으로 하기 일반식으로 표현된다:



상기 식에서, R_1, R_2 및 R_3은 다양한 치환된 또는 비치환된 알킬 또는 방향족 기 또는 이들의 조합이고, n은 개시제 분자의 수이고, 바람직하게는 1 이상, 훨씬 더 바람직하게는 1 내지 30이고, X는 루이스 산이 변화를 일으켜 탄소양이온 개시 부위를 발생시키는 작용기이다. 사용되는 루이스 산에 따라 일반적으로 할로겐, 에스테르, 에테르, 알콜 또는 산기이다.

치환된 실릴륨의 안정한 형태 및 그의 합성에 대한 설명은 코튼(F. A. Cotton), 윌킨슨(G. Wilkinson)의 문헌[Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons, New York 1980]을 참조한다. 마찬가지로 양이온 주석, 게르마늄 및 납조성물의 안정한 형태 및 이들의 제조는 문허[Dictionary of Organometallic compounds, Chapman and Hall New York 1984]을 참조한다.

[촉매 시스템: 개략적인 설명]

본 발명의 촉매 시스템은 일반적으로 두 성분, 반응성 양이온 및 상용성 비배위 음이온을 포함한다.

[비배위 음이온]

바람직한 부류의 상용성 비배위 음이온으로는 화학적으로 안정한 비친핵성 치환된 음이온 착체가 있다.

치환체 또는 단편을 양이온에 비가역적으로 전달하여 양이온을 중화시켜 중성 분자를 제조하는데 저항성인 음이온 착체를 형성할 수 있는 임의의 금속 또는 메탈로이드 화합물을 NCA로서 사용할 수도 있다. 또한, 물 중에서 안정한 배위 착체를 형성할 수 있는 임의의 금속 또는 메탈로이드가 사용되거나 또는 음이온을 포함한 조성물에 함유될 수도 있다. 적합한 금속으로는 알루미늄, 금, 백금 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 적합한 메탈로이드로는 붕소, 인, 실리콘 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 단일 금속 또는 메탈로이드 원자를 함유한 배위 착체를 포함하는 음이온 함유 화합물은 물론, 널리 공지되어 있으며, 특히 음이온부에 단 하나의 붕소 원자를 함유하는 다수의 화합물은 시중에서 구할 수 있다. 이런 면에서, 단 하나의 붕소 원자를 함유하는 배위 착체를 포함하는 음이온 함유 염이 바람직하다.

일반적으로, 바람직한 NCA는 하기 일반식으로 나타낼 수 있다:

$[(M')^{m+}Q_1 \cdots Q_n]^{d-}$

상기 식에서, M'은 금속 또는 메탈로이드이고; Q_1 내지 Q_n은 독립적으로 가교 또는 비가교된 수화물 라디칼, 디알킬아미도 라디칼, 알콕사이드 및 아릴옥사이드 라디칼, 하이드로카빌 및 치환된 하이드로카빌 라디칼, 할로카빌 및 치환된-할로카빌 라디칼 및 하이드로카빌 및 할로카빌-치환된 오가노메탈로이드 라디칼, 및 Q_1 내지 Q_n중 하나 이하가 할라이드 라디칼일 수 있는 임의의 것이고; m은 M'의 규정 전자가를 나타내는 정수이고, n은 리간드 Q의 총수이고, d는 1 이상의 정수이다.

전술 및 후술되는 음이온은 반응성 양이온과 함께 작용하기 전에 제거되는 양전하의 성분과 대립적으로 균형잡힘을 물론 알아야 한다.

바람직한 태양에서, M'은 붕소이고, n은 4이고, Q_1 및 Q_2는 동일하거나 또는 상이한 방향족 또는 치환된, 탄소원자 약 6개 내지 약 20개를 함유하는 방향족 탄화 수소 라디칼이고, 안정한 가교 기에 의해 서로 결합될 수 있고, Q_3 및 Q_4는 독립적으로 수화물 라디칼, 하이드로카빌 및 치환된-하이드로카빌 라디칼, 할로카빌 및 치환된-할로카빌 라디칼, 하이드로카빌- 및 할로카빌-치환된 오가노메탈로이드 라디칼, 이치환된 니토겐(pnictogen) 라디칼, 치환된 칼코겐(chalcogen) 라디칼 및 할라이드 라디칼이며, 단 Q_3 및 Q_4는 동시에 할라이드이지는 않을 것이다.

NCA로 사용할 수도 있는 붕소 성분의 비제한적인 예는 테트라(페닐)붕소, 테트라(p-톨릴)붕소, 테트라(o-톨릴)붕소, 테트라(펜타플루오로페닐)붕소, 테트라(o,p-디메틸페닐)붕소, 테트라(m,m-디메틸페닐)붕소, (p-트리플루오로메틸페닐)붕소 등과 같은 4가 붕소 화합물이다.

특히 바람직한 태양에서, M은 붕소이고, n은 4이고, Q_1, Q_2 및 Q_3은 각각 (C_6F_5)이고, Q_4는 상기 정의한 대로이다. 붕소 트리페닐메틸 염을 포함하는 바람직한 NCA의 비제한적인 예는 Q가 메틸, 부틸, 사이클로헥실 또는 페닐과 같은 단순한 하이드로카빌이거나, 또는 Q가 폴리스티렌, 폴리이소프렌, 또는 폴리-파라메틸스티렌과 같은 무한한 쇄 길이를 갖는 중합체 하이드로카빌인 것이다.

다른 바람직한 부류의 NCA는 보란 및 카보보란을 비롯한 다수의 붕소 원자를 함유하는 NCA를 포함하는 부류이다.

NCA의 비제한적인 예로는 카보란[예: 도데카보레이트, 데카클로로데카보레이트, 도데카클로로카보레이트, 1-카바데카보레이트, 1-카바데카보레이트, 1-트리메틸실릴-1-카바데카보레이트]; 보란 및 카보란 착체, 및 보란과 카보란 음이온의 염[예: 데카보란(14), 7,8-디카바데카보란(13), 2,7-디카바운데카보란(13), 운데카하이드리도-7,8-디메틸-7,8-디카바운데카보란, 6-카바데카보레이트(12), 7-카바운데카보레이트, 7,8-디카바운데카보레이트]; 및 메탈라보란 음이온[예: 비스(노나하이드리도-1,3-디카바노나보레이토)코발테이트(III), 비스(운데카하이드리도-7,8-디카바운데카보레이토)페레이트(III), 비스(운데카하이드리도-7,8-디카바운데카보레이토) 코발테이트(III), 비스(운데카하이드리도-7,8-디카바우나보레이토) 니켈레이트(III), 비스(노나하이드리도-7,8-디메틸-7,8-디카바운데카보레이토) 페레이트(III), 비스(트리브로모옥타하이드리도-7,8-디카바운데카보레이토) 코발테이트(III), 비스(운데카하이드리도디카바도데카보레이토) 코발테이트(III) 및 비스(운데카하이드리도-7-카바운데카보레이토) 코발테이트(III)]가 있다.

본 발명에 사용된 촉매 시스템을 사용하는데 가장 바람직한 NCA 조성물은 중심원자성 분자 또는 중합체 착체 또는 입자에 공유결합된 트리스-퍼플루오로페닐붕소, 테트라펜타플루오로페닐 붕소 음이온 및/또는 2개 이상의 트리펜타플루오로페닐 붕소 음이온 기를 함유하는 것이다.

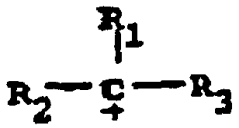
[양이온 성분]

본 발명의 여러 다양한 태양에서, 상이한 부류의 양이온 및 양이온원에서 선택된 하나 이상의 양이온과 NCA를 혼합한다.

몇몇 바람직한 부류는 다음과 같다.

(A) 사이클로펜타디에닐 전이금속 착체 및 이들의 유도체.

(B) 바람직하게는 하기 일반식으로 표현되는 치환된 탄소양이온:



상기 식에서, R_1, R_2 및 R_3은 수소, 알킬, 아릴, 아르알킬 기 또는 이들의 유도체이고, 바람직하게는 C_1 내지 C_{30}의 알킬, 아릴, 아르알킬 기 또는 이들의 유도체이며, 단 어느 경우에나 R_1, R_2 및 R_3 중 하나만이 수소일 수 있다.

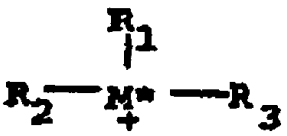
(C) 바람직하게는 하기 일반식으로 표현되는 치환된 실리륨:



상기 식에서, R_1, R_2 및 R_3은 수소, 알킬, 아릴, 아르알킬 기 또는 이들의 유도체이고, 바람직하게는 C_1 내지 C_{30}의 알킬, 아릴 아르알킬 기 또는 이들의 유도체이며, 단 어느 경우에나 R_1, R_2 및 R_3 중 하나만이 수소일 수 있다.

(D) 양성자를 생성시킬 수 있는 조성물(이하에 더 기술됨).

(E) 일부가 하기 일반식으로 표현되는 게르마늄, 주석 또는 납의 양이온 조성물:

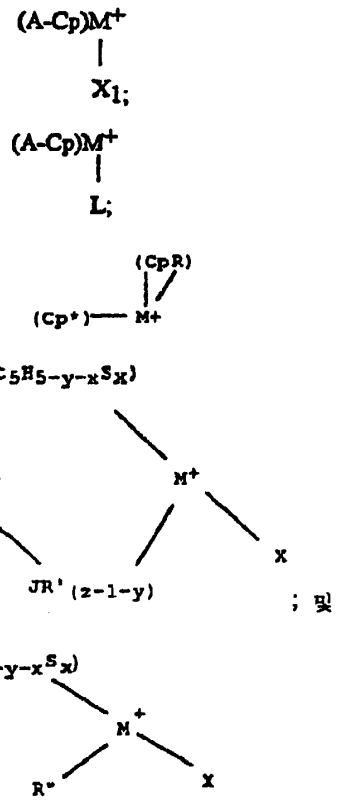


상기 식에서, R_1, R_2 및 R_3 은 수소, 알킬, 아릴, 아르알킬 기 또는 이들의 유도체이고, 바람직하게는 C_1 내지 C_{30}의 알킬, 아릴, 아르알킬 기 또는 이들의 유도체이며, M*은 Ge, Sn 또는 Pb이며, 단 어느 경우에나 R_1, R_2 및 R_3 중 하나만이 수소일 수 있다.

A. 사이클로펜타디에닐 금속 유도체

바람직한 사이클로펜타디에닐 금속 유도체에는 4족, 5족 또는 6족 전이 금속의 모노-, 비스-, 트리-사이클로펜타디에닐 유도체인 화합물이 포함된다. 바람직한 조성물로는 모노-사이클로펜타디에닐(모노-Cp) 또는 비스-사이클로펜타디에닐(비스-Cp) 4족 전이금속 조성물, 특히 지르코늄, 티탄 및/또는 하프늄 조성물이 있다.

비배위 음이온과 혼합시킬 수 있는 바람직한 사이클로펜타디에닐 유도체는 하기 일반식들로 표현된다:



상기 식에서,

(A-Cp)는 (Cp)(Cp*) 또는 Cp-A'-Cp*이고;

Cp는 Cp*는 0 내지 5개의 치환기(S)로 치환되는 동일하거나 또는 상이한 사이클로펜타디에닐 고리이며, 치환기(S)는 각각 독립적으로 하이드로카빌, 치환된-하이드로카빌, 할로카빌, 치환된-할로카빌, 하이드로카빌-치환된 오가노메탈로이드, 할로카빌-치환된 오가노메탈로이드, 이치환된 붕소, 이치환된 니토겐, 치환된 칼코겐 또는 할로겐 라디칼인 라디칼 기이거나, 또는 Cp 및 Cp*는 인접한 두 S 기가 결합하여 C_4 내지 C_{20}의 고리 시스템을 형성함으로써 포화 또는 불포화된 다환상 사이클로펜타디에닐 리간드를 제공하는 사이클로펜타디에닐 고리이고;

R은 금속 원자에 또한 결합되는 사이클로펜타디에닐 라디칼 중 하나의 치환체이고; A'은 Cp 및 Cp* 고리 또는는 ($C_5H_{5-y-x}S_x$) 및 $JR'_{(z-1-y)}$기의 회전을 제한할 수 있는 가교 기이고;

M은 4족, 5족 또는 6족 전이금속이고;

y는 0 또는 1이고;

($C_5H_{5-y-x}S_x$)는 0 내지 5개의 S 라디칼로 치환된 사이클로펜타디에닐 고리이고;

x는 치환 정도를 나타내는 0 내지 5이고;

$JR'_{(z-1-y)}$은 J가 배위수 3의 15족 원소 또는 배위수 2의 16족 원소인 헤테로원자(바람직하게는 질소, 인, 산소 또는 황) 리간드이고;

R"은 하이드로카빌 기, 바람직하게는 알킬 기이고;

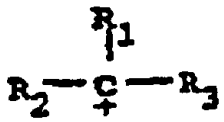
X 및 X_1은 독립적으로 수화물 라디칼, 하이드로카빌 라디칼, 치환된 하이드로카빌 라디칼, 할로카빌 라디칼, 치환된 할로카빌 라디칼, 및 하이드로카빌- 및 할로카빌- 치환된 오가노메탈로이드 라디칼, 치환된 니토겐 라디칼, 또는 치환된 칼코겐 라디칼이며;

L은 올레핀, 디올레핀 또는 아린 리간드이거나 또는 중성의 루이스 염기이다.

본 발명에 사용할 수 있는 또 다른 사이클로펜타디에닐 화합물은 본원에 참조로 인용된, 미국 특허출원 제 133,480 호, EPA 제 551,277 호, 미국 특허 제 5,055,438 호, 제 5,278,118 호, 제 5,198,401 호 및 제 5,096,867 호에 기술되어 있다.

B. 치환된 탄소양이온 양이온

양이온의 다른 바람직한 공급원은 치환된 탄소양이온이다. 바람직한 예로는 하기 일반식으로 표현되는 물질이 있다:



상기 식에서, R_1, R_2 및 R_3은 독립적으로 수소이거나, 또는 선형이거나 분지되거나 또는 환상의 방향족 또는 지방족 기이고, 바람직하게는 C_1 내지 C_{20}의 방향족 또는 지방족 기이며, 단 R_1, R_2 및 R_3 중 하나만이 수소일 수 있다.

바람직한 태양에서, R_1, R_2 및 R_3 중 어느 것도 H가 아니다. 바람직한 방향족 화합물로는 페닐, 톨루일, 크실릴, 비페닐 등이 있다. 바람직한 지방족 화합물로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 3-메틸펜틸, 3,5,5-트리메틸헥실 등이 있다. 특히 바람직한 태양에서, R_1, R_2 및 R_3 이 페닐 기일 경우 지방족 또는 방향족 알콜 기를 첨가하면 이소부틸렌의 중합이 상당히 향상된다. 이들 양이온은 $Ph_3CB(pfp)_4$와 같은 화합물로부터 유도할 수 있다.

C. 치환된 실릴륨 양이온

다른 바람직한 태양에서, 치환된 실릴륨 조성물, 특히 삼치환된 실릴륨 조성물을 NCA와 혼합시켜 단량체를 중합시킨다. 바람직한 실릴륨 양이온은 하기 일반식으로 표현된다:



상기 식에서, R_1, R_2 및 R_3은 독립적으로 수소이거나, 또는 선형이거나 분지되거나 또는 환상의 방향족 또는 지방족 기이며, 단 R_1, R_2 및 R_3 중 하나만이 수소일 수 있고, 바람직하게는 R_1, R_2 및 R_3 중 어느 것도 H가 아니다.

바람직한 방향족 화합물로는 페닐, 톨루일, 크실릴, 비페닐 등이 있다. 바람직한 지방족 화합물로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 3-메틸펜틸, 3,5,5-트리메틸헥실 등이 있다. 특히 바람직한 태양에서, R_1, R_2 및 R_3 은 C_1 내지 C_{20}의 방향족 또는 지방족 기이고, C_1 내지 C_{20}의 알킬이 특히 바람직하다.

바람직한 예로는 트리메틸실릴륨, 트리에틸실릴륨, 벤질-디메틸실릴륨 등이 있다.

이들 양이온은 $R_1R_2R_3Si$-H의 수화물 기를 NCA(예: $Ph_3C^+B(pfp)_4^-$)로 교환하여, 적당한 용매중에서 양이온이 얻어지는, $R_1R_2R_3SiB(pfp)_4$와 같은 조성물을 수득함으로서 제조할 수 있다.

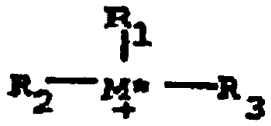
D. 양성자를 생성시킬 수 있는 조성물

제 4 양이온원은 비배위 음이온 또는 비배위 음이온을 함유한 조성물과 혼합될 때 양성자를 생성하는 화합물이다. 비배위 비친핵성 음이온을 함유하는 안정한 탄소양이온 염과 물, 알콜 또는 페놀을 반응시켜 양성자 및 상응하는 부산물(알콜 또는 페놀의 경우 알콜 또는 페놀, 및 물의 경우 알콜)을 생성할 수 있다. 이러한 반응은 탄소양이온 염의 반응이 올레핀과의 반응에 비하여 양성화된 첨가제와 반응시 더 빠른 경우에 바람직할 수도 있다. 다른 양성자 생성 반응물로는 티올, 카복실산 등이 있다. 유사한 화학작용이 실릴륨형 촉매의 경우 일어날 수 있다. 다른 태양에서, 저분자량의 중합체 생성물을 원하는 경우 지방족 또는 방향족 알콜을 첨가하여 중합을 억제할 수도 있다.

양성자를 생성시키는 다른 방법은 중합을 방해하지 않는 루이스 염기의 존재하에, 바람직하게는 습윤된 비양성자성 유기 용매중에서, 1족 또는 2족 금속 양이온(바람직하게는 리튬)을 물과 혼합시키는 것을 포함한다. 습윤 용매는 물로 부분적으로 또는 전체적으로 포화된 탄화수소 용매로 정의된다. 이소부틸렌과 같은 루이스 염기가 1족 또는 2족 금속 양이온 및 물과 함께 존재하는 경우, 양성자가 생성된다. 바람직한 태양에서, 비배위 음이온도 또한 "습윤" 용매중에 존재하여 1족 또는 2족 금속 양이온을 첨가하는 경우 활성 촉매가 생성된다.

E. 게르마늄, 주석 및 납 조성물

다른 바람직한 양이온원은 치환된 게르마늄, 주석 또는 납 양이온이다. 바람직한 예로는 하기 일반식으로 표현되는 물질이 있다:



상기 식에서, R_1, R_2 및 R_3은 독립적으로 수소이거나, 또는 선형이거나 분지되거나 또는 환상의 방향족 또

는 지방족 기이고, 바람직하게는 C_1 내지 C_{20}의 방향족 또는 지방족 기이며, 단 R_1, R_2 및 R_3 중 하나만이 수소일 수 있고, M은 게르마늄, 주석 또는 납이다.

바람직한 태양에서, R_1, R_2 및 R_3 중 어느 것도 H가 아니다. 바람직한 방향족 화합물로는 페닐, 톨루일, 크실릴, 비페닐 등이 있다. 바람직한 지방족 화합물로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 3-메틸펜틸, 3,5,5-트리메틸헥실 등이 있다. 이들 양이온은 $R_1R_2R_3M$-H의 수화물 기를 NCA(예: $Ph_3C^+B(pfp)_4^-$)로 교환하여 제조할 수도 있다.

[활성 촉매 시스템]

A. 사이클로펜타디에닐 전이금속 화합물

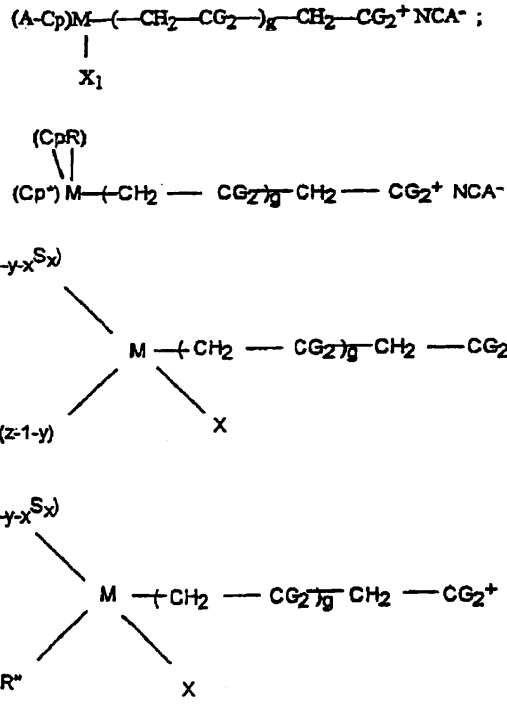
Cp 전이금속 양이온($CpTm^+$으로도 부름)은 두가지 이상의 방식으로 활성 촉매에 혼합될 수 있다. 첫째 방법은 $CpTm^+$을 포함하는 화합물을 NCA를 포함하는 다른 화합물과 혼합한 다음, 반응시켜 부산물 및 활성 양이온/음이온 상용성 "비배위" 쌍을 생성시키는 것이다. 마찬가지로, $CpTm^+$ 화합물을 또는 NCA와 직접 혼합하여 활성 촉매 시스템을 제조할 수 있다. 전형적으로 NCA는 1:1의 양이온/양이온원 비로 혼합되지만, 1:100($CpTm^+$:NCA)의 비도 본 발명의 실시에 효과가 있다.

활성 양이온 촉매는 전이금속 화합물을, 전이금속 화합물의 가수분해가능한 리간드(X)와 반응할 때 음이온(예: $[B(C_6F_5)_3(X)]^-$, 반응에 의해 생성된 양이온 전이금속 종을 안정화시킴)을 생성하는 몇몇 중성의 루이스 산과 반응시켜 제조할 수 있다.

본 발명의 신규한 촉매 시스템은, 양이온이 치환된 탄소 양이온, 치환된 실릴륨 양이온, 양성자, 치환된 게르마늄 양이온, 치환된 아연 양이온 또는 치환된 납 양이온인 것이고, 바람직한 대이온은 $B(pfp)_3R^-$ 또는 $B(pfp)_4$이다.

다른 바람직한 태양에서, 활성 촉매 시스템의 형태로 음이온 및 양이온을 둘다 함유하는 화합물로서 NCA를 용매에 도입한다.

본 발명의 신규한 양상은 하기 일반식으로 표현될 수 있는, 제조된 활성 탄소양이온 촉매 착체이다:



상기 식에서,

G는 독립적으로 수소이거나 또는 방향족 또는 지방족 기이고, 바란직하게는 C_1 내지 C_{100}의 지방족 기이고,

g는 성장하는 중합체 쇄에 혼입된 단량체 단위의 수를 나타내는 정수이고, 바람직하게는 1 이상의 수, 바람직하게는 1 내지 약 150,000이다.

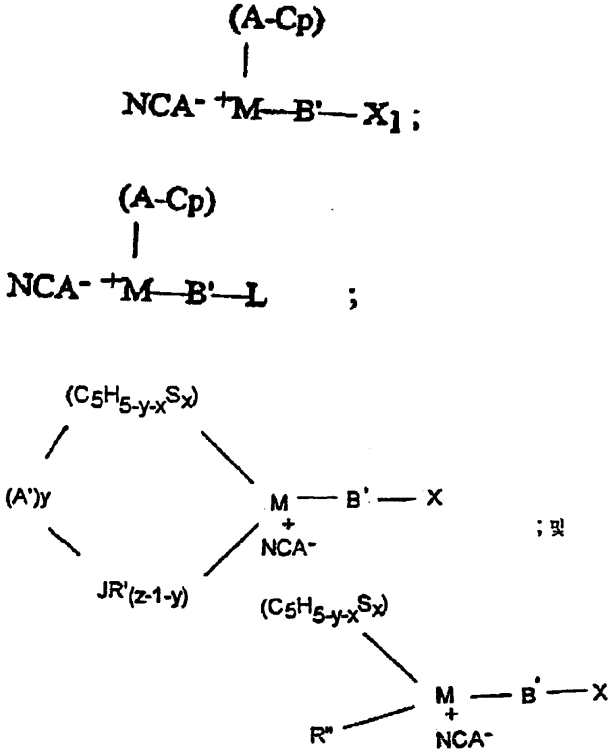
NCA^-는 상기한 임의의 비배위 음이온이다. 모든 다른 기호는 상기한 대로이다.

본 발명의 특히 신규한 양상은 양이온 중합 및 배위 메카니즘에 의한 중합 모두를 행하는 활성 촉매 조성물이다. 이하 정의되는 대로, 배위 단량체와 양이온 단량체를 둘다 함유하는 중합 환경에서, 단량체를 순차적으로 첨가하고 동시에 첨가하지 않는 경우, 활성 촉매의 일부가 양이온 촉매로서 작용하여 양이온 단량체를 중합하고, 촉매의 제 2 부분이 배위 촉매로서 작용하여 배위 단량체를 중합시키고, 몇몇 경우에 촉매의 제 3 부분이 양이온 단량체 및 배위 단량체 둘다를 중합하여 공중합체, 바람직하게는 블록 공중합

체를 생성시킴을 발견하였다. 블록 공중합체가 생성되기 때문에, 양이온 메카니즘에 의해서만 중합시키는 구조와 배위 메카니즘에 의해서만 중합시키는 구조 사이에 중간 촉매 구조가 존재한다. 이들 사이클로펜타디에닐 유도체 NCA 촉매 시스템은, 이들을 각각 저온의 극성 용매중에서 양이온 단량체와, 또는 고온의 극성 또는 비극성 용매중에서 배위 단량체와 혼합시킴으로써, 선택된 메카니즘, 즉 양이온 또는 배위 메카니즘에 의해 중합하도록 유발될 수 있다. 배위 단량체 및 양이온 중합성 단량체를 동시에 중합 영역에 첨가하면, 배위 단량체가 양이온 중합성 단량체에 비하여 보다 선택적으로 중합함을 또한 발견하였다. 그러나, 두 단량체를 순차적으로 첨가하면, 매우 짧은 시간 차에 의해서도, 두 단량체는 존재하는 촉매 시스템에 의해 중합된다. 또한, 두 단량체의 첨가 순서는 어떤 단량체든지 우선이 될 수 있다.

따라서, 본 발명은 중합체의 균질한 블렌드를 제공할 기회를 제공한다. 예를 들어, 0℃ 미만의 극성 용매중에서 이소부틸렌과 같은 전형적인 양이온 중합성 단량체를 4족 전이금속 및 비배위 음이온의 사이클로펜타디에닐 유도체와 중합시킨 후, 에틸렌과 같은 전형적인 배위 단량체를 첨가함으로써 시작하고, 중합 온도를 20℃로 승온시키고, 폴리이소부틸렌과 폴리에틸렌의 균질한 블렌드와 같은 폴리(양이온 중합성 단량체)와 폴리(배위 단량체)의 균질한 블렌드를 수득할 수 있다.

다른 태양에서, 본 발명은 하기 일반식으로 표현될 수 있는 활성 촉매 조성물을 또는 제공한다:



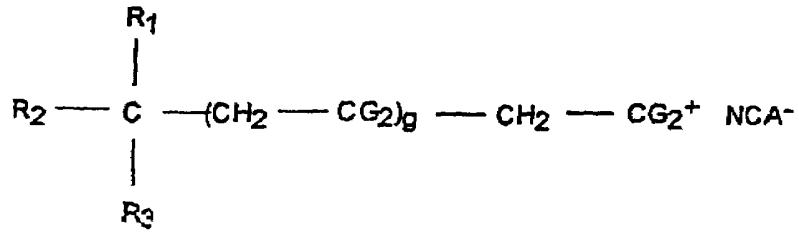
상기 식에서, B'는 이소(C_4 내지 C_{24})올레핀(예: 이소부틸렌, 이소펜텐, 이소헵텐, 이소헥산, 이소옥텐, 이소데켄 및 이소도데켄); 알파-헤테로원자 올레핀(예: 비닐 에테르, 비닐 카바졸); 알파-알킬-스티렌(예: 알파 메틸 스티렌); 할로스티렌(예: 클로로스티렌)등으로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상의 단량체의 중합체이고, NCA-는 상기 정의한 비배위 음이온이다. 모든 다른 기호는 상기 정의한 대로이다.

B. 치환된 탄소양이온 및 실릴륨 화합물

삼치환된 탄소양이온 및 실릴륨 양이온의 생성은 중합반응에서 사용하기 전에 또는 동일계에서 수행할 수 있다. 양이온 또는 안정한 양이온의 예비생성 및 단리 반응은 당해 분야에 공지된 방법과 유사하게 비배위 음이온의 알칼리 또는 알칼리토 금속 염을 가능한 탄소양이온 또는 실릴륨의 상응하는 할로겐과 반응시킴으로써 수행할 수 있다. 치환된 탄소양이온 또는 실릴륨 자체에서의 생성반응은 안정한 염의 경우와 유사한 방식으로 일어날 수 있으나, 원하는 중합 온도의 용기중에서 일어난다. 후자 과정의 이점은, 너무 불안정하여 첫째 방법에 의해서는 처리할 수없는 탄소양이온 또는 실릴륨 양이온을 별도로 생성할 수 있다는 것이다. 양이온 또는 양이온의 선구체는 전형적으로는 NCA에 대하여 1:1의 비로 사용하지만, 1:100(C^+ 또는 Si^+ : NCA)의 비도 본 발명에 실시에 효과가 있다.

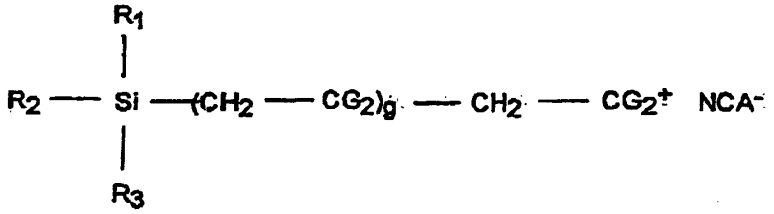
당해 분야의 숙련자에게 공지된 방법에 의해 음이온을 양이온과 혼합할 수 있다. 예를 들어, NCA부를 함유하는 조성물을 먼저 반응성 양이온 또는 반응성 양이온원의 존재하에 처리하여 음이온을 생성시킨다. 즉, 음이온을 활성화시킨다. 마찬가지로, NCA는 순차적으로 도입되는 반응성 양이온 또는 양이온원의 부재하에 활성화시킬 수 있다. 바람직한 태양에서, 음이온을 함유하는 조성물과 반응성 양이온을 함유하는 조성물을 혼합시키고, 반응시켜 부산물(NCA 및 양이온)을 형성시킨다. 다른 바람직한 태양에서, NCA를 활성 촉매 시스템 형태의, 음이온과 양이온을 둘다 함유하는 화합물로서 용매중에 도입한다.

본 발명의 신규한 양상은 하기 일반식으로 표현될 수 있는, 제조된 활성 탄소양이온 촉매 착체이다:



상기 식에서, G는 각각 독립적으로 수소 또는 하이드로카빌 기, 바람직하게는 C_1 내지 C_{100} 지방족 기이고, g는 성장하는 중합체 쇄에 도입되는 단량체 단위의 수를 나타내는 정수 n이고, 바람직하게는 1 이상이고, 바람직하게는 1 내지 약 150,000의 수이다. NCA^-는 상기 기술한 비배위 음이온이다. 모든 다른 기호는 상기 정의한 대로이다.

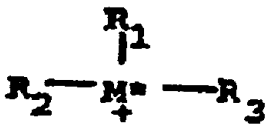
본 발명의 또 다른 신규한 양상은 하기 일반식으로 표현될 수 있고, 제조된 활성 탄소양이온 촉매 착체이다:



상기 식에서, G는 각각 독립적으로 수소이거나 또는 지방족 또는 방향족 기, 바람직하게는 C_1 내지 C_{100} 지방족 기이고, g는 성장하는 중합체 쇄에 도입되는 단량체 단위의 수를 나타내는 정수 n이고, g는 바람직하게는 1 이상의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 약 150,000의 수이다. NCA^-는 상기 기술한 비배위 음이온이다. 모든 다른 기호는 상기 정의한 대로이다.

게르마늄, 주석 및 납

또한, 게르마늄, 주석 또는 납의 양이온 조성물을 본원에 기술된 NCA와 함께 사용할 수도 있다. 바람직한 조성물은 하기 일반식으로 표현되는 것을 포함한다.



상기 식에서, R_1, R_2 및 R_3 은 수소, 알킬, 아릴, 아르알킬 기 또는 이들의 유도체이고, 바람직하게는 C_1 내지 C_{30}의 알킬, 아릴, 아르알킬 기 또는 이들의 유도체이고, M*은 게르마늄, 주석 또는 납이며, 단 R_1, R_2 및 R_3 중 하나만이 수소일 수 있다. 바람직한 태양에서, R 기는 C_1 내지 C_{10}의 알킬, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이다. 이들 조성물은 1:1 내지 1:100의 비로 NCA와 혼합된다.

중합반응

본 발명의 촉매 시스템은 혼합된 상태로 활성일 수 있으나, 또는 중합 촉매로서 사용하기 전에 활성화단계를 필요로 할 수 있다. 예를 들어, 양이온 상태가 아닌 사이클로펜타디에닐 유도체를, 사이클로펜타디에닐 유도체와 함께 작용하는 NCA를 포함하는 화합물과 혼합하여, 활성 양이온 촉매를 생성할 수 있다.

일반적으로, 당해 분야에 공지된 양이온 중합 방법에 따라 약 20℃ 미만, 바람직하게는 0℃ 미만의 용액 또는 슬러리와 같은 적합한 중합 조건에서 활성 촉매를 단량체와 혼합한다. 바람직한 태양에서, 중합은 약 -20℃ 미만, 더 바람직하게는 -50 내지 20℃, 더 바람직하게는 -150 내지 -20℃에서 수행할 수 있다.

이러한 시스템에 의해 중합 또는 공중합될 수 있는 전형적인 단량체에는 올레핀, 알파 올레핀, 스티렌계 올레핀, 할로겐화 스티렌성 올레핀, 이중치환된 올레핀 및 다른 양이온 중합가능한 단량체 및/또는 α-헤테로원자 올레핀 중 하나 이상이 포함된다. 바람직한 올레핀으로는 이소부틸렌, 이소프렌, 부타디엔, 스티렌 등이 있다. 바람직한 알파 올레핀으로는 탄소원자 2개 내지 30개, 바람직하게는 2개 내지 20개를 함유하는 알파 올레핀이 있다. 바람직한 올레핀으로는 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 헥센, 헵텐, 옥텐, 노넨, 데켄, 도데켄, 도데실도데켄, 3-메틸펜텐-1,3,5,5-트리메틸헥센-1이 있다. 바람직한 스티렌계 단량체에는 치환된 스티렌 및 알킬 스티렌(알킬 기는 탄소원자 약 60개 이하, 바람직하게는 1개 내지 30개 훨씬 더 바람직하게는 1개 내지 8개를 함유함)이 포함된다. 그 예로는 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 파라-클로로스티렌 및 파라-메틸스티렌 등이 있다. 바람직한 이중치환된 올레핀으로는 이소부틸렌, 2-메틸부텐, 이소프렌 등이 있다. 바람직한 알파-헤테로원자 올레핀에는 알킬 비닐 에테르, 알킬, 알케닐 또는 아릴 아민이 포함된다. 그 예로는 메틸 비닐 에테르, 이소부틸비닐 에테르, 부틸 비닐 에테르, 비닐 카바졸 등이 있다.

특히 바람직한 단량체로는 이소부틸렌, 2-메틸-부텐, 2-메틸-펜텐, 스티렌 알파-메틸스티렌, 파라-메틸스티렌, 비닐 에테르, 비닐 카바졸 또는 이들의 혼합물이다. 특히 바람직한 단량체 혼합물은 파라-메틸 스티렌과 혼합된 이소부틸렌이다. 다른 바람직한 단량체 혼합물은 이소부틸렌 및 이소프렌이다.

다른 바람직한 태양에서, 상기한 촉매를 사용하여 디엔을 단량체 또는 공단량체로 중합한다. 디엔은 공액결합되거나 또는 비공액결합될 수 있고; 환상이거나 분지형 또는 선형일 수 있고, 탄소원자 100개 이하, 훨씬 더 바람직하게는 20개 이하를 포함한다. 바람직한 태양에서, 이소부틸렌을 이소프렌, 임의로는 디엔, 바람직하게는 부타디엔과 공중합시킨다.

선택된 단량체 및 촉매 성분에 따라, 단량체를 배위 중합 또는 양이온 중합시킬 수 있다. 선택된 단량체는 저에너지 요건을 갖는 경로를 선택하기 때문에, 알파 올레핀은 사이클로펜타디에닐 전이금속/NCA 혼합물과 배위 중합될 수 있다. 스티렌은 전형적으로 양이온 메카니즘에 의해 중합되는 것으로 공지되어 있지만, 배위 메카니즘에 의해 중합되는 것으로도 공지되어 있다. 따라서, 스티렌이 사이클로펜타디에닐 유도체/NCA 촉매 시스템과 혼합되는 경우, 중합 메카니즘은 전형적으로 중합 온도에 의해 결정될 것이다. 예를 들어, 0℃ 미만의 온도에서 메카니즘은 양이온성이지만, 50℃ 이상의 온도에서 메카니즘은 배위성일 수 있다. 바람직한 태양에서, 사이클로펜타디에닐 유도체/NCA 촉매 시스템을 사용하여 스티렌과 제 2 의 상이한 단량체를 중합시킨다. 다른 바람직한 태양에서 사이클로펜타디에닐 유도체/NCA 촉매 시스템은 바람직하게는 스티렌 단량체와만 혼합되지 않는다.

중합반응은 당해 분야에 공지된 전형적인 양이온 중합 반응기 및 조건에서, 약 20℃ 이하, 더 바람직하게는 약 0℃ 미만, 바람직하게는 약 -20℃ 미만, 더 바람직하게는 -40℃ 이하, 더 바람직하게는 약 -60℃ 미만에서 수행할 수 있다.

중합반응은 전형적으로 용액 상, 슬러리 또는 저압 반응기중에서 수행한다. 중합반응은 전형적으로 약 10분내에 완료되지만, 1분 미만 내지 1시간을 초과하여 수행될 수도 있다. 그러나, 중합시간이 길어도 여전히 본 발명의 범주에 포함된다.

바람직한 태양에서, 본원에 기술된 촉매를 본 방법에 사용하여 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제 5,162,445호에 기술된 생성물을 제조할 수 있다.

적합한 용매에는 할로방향족, 헥산 및 헵탄, 할로겐화 탄화수소, 특히 염소화 탄화수소 등과 같은 극성 및 비극성 탄화수소가 포함된다. 실례로는 메틸 사이클로 헥산, 에틸 사이클로헥산, 프로필 사이클로헥산, 클로로벤젠, 브로로벤젠, 플루오로벤젠, 요오도벤젠, 메틸 클로라이드, 메틸렌 클로라이드, 에틸 클로라이드, 프로필 클로라이드, 부틸 클로라이드, 클로로포름 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다. 바람직한 태양에서, 사이클로펜타디에닐 유도체/NCA 촉매 시스템은 하나 이상의 극성 용매중에서, 또는 극성 용매와 비극성 용매의 혼합물중에서 사용한다.

전형적인 중합반응에서, 양이온 또는 양이온원(예: 디메틸실릴모노사이클로펜타디에닐 티탄 디메틸)을, 약 5.0×10^{-3}몰/L 이하의 잔여량의 물을 함유한 용매 내 단량체 및 비배위 음이온원(예: 트리스(펜타플루오로페닐) 붕소 또는 트리페닐메틸테트라(펜타플루오로페닐) 붕소)과 중합 반응기중에서 혼합시킨다. 임의의 양성자 소거제가 용매 내 물 농도 이하의 농도로 존재할 수도 있다. 그 다음, 선택된 단량체(들)의 천장 온도 미만에서, 바람직하게는 약 -15℃ 미만에서 30초 내지 1시간에 걸쳐 반응시킨다.

바람직한 태양에서, 양성자 소거제를 사용하여 용매내의 잔여 물의 농도를 조절한다. 일반적으로, 사이클로펜타디에닐 전이금속 화합물을 사용하는 경우 물이 약 1×10^{-4}몰/L 이하로 존재하는 것이 바람직하다. 더 많은 양의 물이 존재하면, 양성자 소거제를 사용하여 물 농도를 조절할 수 있으나, 최상의 결과를 얻기 위해서는 양성자 소거제 농도가 물 농도보다 크면 안된다. 본 발명의 목적 및 청구범위에 있어서, 양성자 소거제는 유리 양성자와 반응하지만 새로운 종류의 촉매는 생성시키지 않는 조성물이거나, 또는 새로운 종류의 촉매를 생성시키더라도 그 촉매가 본 발명의 촉매 시스템에 비하여 거의 비활성인 조성물로 정의된다. 바람직한 양성자 소거제는 단독 또는 혼합하여 사용되는 2,6-디-t-부틸피리딘(DTBP), 4-메틸-2,6-디-t-부틸-피리딘, 1,8-비스(디메틸아미노)-나프탈렌 또는 디이소프로필에틸아민이다. 이러한 시스템에 유용한 상이한 소거제에 관한 추가의 정보는 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제 5,153,157 호 및 제 5,241,025 호에서 찾을 수 있다.

이론에 결부시키려는 것은 아니지만, 물은 양이온 및 NCA와 함께 작용하여 양이온 촉매를 형성하도록 한다. 바람직한 물의 양은 사용되는 전이금속에 좌우된다. 예를 들어, 티탄 사이클로펜타디에닐 화합물은 물의 농도가 더 커지면 불리한 영향을 받는 것으로 보이며, 비스사이클로펜타디에닐 지르코늄 화합물은 물의 농도가 더 커지면 유리한 영향을 받는 것으로 보인다. 따라서, 바람직한 태양에서 낮은 물 농도(예: 1×10^{-4} 이하)를 양성자 소거제 없이 사용한다.

본 발명의 방법은 양이온 중합성 단량체의 중합체를 생성할 수 있으며, 또한 통상의 지글러-니타 중합성 단량체("배위 단량체")를 중합시킬 수 있다. 따라서, 본 발명을 사용하여 반응 조건 및/또는 단량체를 단순히 변화시킴으로써 배위 중합된 단량체 및 양이온 중합된 단량체의 반응 블렌드, 침투성 망상구조 등을 제조할 수 있다. 제조할 수 있는 다양한 반응 블렌드 및 침투 망상구조는 매우 많다. 반응 블렌드 또는 침투 망상구조에서 배위 메카니즘(A군)에 따라 중합된 다수의 단량체 및 양이온 메카니즘(B군)에 따라 중합되는 다수의 단량체를 하기에 기술한다.

A군: 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 헥센, 헵텐, 옥텐, 노넨, 데켄, 도데켄, 테트라데켄, 헥사데켄, 옥타데켄, 도데실도데켄, 3-메틸-펜텐-1, 4-메틸-펜텐-1, 3,5,5-트리메틸헥센-1(이에 한정되지 않음)을 비롯한 C_2-C_{100}의 알파-올레핀.

B군: 이소부틸렌, 이소펜텐, 이소헵텐, 이소헥센, 이소옥펜, 이소데켄, 이소도데켄(이에 한정되지 않음)을 비롯한 이치환된 올레핀; 비닐 에테르, 비닐 카바졸 등(이에 한정되지 않음)을 비롯한 알파-헤테로원자 올레핀; 및 스티렌, 알킬 스티렌, 파라-알킬 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 클로로-스티렌, 브로모-파라-

메틸 스티렌 등(이에 한정되지 않음)을 비롯한 스티렌류.

원하는 반응 블렌드 또는 침투 망상구조를 생성시키는 가능한 양이온/NCA 쌍 및/또는 반응 조건은 많이 있다. 많은 조건중 간단하고 비제한적인 한 예는 촉매 시스템으로서 비스사이클로펜타디에닐 지르코늄 디메틸 및 트리페닐메틸-퍼플루오로페닐 붕소와 같은 비사이클로펜타디에닐 전이금속 화합물을 선택한 다음, 이 시스템을 용매중에서 이소부틸렌(예컨대, -20℃)과 같은 양이온 중합성 단량체("양이온 단량체")와 접촉시킨 다음, 잔여량의 물을 함유한 용매 및 에틸렌과 같은 배위 단량체(상기한 바와 같은)를 반응 블렌드에 첨가하는 것이다. 생성된 생성물은 폴리에텔렌과 폴리이소부틸렌의 반응 블렌드가 될 것이다. 마찬가지로, 에틸렌 또는 이소부티렌과 같은 단량체를 "블록"으로 중합되도록 타이밍 또는 흐름을 변화시키면, 블록 공중합체의 블렌드를 얻을 수 있다.

상기 혼합물 및 방법의 다수는 혼합된 단량체 공급물을 사용하는 능력에 의해 유리하다. "배위" 및 "양이온" 단량체를 한 스트림으로 반응기에 공급하고, 촉매, 온도 및/또는 물의 양을 변화시킴으로써 선택적으로 중합시킨다. 또한, 사이클로펜타디에닐 유도체 촉매는 또한 배위 단량체와 양이온 단량체의 블록 공중합체를 생성시킬 수 있다. 바람직한 혼합물은 이소부틸렌과 에틸렌의 블록 공중합체이다. 상기 표로부터 다른 단량체를 선택하여 매우 다양한 상기 배위-양이온 공중합체를 얻을 수 있다.

일반적으로, NCA와 혼합된 양이온을 사용하여 올레핀, 특히 이중치환된 올레핀, 및 스티렌을 고분자량(예: 10,000 이상의 Mn), 바람직하게는 30,000 이상, 바람직하게는 50,000 이상, 바람직하게는 70,000 이상, 바람직하게는 100,000 이상으로 중합할 수 있다.

실험 과정을 비롯한 본원에 기술된 모든 문헌 및 우선권 서류는 본원에 참조로 인용되어 있다. 하기의 실시예에서, 제조된 물질 및 수행한 과정은 광범위한 본 발명의 특정 태양에 관한 것이며, 지금까지 본 발명의 형태를 예시하고 기술하였지만, 본 발명의 요지 및 범주를 벗어나지 않고 다양하게 변형할 수 있다. 따라서, 본 발명은 이에 제한되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

제1도는 샘플 158-3의 분별액(C)의 ^{1}H-NMR이다.

제2도는 샘플 158-3 및 158-1의 분별액(4)의 ^{1}H-NMR이다.

실시예

시차 굴절률(DRI) 검출기가 달린 워터스 150 겔 투과 크로마토그래프를 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 분자량(Mw 및 Mn)을 측정하였다. 수치분석은 HP1000 컴퓨터에서 실행되는 시판중인 표준 겔 크로마토그래피 패키지를 사용하여 수행하였다.

[실시예 1]

중합은 당해 분야의 숙련자에게 공지된 기법에 의해 구입한 그대로의 또는 실험실에서 제조한 무수 용매(하기 표 1에 나타낸)중에서 질소하에 수행하였다. 일부 중합과정에서 이소부틸렌을 양성자 소거제(DTBP)인 디-t-부틸-피리딘과 함께 -20℃에서 용매(들)에 용해시킨 후, 촉매를 교반하면서 첨가하였다. 촉매는 선택된 용매에 각 성분을 별도로 용해시키고 이들을 함께 혼합함으로써 제조하였다. 생성된 용액을 즉시 중합 용기에 도입하였다. 중합은 예정한 시간동안 실행하고, 메탄올을 첨가하여 정지시켰다. 중합체 생성물은 메탄올에 침전시켜 단리하였다. 중합을 위한 기본 구성은 용매 10㎖, 이소부틸렌 10㎖ 및 촉매 4.4×10^{-5}몰을 포함한다. 촉매는 약 5 내지 8㎖의 추가 용매에 도입하였다.

A. 모노사이클로펜타디에닐 유도체와 비배위 음이온의 중합

상기한 과정에 따라 중합을 실행하였다. 개별적인 실행 조건은 표 1에 기록 되어 있으며, 그 결과는 표 2에 기록되어 있다.

[표 1]

실행 번호	Cp^*TiMe_3(mg)	$B(pfp)_3$(mg)	DTBP(㎕)	용 매	시간(분)
94-4	10	32	-	톨루엔	30
96-1	10	32	-	MCH	30
96-2	-	32	-	MCH	30
96-4	10	-	-	ClBz	30
97-2	-	32	-	ClBz	30
97-4	-	22	200	ClBz	30
96-3	10	32	-	ClBz	30
97-1	10	32	8	ClBz	30
97-3	10	22	200	ClBz	30
97-6	10	22	-	ClBz/MCH (80/20)	40
97-7	10	22	-	ClBz/MCH (60/40)	60
97-8	10	22	-	ClBz/MCH (50/50)	135
97-9	10	22	-	ClBz/MCH (50/50)	135

용매는 용적 대 용적으로 혼합됨.

Cp^*TiMe_3은 1,2,3,4,5-(펜타메틸)사이클로펜타디에틸 티탄(IV) 트리메틸임.

$B(pfp)_3$은 트리스(펜타플로오로페닐) 붕소임.

DTBP는 디-t-부틸-피리딘임.

ClBz는 클로로벤젠임.

MCH는 메틸사이클로헥산임.

-는 해당 화합물의 부재를 나타냄.

[표 2]

실행 번호	수율(%)	Mn	Mw/Mn
94-4	13	75,000	2.3
96-1	0	ND	ND
96-2	0	ND	ND
96-4	0	ND	ND
97-2	10	ND	ND
97-4	0	ND	ND
96-3	79	38,400	
97-1	77	68,800	
97-3	72	90,700	
97-6	82	108,300	
97-7	42	125,800	
97-8	56	124,500	
97-9	15	117,300	

ND는 데이터가 없음을 나타냄.

B. 비스사이클로펜타디에닐 유도체와 NCA의 중합

중합은 클로로벤젠 용매중에서 상기 과정에 따라 실행하였다. 개별적인 조건 및 데이터는 표 3에 보고되어 있다.

[표 3]

-20℃, 클로로벤젠중에서의 이소부틸렌 중합

실행번호	촉매	[금속]×10³ (몰/L)	[H₂O]×10³ (몰/L)	[DTBP]×10³ (몰/L)	시간 (분)	단리 수율 (%)	Mn×10³	Mw/Mn
131-3	$Cp^*_2ZrMe_2$	1.28	ND	-	45	63	132	1.8
131-4	$Cp^*_2ZrMe_2$	1.28	ND	22.0	45	0	ND	ND
131-6	$Cp^*_2ZrMe_2$	2.55	ND	-	45	75	92	2.1
134-1	$Cp^*_2ZrMe_2$	9.2	3.15	44.5	45	20	162.2	1.8
135-1	$Cp^*_2ZrMe_2$	4.85	4.5	-	45	60	141.1	1.9
143-3	$Cp^*_2ZrMe_2$	1.28	0.03	-	60	86	116.0	1.9
148-2	$Cp^*_2ZrMe_2$	1.28	0.08	2.7[a]	120	24	147.0	1.8
147-3	$Cp^*_2ZrMe_2$	1.28	0.08	-	60	37	136.1	1.8
145-5[b]	$Cp^*_2ZrMe_2$	1.28	0.08	-	60	13	273	2.3
134-5	$(Me_2Si(THI)_2)ZrMe_2$	1.53	3.15	-	90	72	6.6	4.97
145-1	$(Me_2Si(THI)_2)ZrMe_2$	1.53	0.03	-	90	44	182.0	1.8
131-5	$Cp^*_2HfMe_2$	1.53	ND	-	90	44	150.0	1.8
133-1	$Cp^*_2HfMe_2$	2.53	3.15	44.5	45	미량	ND	ND
144-3	$Cp^*_2HfMe_2$	1.53	0.03	-	90	29	182	1.7
133-3	$Cp^*_2HfMe_2$	1.53	3.15	-	90	미량	ND	ND
147-4	$Cp^*_2HfMe_2$	1.5	0.08	-	60	83	100.3	1.82
147-6[b]	$Cp^*_2HfMe_2$	1.5	0.08	-	60	47	292.1	2.2

ND는 측정되지 않음을 나타냄.

-는 해당 성분의 부재를 나타냄.

Cp는 사이클로펜타디에닐을 나타냄.

Me는 메틸을 나타냄.

Cp^*는 펜타메틸사이클로펜타디에닐을 나타냄.

THI는 테트라하이드로인데닐을 나타냄.

DTBP는 2,6-디-t-부틸 피리딘을 나타냄.

a는 모든 성분을 첨가하고 3분 후 첨가한 이소부틸렌을 나타냄.

b는 온도가 -40℃임.

$Cp^*_2ZrMe_2$는 비스(펜타메틸사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디메틸을 나타냄.

추가의 중합은 톨루엔을 용매로서 사용하는 것을 제외하고, 상기 기재한 과정에 따라 수행하였다. 데이터 및 조건은 표 4에 보고되어 있다.

[표 4]

-20℃, 톨루엔중에서의 이소부틸렌 중합

실행번호	촉매	[촉매]×10³ (몰/L)	[H₂O]×10³ (몰/L)	[DTBP]×10³ (몰/L)	시간 (분)	단리 수율 (%)	Mn×10³	Mw/Mn
153-1	$Cp^*_2ZrMe_2$	1.28	<0.1	-	45	26	96.7	2.1
153-6	$Cp^*_2ZrMe_2$	1.28	<0.1	-	45	10	133.9	1.68
153-2	$Cp^*_2HfMe_2$	1.47	<0.1	-	45	56	131.4	1.89
153-3	$(Me_2Si(THI)_2)ZrMe_2$	1.56	<0.1	-	45	18	124.1	1.74

Cp는 사이클로펜타디에닐을 나타냄.

Cp^*는 펜타메틸사이클로펜타디에닐을 나타냄.

Me는 메틸을 나타냄.

THI는 테트라하이드로인데닐을 나타냄.

-는 해당 성분의 부재를 나타냄.

C. 포화 탄소양이온으로의 중합

중합은 이소부틸렌 5㎖ 및 염화메틸렌(표 6) 65㎖ 또는 클로로벤젠(표 5)(H_2O 1.4×10^{-3}몰/L을 함유함)을

혼합하고 -20℃로 냉각시키는 것을 제외하고, 상기한 일반적인 과정에 의해 실행하였다. 트리페닐메틸 테트라플루오로페닐붕소 83㎎을 염화메틸렌 2㎖에 용해시키고, 처음의 용액에 첨가하였다. 중합이 곧 이어 일어나며, 60분동안 수행하였다. 그 다음, 중합은 과량의 메탄올로 급냉시켜 정지시켰다. 데이터 및 조건은 표 5 및 표 6에 보고되어 있다.

[표 5]

-20℃, 클로로벤젠중에서의 이소부틸비닐에테르 중합

실행번호	촉매	[촉매]×10³ (몰/L)	[H_2O]×10³ (몰/L)	[DTBP]×10³ (몰/L)	시간 (분)	단리 수율 (%)	Mn×10⁻³	Mw/Mn
154-1	$Cp^*_2ZrMe_2$	1.28	0.08	-	45	85	5.4	7.69
154-2	$(Me_2Si(THI)_2)ZrMe_2$	1.56	0.08	3.3	45	85	6.7	8.8
155-1	$Cp^*_2ZrMe_2$	1.28	0.08	-	90	21	28.3	4.02
155-4	$Cp^*_2ZrMe_2$	1.28	0.08	-	90	58	3.8	4.05
155-2	$Cp^*_2HfMe_2$	1.28	0.08	-	90	78	4.8	8.75

Cp는 사이클로펜타디에닐을 나타냄.

Cp^*는 펜타메틸사이클로펜타디에닐을 나타냄.

Me는 메틸을 나타냄.

THI는 테트라하이드로인데닐을 나타냄.

-는 해당 성분의 부재를 나타냄.

[표 6]

$Ph_3C^+B(pfp)_4^-$에 의해 촉진되는 이소부틸렌 중합

실행번호	[단량체, M] 몰/L	[촉매]×10³ (몰/L)	[H_2O]×10³ (몰/L)	시간(분)	온도(℃)	단리 수율 (%)	Mn×10⁻³	Mw/Mn
136-1	0.97	1.38	1.4	60	-20	66	24.5	2.5
136-2	0.32	1.38	1.4	60	-20	16	3.2	7.1
137-2[a]	0.97	1.38	1.4	60	-20	미량	ND	ND
138-1[b]	0.97	5.56	1.4	60	-20	4	ND	ND
138-2[c]	0.97	5.56	1.4	60	-20	미량	ND	ND
140-4	0.97	5.56	ND	60	-20	61	6.3	2.1
143-6	6.3	1.95	0.03	60	-20	18	3.3	8.3
147-2	6.3	0.72	3.5	60	-20	30	9.9	2.08
134-2	6.3	1.3	6.3	60	-20	56	12	2.29
147-8	6.3	0.72	0.08	60	-40	9	41.3	1.5
147-1	6.3	0.72	3.5	60	-20	30	9.4	2.1
152-4[d]	6.3	1.3	0.08	60	-20	52	1.5	7.0
152-3[e]	6.3	1.3	0.08	60	-20	53	5.7	2.45

a는 4.1×10^{-4}몰/L로 첨가된 Ph_3COH.

b는 2.2×10^{-3}몰/L로 첨가된 2,6-디부틸피리딘.

c는 1.4×10^{-3}몰/L로 첨가된 Ph_3CCl.

d는 2.1×10^{-3}몰/L로 첨가된 페놀.

e는 1.2×10^{-3}몰/L로 첨가된 메탄올.

ND는 데이터가 없음을 나타냄.

추가의 중합은 실시예 1에 기재된 과정에 따라 수행하였다. 개별적인 조건 및 데이터는 표 7에 보고되어 있다. 모든 반응은, 2-1 및 2-2를 -20℃에서 수행하는 것을 제외하고는, -80℃에서 수행하였다.

이소부틸렌 중합은 리튬 테트라퍼플루오로페닐붕소("a")를 표 7에 기술된 전구체("b")와 반응시켜 제조한 $R_3C^+B(pfp)_4^-$에 의해 개시하였다.

[표 7]

실행번호	전구체 b	[M] 단량체 $\times 10^3$(몰/L)	[I] $\times 10^3$ (몰/L)	[Li][a] $\times 10^3$ (몰/L)	용매[c]	단리 수율 (%)	Mn $\times 10^3$	Mw/Mn
36-4[d]	TBDCC	3.8	2.0	4.3	CH_2Cl_2	100	8.77	20.82
36-5	TBDCC	1.9	2.0	4.3	CH_2Cl_2	100	87.12	10.9
159-1	TBDCC	1.9	1.9	3.8	m60/40	96	53.7	4.8
159-2	TBDCC	1.9	1.9	3.8	m60/40	96	47.2	5.0
159-3[e]	TBDCC	1.9	1.9	3.8	m60/40	73	15.7	2.4
159-4[f]	TBDCC	1.9	1.9	3.8	m60/40	86	7.54	3.7
160-1	TMPCI	1.9	1.7	1.9	m60/40	92	1980.2	2.5
160-2	TBDCC	1.9	1.9	3.8	m60/40	87	2.8	1.9
162-4[g]	TBDCC	6.3	6.3	12.6	CH_2Cl_2	81	2.18	3.3
162-5[h]	TBDCC	6.3	6.3	12.6	CH_2Cl_2	ND	ND	ND
162-6[i]	TBDCC	6.3	6.3	12.6	CH_2Cl_2	61	18.5	6.2
164-1	TBDCC	1.9	1.9	3.8	MCH	85	67.6	2.96
164-2[j]	TBDCC	1.9	1.9	3.8	MCH	28	12.5	5.0
2-1	PIB-2000	1.9	1.9	3.8	m60/40	94	28.0	3.3
2-2	TBDCC	1.9	1.9	3.8	m60/40	99	4.7	6.0
3-1	BzBr	2.5	1.9	2.5	CH_2Cl_2	59	2313.8	2.6
3-2	$BzNO_2Br$	2.5	1.9	1.9	CH_2Cl_2	8	2900.	1.93
3-3	TBDCC	1.9	1.9	7.6	MCH	100	52.2	3.8
3-5	TBDCC	1.8	1.8	3.75	m70/30	96	30.5	5.6
3-6	TBDCC	1.8	1.8	3.75	m57/43	85	ND	ND
42-4	-	1.9	-	3.8	mx60/40	17	1606.7	2.0

-는 부재를 나타냄.

ND는 이용할만한 데이터가 없음을 나타냄.

a는 리튬을 테트라퍼플루오로페닐붕소를 나타냄.

b: TBDCC는 1,3-비스(1-클로로-1-메틸에틸)-5-t-부틸벤젠을 나타내고, TMPCI는 2-클로로-2,4,4-트리메틸펜탄을 나타냄, PIB-2000은 α,ω-t-클로로폴리이소부틸렌을 나타냄(Mn은 2000), BzBr은 벤질 브로마이드를 나타냄, $BzNO_2Br$은 o-니트로벤질브로마이드를 나타냄.

c: MCH는 메틸사이클로헥산을 나타내고, CH_2Cl_2은 메틸디클로라이드를 나타내고, m은 (MCH)/(CH_2Cl_2)의 혼합물을 나타내고, 수는 용액중의 용적%를 나타내고, mx는 (헥산)/(CH_2Cl_2)의 혼합물을 나타내고, 수는 용액중의 용적%를 나타냄.

d는 5분 후에 단량체 5㎖를 순차 첨가함을 나타냄.

e는 공급물내 10몰% β-피넨을 나타냄.

f는 공급물내 10몰% 이소프렌을 나타냄.

g는 β-피넨 단독중합을 나타냄.

h는 공급물내 10몰% p-메틸스티렌을 나타냄.

i는 5분 후 p-메틸스티렌 3㎖를 순차 첨가함을 나타냄.

j는 공급물내 10몰% 4-비닐사이클로헥센을 나타냄.

중합은 30 내지 60분동안 수행하였다.

D. 치환된 실릴륨으로의 중합

중합은 달리 나타내는 것을 제외하고 상기 기술한 대로 10분동안 수행하였다. 개별적인 조건 및 데이터는 표 8에 보고되어 있다.

[표 8]

$Et_3Si^+B(pfp)_4^-$으로의 이소부틸렌 중합

실행번호	[M], 몰/L	[촉매]×10³ (몰/L)	용 매	온도(℃)	단리 수율(%)	Mn×10³	Mn/Mw
120-1	6.3	11.0	MCH	-20	54	700	2.7
120-2	6.3	11.0	MCH	-20	48	.9	2.7
120-3	12.6	미량	순수한 상태	-20	100	21.4	3.2
121-1	6.3	9.4	MCH	-20	ND	2.1	6.6
123-1	6.3	4.2	MCH	-20	<1	ND	ND
123-2	6.3	2.77	MCH	-80	6	115.9	4.6
123-3	6.3	2.7	ClBz	-45	100	5.9	13.1
129-1[b]	6.3	1.26	MP	-20	73	77.8	1.75

ND는 이용할만한 데이터가 없음을 나타냄.

MCH는 메틸사이클로헥산을 나타냄.

ClBz는 클로로벤젠을 나타냄.

MP는 메틸프로판을 나타냄.

b는 5-t-부틸-비스-1,3-(1-클로로-1-메틸에틸)벤젠을 나타냄.

E. CP_2HfMe_2 및 $Ph_3CB(pfp)_4$에 의한 에틸렌/이소부틸렌 공중합

중합은 교반중인 파르(Parr) 반응기중에서 -20℃에서 수행하였다. 이소부틸렌(20㎖)을 반응기중에서 바로 건조시킨 무수 클로로벤젠 40㎖에 용해시켰다. 반응기를 -20℃에서 밀봉하고 온도조절하였다. 별도로 촉매를 제조하고 CP_2HfMe_2 10㎎ 및 $Ph_3CB(pfp)_4$ 19㎎을 각각 용매 2㎖에 용해시키고, 용액을 합함으로써 활성화시켰다. 그 다음, 활성화 촉매 용액을 교반중인 반응 용기에 첨가하였다. 그 결과 이소부틸렌 중합이 일어나고, 예정한 시간(T_1)동안 계속 수행하였다. 그 다음, 반응기를 에틸렌으로 60psi(414kPa)로 가압하였다. 일정시간 동안(T_2) 동안 상기 압력을 유지하며 반응을 계속 수행하였다. 그 다음, 메탄올을 첨가하여 반응을 정지시켰다. 메탄올로 침전시키고, 세척하고, 진공중에서 건조시켜 중합체 덩어리를 단리하였다. 양성자 NMR에 의해 분자량 및 조성을 분석한 후, 샘플을 하기 방법에 따라 추출하였다.

[표 9]

실행번호	촉 매	[촉매]×10⁴ (몰/L)	[HO]×10³ (몰/L)	T_1(분)	T_2(분)	단리 수율(%)
158-3	Cp_2HfMe_2	7.6	0.08	10	4	9.78
158-1	$Cp^*_2ZrMe_2$	6.4	0.08	15	30	11.0

Cp는 사이클로펜타디에닐을 나타냄.

Cp^*는 펜타메틸사이클로펜타디에닐을 나타냄.

Me는 메틸을 나타냄.

[표 10]

실행번호	Mn	Mw/Mn	양식(modality)	1H-NMR 중량% PIB	1H-NMR 중량% PE
158-3	9740	11.8	2	84	16
158-1	74,000	8.0	2	85	15

샘플 158-3에 대한 추출 방법은 다음과 같다.

샘플 158-3 0.6092g을 고온의 메틸사이클로헥산으로 처리하고, 두 분별액으로 나누었다. 분별액 A(고온의 메틸사이클로헥산 불용성 부분)는 ^{1}H-NMR한 결과 폴리에틸렌 피크만을 나타내었으며, 원래 샘플의 1.27중량%로 구성되었다. 분별액 B(고온의 메틸사이클로헥산 가용성 부분)는 폴리에틸렌과 폴리이소부틸렌의 ^{1}H-NMR 피크를 둘다 나타내었으며, 두 분별액으로 나누었다. 분별액 C(클로로포름 불용성 분별액)는 폴리에틸렌과 폴리이소부틸렌 ^{1}H-NMR 피크를 둘다 나타내는 것으로 밝혀졌다. 분별액 D(플로로포름 가용성 분별액)는 폴리이소부틸렌 ^{1}H-NMR 피크만을 함유하는 것으로 밝혀졌다. 분별액 C에 대한 ^{1}H-NMR은 도 1 이다. 이러한 데이터로부터, 분별액 A는 폴리에틸렌, 분별액 B는 폴리에틸렌, 폴리이소부틸렌 및 에틸렌과 이소부틸렌의 공중합체, 분별액 C는 에틸렌-이소부틸렌 공중합체, 분별액 D는 폴리이소부틸렌을 함유하는 것으로 결론지을 수 있다.

샘플 158-3 및 158-1에 대한 추출 방법은 하기와 같이 별도로 수행하였다.

조질의 샘플을 고온의 헥산으로 처리하였다. 고온 헥산 불용성 부분(분별액 1)은 ^{1}H-NMR 결과 폴리에틸렌 신호만을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 고온의 헥산 가용성 부분(분별액 2)은 ^{1}H-NMR 결과 폴리에틸렌과 폴리이소부틸렌 신호 둘다를 나타내는 것으로 밝혀졌다. 분별액 1을 추가로 고온의 메틸사이클로헥산에 적용시켰다. 상기 불용성 부분 및 가용성 부분(분별액 3 및 5)은 각각 ^{1}H-NMR 결과 폴리에틸렌 신호만을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 분별액 2를 실온의 헥산(여기에서 실온의 클로로포름을 대체할 수 있음)에 적용시켰다. 헥산(/클로로포름) 불용성 부분(분별액 4)은 ^{1}H-NMR 결과 폴리에틸렌과 폴리이소부틸렌 신호를 둘다 나타내는 것으로 밝혀졌다. 헥산/클로로포름 부분(분별액 6)은 폴리이소부틸렌 신호만을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 도 2는 분별액 4에 대한 ^{1}H-NMR이다. 추출에 대한 추가의 정보는 표 11에 제시되어 있다.

[표 11]

샘 플	분별액 3		분별액 4		분별액 5		분별액 6	
	중량%	Pol*	중량%	Pol*	중량%	Pol*	중량%	Pol*
158-3	1.7	PE	1.3	PE, PIB-PE	19	PE	78	PIB
158-1	17.2	PE	0	0	11.6	PE	71.2	PIB

Pol*은 분별액에 존재하는 중합체를 나타냄.

상기한 과정을 따라 추가의 실시예를 수행하였다. 그 데이터는 표 12에 보고되어 있다.

[표 12]

실행번호	[M] (몰/L)	[I]×10^3 (몰/L)	용매	온도(℃)	수율(%)	Mn	Mw/Mn
11-1	3.6	PPOH, 1.8	$MeCl_2$	-30	24	159,300	2.2
11-4	3.6	PPOH, 1.8	헥산	-30	<1	-	-
11-5	3.6	PPOH, 1.8	ClBz	-30	18	80,000	2.1
12-1	3.6	TBDCC, 2.0	$MeCl_2$	-30	82	13,200	4.0
12-7	3.6	H_2O, 2.5	$MeCl_2$	-30	76	164,900	2.6
12-4	3.6	BrMP, 1.6	$MeCl_2$	-30	34	199,600	2.9
13-3	3.6	H_2O, 3.3	$MeCl_2$	-50	4	513,300	3.4
75-1	1.8	H_2O, 1.0	$MeCl_2$	-50	96	908,000	4.3
112-1	1.8	H_2O, 1.0	$MeCl_2$	-50	94	225,100	4.9
112-2	3.6	H_2O, 1.0	$MeCl_2$	-50	87	410,600	4.2
75-2	3.6	H_2O, <1.0	$MeCl_2$	-50	17	1,330,880	4.2
117-3	3.6	H_2O, <1.0	90/10*	-50	9.9	711,924	5.6
117-4	3.6	H_2O, <1.0	90/10*	-50	<1	-	-
11-11	3.6	PPOH, 1.8	톨루엔	-50	<1	-	-
11-12	3.6	PPOH, 1.8	헥산	-50	<1	-	-
11-7	3.6	PPOH, 1.8	$MeCl_2$	-80	6	1,550,000	2.0
11-10	3.6	PPOH, 1.8	톨루엔	-80	<1	-	-

촉매 농도($B(pfp)_3$)는 3.0×10^{-3}몰/L이며, 단, 75-1의 경우에는 4.2×10^{-3}몰/L이다. M은 개시제이고, ClBz는 클로로벤젠이고, *는 $MeCl_2$/헥산 혼합물이고, 실행 시간은 30분이고, PPOH는 2-페닐프로판-2-올이고, TBDCC는 5-t-부틸-1,3-비스(1-클로로-1-메틸에틸)벤진이고, BrMP는 2-메틸-2-브로모프로판이고, $MeCl_2$는 염화메틸렌이고, MeCl은 염화메틸이다(수는 각 용매의 용적%를 가리킴).

그 다음, 달리 나타낸 것을 제외하고, 상기한 과정에 따라 이소부틸렌을 소프렌과 공중합체시켰다. 이소부틸렌 농도는 3.6몰/L이고, 이소프렌 농도는 7.8×10^{-2}몰/L이고, $B(pfp)_3$ 농도는 3.9×10^{-3}몰/L이고, 수행 시간은 30분이었다. 그 결과는 표 13에 제시되어 있다.

[표 13]

실행 번호	개시제[I] $\times 10^3$몰/L	온도 (℃)	수율 (%)	Mn	Mw/Mn	이소프렌 혼입율%	분지율%
11-2	PPOH, 18	-30	44	94,400	2.1	1.0	0.07
12-2	TBDCC, 2.0	-30	55	53,900	2.5	1.4	0.05
12-5	BrMP, 1.8	-30	7	173,100	2.0	1.0	0.07
13-1	H_2O, 2.4	-30	14	103,800	3.1	1.3	0
112-3	H_2O, 1.0	-50	21	218,300	2.8	0.7	0
11-8	PPOH, 1.8	-80	3	332,500	3.3	0.6	0

분지율% 및 이소프렌 혼입율%은 양성자 NMR에 의해 측정하였음.

표 14에 나타낸 데이터를 제외하고, 일반적으로 상기한 과정에 따라 이소부틸렌을 파라메틸스티렌과 공중합시켰다. 이소부틸렌(ISB) 농도는 3.6몰/L이고, 파라메틸스티렌 농도는 7.8×10^{-3}몰/L이고, $B(pfp)_3$ 농도는 3.9×10^{-3}몰/L이고, 실행 시간은 30분 이었다. PMS(파라메틸스티렌) 혼입율%, ISB%은 양성자 NMR에 의해 측정 하였다.

[표 14]

실행 번호	용매	온도 (℃)	수율 (%)	Mn	Mw/Mn	PMS 혼입율%	ISB%
11-3	$MeCl_2$	-30	85	43,500	2.3	1.4	75
11-6	ClBz	-30	40	33,300	2.0	1.5	78
12-3	$MeCl_2$	-30	94	16,900	2.8	1.7	71
12-6	$MeCl_2$	-30	53	22,400	3.6	2.0	71
13-2	$MeCl_2$	-30	47			2.0	78
114-1	$MeCl_2$	-50	39	127,400	2.3	1.5	70
13-4	$MeCl_2$	-50	4	112,300	3.1	NA	NA
115-6	$MeCl_2$	-50	41	92,900	2.3	1.5	72

NA는 분석하지 않음을 나타냄.

본 발명은 반응성 양이온원(예: 메탈로센)과 비배위 음이온을 혼합하고, 올레핀의 양이온 중합을 개시할 수 있는 조합을 얻는 것을 비롯한, 많은 신규한(지금까지는 알려지지 않은) 중합반응 가능성이 존재함을 입증한다. 중합체 분자량 및 중합 특성은 전형적으로 양이온 중합에서 반응성 양이온원의 특성에 따라 좌우되기 때문에, 본 발명은 또한 다른 개선된 중합 특성(수율, 분자량 분포, 전환율 등이 있으나, 이에 한정되지 않음)을 갖는 더 큰 분자량의 중합체를 수득하는 신규한 방법을 제공한다. 이러한 조합은 종래의 루이스산 기계의 시스템에서는 가능하지 않았다.

전이금속 유도체와 비배위 음이온에 의한 이소부틸렌과 다른 양이온 중합성 단량체(예: 이소부틸비닐에테르)의 양이온 중합은 표 1 내지 표 5에 기술되어 있다. (이러한 개시 형태는 또한 엘리아스(H. G. Elias)의 문헌[Macromolecules](Plenum Press, 1984, Vol. 2. p. 641f)]에 기술된 다른 종래의 양이온 단량체에도 적용할 수 있다.) 또한, 상기 촉매 시스템은 양이온성으로 중합할 뿐만아니라, 공지의 루이스산 시스템의 경우에 전형적으로 사용되는 온도보다 높은 온도에서 놀랍게도 고분자량의 폴리이소부틸렌을 생성시킬 수 있다. 표 4의 중합은 -20℃에서 수행하지만, 여전히 우수한 수평균 분자량 및 중량평균 분자량(Mw=Mn×Mw/Mn)이 얻어짐을 주의한다. 다른 촉매들은 상기 온도에서 이러한 성능을 거의 나타낼 수 없다. 다른 촉매들이 본 발명의 성능보다 거의 우수하지 않음을 나타내는 증거는 케네디(J. P. Kennedy)의 문헌[Cationic Polymerization of Olefins: A Critical Inventory(J. Wiley & Sons, 1975, p. 130, 이하 참조)]을 참조한다. 또한, 케네디의 문헌에 나와 있는 공지된 촉매는 거의 균일하지 않으며, 본 발명만큼 화학적으로 간단하지 않다.

본 발명에 사용된 비사이클로펜타디에닐 전이금속 화합물은 에틸렌과 같은 특정 올레핀 단량체의 배위 중합을 촉진하는 것으로 공지되어 있다. 그러나, 에틸렌은 불량한 양이온 단량체이며, 이들 촉매의 존재하에 양이온적으로 중합하는 것으로 생각되지 않는다. 이소부틸렌 및 이소부틸비틸에테르(종래의 양이온 단량체)를 중합하는 이들 촉매의 능력은 입증된 바 있기 때문에, 양이온 중합 및 배위 중합 둘다에 대한 상기 촉매의 이원성이 밝혀졌다. 따라서, 선택된 단량체 세트에 대하여 적당한 조건을 사용한다면, 임의의 촉매는 한 반응기에서 두 단량체 종류를 중합할 수 있다. 또한, 선택된 촉매 및 조건에 따라, 두 상이한 부류의 단량체의 블렌드 또는 공중합체를 제조할 수 있다.

본 발명의 바람직한 태양에서 이원성의 많은 일면 중 하나가 표 9 내지 표 11(에틸렌과 이소부틸렌의 공중합체를 나타냄)에 설명되어 있다. 에틸렌과 이소부틸렌의 공중합체가 제조되었다는 증거는 용매 추출 데이터로부터 제공된다. 생성물의 추출 및 분석 결과, 블렌드 또는 공중합체, 또는 둘의 혼합물이 반응중에 제조되었는지의 여부를 알 수 있다. 본원에 제시된 데이터는 블렌드와 공중합의 생성이 모두 가능함을

나타낸다.

본 발명은 또한 루이스산 금속 할라이드와 양성자원(예: 물, 알콜 등)의 안정한 양이온 염의 작용에 의한 양이온 단량체 중합의 양성자 개시는 안정한 양이온 염이 표 6에 기술된 비배위 음이온을 함유하는 경우 가능함을 나타낸다. 물과 안정한 양이온 염의 반응은 공지되어 있지만(레드위드(A. Ledwith) 및 쉐링턴(D. C. Scherrington)의 문헌[Adv. Polym. Sci., 19, 1(1973)]을 참조), 이들이 이소부틸렌의 중합을 일으킨다고 공지되어 있지는 않다. 비배위 음이온의 본 발명의 용도는 물로부터의 양성자로부터 이소부틸렌을 개시시키고, 이 반응을 이소부틸렌 중합체의 개시 단계가 되게 하는데 필요한 주요소를 제공한다. 이러한 결론은 단량체 농도 또는 몰 농도의 증가는 전체적인 수율을 증가시킴을 나타내는 실험 136-1, 136-2 및 143-6, 147-2, 134-2의 데이터에 의해 지지된다. 이것은 "물" 및 단량체가 모두 중합 반응에서 소비됨을 나타낸다. 실험 137-2 및 138-2는 부산물 농도(Ph_3COH)를 증가시키거나 또는 불량한 해리 특성을 갖는 통상의 염(Ph_3CCl)을 도입하는 것은 이소부틸렌의 개시를 억제함(즉, 부산물은 양성자가 더 많이 결합되어 있는 왼편으로 평형을 유도하여 소량의 NCA가 유리 양성자와 균형을 이룸)을 나타낸다. 따라서, 본원에 상기한 비배위 음이온을 사용하여 이제 양이온 중합의 양성자 개시가 가능 해졌다.

또한, 본 발명은 또한 탄소양이온 개시 부위의 형성에 의해 양이온 중합을 개시하는 방법을 제공한다. 예를 들어, NCA의 리튬염과 활성 유기 할라이드(벤질, 알릴, t-알킬 등과 같은 비교적 안정한 탄소양이온을 제공하는 것을 정의됨)의 반응은 양이온 단량체를 중합시키는 활성 중합 부위를 생성한다. 유기 할라이드와 루이스산 금속 할라이드의 금속 염과의 반응에 의해 탄소양이온 중합을 개시하는 유사한 반응은 공지되어 있으나, 이 반응은 통상적으로 루이스산 염중 은염(예컨대, $AgBF_4$)을 사용하지 않으면 불량한 수율을 제공하는 불량한 개시제이다. 은염을 사용하여 은 할라이드(보통 클로라이드 또는 블로마이드)염의 침전에 의해 반응을 완성시켰다. 마찬가지로, 알칼리 및 알칼리 토금속과 같은 저금 금속 염은 일반적으로 개시를 위한 완전한 반응을 제공할 수 없다. 이는 특히 리튬염의 경우에 그러하다. 따라서, NCA의 리튬염이 이 기법을 사용한 이소부틸렌 중합의 개시를 일으키기에 효율적이라는 사실은 예상외다. 사실 대부분의 경우에, 리튬염/NCA 혼합물을 사용하여 얻은 수율은 꽤 높으며, 용매 및 온도 조건, 및 단량체와 개시제의 두 성분(NCA의 유기 할라이드 및 리튬염)의 농도를 선택함으로써 전체 스펙트럼에 걸친 분자량을 제조할 수 있다.

마지막으로, 표 8은 NCA를 사용하여 양이온 중합을 개시하는 또 다른 방법을 타나낸다. 표 8에서, NCA 개념을 실리륨 염으로부터의 개시에 적용한다. 비교적 안정한 실릴륨 염은 신규한 화학물질(C&EN, 1983년 11월 8일, p.41)이며, 놀랍게도 이들 염은 올레핀을 중합한다. 그러나, 본 발명은 실제적으로 무한성 중합을 촉진하는 실릴륨 조성물을 제공한다. 극성 용매 또는 순수한 이소부틸렌 중에서 NCA의 실릴륨염과 혼합하는 경우, 이러한 중합반응은 페퍼(D. C. Pepper) 및 레일리(P. J. Reilly)가 스티렌 중합(Procoed. Royal Soc. Chem., Ser. A, 291, 41(1966))에 대하여 정의한 "무한성"(terminationless)이다. 달리 말하자면, 제 1 단량체 전하가 소비되면, 단량체를 추가로 첨가하여 중합을 계속시키고, 제 2 배치를 완전히 소비하게 된다. 이 공정은 오염이 반응기에 생기거나 또는 반응을 의도적으로 정지시킬 때까지 계속될 수 있다. 양이온 단량체를 위한 무한 중합 촉매 시스템, 특히 이소부틸렌 중합은 이전에 공지된 바 없다.

본원에 기술된, 우선권 서류를 비롯한 모든 문헌은 본원에 참조로 인용되어 있다. 전술한 대략적인 설명 및 특정 태양으로부터 알 수 있듯이, 지금까지 본 발명의 형태를 예시하고 기술하였지만, 본 발명의 요지 및 범주를 벗어나지 않는 한 다양하게 변형시킬 수 있다. 따라서, 본 발명은 그에 의해 제한되어서는 안된다..

(57) 청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 용매의 존재하에서 중합 조건하에 양이온 및 상용성 비배위 음이온을 포함한 촉매와 하나 이상의 올레핀을 접촉시키는 것을 포함하며, 이때 상기 올레핀이 스티렌일 때, 상기 양이온이 사이클로펜타디에닐 티탄 금속 양이온인 경우 또 다른 상이한 올레핀이 또한 존재하는, 양이온 중합가능한 올레핀의 양이온 중합 방법.

청구항 2

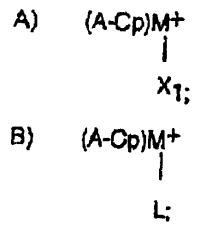
제 1 항에 있어서,

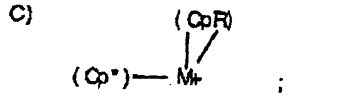
상기 양이온이 사이클로펜타디에틸 전이금속 양이온, 치환된 탄소 양이온, 치환된 실릴륨 양이온, 양성자, 치환된 게르마늄 양이온, 치환된 주석 양이온 또는 치환된 납양이온인 방법.

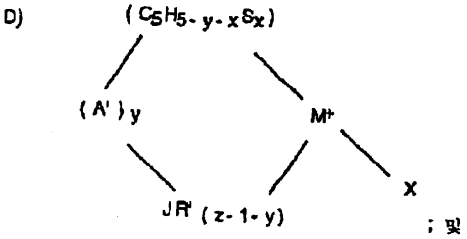
청구항 3

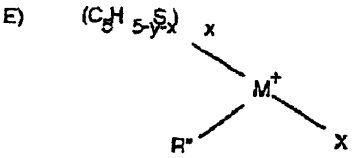
제 1 항에 있어서,

상기 양이온이 하기 (A) 내지 (E)의 일반식으로 표현되는 방법:









상기 식에서,

(A-Cp)는 (Cp)(Cp*) 또는 Cp-A'-Cp*이고;

Cp는 Cp*는 0 내지 5개의 치환기(S)로 치환되는 동일하거나 또는 상이한 사이클로펜타디에닐이며, 치환기(S)는 각각 독립적으로 하이드로카빌, 치환된-하이드로카빌, 할로카빌, 치환된-할로카빌, 하이드로카빌-치환된 오가노메탈로이드, 할로카빌-치환된 오가노메탈로이드, 이치환된 붕소, 이치환된 니토겐(pnictogen), 치환된 칼코겐(chalcogen) 또는 할로겐 라디칼인 라디칼 기이거나, 또는 Cp 및 Cp*는 인접한 두 S 기가 결합하여 C_4 내지 C_{20}의 고리 시스템을 형성함으로써 포화 또는 불포화된 다환상 사이클로펜타디에닐 리간드를 제공하는 사이클로펜타디에닐이고;

R은 사이클로펜타디에닐 라디칼 중 하나의 치환체이고;

A'은 Cp 및 Cp* 고리 또는 $(C_5H_{5-y-x}S_x)$ 및 $JR'_{(z-1-y)}$ 기의 회전을 제한할 수 있는 가교 기이고;

M은 4족, 5족 또는 6족 전이금속이고;

y는 0 또는 1이고;

$(C_5H_{5-y-x}S_x)$는 0 내지 5개의 S 라디칼로 치환된 사이클로펜타디에닐 라디칼이고;

x는 치환 정도를 나타내는 0 내지 5이고;

$JR'_{(z-1-y)}$은 J가 배위수 3의 15족 원소 또는 배위수 2의 16족 원소인 헤테로원자 리간드이고;

R"은 하이드로카빌 기이고;

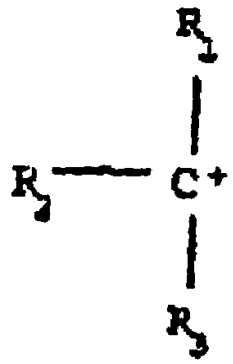
X 및 X_1은 독립적으로 수화물 라디칼, 하이드로카빌 라디칼, 치환된 하이드로카빌 라디칼, 할로카빌 라디칼, 치환된 할로카빌 라디칼, 및 하이드로카빌- 및 할로카빌- 치환된 오가노메탈로이드 라디칼 또는 치환된 니토겐 라디칼이며;

L은 올레핀, 디올레핀 또는 아린 리간드이거나, 또는 중성의 루이스 염기이다.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 양이온이 하기 일반식으로 표현되는 방법:



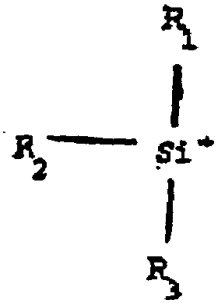
상기 식에서,

R_1, R_2 및 R_3은 독립적으로 수소이거나 또는 선형, 분지형 또는 환상 지방족 또는 방향족 기이며, 단 R_1, R_2 및 R_3 중 하나만이 수소일 수 있다.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 양이온이 하기 일반식으로 표현되는 방법:



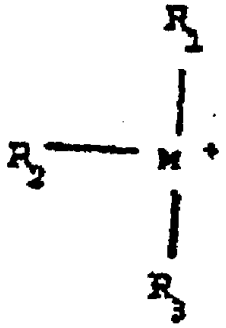
상기 식에서,

R_1, R_2 및 R_3은 독립적으로 수소이거나 또는 선형, 분지형 또는 환상 지방족 또는 방향족 기이며, 단 R_1, R_2 또는 R_3 중 하나만이 수소일 수 있다.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 양이온이 하기 일반식으로 표현되는 화합물들중에서 선택되는 방법:



상기 식에서,

M은 게르마늄, 주석 또는 납이고,

R_1, R_2 및 R_3은 독립적으로 수소이거나 또는 선형, 분지형 또는 환상 지방족 또는 방향족 기이며, 단 R_1, R_2 및 R_3 중 하나만이 수소일 수 있다.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 사이클로펜타디에닐 전이금속의 금속이 티탄, 지르코늄 또는 하프늄인 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상용성 비배위 음이온이 하기 일반식으로 표현되는 방법:

$[(M')^{m+}Q_1 \cdots Q_n]^{d-}$

상기 식에서,

M'은 금속 또는 메탈로이드이고;

d는 1 이상의 정수이고;

Q_1 내지 Q_n은 독립적으로 가교 또는 비가교된 수화물 라디칼, 디알킬아미도 라디칼, 알콕사이드 및 아릴옥사이드 라디칼, 하이드로카빌 및 치환된 하이드로카빌 라디칼, 할로카빌 및 치환된-할로카빌 라디칼 및 하이드로카빌 및 할로카빌-치환된 오가노메탈로이드 라디칼이고, Q_1 내지 Q_n중 하나는 할라이드 라디칼일 수 있고;

m은 M'의 전하가를 나타내는 정수이고,

n은 리간드 Q의 총수이다.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상용성 비배위 음이온이 트리페닐메틸퍼플루오로테트라페닐붕소 또는 트리스(펜타플루오로페닐)붕소인 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

양성자 소거제를 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 양성자 소거제가 2,6-디-t-부틸피리딘, 4-메틸-2,6-디-t-부틸-피리딘, 1,8-비스(디메틸아미노)-나프탈렌, 디이소프로필에틸아민 또는 이들의 혼합물 중 하나인 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 중합 조건이 약 -20℃ 미만의 온도인 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

양이온의 몰수 대 비배위 음이온의 몰수의 비가 약 1:1인 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 용매가 극성 용매인 방법.

청구항 15

제 1 항에 따른 방법에 의해 제조된 공중합체.

청구항 16

하나 이상의 용매중에서 중합 조건하에 상용성 비배위 음이온과 사이클로펜타디에닐 전이금속 양이온을 배위 중합성 단량체와 양이온 중합성 단량체와 접촉시키는 것을 포함하는, 하나 이상의 배위 중합성 단량체의 중합체와 하나 이상의 양이온 중합성 단량체의 중합체의 블렌드를 제조하는 방법.

청구항 17

제 16 항에 따른 방법에 의해 제조된 중합체 블렌드.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

중합이 -150℃ 내지 +20℃에서 수행되는 방법.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 올레핀이 이소부틸렌인 방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 올레핀이 이소부틸렌 및 이소프렌인 방법.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

상기 올레핀이 이소부틸렌 및 파라 알킬스티렌인 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 파라 알킬스티렌이 파라 메틸스티렌인 방법.

청구항 23

제 19 항에 있어서,

중합 온도가 약 -50℃ 내지 약 0℃인 방법.

청구항 24

하나 이상의 용매의 존재하에 약 -50℃ 내지 약 0℃의 양이온 중합 조건하에 제 1 올레핀을, 양이온 및 비배위 음이온을 포함한 촉매 시스템과 접촉시키는 것을 포함하는 제 1 올레핀의 중합체를 제조하는 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

하나 이상의 다른 올레핀이 중합동안에 존재하여, 동일한 촉매 시스템을 사용한 배위 중합에 의해 상기 제 1 올레핀과 상기 하나 이상의 다른 올레핀의 공중합체를 생성시키는 방법.

청구항 26

제 24 항에 있어서,

상기 제 1 올레핀이 이소부틸렌인 방법.

청구항 27

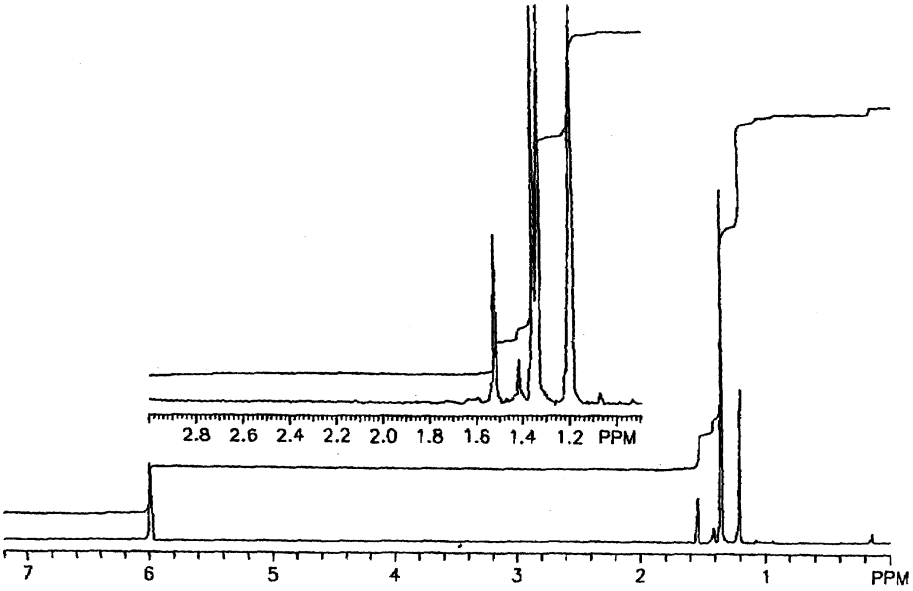
제 24 항에 따른 방법에 의해 제조된 중합체.

청구항 28

제 25 항에 따른 방법에 의해 제조된 중합체.

도면

도면1



도면2

