

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁶
C08F 210/18
C08F 4/645

(45) 공고일자 2005년04월08일
(11) 등록번호 10-0456710
(24) 등록일자 2004년11월02일

(21) 출원번호	10-1998-0704036	(65) 공개번호	10-1999-0071758
(22) 출원일자	1998년05월29일	(43) 공개일자	1999년09월27일
번역문 제출일자	1998년05월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1996/018922	(87) 국제공개번호	WO 1997/19965
국제출원일자	1996년11월27일	국제공개일자	1997년06월05일

(81) 지정국

국내특허 : 아일랜드, 알바니아, 오스트레일리아, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 캐나다, 중국, 쿠바, 체코, 에스토니아, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 케냐,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 오스트리아, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 영국,

(30) 우선권주장 08/565329 1995년11월30일 미국(US)

(73) 특허권자 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시건주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790

(72) 발명자

니에토-팔로모 제수스
미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 락스퍼 209

쇼우터덴 패트릭 제이 씨
벨기에 비-9185 와치테베크 스테이션스트라트 199 씨

망골드 데브라 진
미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 주니어 301

반 데르 헤이덴 람버투스 피 피 엠
네덜란드 엔엘-4535 지엘 테르누젠 잔스트라트 27

가르샤-마티 미구엘
벨기에 비-8370 블랑젠버지 조다엔슬란 24

크리 스티븐 에이치
스위스 체하-1293 벨레뤼-제네바 루트 드 비르루프 9

(74) 대리인 김창세

심사관 : 김장강

(54) 모노-올레핀/폴리엔인터폴리머,이의제조방법,이를 함유하는 조성물 및 이로부터 제조된 제품

요약

본 발명은 개선된 용융 장력, 개선된 가공성 또는 이 둘다를 갖는, (a) α -올레핀 및 환상 올레핀으로부터 선택된 모노-올레핀과 (b) 7개 이상의 탄소 원자를 갖고 2개의 용이하게 중합가능한 이중결합을 갖는 비-공액 폴리엔의 인터폴리머, 이 인터폴리머의 제조방법, 이 인터폴리머와 추가로 1개 이상의 천연 또는 합성 중합체 또는 1개 이상의 첨가제 또는 보조제를 포함하는 조성물 뿐만 아니라 이 인터폴리머를 용융 가공 조건에 적용시킴으로써 수득된 제품에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명은 모노-올레핀과 2개의 용이하게 중합가능한 결합을 갖는 폴리엔의 인터폴리머, 이의 제조방법, 이를 함유하는 조성물 뿐만 아니라 이 인터폴리머를 용융 가공 조건에 적용시킴으로써 수득된 제품에 관한 것이다.

배경기술

올레핀계 중합체, 특히 에틸렌 중합체 및 공중합체는 수년간 잘 공지되어 있다. 자유 라디칼-개시된 중합 공정에 의해 제조된 올레핀계 중합체는 일반적으로 우수한 가공성을 가지나 많은 용도에 사용하기에 충분하지는 않은 기계적 성질을 갖는다. 한편, 전이금속 배위 촉매에 의해 제조된 중합체는 많은 바람직한 물성을 갖지만, 용융 가공에 사용하기에는 제한이 되는 유동성을 갖는다. 폴리엔과 같은 특정 공단량체를 사용하여 전이금속 배위 촉매에 의해 제조된 올레핀계 중합체의 성질을 개선하기 위해서 많은 시도가 이루어졌다.

미국 특허 제 3,291,780 호는 배위 촉매, 특히는 바나듐 할라이드, 옥시할라이드, 또는 OR형(여기서 R은 유기 라디칼이다)을 사용하고 유기알루미늄 화합물을 조촉매로 하여 에틸렌, α -올레핀 및 비-공액 탄화수소 디엔, 예를 들면 디사이클로펜타디엔, 지방족 α -내부 디엔, 5-알케닐-치환된-2-노보넨, 5-메틸렌-2-노보넨 및 2-알킬-2,5-노보나디엔으로부터 제조된 중합체를 언급한다.

미국 특허 제 3,819,591 호는 개선된 냉간 유동을 나타내는 가황성 쇄 포화 탄성중합체성 α -올레핀 공중합체를 개시한다. 이들 공중합체는 에틸렌, 프로필렌, 단 1개의 중합가능한 이중결합을 갖는 비-공액 디올레핀 및 2개의 중합가능한 이중결합을 함유하는 폴리올레핀으로 이루어진다. 후자의 폴리올레핀은 분지쇄를 중합체에 도입시킬 수 있는 것으로 언급되어 있다. 이들 중합체들은, 유기알루미늄 화합물과 가용성 바나듐 화합물에 의해 제조되었다.

미국 특허 제 3,984,610 호는 에틸렌, 임의적으로는 α -올레핀, 및 8개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -오메가 디엔으로부터 선택된 디엔 및 각각 용이하게 중합 가능한 2개의 이중결합을 갖는 메틸렌 내생 환상 디엔의 부분 결정질 열가소성 중합체에 관한 것이다. 이들 중합체들은 보다 높은 점성 유동 활성화 에너지 및 낮은 잔여 탄소-탄소 이중결합 포화도를 갖는다고 기술되어 있다. 점성 유동 활성화 에너지(E_A)는, 특정 온도 범위에서 중합체의 용융 점성의 변화를 반영하는 유동성을 갖는 것으로 기술되어 있다. 용융 점성의 변화가 클수록 활성화 에너지는 커진다. 사용된 촉매는 바람직하게는 유기알루미늄 화합물과 바나듐 화합물이다. 본원에 개시된 공정은 비교적 낮은 촉매 효율성을 갖는다.

EP-A-219,166은 에틸렌, 임의로는 1개 이상의 α -올레핀, 7개 이상의 탄소원자 및 2개 이상의 비-공액 이중결합을 갖는 1개 이상의 다불포화 화합물의 중합체를 기술한다. 다불포화 화합물은 점성 유동 활성화 에너지에 현저하게 영향을 주지 않는 양으로 사용된다. 다불포화 화합물의 사용량은 중합체의 유동성, 예를 들면 용융 유동 지수 비 및 점성률과 같은 기타 성질에 영향을 미치지 않으면서 광학성을 개선시키는 양이었다. 사용된 촉매 시스템은 티타늄 테트라부톡사이드/세스퀴에틸 알루미늄 클로라이드/에틸부틸 마그네슘/이소프로필 클로라이드 시스템이었다.

EP-A-273,655는 좁은 분자량 분포 및 공단량체의 좁은 조성 분포를 갖는 에틸렌, 임의로 α -올레핀, 및 1,5-헥사디엔의 가교결합되지 않은 중합체를 개시한다. 이 중합체는 바람직하게는 장쇄 분지/분자내 커플링이 실질적으로 없고, 사이클로펜탄 구조로서 중합체에 혼입된 실질적으로 모든 1,5-헥사디엔을 갖는다. 사용된 촉매 시스템은 알루미늄 산 조촉매와 메탈로센 착체이다.

EP-A-667,359는 올레핀으로부터 유도된 단위 및 200 내지 800,000의 중량 평균 분자량을 갖는 디올레핀으로부터 유도된 단위를 포함하는 올레핀 공중합체를 개시하며, 여기서 디올레핀으로부터 유도된 단위의 함량(몰%(DOU))과 불포화기의 총 함량(몰%(TUS))간의 관계는 0.001 내지 200이다.

EP-416,815는 구속된(strained) 기하학을 갖는 착체 및 이러한 조촉매를 포함하는 촉매 시스템을 기술한다. 공액 및 비-공액 디엔 및 폴리엔은 부가 중합가능한 단량체의 군에 속한다. 상기 특허는 올레핀과 비닐리덴 방향족 단량체의 인터폴리머 또는 올레핀과 장애 지방족 비닐리덴 화합물의 인터폴리머를 포함하는 유사-랜덤 중합체를 개시한다. 디비닐벤젠이 적합한 비닐리덴 방향족 단량체로서 언급되고, 비닐사이클로헥센이 적합한 장애 지방족 비닐리덴 화합물로서 언급된다.

미국 특허 제 5,272,236 호 및 제 5,278,272 호는 1개 이상의 C_{3-20} α -올레핀 및/또는 C_{2-20} 아세틸렌적으로 불포화된 단량체 및/또는 C_{4-18} 디올레핀과 에틸렌과의 인터폴리머일 수 있는 실질적으로 선형인 중합체를 개시한다. 실질적으로 선형인 중합체는 전형적인 선형 올레핀계 중합체와 관련되어 현저히 개선된 가공성을 갖는다.

미국 특허 제 5,470,993 호 및 WO-9500526은 Ti(II) 및 Zr(II) 착체 및 이를 포함하는 부가 중합 촉매를 개시한다. 2 내지 100개의 탄소 원자를 갖는 에틸렌적으로 및/또는 아세틸렌적으로 불포화된 단량체를 중합시키는데 이 촉매를 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.

현존 생성물 및 공정에도 불구하고, 개선된 가공성 또는 개선된 용융 장력, 또는 둘 모두를 갖고 추가로 배위 촉매에 의해 제조된 선형 올레핀계 중합체와 유사한 기계적 및 광학 성질을 갖는 올레핀계 중합체를 제공하는 것이 바람직하다. 이러한 올레핀계 중합체가 매우 소량의 촉매 잔사를 함유하는 것이 매우 바람직한데, 즉 중합체를 세척하는 등의 공정에 의해 이러한 촉매 잔사를 제거할 필요가 없을 정도로 높은 촉매 활성 및 생산성을 갖도록 제조되는 것이 바람직하다. 더욱이 비교적 비싼 폴리엔을 매우 소량으로만 사용하여 개선된 성질을 갖는 중합체를 제공하는 것이 바람직하다. 광범위한 밀도, 특히 비교적 낮은 밀도, 예를 들면 0.85g/cm^3 내지 0.930g/cm^3 의 범위에서 이러한 개선된 중합체를 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 (a) α -올레핀 및 환상 올레핀으로부터 선택된 모노-올레핀으로부터 유도된 구성 단위 및 (b) 7개 이상의 탄소 원자를 갖고 2개의 용이하게 중합가능한 이중결합을 갖는 비-공액 폴리엔으로부터 유도된 구성 단위를 포함하고, ASTM D-792에 따라 측정된, 0.85 내지 0.97g/cm^3 의 밀도 d 를 갖고, $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 조건의 ASTM D-1238에 따라 측정된, 0.001 내지 $50\text{g}/10\text{분}$ 의 용융 유동비 I_2 를 가지며, $MT > 1.328 - 0.7879\log(I_2) + 22.5(d - 0.85) - 40.56\{\log(I_2)\} \times (d - 0.85)$ [이때, MT는 용융 장력(g)이다]의 관계를 만족시키는 용융 장력을 갖는, 상기 (a)의 모노-올레핀과 (b)의 폴리엔의 인터폴리머를 제공한다.

추가 양태에서, (a) α -올레핀 및 환상 올레핀으로부터 선택된 모노-올레핀으로부터 유도된 단위 및 (b) 7개 이상의 탄소 원자를 갖고 2개의 용이하게 중합가능한 이중결합을 갖는 비-공액 폴리엔으로부터 유도된 구성 단위를 포함하고, ASTM D-792에 따라 측정된, 0.85 내지 0.97g/cm^3 의 밀도를 갖고, $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 조건의 ASTM D-1238에 따라 측정된, 0.001 내지 $50\text{g}/10\text{분}$ 의 용융 유동비 I_2 를 가지며, I_2 가 8 미만인 인터폴리머의 경우에는 관계식(i) $\text{DRI} > 7 - 0.75 \times I_2$ 를 만족시키는 다우 유동학 지수(Dow Rheology Index: DRI) 및 I_2 가 8 이상인 인터폴리머의 경우에는 관계식(ii) $\text{DRI} > 1$ 을 만족시키는 DRI를 갖는, 상기 (a)의 모노-올레핀과 (b)의 폴리엔의 인터폴리머가 제공된다.

추가 양태에 따라, 본 발명은 (a) α -올레핀 및 환상 올레핀으로부터 선택된 모노-올레핀 및 (b) 7개 이상의 탄소 원자를 갖고 2개의 용이하게 중합가능한 이중결합을 갖는 비-공액 폴리엔을 올레핀 1몰당 0.00005 내지 0.3 몰의 몰비로 중합 반응기에 공급하고, 이들을 1개 이상의 π -결합된 음이온성 리간드 그룹을 함유하는 전이금속 화합물을 포함하는 전이금속 촉매의 존재하에 중합 반응기내에서 혼성중합(interpolymerizing)시킴으로써, 상기 (a)의 모노-올레핀과 (b)의 폴리엔의 인터폴리머를 제조하는 방법을 제공한다.

특정 족에 속하는 원소 또는 금속에 대한 모든 사항은, 1989년 씨알씨 프레스 인코포레이티드(CRC Press, Inc.)가 판권을 갖고 출판하는 원소주기율표를 참조하도록 한다. 족(들)에 대한 임의의 사항은 족들을 번호매기기 위한 IUPAC 체계를 사용한 상기 원소주기율표에 따른 족(들)을 참조하도록 한다.

본 발명에 따른 인터폴리머는 매우 높은 용융 장력 및 우수한 가공성을 갖고 또한, 폴리엔을 갖지 않고 동일한 밀도 및 용융 유동비를 갖는 올레핀계 선형 중합체 또는 인터폴리머에 필적할만한 기계적 및 광학 특성을 갖는 것으로 밝혀졌다.

용융 장력은 용융 인덱서(indexer)와 함께 특수 설계된 폴리 변환기(Pulley transducer)에 의해 측정된다. 용융 장력은 압출물 또는 필라멘트가 폴리 변환기를 50rpm 의 속도로 통과하는 동안에 나타내는 하중이다. 용융 인덱서는 19°C 에서 작동되며, 중합체는 2160g 의 중량하에서 직경이 2.1mm 이고 길이/직경 비(L/D)가 3.82mm 인 수직 다이(die)를 관통하여 압출된다. 용융된 스트랜드는 50rpm 으로 선회되는 권취 롤에 의해 신장될때까지 45cm 의 공기 갭(gap)을 가로지른다. 이러한 신장에 요구되는 장력, 즉 용융 장력은 힘 셀(force cell)에 의해 측정되며 g으로 표시된다. 용융 장력 측정기는 도요세이키(Toyoseiki)에 의해 만들어진 "용융 장력 시험기(Melt Tension Tester)"와 유사하며 데일리 존(Dealy, John)의 문헌[Rheometers for Molten Plastics, Van Nostrand Reinhold Co. (1982) 출판, pp. 250-251]에 기술되어 있다.

다우 유동학 지수는 본 발명의 인터폴리머의 유동학적 거동을 특징짓는 가공성 척도이다. DRI는 이전에 중합체의 "장쇄 분지로 인한 정규화된 이완 시간(normalized relaxation time as the result of long chain branching)"을 나타내는 것으로 기술되었다(라이 에스(Lai, S.) 및 나이트 지 더블유(Knight G.W.)의 문헌["ANTEC 93 Proceedings", INSITETM Technology Polyolefins(ITP)-New Rules in the Structure/Rheology Relationship of Ethylene α -Olefin Interpolymers, New Orleans, La., 1993. 5]을 참조). 이전에는 DRI 값이 임의의 측정가능한 장쇄 분지를 갖지 않는 중합체(예를 들면, 인터폴리머상에 균일하게 분포된 α -올레핀을 갖는, 종래 기술의 선형 저밀도 에틸렌 인터폴리머의 예인, 미쓰이 페트로케미칼 인더스트리스(Mitsui Petrochemical Industries)로부터 시판되는 타프머(TafmerTM) 및 엑손 케미칼 캄파니(Exxon Chemical Company)로부터 시판되는 엑젝트(ExactTM))에 대해서인 0에서부터 약 15에 이르는 것으로 밝혀졌다. 일반적으로 저압 및 중간압 에틸렌 중합체(특히 보다 낮은 밀도에서)의 경우, DRI는 용융 유동비를 사용한 경우에 비해 보다 개선된 용융 탄성 및 고전단 유동성의 상호관계를 제시한다.

DRI는 하기 공식으로부터 계산될 수 있다:

$$\text{DRI} = (3652879 \times \tau_0^{1.00649} / n_0 - 1) / 10$$

상기 식에서, τ_0 는 물질 특유의 이완 시간이고, n_0 는 물질의 영 전단 점도이다. τ_0 및 n_0 는 하기 크로스(Cross) 공식의 "최적부합치"이다:

$$\eta / \eta_0 = 1 / (1 + (\gamma \times \tau_0)^n)$$

n 은 물질의 힘 법칙 상수이고 n 및 γ 는 각각 측정된 점도 및 전단 속도이고, 최적부합치는 비-선형 가우스-뉴턴(Gauss-Newton) 부합 절차에 의해 수득된다. 점도 및 전단 속도의 기본선을, 190°C에서 0.1 내지 100라디안/초의 동적 스위프(sweep) 방식하에서 유동학적 기계적 분광계(RMS-800), 및 190°C에서 직경이 0.0754mm이고 L/D가 20:1인 다이를 사용하여, 0.086 내지 0.43MPa의 전단 응력에 해당하는 1000 내지 5000psi(6.89 내지 34.5MPa)의 압출 압력에서 기체 압출 유동계(GER)를 사용하여 결정한다. 특정 물질을, 용융 지수 변화에 적응하는데 요구되는 140°C 내지 190°C에서 결정할 수 있다.

본 발명의 인터폴리머에 혼입된 모노-올레핀은 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀(에틸렌을 포함) 및 환상 올레핀이다. 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀의 예는 프로필렌, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 4,4-디메틸-1-헵텐, 3-에틸-1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센을 포함한다. 또한, 환상 올레핀은 바람직하게는 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖고, 환상 올레핀의 전형적인 예는 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 노보넨, 1-메틸노보넨, 5-메틸노보넨, 7-메틸노보넨, 5,6-디메틸노보넨, 5,5,6-트리메틸노보넨, 5-에틸노보넨, 5-프로필노보넨, 5-페닐노보넨 및 5-벤질노보넨을 포함한다.

바람직하게는, α -올레핀은 에틸렌 및 임의로 3 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 α -올레핀을 포함한다. 더욱 바람직하게는, α -올레핀은 에틸렌 및 추가로 3 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 α -올레핀을 포함한다. 또한 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐과 같은, 4 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 α -올레핀이 특히 바람직하다.

본 발명에서 폴리엔이라는 용어와 함께 사용되는 용이하게 중합가능한 이중 결합이라는 용어는 말단 탄소-탄소 이중결합 또는 구속된-고리 구조의 탄소-탄소 이중결합인 탄소-탄소 이중결합을 의미한다. 본 발명에서 사용되는 폴리엔은 비-공액 폴리엔이다. 바람직하게는, 2개의 용이하게 중합가능한 결합은 본원에 상세히 기술된 중합 조건하에서 동일한 반응성을 갖는다.

2개의 용이하게 중합가능한 이중결합을 갖는, 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 바람직한 비-공액 폴리엔은 직쇄 또는 분지쇄 비환상 디엔 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 폴리엔은 35개 이하의 탄소 원자를 갖는다.

직쇄 또는 분지쇄 비환상 디엔 화합물의 예는 1,6-헵타디엔, 1,7-옥타디엔, 1,8-노나디엔, 1,9-데카디엔, 1,11-도데카디엔, 1,13-테트라데카디엔 및 그의 저급 알킬-치환된 유도체를 포함하고, 모노사이클릭 치환 디엔 화합물의 예는 1,3-디비닐사이클로펜탄, 1,2-디비닐사이클로헥산, 1,3-디비닐사이클로헥산, 1,4-디비닐사이클로헥산, 1,5-디비닐사이클로옥탄, 1-알릴-4-비닐사이클로헥산, 1,4-디알릴사이클로헥산, 1-알릴-5-비닐-사이클로옥탄, 1,5-디알릴사이클로옥탄 및 그의 저급알킬-치환된 유도체를 포함한다. 다른 적합한 폴리엔은 비사이클로-(2,2,1)-헵타-2,5-디엔(노보나디엔), 노보나디엔의 이성체, 및 2,5-노보나디엔과 사이클로펜타디엔-1,4,4a,5,8,8a-헥사하이드로-1,4,5,8-디메타노-나프탈렌의 반응에 의해 수득된 생성물과 같은, 2개의 구속된-고리 이중결합을 갖는 디올레핀을 포함한다. 사이클로펜타디엔으로 추가로 축합반응됨으로써 보다 많은 가교(bridged) 고리 단위를 갖게 된, 유사한 화합물을 사용할 수도 있다.

모노-올레핀과의 중합에 있어서 폴리엔을 단독으로 또는 조합하여 사용한다.

바람직하게는, 폴리엔은 디엔이고, 유리하게는 양쪽 말단에 올레핀 이중결합을 갖는 지방족 디엔, 즉 8 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 α -오메가 디엔이다. 더욱 바람직하게는, 폴리엔은 10 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 α -오메가 디엔이다. 1,9-데카디엔으로부터 유도된 단위를 함유하는 인터폴리머가 매우 바람직하다. 에틸렌으로부터 유도된 단위, 3 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀으로부터 유도된 단위, 및 1,9-데카디엔으로부터 유도된 단위를 포함하는 인터폴리머가 매우 바람직하다.

일반적으로는 본 발명의 인터폴리머는 0.85 내지 0.97g/cm³, 바람직하게는 0.96g/cm³ 이하의 밀도를 갖는다. 에틸렌 및 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀으로부터 유도된 단위를 함유하는 인터폴리머의 경우, 인터폴리머의 밀도는 인터폴리머내에 혼입된 α -올레핀의 양에 의해 주로 결정된다. α -올레핀 함량이 증가함에 따라 밀도는 감소한다. 에틸렌 및 추가로 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀을 포함하는 인터폴리머의 밀도는 바람직하게는 0.85 내지 0.92g/cm³, 더욱 바람직하게는 0.85 내지 0.91g/cm³, 가장 바람직하게는 0.86 내지 0.89g/cm³이다. 인터폴리머내에 포함된 에틸렌 이외의 α -올레핀의 양은 일반적으로는 밀도가 0.96g/cm³인 인터폴리머의 경우에 0몰%이고 밀도가 0.85g/cm³인 인터폴리머의 경우에 17몰%이다. 매우 바람직한 밀도 범위인 0.86 내지 0.89g/cm³의 밀도를 갖는 인터폴리머의 경우, α -올레핀의 양은 15 내지 5몰%이다. 상기 매우 바람직한 밀도 범위를 갖는 인터폴리머는 개선된 용융 장력 및 가공성 뿐만 아니라 개선된 가요성 및 투명성을 나타내며, 일반적으로 탄성중합체로서 거동한다.

본 발명의 인터폴리머에 혼입된 양의 폴리엔은 인터폴리머의 밀도를 전형적으로는 0.001 내지 0.02g/cm³ 단위 정도로만 증가시킨다는 점에서 인터폴리머의 밀도에는 약간의 영향만을 미친다. 폴리엔 함량은 밀도를 조절하는데에는 사용되지 않지만 용융 장력 및 가공성과 같은 제품 특성을 조절하는데 주요하게 사용된다. 매우 낮은 양의 폴리엔을 본 발명의 인터폴리머에 혼입시키면 목적하는 성질을 상당히 개선시킬 수 있음이 밝혀졌다. 인터폴리머중의 전형적인 폴리엔 함량은 0.005 내지 0.7몰%이고, 바람직하게는 0.02 내지 0.2몰%이다. 폴리엔 함량이 너무 높아지면, 닥트(Dart) 충격 강도 및 인열 강도가 저하되며 가교결합 또는 겔이 형성될 수 있다. 1,9-데카디엔 단위를 함유하는 매우 바람직한 인터폴리머의 경우에 폴리엔 함량은 바람직하게는 0.02 내지 0.19몰%, 가장 바람직하게는 0.02 내지 0.1 몰%이다. 폴리엔 함량의 결정에 방해가 될 수 있는 기타 단량체를 함유하지 않는 인터폴리머의 경우에 폴리엔 함량은 용액 ¹³C NMR에 의해 결정될 수 있다. 폴리엔 함량 결정에 방해가 되는 기타 단량체는 6개의 탄소 원자를 갖는 헥실 측쇄를 제공하는 1-옥텐과 같은, 5개 이상의 탄소 원자를 갖는 펜텐트 측쇄를 제공하는 단량체이다. 에틸렌 및 폴리엔의 인터폴리머, 및 에틸렌, 3 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀 및 폴리엔의 인터폴리머에 있어서, 이와 같은 기술을 사용하여 폴리엔 함량을 결정할 수 있다. 또다른 방법으로 및 기타 인터폴리머의 경우에, 반응기에 공급된 사용 단량체(모노-올레핀(들) 및 폴리엔)의 양 또는 농도 및 반응기를 빠져나가는 단량체의 양 또는 농도를 측정함으로써 인터폴리머의 폴리엔 함량을 결정할 수 있다. 이 데이터로부터 인터폴리머 조성을 용이하게 계산하고 폴리엔 함량을 결정한다. 푸리에(Fourier) 변환 적외선 분광법, 푸리에 변환 근적외선 분광법 또는 기체 크로마토그래피와 같은 임의의 적합한 기술에 의해 단량체의 양 또는 농도를 결정할 수 있다.

보다 적은 탄소 원자를 갖는 α -오메가 지방족 디엔은 분자내 고리(intramolecular ring)로서 인터폴리머에 혼입되는 경향이 있는 것으로 밝혀졌다. 즉, 이들 디엔의 양말단은 반응하여 동일한 중합체 주쇄를 형성한다. 용융 장력 및 가공성을 개선시키는데 있어서, 분자내 고리는 많이 관여하지 않으므로 바람직하지 않다. 예를 들면 1,5-헥사디엔은 분자내 고리의 형태로서 주요 비율로 혼입된다(EP-A-273,655). 분자내 고리, 예를 들면 1,7-옥타디엔과 에틸렌의 공중합에 의해 형성될 수 있는, 6 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 것들은 ^{13}C -NMR 분광법에 의해 검출될 수 있는데, 단 기타 공단량체들이 각 고리의 신호를 방해하거나 가릴 정도의 많은 양으로 존재하지 않는 것을 조건으로 한다. 본 발명의 바람직한 인터폴리머에서는 폴리엔의 15% 이하, 바람직하게는 5%이하가 분자내 고리로서 인터폴리머에 혼입된다.

후술될 중합 조건하에서, 폴리엔의 탄소 개수가 증가함에 따라 분자내 고리를 덜 갖고 현저하게 개선된 성질을 갖는 인터폴리머가 형성된다는 것이 밝혀졌다. 보다 많은 탄소를 갖는 디엔이 많은 양으로 고리 형태로서 혼입되지는 않지만 반응하여 성장하는 상이한 중합체 주쇄를 형성하여 2개의 상이한 중합체 주쇄간에 결합을 형성한다. 이러한 유형의 결합을 "H"-형 분지라고 칭할 수 있다. 예를 들면 1,7-옥타디엔 또는 1,9-데카디엔의 경우, 2개의 중합체 쇄간의 연결 그룹은 1,4-부탄디일 및 1,6-헥산디일일 것이다. 에틸렌, 임의로 7개 이하의 탄소 원자를 갖는 모노-올레핀 공단량체 및 폴리엔의 인터폴리머에서, 이러한 "H"-유형의 분지의 존재는 용액 ^{13}C -NMR 분광법에 의해 검출할 수 있다. 코에니그 제이 엘(Koenig, J.L.)의 문헌[Spectroscopy of Polymers, ACS, Washington, D.C., 1992]에 기술된 바와 같은 이러한 기술은 인터폴리머내의 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 분지의 몰% 함량(C_6+ 함량)을 정량할 수 있다. "H"-형 분지는 이 기술에 의해서는, 비닐-종결된 중합체 쇄가 혼성중합되어 또다른 성장하는 중합체를 형성함으로써 생성된 장쇄 분지와 구별되지 않는다. 이러한 유형의 장쇄 분지는 미국 특허 제 5,272,236 호 및 제 5,278,272 호(WO-93/08221에 상응)에 기술된다. 인터폴리머가 "H"-형 분지와 장쇄 분지 둘다를 함유하는 경우, NMR 기술은 "H"-형 분지와 장쇄 분지에 상관없이 분지의 총 개수에 대한 정보를 제공한다.

올레핀 및 2개의 용이하게 중합가능한 이중결합을 갖는 폴리엔으로부터 유도된 본 발명의 인터폴리머는 불포화가 많이 되어 있지는 않다. 909cm^{-1} 흡광띠로부터 적외선 분광법으로부터 결정된 잔여 말단 비닐의 양은 전형적으로는 주쇄의 탄소 원자 1000개당 1개 미만이며, 바람직하게는 0.5개 미만이다. 본 발명의 인터폴리머에서 비닐리덴 불포화량은 전형적으로는 주쇄의 탄소 원자 1000개당 0.01 내지 0.5개이다. 본 발명의 인터폴리머에 있어서 트랜스비닐 불포화량은 전형적으로는 주쇄의 탄소 원자 1000개당 0.01 내지 0.3개이다. 비닐리덴 및 트랜스비닐 불포화량은 폴리엔을 함유하지 않는 유사한 인터폴리머의 것과 거의 같다. 말단 비닐 불포화량이 폴리엔을 함유하지 않는 유사한 인터폴리머의 것보다 거의 같거나 약간 더 많다는 것은, 실제로 인터폴리머에 혼입된 대부분의 폴리엔이 완전히 반응하였고 따라서 미반응 이중결합을 인지가 가능한 정도로 남기지 않았다는 것을 보여준다.

인터폴리머는 일반적으로는 0.0010 내지 50g/10분, 바람직하게는 0.05 내지 15g/10분, 가장 바람직하게는 0.2 내지 5g/10분의 I_2 를 갖는다. 특히 용액 중합 공정에 있어서, 0.05g/10분 미만의 용융 지수를 갖는 인터폴리머는 중합체의 생성 속도를 제한하므로 덜 바람직한, 점도가 높은 용액을 제공할 수 있다. 용융 지수가 너무 높을때는, 특히 용융 장력이 덜 개선되지만, 동일한 용융 지수를 갖되 폴리엔을 함유하지 않는 중합체보다는 여전히 현저하게 개선된다.

본 발명에서 용융 유동비 측정 조건이 구체적으로 제시되지 않은 경우, 용융 지수는 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 조건(정식으로는 "조건 (E)"라고 공지되어 있음)의 ASTM D-1238에 의해 측정된 것이다. 용융 유동비는 또한 용융 지수라고도 칭해지며 중합체의 분자량에 반비례한다. 따라서 분자량이 클수록 용융 지수는 작아지지만 이들의 관계는 선형적이지 않다.

본 발명의 인터폴리머는 일반적으로는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된, 1.8 내지 5의 분자량 분포 M_w/M_n 을 갖는다. 본원에서 사용된 분자량분포라는 용어는 또한 "다분산지수(polydispersity)"라고도 칭해지며, 이는 중량 평균 분자량 M_w 를 수 평균 분자량 M_n 로 나눈 것이고 다음과 같이 결정된다.

중합체 또는 조성물 샘플을, 140°C 의 시스템 온도에서 작동되는 3가지 혼합 다공성 칼럼(폴리머 래보러토리즈(Polymer Laboratories), 10^3 , 10^4 , 10^5 및 10^6)이 장착된 워터스(Waters) 150°C 고온 크로마토그래피 장치상에서 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 분석한다. 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠이고, 이로부터 0.3중량%의 샘플의 주사용 용액을 제조한다. 유속은 $1.0\text{mm}/\text{분}$ 이고 주사량은 $200\mu\text{l}$ 이다.

좁은 분자량 분포를 갖는 폴리스티렌 표준물(폴리머 래보러토리스 제조)의 용출 부피를 사용하여 분자량을 추론할 수 있다. 동급의 중합체의 분자량은, 폴리에틸렌 및 폴리스티렌에 대한 적당한 마크-호윙크(Mark-Houwink) 계수를 사용하여 하기 공식을 유도함으로써 결정한다(윌리엄스(Williams) 및 와드(Ward)의 문헌[Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol.6, (621), 1968]을 참조):

$$M_{\text{폴리에틸렌}} = a \times (M_{\text{폴리스티렌}})^b$$

상기 식에서, a 는 0.4316이고 b 는 1.0이다. 중량 평균 분자량 M_w 는 $M_w = \sum w_i \times M_i$ (여기서, w_i 및 M_i 는 각각 GPC 칼럼으로부터 용출된 i 번째 분획의 중량 분율 및 분자량이다)에 따라 통상적인 방법으로 계산된다. 에틸렌, 3 내지 12개, 바람직하게는 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀, 및 1,9-데카디엔으로부터 유도된 단위를 포함하는 매우 바람직한 인터폴리머는 바람직하게는 2.0 내지 4.0의 분자량 분포 M_w/M_n 를 갖는다.

본 발명의 인터폴리머는 종래 기술의 선형 올레핀계 중합체 및 공중합체, 및 종래 기술의 실질적으로 선형인 올레핀계 중합체 및 공중합체와는 다른데, 거의 동일한 용융 지수(용융 지수 I) 및 밀도에서, 본 발명의 인터폴리머의 수 평균 분자량은, 종래 기술의 선형 올레핀계 중합체 및 인터폴리머의 분자량보다 작은 분자량을 갖는 실질적으로 선형인 올레핀계 중합체 및 인터폴리머의 것보다 작다는 점에서 그러하다.

본 발명의 인터폴리머 뿐만 아니라 몇 개의 종래 기술의 실질적으로 선형인 올레핀 중합체의 경우에, 점성 유동의 활성화 에너지(E_A)는 미국 특허 제 3,984,610호에 기술된 공정에 따라 측정되었다. 종래 기술의 중합체의 E_A 는 전형적으로는 8 내지 12이고 본 발명의 인터폴리머의 경우에는 전형적으로 8 내지 12이다. E_A 는 종래 기술 및 본 발명의 중합체 둘다에 대해 용융 지수와는 실질적으로 독립적이며, 본 발명의 인터폴리머의 폴리엔 함량과는 실질적으로 독립적임이 밝혀졌다. 더욱이 본 발명의 인터폴리머의 개선된 성질과 E_A 는 상관관계가 없음이 밝혀졌다.

바람직하게는, 본 발명의 인터폴리머는 하기 관계식을 만족시키는 용융 장력 성질을 갖는다:

$$MT > 1.7705 - 1.0504 \log(I_2) + 30.00(d - 0.85) - 54.09\{\log(I_2)\} \times (d - 0.85)$$

상기 식에서, MT, I_2 및 d는 앞에서와 같이 정의된다.

본 발명의 인터폴리머는 유리하게는 실질적으로 동일한 밀도 및 용융 지수를 갖되 폴리엔을 함유하지 않는 유사한 중합체보다 35% 이상, 바람직하게는 50% 이상 더 큰 용융 장력 성질을 갖는다. 1,9-데카디엔과 같은 10개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -오메가 디엔을 함유하는 인터폴리머는 훨씬 적은 디엔 함량을 가질 경우에도 예를 들면 1,7-옥타디엔과 같은 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 α -오메가 디엔을 함유하는 인터폴리머와 동일한 용융 장력을 가질 수 있다. 매우 바람직한 실시태양에 있어서, 본 발명의 인터폴리머의 MT는 동일한 용융 지수를 갖는 고압 자유 라디칼 중합된 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)의 것과 같거나 더 개선된 것이다.

본 발명의 인터폴리머는 또다르게는 특징적인 DRI/용융 지수 관계를 갖는다. 본 발명의 인터폴리머는 바람직하게는 폴리엔을 함유하지 않고 실질적으로 동일한 밀도 및 용융 지수를 갖는 유사한 중합체의 DRI 값보다 0.5배 이상, 더욱 바람직하게는 2배 이상, 가장 바람직하게는 3배 이상 더 큰 DRI 값을 갖는다. 바람직하게는, 본 발명의 인터폴리머의 DRI는 2.5 이상, 더욱 바람직하게는 5.0 이상이다. 용융 장력의 경우에서와 마찬가지로, 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 α -오메가 디엔을 함유하는 인터폴리머에 비해서 1,9-데카디엔과 같은 10개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -오메가 디엔을 함유하는 인터폴리머는 훨씬 적은 디엔 함량을 가질 경우에도, DRI가 유사하게 개선될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 인터폴리머는 개선된 용융 장력 및 개선된 가공성 둘다를 갖는데, 달리 말하자면 본 발명의 인터폴리머는 바람직하게는 위에서 주어진 용융 장력 및 DRI 관계 둘다를 만족시킨다.

본 발명의 인터폴리머를 보다 쉽게 가공할 수 있다는 것과 관련된 또다른 특성은 $316s^{-1}$ 의 전단 속도에서의 점도이다. 이는 다음과 같이 결정된다. 중합체의 전단 속도 대 점도의 곡선을, $190^\circ C$ 의 온도에서 0.1 내지 100 라디안/초의 동적 스위프 방식하에서 유동학적 기계적 분광계(RMS-80)를 사용하여 수득한다. 그 결과의 데이터를 하기 다항식을 사용하여 최소제곱법을 사용하여 부합시킨다:

$$\log \eta = \sum_{i=0}^n a_i (\log \dot{\gamma})^i$$

상기 식에서, 점도는 $Pa \cdot s$ 로 나타내어지고 전단 속도는 s^{-1} 로 나타내어지고, a_i 는 부합에 따른 계수이다. 이어서, $316s^{-1} (\log=2.5)$ 의 전단 속도에서의 점도를 이 공식으로부터 계산한다. 바람직하게, 본 발명의 인터폴리머는 $316s^{-1} (316)$ 의 점도를 갖고 이는 하기 관계식을 충족시킨다:

$$\log^{316} \leq 2.80 - 0.2861 \times \log(I_2)$$

가장 바람직하게는 다음 관계식을 충족시킨다:

$$\log^{316} \leq 2.61 - 0.2298 \times \log(I_2)$$

용이하게 중합가능한 이중결합을 갖는 단 2개의 불포화 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 디엔으로부터 유도된 본 발명의 인터폴리머는 많이 불포화되어 있지 않으며, 일반적으로 비가황성이다. 가황성인 인터폴리머가 요구되는 경우에 본 발명의 장점을 적용하여 그 장점을 얻을 수 있다는 것은 명백하다.

본 발명의 추가의 양태에서는, 중합 조건하에서 용이하게 중합가능한 단 1개의 이중결합을 갖는 폴리엔을 인터폴리머내에 추가로 혼입시키거나, 2개의 용이하게 중합가능한 탄소-탄소 이중결합 외에도 용이하게 중합가능하지 않은 1개의 추가의 이중결합을 갖는 폴리엔을 인터폴리머에 혼입시킴으로써 상기 가황성 인터폴리머를 수득할 수 있다. 그 결과 수득된 인터폴리머는, 예를 들면 황과 같은 가교결합제 및 페놀계 가교결합제를 사용한 가교결합 또는 가황 공정에 사용될 수 있는 잔여 불포화 결합을 함유할 것이다. 단 1개의 용이하게 중합가능한 결합을 함유하는 이러한 추가의 디엔의 예는 (a) 말단 올레핀 결합 및 구속된 고리 시스템내의 이중결합으로부터 선택된 유형의 1개의 이중결합 및 (b) 내부 비-말단 이중결합 및 구속되지 않은 고리 시스템내의 이중결합으로부터 선택된 1개의 이중결합을 갖는 비-공액 디엔을 포함한다. 이러한 추가

의 디엔의 예는 1,4-헥사디엔, 5-에틸리텐-2-노보넨, 5-비닐리텐-2-노보넨, 5-메틸렌-2-노보넨, 및 디사이클로펜타디엔이다. 2개의 용이하게 중합가능한 탄소-탄소 이중결합외에도 용이하게 중합가능하지 않은 1개의 추가의 이중결합을 갖는 폴리엔의 예는 1,4,9-데카트리엔 및 1,4,11-도데카트리엔이다.

본 발명의 인터폴리머는 60°C 내지 130°C에서 인듐 및 탈이온수로 표준화된 차등 주사 열계량법(differential scanning calorimeter)을 사용했을 때 전형적으로 1개의 DSC 용융 피크를 가짐을 특징으로 한다. 이 방법은 5 내지 7mg의 샘플을 사용하며, 4분동안 150°C로 일차 가열하고, 3분동안 10°C/분의 속도로 30°C로 냉각시키고 10°C/분의 속도로 150°C로 이차 가열시킴을 포함한다. 용융 피크(들)을 "이차 가열" 열 유동 대 온도 곡선으로부터 취한다.

비-단일 중합 조건하에서 제조된 인터폴리머, 즉 각각이 상이한 중합 조건을 갖는 하나 이상의 반응 대역을 사용하거나 또는 상이한 중합 거동을 하는 상이한 2개의 촉매 시스템을 사용하거나 이 둘다의 조합에 의해 제조된 인터폴리머는 1개 이상의 DSC 용융 피크를 가질 수 있다.

본 발명의 인터폴리머를, 1개 이상의 π -결합된 음이온성 리간드 그룹을 함유하는 전이금속 화합물을 포함하는 전이금속 촉매의 존재하에서 올레핀 및 폴리엔을 올레핀 1몰당 폴리엔 0.00005 내지 0.3몰의 몰비로 중합 반응기에 공급하고, 이를 중합 반응기내에서 혼성중합시킴을 포함하는 공정에 따라 제조할 수 있다. 경우에 따라서, 1개 이상의 폴리엔을 동시에 혼입시킬 수 있다.

인터폴리머의 목적하는 밀도에 따라서, 올레핀의 상대량을 조절할 수 있다. 예를 들면 에틸렌계 중합체의 경우, 추가의 올레핀, 특히는 추가의 α -올레핀을 사용하여 밀도를 간편하게 조절할 수 있다. 중합 공정 동안에 사용될 기타 올레핀의 양은 인터폴리머에 혼입된 올레핀의 양 및 에틸렌과 이러한 기타 올레핀의 상대적인 반응성에 따라 달라진다. 이들 상대적인 반응성은 쉽게 결정될 수 있으며 사용된 촉매 시스템 및 중합 조건에 따라 달라진다. 중합 반응기에 공급되는 α -올레핀의 양은 밀도가 0.97g/cm³인 경우에 에틸렌 1몰당 α -올레핀 0몰 내지 밀도가 0.85g/cm³인 경우에 에틸렌 1몰당 α -올레핀 0.3몰이다. 본원에서 기술된 촉매 및 특히 소위 구속된 기하학을 갖는 촉매는 다량의 α -올레핀을 인터폴리머내에 혼입시킬 수 있다. 에틸렌계 인터폴리머를 제조하는데 있어서, 에틸렌 전환율은 바람직하게는 50 내지 95%, 바람직하게는 65 내지 95%, 가장 바람직하게는 75 내지 92%이다. 전환율이 너무 낮으면 공정은 매우 경제적이지는 않고, 전환율이 너무 높으면 공정을 조절하기가 어려워서 단량체 농도 또는 비율을 조금만 변경시켜도 최종 생성물이 상당히 달라질 수 있다. 추가의 α -올레핀의 전환율은 전형적으로 20 내지 60%이다.

사용된 폴리엔의 양은 생성물 성질이 크게 개선되는 것에 비하면 작은 양이다. 본원에서 기술된 촉매 및 특히 구속된 기하학을 갖는 촉매는 폴리엔을 인터폴리머에 혼입시키기에 매우 효과적이다. 용융 장력 또는 가공성을 목적하는 정도로 개선시키기 위해서는, 폴리엔의 사용량을 무엇보다도 폴리엔중 탄소쇄의 길이에 따라 달리 한다. 전형적으로, 중합 반응기에 공급되는 공급물중 1,7-옥타디엔 대 에틸렌의 몰비는 에틸렌 1몰당 1,7-옥타디엔 0.001 내지 0.3몰이고, 바람직하게는 에틸렌 1몰당 1,7-옥타디엔 0.001 내지 0.02몰, 및 가장 바람직하게는 에틸렌 1몰당 1,7-옥타디엔 0.003 내지 0.007몰이다. 놀라울게도, 10개 이상의 탄소 원자를 갖는 폴리엔, 예를 들면 1,9-데카디엔은 보다 적은 수의 탄소를 갖는 폴리엔보다 최종 중합체의 성질에 훨씬 더 효과적인 것으로 밝혀졌다. 전형적으로, 중합 반응기에 공급되는 공급물중 1,9-데카디엔 대 에틸렌의 몰비는 에틸렌 1몰당 1,9-데카디엔 0.00005 내지 0.3몰, 바람직하게는 에틸렌 1몰당 1,9-데카디엔 0.0001 내지 0.005몰, 가장 바람직하게는 에틸렌 1몰당 1,9-데카디엔 0.0003 내지 0.002몰이다. 폴리엔의 양이 너무 많으면, 겔 형성이 일어나 덜 바람직한 성질을 갖는 생성물이 생성될 수 있다. 또한, 용액 중합 공정에서 폴리엔의 양이 너무 많으면 덜 바람직한, 점도가 증가된 중합체 용액이 생성될 수 있다.

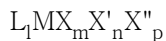
밀도가 약 0.89g/cm³ 이하인 에틸렌계 인터폴리머의 경우에, 1,7-옥타디엔에 의해서와 동일한 정도로 용융 장력 또는 가공성을 개선시키는데에는 단지 약 1/5의 몰당량을 갖는 1,9-데카디엔이 요구된다. 밀도가 약 0.89g/cm³보다 큰 에틸렌계 인터폴리머의 경우에, 1,7-옥타디엔에 의해서와 동일한 성질을 달성하는데에는 단지 약 1/15의 몰당량을 갖는 1,9-데카디엔이 요구된다. 1,7-옥타디엔보다 1,9-데카디엔의 경우에 인터폴리머와 미반응한채로 남아있는 것이 적다는 것이 추가로 밝혀졌다.

본 발명의 공정에서 사용된 촉매 시스템은 1개 이상의 π -결합된 음이온성 리간드 그룹을 함유하는 전이금속 화합물을 포함한다. 적합한 전이금속 화합물은 란탄족을 함유하는 임의의 전이금속의 유도체, 바람직하게는 1개 이상의 π -결합된 음이온성 리간드 그룹을 갖는, 형식 산화상태가 +2, +3 또는 +4인 란탄족 또는 3족 또는 4족 전이금속의 유도체를 포함한다. 바람직한 화합물에는 환상 또는 비환상 편재화된 π -결합된 음이온성 리간드 그룹일 수 있는, 1 내지 3개의 π -결합된 음이온성 리간드 그룹을 함유하는 금속 착체가 포함된다. 이러한 π -결합된 음이온성 리간드 그룹의 예는 공액 또는 비-공액, 환상 또는 비-환상 디에닐 그룹, 알릴 그룹, 및 아렌 그룹이다 " π -결합된"이란 리간드 그룹이 π -결합에 의해 전이금속에 결합됨을 뜻한다.

편재화된 π -결합된 그룹내의 각 원자는 독립적으로 할로젠, 하이드로카빌, 할로하이드로카빌, 및 하이드로카빌-치환된 메탈로이드 라디칼로부터 선택된 라디칼로 치환될 수 있다. 이때, 메탈로이드는 원소주기율표의 14족으로부터 선택된다. "하이드로카빌"이란 용어에는 C₁₋₂₀ 직쇄, 분지쇄 및 환상 알킬 라디칼, C₆₋₂₀ 방향족 라디칼, C₇₋₂₀ 알킬-치환된 방향족 라디칼, 및 C₇₋₂₀ 아릴-치환된 알킬 라디칼도 포함된다. 또한 둘이상의 이러한 라디칼들이 함께 융합-고리 시스템 또는 수소화 융합-고리 시스템을 형성할 수 있다. 적합한 하이드로카빌-치환된 유기메탈로이드 라디칼은 각각 하이드로카빌 그룹이 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 14족 원소의 일치환, 이치환 및 삼치환된 유기메탈로이드 라디칼을 포함한다. 적합한 하이드로카빌-치환된 유기메탈로이드 라디칼의 예에는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 에틸디메틸실릴, 메틸디에틸실릴, 트리페닐저릴 및 트리메틸저릴 그룹이 포함된다.

적합한 음이온성 편재화된 π -결합된 그룹의 예에는 사이클로펜타디에닐, 인데닐, 플루오레닐, 테트라하이드로인데닐, 테트라하이드로플루오레닐, 옥타하이드로플루오레닐, 펜타디에닐, 사이클로헥사디에닐, 디하이드로안트라세닐, 헥사하이드로안트라세닐 및 데카하이드로안트라세닐 그룹 뿐만 아니라 그의 C₁₋₁₀ 하이드로카빌-치환된 유도체가 포함된다. 바람직한 음이온성 편재화된 π -결합된 그룹은 사이클로펜타디에닐, 펜타메틸사이클로펜타디에닐, 테트라메틸사이클로펜타디에닐, 인데닐, 2,3-디메틸인데닐, 플루오레닐, 2-메틸인데닐 및 2-메틸-4-페닐인데닐이다.

적합한 전이금속 화합물은 란탄족을 포함하는 임의의 전이금속의 임의의 유도체일 수 있고, 바람직하게는 3족, 4족 또는 란탄족 전이금속의 유도체이다. 하기 일반식에 상응하는 금속 착체 또는 이들의 이량체가 바람직하다:



상기 식에서,

L은 M에 결합되고 50개 이하의 비-수소 원자를 함유하는 음이온성 편재화된 π -결합된 그룹이고, 임의로 2개의 L그룹이 함께 결합하여 가교된 구조물을 형성하며, 추가로 임의로 1개의 그룹 L이 X에 결합할 수 있고;

M은 +2, +3, +4 형식 산화 상태의 원소주기율표의 4족 금속이고;

X는 L과 함께 M과의 메탈로사이클을 형성하는 50개 이하의 비-수소 원자를 갖는 임의의 이가 치환체이고;

X'는 20개 이하의 비-수소 원자를 갖는 임의의 중성 루이스 염기이고;

X''는 각각 40개 이하의 비-수소 원자를 갖는 일가의 음이온성 잔기이고, 임의로 2개의 X'' 그룹은 함께 공유결합되어 두 원자가가 M에 결합된 이가 이음이온성 잔기를 형성하거나, M에 π -결합된 중성, 공액 또는 비-공액 디엔을 형성하고(여기서, M은 +2 산화상태이다), 추가로 임의로, 1개 이상의 X'' 및 1개 이상의 X' 그룹은 루이스 염기 작용기에 의해 함께 결합하여 둘다 M에 공유결합되고 배위결합된 잔기를 형성하고;

1은 1, 2 또는 3이고;

m은 0 또는 1이고;

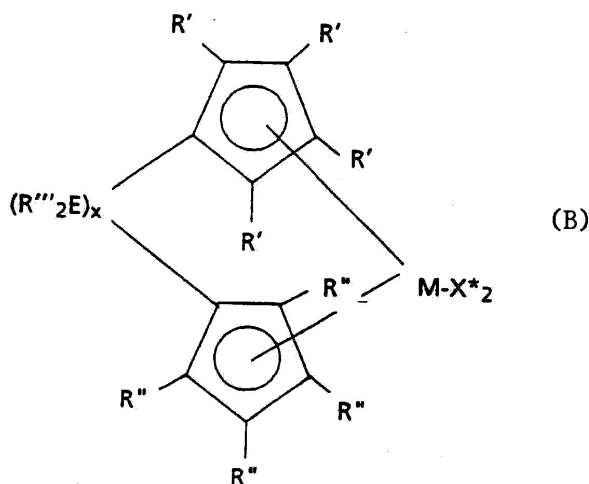
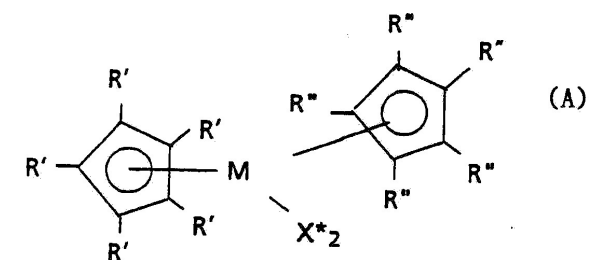
n은 0 내지 3의 수이고;

p는 0 내지 3의 정수이고;

l과 m과 p의 합은 M의 형식 산화 상태와 같다.

바람직한 착체는 1개 또는 2개의 L 그룹을 함유하는 것을 포함한다. 후자의 착체는 2개의 L 그룹을 결합시키는 가교 그룹을 함유하는 것을 포함한다. 바람직한 가교 그룹은 일반식 $(ER^*_2)_x$ (여기서, E는 규소 또는 탄소이고, R*은 독립적으로 각각 수소 또는, 실릴, 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시 및 이들의 조합으로부터 선택된 그룹이고, R*은 30개 이하의 탄소 또는 규소 원자를 갖고, x는 1 내지 8이다)에 상응하는 것들이다. 바람직하게는, R*은 독립적으로 각각 메틸, 벤질, 3급-부틸, 에톡시, 프로폭시, 2-부톡시 또는 페닐이다.

전술된 비스(L)-함유 착체의 예는 하기 일반식(A) 또는 (B)에 해당하는 화합물이다:



상기 식에서,

M은 형식 산화 상태가 +2 또는 +4인 티탄, 지르코늄 또는 하프늄, 바람직하게는 지르코늄 또는 하프늄이고;

R' 및 R''은 각각 독립적으로 수소, 하이드로카빌, 실릴, 저밀, 시아노, 할로 및 이들의 조합으로부터 선택되고, 상기 20개 이하의 비-수소 원자를 갖는 R' 또는 R'' 또는 인접한 R' 또는 R''은 함께 이가 유도체(즉, 하이드로카바디일, 실라디일 또는 팽창 그룹)를 형성함으로써 융합-고리 시스템을 형성시키고;

X*는 각각 독립적으로 40개 이하의 비-수소 원자를 갖는 음이온성 리간드 그룹이고, 두 개의 X* 그룹은 40개 이하의 비-수소 원자의 이가 음이온성 리간드 그룹을 형성하고, 함께 형식 산화 상태가 +2인 M과 n-착체를 형성하는 4 내지 30개의 비-수소 원자를 갖는 공액 디엔을 형성하고;

R*, E 및 x가 앞서 정의된 바와 같다.

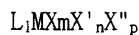
전술된 금속 착체는 입체정규(stereoregular) 분자 구조를 갖는 중합체의 제조에 특히 적합하다. 이 경우, 착체는 C_s 대칭성을 갖거나 키랄 입체정규(stereorigid) 구조를 갖는 것이 바람직하다. 첫 번째 유형의 예는 1개의 사이클로펜타디에닐 그룹 및 1개의 플루오레닐 그룹과 같은 상이한 편재화된 p-결합된 시스템을 갖는 화합물이다. Ti(IV) 또는 Zr(IV)를 기본으로 하는 유사한 시스템은 에윈(Ewen) 등의 문헌[J.Am.Chem.Soc., 110, 6255-6256(1980)]에 신디오택틱(syndiotactic) 올레핀 중합체의 제조를 위해 개시되어 있다. 키랄 구조의 예에는 비스-인데닐 착체가 포함된다. Ti(IV) 또는 Zr(IV)를 기본으로 하는 유사한 시스템이 와일드(Wild) 등의 문헌[J.Organomet.Chem., 232, 233-47(1982)]에 이소택틱 올레핀 중합체의 제조를 위해 개시되어 있다.

2개의 π-결합된 그룹을 함유하는 가교된 리간드의 예는 (디메틸실릴-비스-사이클로펜타디에닐), (디메틸실릴-비스-메틸사이클로펜타디에닐), (디메틸실릴-비스-에틸사이클로펜타디에닐), (디메틸실릴-비스-t-부틸사이클로펜타디에닐), (디메틸실릴-비스-테트라메틸사이클로펜타디에닐), (디메틸실릴-비스-인데닐), (디메틸실릴-비스-테트라하이드로인데닐), (디메틸실릴-비스-플루오레닐), (디메틸실릴-비스-테트라하이드로플루오레닐), (디메틸실릴-비스-2-메틸-4-페닐인데닐), (디메틸실릴-비스-2-메틸인데닐), (디메틸실릴-사이클로펜타디에닐-플루오레닐), (1,1,2,2-테트라메틸-1,2-디실릴-비스(사이클로펜타디에닐)), (1,2-비스(사이클로펜타디에닐)에탄), 및 (이소프로필리텐-사이클로펜타디에닐-플루오레닐)이다.

바람직한 X* 그룹은 하이드라이드, 하이드로카빌, 실릴, 저밀, 할로하이드로카빌, 할로실릴, 실릴하이드로카빌 및 아미노하이드로카빌 그룹으로부터 선택되고, 또는 2개의 X* 그룹은 함께 공액 디엔의 이가 유도체를 형성하거나 중성 π-결합된 공액 디엔을 형성한다. 가장 바람직하게는 X* 그룹은 C₁₋₂₀ 하이드로카빌 그룹이다.

적합한 이가 X^* 치환체는 바람직하게는 산소, 황, 붕소 또는 편재된 π -결합된 그룹에 직접 결합된 원소주기율표의 14족 원소중 1개 이상 및 M에 공유결합된 질소, 인, 산소 또는 황으로부터 선택된 상이한 원자를 포함하는, 30개 이하의 비-수소 원자를 함유하는 그룹을 포함한다.

본 발명에서 사용된 금속 착체의 또다른 군은 하기 일반식에 상응하는 것 또는 그의 이량체이다:



상기 식에서,

L은 M에 결합되고 50개 이하의 비-수소 원자를 함유하는 음이온성 편재화된 π -결합된 그룹이고;

M은 +2, +3, +4 형식 산화 상태의 원소주기율표의 4족 금속이고;

X는 L과 함께 M과의 메탈로사이클을 형성하는 50개 이하의 비-수소 원자를 갖는 임의의 이가 치환체이고;

X'는 20개 이하의 비-수소 원자를 갖는 임의의 중성 루이스 염기이고;

X''는 각각 20개 이하의 비-수소 원자를 갖는 일가 음이온성 잔기이고, 임의로 2개의 X'' 그룹은 두 원자가가 M에 결합된 이가 음이온성 잔기를 형성하거나, 중성 C_{5-30} 공액 디엔을 형성하고, 추가로 임의로, X' 및 X'' 그룹은 함께 결합하여 루이스 염기 작용기에 의해 둘다 M에 공유결합되고 배위결합된 잔기를 형성하고;

i는 1 또는 2이고;

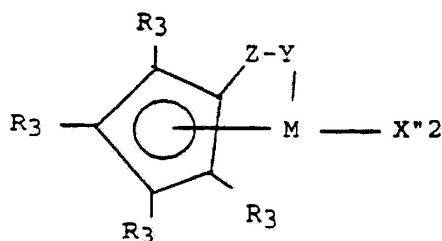
m은 1이고;

n은 0 내지 3의 수이고;

p는 1 내지 2의 정수이고;

i와 m과 p의 합은 M의 형식 산화 상태와 같다.

본 발명에 따라 사용된 4족 금속 배위 착체의 바람직한 군은 하기 일반식에 상응한다:



상기 식에서,

M은 형식 산화 상태가 +2 또는 +4인 티탄 또는 지르코늄이고;

R_3 은 각각 독립적으로 수소, 하이드로카빌, 실릴, 저밀, 시아노, 할로 및 이들의 조합으로부터 선택되고, 20개 이하의 비-수소 원자를 가지며, 인접한 R_3 그룹들은 함께 이가 유도체(즉, 하이드로카바디일, 실라디일 또는 저마디일 그룹)를 형성함으로써 융합된 고리 시스템을 형성하고;

X''는 각각 할로, 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시 또는 실릴 그룹이고, 20개 이하의 비-수소 원자를 갖고, 또는 2개의 X'' 그룹이 함께 C_{5-30} 공액 디엔을 형성하고;

Y는 -O-, -S-, -NR*-, -PR*-, 이고;

Z는 SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$ 또는 GeR^*_2 이고, 여기서 R^* 은 상기 정의된 바와 같다.

본 발명의 실시예에 사용되는 4족 금속 착체의 예에는 사이클로펜타디에닐티타늄트리메틸, 사이클로펜타디에닐티타늄트리페닐, 사이클로펜타디에닐티타늄트리벤질, 사이클로펜타디에닐티타늄-2,4-펜타디에닐, 사이클로펜타디에닐티타늄디메틸메톡사이드, 사이클로펜타디에닐티타늄디메틸클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐티타늄트리메틸, 인데닐티타늄트리메틸, 인데닐티타늄트리페닐, 인데닐티타늄트리프로필, 인데닐티타늄트리벤질, 테트라하이드로인데닐티타늄트리벤질, 펜타메틸사이클로펜타디에닐티타늄트리프로필, 펜타메틸사이클로펜타디에닐티타늄트리벤질, 펜타메틸사이클로펜타디에닐티타늄디메틸메톡사이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐티타늄디메틸클로라이드, $(\eta^5-2,4-디메틸-1,3-펜타디에닐)티타늄트리메틸$, 옥타하이드로플루오레닐티타늄트리메틸, 테트라하이드로인데닐티타늄트리메틸, 테트라하이드로플루오레닐티타늄트리메틸, (1,1-디메틸-2,3,4,9,10- $\eta^5-1,4,5,6,7,8-헥사하이드로나프탈레닐)티타늄트리메틸$, (1,1,2,3-테트라메틸-2,3,4,9,10- $\eta^5-1,4,5,6,7,8-헥사하이드로나프탈레닐)티타늄트리메틸$, (3급-부틸아미도)(테트라메틸- $\eta^5-사이클로펜타디에닐$)-디메틸실란티타늄 디클로라이드, (3급-부틸아미도)(테트라메틸- $\eta^5-사이클로펜타디에닐$)디메틸실란티타늄 디메틸, (3급-부틸아미도)(테트라메틸- $\eta^5-사이클로펜타디에닐$)-1,2-에탄디일티타늄 디메틸, (3급-부틸아미도)(테트라메틸- $\eta^5-인데닐$)디메틸실란티타늄 디메틸, (3급-부틸아미도)(테트라메틸- $\eta^5-사이클로펜타디에닐$)디메틸실란티타늄 디메틸, (3급-부틸아미도)(테트라메틸- $\eta^5-사이클로펜타디에닐$)디메틸실란티타늄(III)알릴, (3급-부틸아미도)(테트라메틸- $\eta^5-사이클로펜타디에닐$)디메틸실란티타늄(II)-1,4-디페닐-1,3-부타디엔, (3급-부틸아미도)(2-메틸인데닐)-디메틸실란티타늄(II)-1,4-디페닐-1,3-부타디엔, (3급-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티타늄(IV)-1,3-부타디엔, (3급-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)디메틸실란티타늄(II)-1,4-디페닐-1,3-부타디엔, (3급-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)디메틸실란티타늄(IV)-1,3-부타디엔, (3급-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)-디메틸실란티타늄(II)-1,3-펜타디엔, (3급-부틸아미도)(2-메틸인데닐)-디메틸실란티타늄(II)-1,3-펜타디엔, (3급-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티타늄(IV)-디메틸, (3급-부틸아미도)(2-메틸-4-페닐인데닐)디메틸실란티타늄(II)-1,4-디페닐-1,3-부타디엔, (3급-부틸아미도)(테트라메틸- $\eta^5-사이클로펜타디에닐$)-디메틸실란티타늄(IV)-1,3-부타디엔, (3급-부틸아미도)(테트라메틸- $\eta^5-사이클로펜타디에닐$)디메틸실란티타늄(II)-1,4-디벤질-1,3-부타디엔, (3급-부틸아미도)(테트라메틸- $\eta^5-사이클로펜타디에닐$)디메틸실란티타늄(II)-2,4-헥사디엔, (3급-부틸아미도)(테트라메틸- $\eta^5-사이클로펜타디에닐$)디메틸실란티타늄(II)-3-메틸-1,3-펜타디엔, (3급-부틸아미도)(2,4-디메틸-1,3-펜타디엔-2-일)디메틸실란티타늄디메틸, (3급-부틸아미도)(1,1-디메틸-2,3,4,9,10- $\eta^5-1,4,5,6,7,8-헥사하이드로나프탈렌-4-일$)디메틸실란티타늄디메틸 및 (3급-부틸아미도)(1,1,2,3-테트라메틸-2,3,4,9,10- $\eta^5-1,4,5,6,7,8-헥사하이드로나프탈렌-4-일$)디메틸실란티타늄 디메틸이 포함된다.

본 발명에 사용하기에 적합한 가교된 착체를 포함하는 비스(L)-함유 착체는 비스사이클로펜타디에닐지르코늄디메틸, 비스-사이클로펜타디에닐티타늄디메틸, 비스사이클로펜타디에닐티타늄디소프로필, 비스사이클로펜타디에닐티타늄트리페닐, 비스사이클로펜타디에닐지르코늄디벤질, 비스사이클로펜타디에닐티타늄-2,4-펜타디에닐, 비스사이클로펜타디에닐티타늄메틸메톡사이드, 비스사이클로펜타디에닐티타늄메틸클로라이드, 비스펜타메틸사이클로펜타디에닐티타늄디메틸, 비스인데닐티타늄디메틸, 인데닐플루오레닐티타늄디메틸, 비스인데닐티타늄메틸(2-(디메틸아미도)-벤질), 비스인데닐티타늄메틸트리메틸실릴, 비스테트라하이드로인데닐티타늄메틸트리메틸실릴, 비스펜타메틸사이클로펜타디에닐티타늄디소프로필, 비스펜타메틸사이클로펜타디에닐티타늄디벤질, 비스펜타메틸사이클로펜타디에닐티타늄메틸메톡사이드, 비스펜타메틸사이클로펜타디에닐티타늄메틸클로라이드, (디메틸실릴-비스-사이클로펜타디에닐)지르코늄디메틸, (디메틸실릴-비스-펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄-2,4-펜타디에닐, (디메틸실릴-비스-t-부틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, (메틸렌-비스-펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(III)-2-(디메틸아미도)벤질, (디메틸실릴-비스-인데닐)지르코늄디클로라이드, (디메틸실릴-비스-2-메틸인데닐)지르코늄 디메틸, (디메틸실릴-비스-2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄디메틸, (디메틸실릴-비스-2-메틸인데닐)지르코늄-1,4-디페닐-1,3-부타디엔, (디메틸실릴-비스-2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄(II)-1,4-디페닐-1,3-부타디엔, (디메틸실릴-비스-테트라하이드로인데닐)지르코늄(II)-1,4-디페닐-1,3-부타디엔, (디메틸실릴-비스-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드, (디메틸실릴-비스-테트라하이드로플루오레닐)-지르코늄 디(트리메틸실릴), (이소프로필리덴)-(사이클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디벤질 및 (디메틸실릴펜타메틸사이클로펜타디에닐플루오레닐)지르코늄 디메틸을 포함한다.

물론, 촉매 시스템에서 유용한 기타 화합물, 특히 다른 4족 금속을 함유하는 화합물이 당해 분야의 숙련자에게는 명백할 것이다.

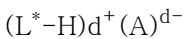
착체를 활성화와 조촉매와 조합시키거나 활성화 기술을 사용함으로써 착체를 촉매 활성적하게 할 수 있다. 본원에서 사용하기에 적합한 활성화 조촉매는 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄옥산, 특히는 메틸알루미늄옥산, 트리소부틸 알루미늄 개질된 메틸알루미늄옥산, 또는 이소부틸알루미늄옥산; 중성 루이스산, 예를 들면 C_{1-30} 하이드로카빌 치환된 13족 화합물, 특히는 각 하이드로카빌 또는 할로겐화 하이드로카빌 그룹내에 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 트리(하이드로카빌)알루미늄 또는 트리(하이드로카빌)붕소 화합물 및 그의 할로겐화 (과할로겐화를 포함) 유도체, 특히 과플루오르화 트리(아릴)붕소 화합물, 및 가장 특히는 트리스(펜타플루오로페닐)보란; 비-중합체성, 혼화성, 비-배위성, 이온-형성성 화합물(산화 조건하에서 이러한 화합물의 사용을 포함), 특히는 혼화성 비-배위성 음이온의 암모늄, 포스포늄, 옥소늄, 카보늄, 실릴륨 또는 설포늄염, 또는 혼화성 비-배위성 음이온의 페로세늄염; 벌크(bulk) 전기분해(보다 자세히 후술될 것임); 및 전술된 활성화와 조촉매 및 기술의 조합을 포함한다. 전술된 활성화와 조촉매 및 활성화 기술은 상이한 금속 착체와 관련하여 하기 참조 문헌에 따라 교시되었다: EP-A-277,003, 미국 특허 제 5,153,157 호, 미국 특허 제 5,064,802 호, EP-A-468,651(미국 특허원 제 07/547,718 호), EP-A-520,732(미국 특허원 제 07/876,268 호), EP-A-520,732(1992년 5월 1일자로 출원된 미국 특허원 제 07/884,966 호) 및 미국 특허 제 5,470,993호.

중성 루이스산의 조합, 특히는 각 알킬 그룹내에 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 트리알킬 알루미늄 화합물과 각 하이드로카빌 그룹내에 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 할로겐화 트리(하이드로카빌)보란 화합물, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 조합, 추가로는 이러한 중성 루이스산 혼합물과 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄옥산과의 조합, 및 단일 중성 루이스산, 특히는 트리스(펜타플루오로페닐)보란과 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄옥산의 조합이 특히 바람직한 활성화 조촉매이다.

조촉매로서 유용한 적합한 이온-형성 화합물은 양성자를 줄 수 있는 브론스테드 산인 양이온 및, 혼화성, 비-배위성 음이온인 A^- 를 포함한다. 본원에서 사용된 "비-배위성"라는 용어는 4족 금속 함유 전구체 착체 및 이로부터 유도된 촉매성 유도체에 배위결합되지 않거나, 이러한 착체에 약하게 배위결합되어 중성 루이스 염기에 의해서 치환될만큼 충분히 불안정하게 되는 음이온 또는 물질을 의미한다. 비-배위성 음이온은 구체적으로는 양이온성 금속 착체에서 전하 균형 음이온으로서 작용할 때 음이온성 치환체 또는 단편을 상기 양이온으로 옮김으로써 중성 착체를 형성하지 않는 음이온을 지칭한다. "혼화성 음이온"은 초기에 형성된 착체가 분해될 때 중성으로 열화되지 않고 목적하는 후속 중합 반응이나 다른 착체의 사용을 방해하지 않는 음이온이다.

바람직한 음이온은 전하-함유 금속 또는 메탈로이드 중심을 포함하는 단일 배위 착체를 함유하는 것으로서, 2개의 성분이 조합될 때 형성될 수 있는 활성 촉매종(금속 양이온)의 전하를 균형맞출 수 있는 음이온이다. 또한, 이러한 음이온은 올레핀, 디올레핀 및 아세틸렌적으로 불포화된 화합물 또는 에테르 또는 니트릴과 같은 기타 중성 루이스 염기에 의해 치환될 수 있을 정도로 충분히 불안정해야 한다. 적합한 금속은 알루미늄, 금 및 백금을 포함하나 이에 국한되는 것은 아니다. 적합한 메탈로이드는 붕소, 인 및 실리콘을 포함하나 이에 국한되는 것은 아니다. 단일 금속 또는 메탈로이드 원자를 함유하는 배위 착체를 포함하는 음이온을 함유하는 화합물은 물론 당해 분야의 숙련자들에게 공지되어 있으며, 많은 화합물들, 특히 음이온 부분에 단일 붕소 원자를 함유하는 화합물들이 시판되고 있다.

바람직하게는, 이러한 조촉매는 하기 일반식에 의해 나타내어진다:



상기 식에서,

L^* 은 중성 루이스 염기이고;

$(L^*-H)^+$ 은 브론스테드 염기이고;

A^{d-} 는 d^- 전하를 갖는 비-배위성 혼화성 음이온이고;

d 는 1 내지 3의 정수이고;

더욱 바람직하게는, A^{d-} 는 일반식 $[M'Q_4]^-$ (여기서, M' 은 형식 산화 상태가 +3인 붕소 또는 알루미늄이고, Q 는 각각 독립적으로 하이드라이드, 디알킬아미도, 할라이드, 하이드로카빌, 하이드로카빌옥사이드, 할로-치환된 하이드로카빌, 할로-치환된 하이드로카빌옥시, 및 할로-치환된 실릴하이드로카빌 라디칼(과할로겐화 하이드로카빌 과할로겐화 하이드로카빌 옥시 및 과할로겐화 실릴하이드로카빌 라디칼을 포함)로부터 선택되고, Q 는 20개 이하의 탄소를 갖지만, 단 Q 할라이드는 1개 이하이어야 한다)이다. 적합한 하이드로카빌옥사이드 Q 그룹은 미국 특허 제 5,296,433 호에 개시되어 있다.

더욱 바람직한 실시태양에서, d 는 1이고, 즉 상대이온은 단일 음전하를 가지며 A^- 이다. 본 발명의 촉매의 제조에 특히 유용한 붕소를 포함하는 활성화 조촉매는 다음 일반식 $(L^*-H)^+(BQ_4)^-$ (여기서, L^* 은 미리 정의된 바와 같고, B 는 형식 산화 상태가 3인 붕소이고; Q 는 20개 이하의 비-수소 원자를 갖는 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시, 플루오르화 하이드로카빌, 플루오르화 하이드로카빌옥시, 또는 플루오르화 실릴하이드로카빌 그룹이나, 단 Q 하이드로카빌은 1개 이하이다)에 의해 나타내어질 수 있다.

가장 바람직하게는, Q 는 각각 플루오르화 아릴 그룹, 특히는 펜타플루오로페닐 그룹이다.

촉매의 제조에 활성화 조촉매로서 사용될 수 있는 붕소 화합물의 예는 삼치환된 암모늄 염, 예를 들면 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(2차-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 n-부틸트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 벤질트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(4-(t-부틸디메틸실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(4-(트리이소프로필실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 펜타플루오로페녹시트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 디메틸(t-부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 및 N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; 디알킬 암모늄염, 예를 들면 디-(i-프로필)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 디사이클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 삼치환된 포스포늄염, 예를 들면 트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(o-톨릴)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 및 트리(2,6-디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 이치환된 옥소늄염, 예를 들면 디페닐옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디(o-톨릴)옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 디(2,6-디메틸-페닐)옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 이치환된 설포늄염, 예를 들면 디페닐설포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디(o-톨릴)설포늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 비스(2,6-디메틸페닐)설포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이나 이에 국한되는 것은 아니다.

바람직한 $(L^*-H)^+$ 양이온은 N,N-디메틸아닐리늄 및 트리부틸암모늄이다.

또다른 적합한 이온-형성성 활성화 조촉매는 양이온성 산화제와 일반식 $(OX^{e+})_d(A^{d-})_e$ (여기서, OX^{e+} 는 전하 $e+$ 를 갖는 양이온성 산화제이고, e 는 1 내지 3의 정수이고, A^{d-} 및 d 는 앞서 정의된 바와 같다)에 의해 나타내어지는 비-배위성 혼화성 음이온의 염을 포함한다.

양이온성 산화제의 예에는 페로세늄, 하이드로카빌-치환된 페로세늄, Ag^+ 또는 Pb^{+2} 가 포함된다. A^{d-} 의 바람직한 실시태양은 활성화 조촉매, 특히 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 함유하는 브론스테드산에 관해 앞서 정의된 음이온과 같다.

다른 적합한 이온-형성성 활성화 조촉매는 카르베늄 이온과 일반식 \textcircled{C}^+A^- (여기서, \textcircled{C}^+ 는 C_{1-20} 카르베늄 이온이고 A^- 는 앞서 정의된 바와 같다)에 의해 나타내어지는 비-배위성 혼화성 음이온의 염인 화합물을 포함한다. 바람직한 카르베늄 이온은 트리틸 양이온, 즉 트리페닐메틸륨이다.

추가로 적합한 이온-형성성 활성화 조촉매는 실릴륨 이온과 일반식 $R_3Si(X')q^+A^-$ (여기서, R 은 C_{1-10} 하이드로카빌이고 X' , q 및 A^- 는 앞서 정의된 바와 같다)에 의해 나타내어지는 비-배위성 혼화성 음이온의 염인 화합물을 포함한다.

바람직한 실릴륨 염 활성화 조촉매는 트리메틸실릴륨 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에틸실릴륨 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 그의 에테르-치환된 부가물이다. 실릴륨 염은 일반적으로는 문헌[J.Chem Soc., Chem. Comm., 1993, 383-384] 뿐만 아니라 람버트 제이 비(Lambert, J.B.) 등의 문헌[Organometallics, 1994, 13, 2430-2443]에 기술되어 있다. 부가 중합 촉매를 위한 활성화 조촉매로서의 상기 실릴륨 염의 용도는 1994년 9월 12일자로 출원된 미국 특허원 제 08/304,315호에 특허청구되었다.

알콜, 머캅탄, 실라놀 및 옥시과 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 특정 착체는 또한 효과적인 촉매 활성화제이고 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 이러한 조촉매는 미국 특허 제 5,296,433 호에 개시되어 있다.

벌크 전기분해 기술은 비-배위성 불활성 음이온을 포함하는 지지 전해질의 존재하에 전기분해 조건하에서 금속 착체를 전기화학적 산화시킴을 포함한다. 이 기술에서, 전기분해를 위한 용매, 지지 전해질 및 전기분해 포텐셜은 금속 착체를 촉매 불활성으로 만드는 전기분해 부산물을 반응 동안에 실질적으로 형성시키지 않도록 하는 것으로 사용된다. 더욱 특히는, 적합한 용매는 지지 전해질을 용해시킬 수 있는, 전기분해 조건(일반적으로 0°C 내지 100°C)하에서 액체이며 불활성인 물질이다. "불활성 용매"란 전기분해 조건하에서 환원 또는 산화되지 않는 용매를 말한다. 목적하는 전기분해 반응에서, 이 전기분해에 사용된 전기적 포텐셜에 의해 영향을 받지 않는 용매 및 지지 전해질을 선택하는 것이 일반적으로 가능하다. 바람직한 용매는 디플루오로벤젠(모든 이성질체), 디메톡시에탄(DME), 및 이들의 혼합물을 포함한다.

양극과 음극(각각 작동 전극 및 상대 전극이라고 함)을 갖는 표준 전기분해 셀에서 전기분해를 수행할 수 있다. 셀을 구축하는데 적합한 물질은 유리, 플라스틱, 세라믹 및 유리-피복된 금속이다. 전극은 불활성 전도성 물질, 즉 반응 혼합물 또는 반응 조건에 의해 영향을 받지 않는 전도성 물질로부터 제조된다. 백금 또는 팔라듐이 바람직한 불활성 전도성 물질이다. 통상적으로 미세 유리 프리트(frit)과 같은 이온-투과성 막에 의해 셀이 개별적인 구획인 작동 전극 구획 및 상대 전극 구획으로 나뉜다. 작동 전극을 활성화될 금속 착체를 포함하는 반응 매질, 용매, 지지 전해질 및 그 결과의 착체를 개질시키거나 안정화시키는데 요구되는 기타 물질에 담근다. 상대 전극을 용액과 지지 전해질의 혼합물에 담근다. 바람직한 전압을 이론적인 계산법에 의해서 결정하거나, 셀 전해질에 담긴 은 전극과 같은 표준 전극을 사용하여 셀을 스위프함으로써 실험적으로 결정할 수 있다. 목적하는 전기분해가 없을 때의 전류 드로우(draw)인 바탕(background) 셀 전류가 또한 결정된다. 전류가 목적하는 수준으로부터 바탕 수준으로 떨어질 때 전기분해가 완결된다. 이러한 방식으로 초기 금속 착체의 전환이 완결되었는지를 쉽게 알아 낼 수 있다.

적합한 지지 전해질은 양이온과 혼화성 비-배위성 음이온인 A^- 를 포함하는 염이다. 바람직한 지지 전해질은 일반식 G^+A^- (여기서, G 는 출발 착체 및 결과적으로 생성된 착체에 대해 비-반응성인 양이온이고, A^- 는 앞서 정의된 바와 같다)에 상응하는 염이다.

양이온 G^+ 의 예는 40개 이하의 비-수소 원자를 갖는 테트라하이드로카빌-치환된 암모늄 또는 포스포늄 양이온을 포함한다. 바람직한 양이온은 테트라(n-부틸암모늄) 및 테트라에틸암모늄 양이온이다.

벌크 전기분해에 의해 본 발명의 착체를 활성화시키는 동안, 지지 전해질의 양이온은 상대 전극을 관통하고 A^- 는 작동 전극으로 이동하여 결과적으로 생성되는 산화물의 음이온이 된다. 용매 또는 지지 전해질의 양이온은 작동 전극에서 형성된 산화된 금속 착체와 동일한 물량으로 상대 전극에서 환원된다. 바람직한 지지 전해질은 각 하이드로카빌 또는 퍼플루오로아릴 그룹에 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 테트라키스(퍼플루오로아릴)보레이트, 특히 테트라(n-부틸암모늄)테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트의 테트라하이드로카빌암모늄염이다.

활성화 조촉매의 생성에 대해 추가로 근래에 발견된 전기화학 기술은 비-배위성 혼화성 음이온의 공급원의 존재하에 디실란 화합물을 전기분해하는 것이다. 이 기술은 이미 언급된, 1994년 9월 12일자로 출원된 미국 특허원 제 08/304,315호에 보다 자세하게 개시되고 청구된다.

전술된 전기화학적 활성화 기술 및 활성화 조촉매가 조합되어 사용될 수 있다. 특히 바람직한 조합은 각 하이드로카빌 그룹에 1 내지 4개의 탄소를 갖는 트리(하이드로카빌)알루미늄 또는 트리(하이드로카빌)보란 화합물과 올리고머성 또는 중합체성 알루미늄 화합물의 혼합물이다.

사용된 촉매/조촉매의 몰비는 바람직하게는 1:10,000 내지 100:1, 더욱 바람직하게는 1:5000 내지 10:1, 가장 바람직하게는 1:1000 내지 1:1이다. 그 자체가 활성화 조촉매로서 사용되는 알루미늄은 일반적으로 몰 기준으로 금속 착체의 양의 100배 이상의 다량으로 사용된다. 활성화 조촉매로서 사용되는 트리스(펜타플루오로페닐)보란 대 금속 착체의 몰비는 0.5:1 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 6:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 5:1이다. 나머지 활성화 조촉매는 일반적으로 금속 착체와 거의 동량으로 사용된다. 가장 바람직한 활성화 조촉매는 강한 루이스산 및 알루미늄, 특히는 트리스(펜타플루오로페닐)보란 및 메틸알루미늄, 개질된 메틸알루미늄 또는 디이소부틸알루미늄을 포함한다. 전이금속 착체: 트리스(펜타플루오로페닐)보란:알루미늄의 바람직한 몰비는 1:1:1 내지 1:5:20, 더욱 바람직하게는 1:1:1.5 내지 1:5:15이다. 높은 촉매 효능을 갖는 올레핀 중합체를 제조하는데 보다 적은 양의 알루미늄을 사용하면 값비싼 알루미늄이 덜 들고 보다 낮은 수준의 알루미늄 잔사를 가져서 보다 등명한 중합체가 생성된다.

본 발명의 특히 바람직한 실시태양에 있어서, 조촉매는 각 하이드로카빌 그룹에 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 트리(하이드로카빌)알루미늄 화합물 또는 올리고머성 또는 중합체성 알루미늄과 함께 사용될 수 있다. 중합 혼합물로부터 산소, 물 및 알데히드와 같은 불순물을 제거할 수 있도록 이러한 알루미늄 화합물을 사용할 수 있다. 바람직한 알루미늄 화합물에는 각 알킬 그룹에 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 트리알킬알루미늄 화합물, 특히는 알킬 그룹이 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 펜틸, 네오펜틸 또는 이소펜틸인 것, 및 메틸알루미늄, 개질된 메틸알루미늄(즉, 트리이소부틸알루미늄)과의 반응에 의해 개질된 메틸알루미늄(MMAO) 및 디이소부틸알루미늄이 포함된다. 알루미늄 화합물 대 금속 착체의 몰비는 바람직하게는 1:10,000 내지 1000:1, 더욱 바람직하게는 1:5000 내지 100:1, 가장 바람직하게는 1:100 내지 100:1이다.

필요 성분을 용매에 첨가함으로써 촉매 시스템을 균질 촉매로서 제조할 수 있다. 필요 성분을 촉매 지지 물질상에 침착시킴으로써 촉매 시스템을 또한 비균질 촉매로서 제조할 수 있다. 촉매가 슬러리 또는 기상 중합 공정에 사용될 때 지지체, 특히는 실리카, 개질된 실리카(각 알킬 그룹에 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 트리알킬알루미늄 화합물로 처리하거나 알킬알루미늄으로 처리하여 소결시켜 개질된 실리카), 알루미늄, 또는 중합체(특히 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 폴리에틸렌) 또는 기타 적합한 무기 또는 유기 지지 물질이 사용될 수 있고 바람직하게는 사용된다. 지지체는 바람직하게는 지지체에 대한 촉매(금속 기준)의 중량비가 1:100,000 내지 1:10, 더욱 바람직하게는 1:50,000 내지 1:20, 및 가장 바람직하게는 1:10,000 내지 1:30으로 사용된다. 비균질 또는 지지된 형태로 제조될 때, 지지물질로서는 실리카를 사용하는 것이 바람직하다.

일반적으로, 지글러-나타(Ziegler-Natta) 또는 카밍스키-신(Kaminsky-Sinn)형 중합 반응에 대해 종래 기술에서 공지된 조건, 즉 온도가 0°C 내지 250°C이고 압력이 대기압 내지 2000기압(0.1 내지 100MPa) 이상인 조건에서 중합을 수행할 수 있다. 경우에 따라서 현탁액, 용액, 슬러리, 기상 또는 기타 공정 조건을 사용할 수 있다. 용액, 기상 또는 슬러리 중합 공정이 바람직하다. 용액 공정이 가장 바람직하다.

중합 공정의 유형에 따라 사용하기에 적합한 용매 또는 희석제는 비-배위성 불활성 액체이다. 용액 중합 조건에서는, 반응의 각 성분을 용해시킬 수 있는 용매, 특히는 생성된 인터폴리머를 용해시킬 수 있는 용매를 사용한다. 바람직한 용매는 광유 및 반응 온도에서 액체인 다양한 탄화수소를 포함한다. 유용한 용매의 예는 알칸, 예를 들면 이소부탄, 부탄, 펜탄, 이소펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 노난과 같은 직쇄 및 분지쇄 탄화수소 뿐만 아니라, 엑손 케미칼스 인코포레이티드(Exxon Chemicals Incorporated)로부터 시판되는 이소파(Isopar) ETM 및 케로센을 포함하는 알칸의 혼합물; 사이클로헥산, 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 메틸사이클로헥산, 메틸사이클로헵탄과 같은 환상 및 비환상 탄화수소, 및 이들의 혼합물; 및 방향족 및 알킬-치환된 방향족 화합물, 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 및 퍼플루오르화 C₄₋₁₀ 알칸과 같은 퍼플루오르화 탄화수소를 포함한다. 적합한 용매는 단량체 또는 공단량체로서 작용할 수 있는 액체 올레핀을 포함한다. 전술된 것의 혼합물이 또한 적합하다.

슬러리 중합을, 액체 희석제 중에서 및 중합체 생성물이 이 희석제에 실질적으로 불용성이 되게 하는 조건하에서 수행한다. 바람직하게는, 슬러리 중합을 위한 희석제는 탄화수소이고, 바람직하게는 3개 이상의 탄소 원자를 갖는, 더욱 바람직하게는 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 포화 지방족 또는 지환족 탄화수소이다. 이와 마찬가지로, α-올레핀 단량체 또는 상이한 α-올레핀 단량체의 혼합물을 희석제의 전부 또는 일부로서 사용할 수 있다. 슬러리 중합을 위한 전형적인 작동 조건은 0°C 내지 120°C, 더욱 바람직하게는 30°C 내지 100°C이다. 압력은 전형적으로는 대기압 이하 내지 50bar이다.

기상 중합에 전형적인 작동 조건은 20°C 내지 100°C, 더욱 바람직하게는 40°C 내지 80°C이다. 기상 공정에서, 압력은 전형적으로는 대기압 이하 내지 100bar이다. 바람직한 기상 중합 공정은 미국 특허 제 4,588,790 호, 제 4,543,399 호, 제 5,352,749 호 및 제 5,405,922 호 및 1993년 9월 17일자로 출원된 미국 특허원 제 122,582 호(WO 9507942에 상응함)에 개시되어 있다.

대부분의 중합 반응에서, 촉매:중합가능한 화합물의 몰비는 10⁻¹²:1 내지 10⁻¹⁰:1, 더욱 바람직하게는 10⁻⁹:1 내지 10⁻⁵:1이다.

모든 경우에서, 회수된 촉매 성분 뿐만 아니라 개별적인 성분은 산소 및 수분으로부터 보호되어야 한다. 따라서, 촉매 성분 및 촉매는 산소 및 수분이 없는 대기중에서 제조되고 회수되어야 한다. 그러므로, 반응을 예를 들면 질소와 같은 무수 불활성 기체의 존재하에 수행하는 것이 바람직하다.

10 내지 1000psi(70 내지 7000kPa), 가장 바람직하게는 40 내지 400psi(30 내지 300kPa)의 차등 에틸렌 압력하에서 중합 공정을 수행하는 것이 유리하다. 중합을 일반적으로 0°C 내지 150°C, 바람직하게는 70°C 내지 150°C의 온도에서 수행한다.

중합을 회분식 또는 연속식 중합 공정으로서 수행할 수 있다. 촉매, 올레핀, 폴리엔 및 임의로 용매를 반응 대역에 연속 공급하고 중합체 생성물을 이로부터 연속적으로 제거하는 연속 공정이 바람직하다. 인터폴리머를 바람직하게는 용액 공정, 가장 바람직하게는 연속식 용액 공정으로 제조한다.

본 발명의 범주를 어떠한 식으로라도 제한하지 않고서 이러한 중합 공정을 수행하는 한 방법은 교반되는 탱크 반응기에서 올레핀 단량체를 용매 및 폴리엔 단량체와 함께 연속적으로 도입시킨다. 반응기는 임의의 용매 또는 추가의 희석제와 함께 상당량의 단량체를 포함하는 액체상을 함유한다. 촉매 및 조촉매를 반응기 액체상으로 연속적으로 도입시킨다. 용매/단량체 비, 촉매 첨가 속도를 조절해서 뿐만 아니라 코일, 자켓 또는 이 둘다를 냉각 또는 가열함으로써 반응기 온도 및 압력을 조절할 수 있다. 촉매 첨가 속도를 조절함으로써 중합 속도를 조절한다. 당해 분야에 공지된 바와 같이, 임의로는 온도, 단량체 농도와 같은 기타 중합 변수를 조절하거나 반응기에 수소 스트림을 도입시킴으로써 중합체 생성물의 분자량을 조절한다. 반응기 유출물을 물 또는 알콜과 같은 촉매 불활성화제(catalyst kill agent)와 접촉시킨다. 중합체 용액을 임의로는 가열시키고, 감압하에 잔여 용매 또는 희석제 뿐만 아니라 기상 단량체를 세정시키고, 경우에 따라 휘발액 압출기(devolatilizing extruder)와 같은 장치에서 추가로 휘발액제시킴으로써 중합체 생성물을 회수한다. 연속식 공정에서, 촉매와 중합체의 반응기내 평균 체류 시간은 일반적으로 5분 내지 8시간이고, 바람직하게는 10분 내지 6시간이다.

바람직한 작동 공정에서는, 직렬 또는 병렬로 연결된 둘 이상의 반응기를 포함하는 연속 용액 중합 시스템중에서 중합을 수행한다. 첫번째 반응기에서는 비교적 높은 중량 평균 분자량($100,000$ 내지 $600,000$ 의 M_w)을 갖는 생성물이 생성되는 반면 두번째 반응기에서는 비교적 낮은 분자량($10,000$ 내지 $200,000$ 의 M_w)을 갖는 생성물이 생성된다. 전술된 바와 같은 촉매 시스템 및 폴리엔 대 올레핀의 상대 공급 속도를 사용하여 폴리엔을 바람직하게는 반응기에 도입시켜 보다 높은 분자량을 갖는 인터폴리머 분획을 생성시킨다. 두번째 반응기에 사용된 촉매는 첫번째 반응기에 사용된 것과 동일하거나 상이할 수 있다. 특히, 지글러-형 촉매, 바람직하게는 마그네슘, 티탄, 할로젠 및 알루미늄을, 임의로는 지지체 물질상에 포함하는 고체 촉매 성분을 함유하는 비균질 지글러 촉매일 수 있다. 지글러-형 촉매를 사용할 경우, 이러한 촉매에 전형적인 반응 조건이 공정의 관련 부분에 사용된다. 최종 생성물은 휘발액제되기 전에 혼합되어 2가지의 중합체 생성물의 균일한 블렌드를 형성시키는 2가지 반응기 유출물의 블렌드이다. 폴리엔을 보다 분자량이 높은 분획에 혼합시킬 때, 보다 적은 폴리엔을 사용하여 목적하는 성질을 달성할 수 있다. 이러한 이중 반응기 공정을 사용하여 특정 반응 변수, 즉 생성물 성질을 독립적으로 및 선택적으로 변화시킴으로써 그 성질을 선택적으로 개선시킬 수 있는 생성물을 제조할 수 있다. 바람직한 실시태양에서, 반응기는 직렬로 연결되는데, 다시 말하자면 첫 번째 반응기로부터 나온 유출물이 두 번째 반응기로 들어가고 신선한 단량체, 용매 및 수소가 두 번째 반응기로 첨가된다. 반응기 조건을, 첫 번째 반응기에서 생성된 중합체 대 두 번째 반응기에서 생성된 중합체의 중량비가 5:95 내지 95:5가 되는 정도로 조절한다. 또한, 두 번째 반응기의 온도를 조절하여 보다 낮은 분자량을 갖는 생성물을 생성시킨다. 이 시스템은 광범위한 기계적, 광학적 및 가공성을 갖는 인터폴리머 생성물을 제조하게 한다.

본 발명의 인터폴리머는 추가로, 전형적으로 올레핀계 중합체에 첨가되는 첨가제 또는 보조제, 예를 들면 충전제, 향산화제, 착색제, 자외선 안정화제 또는 방염제를 포함할 수 있다.

본 발명의 인터폴리머는 열가소성 또는 열경화성의 천연 또는 합성 중합체와 같은 기타 성분과 블렌딩될 수 있다. 전형적인 중합체는 스티렌 중합체 및 스티렌 블록 공중합체, 올레핀 중합체, 에틸렌 비닐 알콜 공중합체, 에틸렌(메트)아크릴산 공중합체, 폴리에스테르, 폴리에테르, 및 천연 및 합성 고무이다.

예를 들면 단일- 및 이-스크류 압출기, 밴버리(Banbury) 혼합기, 브라벤더(Brabender) 혼합기, 파렐(Farrel) 연속 혼합기, 및 이-롤 혼합기와 같은 임의의 통상적인 혼합 작업에 의해 의해 블렌딩을 수행할 수 있다. 혼합 순서 및 혼합될 블렌드 성분의 형태는 중요하지 않다. 혼합 온도는 바람직하게는 성분이 치밀하게 블렌딩되는 온도이다. 전형적인 온도는 하나 이상의 성분의 연화점 또는 용융점보다 높고, 더욱 바람직하게는 모든 성분의 연화점 또는 용융점보다 높다.

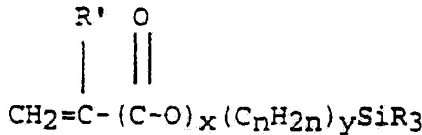
본 발명의 인터폴리머 또는 이들의 블렌드 조성물을, 통상적인 공정에 의해, 바람직하게는 용융 가공 공정에 의해 필름, 시트, 몰딩 및 기타 성형품과 같은 제품을 제작하는데 사용할 수 있다. 적합한 공정은 사출 성형, 압축 성형, 취입 성형, 압출, 회전 성형 및 열성형을 포함한다. 본 발명의 인터폴리머를 당해 분야에 잘 공지된 방법 및 기술에 따라 작용화시키거나 그라프팅시킬 수 있다.

본 발명의 인터폴리머를 하기에 보다 상세하게 기술된 바와 같이 가교결합시킬 수 있다.

위에서 추가로 지시된 바와 같이, 중합 조건하에서 용이하게 중합가능한 단 1개의 이중결합만을 갖는 추가의 폴리엔을 도입시킬 수 있다. 또다르게는, 2개의 용이하게 중합가능한 탄소-탄소 이중결합 외에도 용이하게 중합가능하지 않은 추가의 이중결합을 갖는 폴리엔을 중합체에 도입시킬 수 있다. 그 결과의 인터폴리머는 황과 같은 가교결합제 또는 폐놀계 가교결합제를 사용한 가교결합 또는 가황 목적에 사용될 수 있는 잔여 불포화 결합을 함유할 것이다.

또다르게, 본 발명의 인터폴리머를, 포화된 폴리올레핀을 가교결합시키는 임의의 공지된 방법에 따라 가교결합시킬 수 있는 것으로 공지되어 있다. 본질적으로 포화된 폴리올레핀의 상이한 분자쇄들 사이에 가교결합을 도입시키는데 적합한 방법은 퍼옥사이드의 폴리올레핀 또는 기타 자유 라디칼 생성자와 임의로 적합한 보조제 및/또는 촉매 및/또는 활성화제 혼합물 및/또는 가속제 및/또는 트리알릴 시아누레이트 또는 황 원소와 같은 촉진제와의 반응과 같은 많은 메커니즘을 포함한다. 이 반응을 통상적으로는, 성형품을 가열시킴으로써 개시한다.

스코트(Scott)는 영국 특허 제 1,286,460 호(미국 특허 제 3,646,155 호에 상응)에서, 화학적으로 반응성인 화합물을 중합체 주쇄에 그라프팅시켜 상이한 중합체 분자쇄에 결합된 그라프팅된 화합물들 사이에 후속 반응이 일어날 수 있게 함으로써 중합체성 분자쇄들간에 가교결합을 형성시킴을 교시한다. 이러한 방법을 소위 "실란 가교결합 공정"이라고 하는데, 이 공정에서는 불포화된 실란이 한 중합체에 그라프팅되며, 이어서 이 그라프팅된 실란은 촉매의 존재하에서 수분과 반응하여 중합체쇄들 사이에 가교결합을 형성시킬 수 있다. 기본 중합체에 그라프팅되기에 적합한 불포화된 실란은 하기 일반식의 실란을 포함한다:



상기 식에서,

R'은 수소 원자 또는 메틸 그룹이고;

x 및 y는 0 또는 1이고, x가 1이면, y는 1이고;

n은 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이고;

각 R은 독립적으로는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 그룹(예를 들면 메톡시, 에톡시 또는 부톡시), 아릴옥시 그룹(예를 들면 페녹시), 아랄옥시(예를 들면 벤질옥시), 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족 아실옥시 그룹(예를 들면 포밀옥시, 아세틸옥시 또는 프로파노일옥시), 옥시모 또는 치환된 아미노 그룹(알킬아미노 또는 아릴아미노) 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 저급 알킬 그룹과 같은 가수분해가능한 유기 그룹이나, 단 3개의 R 그룹중 1개 이하가 알킬이다. 비닐 트리메톡시 실란, 비닐 트리에톡시 실란 및 이들 2개의 실란의 혼합물이 바람직하다. 충전제가 존재할 때, 비닐 트리에톡시 실란이 바람직하다.

불포화된 실란의 양은 매우 광범위하게 변할 수 있으나, 전형적으로는 수지 100부당(per hundred resin(phr)) 0.5부 이상, 바람직하게는 0.7부 이상이 바람직하다. 전형적으로 불포화 실란의 최대량은 5phr를 넘지 않으며, 바람직하게는 2phr를 넘지 않는다. "수지 100부당" 또는 "phr"과 관련해 사용된 "수지"란 본 발명의 인터폴리머를 뜻한다.

이러한 실란은 성형 또는 주조 작업 이전 또는 그 동안에 인터폴리머에 그래프팅될 수 있다. 실란은 임의의 통상적인 방법, 전형적으로는 자유 라디칼 개시제, 예를 들면 유기 개시제 또는 이온화 조사의 존재하에 인터폴리머에 그래프팅될 수 있다. 유기 퍼옥사이드, 예를 들면 디쿠밀 퍼옥사이드, t-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥사이드, 쿠넨 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥토에이트, 또는 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드와 같은 유기 개시제가 바람직하다. 개시제의 양은 변할 수 있으나 전형적으로는 인터폴리머를 기준으로 0.04phr 이상, 바람직하게는 0.06phr 이상이다. 전형적으로 개시제의 양은 0.15phr를 넘지 않으며 바람직하게는 약 0.10phr를 넘지 않는다. 실란 개시제의 비는 또한 광범위하게 변할 수 있으나, 전형적인 실란:개시제 비는 10:1 내지 30:1, 바람직하게는 18:1 및 24:1이다.

임의의 통상적인 방법을 사용하여 실란 가교결합제를 인터폴리머에 그래프팅시킬 수 있지만, 한 바람직한 방법은 부스(Buss) 혼련기와 같은 반응기 압출기의 첫 번째 단에서 상기 두 화합물을 개시제와 블렌딩하는 것이다. 그래프팅 조건은 변할 수 있지만, 용융 온도는 전형적으로 개시제의 체류 시간 및 반감기에 따라 160°C 내지 230°C이다.

실란 그래프팅된 인터폴리머를 물 또는 또다른 수소 활성 화합물과 접촉시킴으로써 실란 그래프팅된 인터폴리머의 가교결합을 수행한다. 상기 물 또는 화합물을 대기 또는 수욕 또는 "사우나(sauna)"로부터 중합체에 침투시키거나, 적당한 조건하에서 물을 방출할 수 있는 물질을 중합체에 혼입시킴으로써, 예를 들면 알루미늄 트리하이드록사이드와 같은 수화된 충전제를 함유하는 중합체를 가열함으로써 물 또는 화합물을 중합체와 접촉시킬 수 있다. 가교결합 반응에는 가교결합제, 활성화제, 촉진제 및/또는 가속화제 및 이들의 조합을 포함할 수 있는 가교결합 촉매가 필요하다. 이들 촉매는 일반적으로 유기 염기, 카복실산, 및 유기 티타네이트 및 납, 코발트, 철, 니켈, 아연 및 주석의 착체 또는 카복실레이트를 포함하는 유기 금속 화합물; 디부틸틴 디라우레이트, 디옥틸틴 말레이트, 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 디옥토에이트, 스테너스(stannous) 아세테이트, 스테너스 옥토에이트, 리드 나프테네이트, 징크 카프릴레이트 또는 코발트 나프테네이트를 포함한다. 틴 카복실레이트, 특히 디부틸틴 디라우레이트 및 디옥틸틴 말레이트가 본 발명에 특히 효과적이다. 촉매(또는 촉매 혼합물)는 촉매량, 전형적으로는 수지 100중량부당 0.01 내지 1.0중량부, 바람직하게는 0.015 내지 0.10중량부로 존재한다.

본 발명의 실란 그래프팅되고 가교결합된 인터폴리머는 케이블 단열제에 특히 유용하다.

본 발명의 폴리올레핀 조성물을 가교결합시키는데 다른 방법을 사용할 수도 있다. 예를 들면 본 발명의 생성물을 성공적으로 가교결합시키기 위해서 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 트리아릴 시아누레이트 또는 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트와 같은 가교결합 활성화제 또는 다작용성 단량체와 전자 빔의 조합을 사용할 수 있다. 문헌["Radiation Processing of Polymers" 뮌헨, 비엔나, 뉴욕 및 바르셀로나의 Hanser Publishers 출판, 싱 에이(Singh, A.) 및 실버맨 제이(Silverman, J.) 편지]은 방사선 조사 가교결합 기술을 보다 자세하게 기술한다.

폴리에틸렌에서 가교결합시키는 것과 관련해 상기 언급된 방법은 단지 예일뿐이며 본 발명을 제한하려는 것은 아니다. 상기한 중합체 분자쇄들 사이에 가교 결합이 생성되는 공정은 또한 통상적으로 "경화 공정"이라고 지칭되며, 공정 그 자체는 통상적으로는 "경화"라고 지칭된다.

0.05 내지 1g/10분의 범위를 갖는 용융 지수를 갖는 본 발명의 인터폴리머는 쓰레기 매립에 사용되는 것과 같은 두꺼운 막 또는 3m의 기포 직경을 필요로 하는 매우 넓은 필름, 예를 들면 농업용 필름을 제조하는 취입 필름 압출 기술에 따라 가공하기에 적합하다. 이는 배위 촉매에 의해 제조된 종래 기술의 올레핀계 중합체에 의해서는 가능성이 매우 높은 것만은 아

니다. 이러한 장점 때문에, 본 발명의 인터폴리머는 취입-성형 용도, 예를 들면 비교적 큰 직경을 갖는 병 또는 용기를 제조하는데 사용될 수 있다. 밀도가 약 0.89g/cm³ 미만인 탄성중합체 범위를 갖는 인터폴리머가 와이어 및 케이블 단열재, 프로필 압출, 및 사출성형품에 특히 적합하다.

본 발명의 인터폴리머를 팽창제(expanding agent)와 혼합하거나 또는 임의로 조성물을 팽창 조건에 적용시킴으로써 폼 또는 팽창가능한 생성물을 제조할 수 있다. "팽창제"란 팽창 조건, 예를 들면 가열, 압력의 변화 또는 기계적 힘의 적용과 같은 팽창 조건에 적용될 때 보다 큰 부피를 점유하는 등의 물리적 또는 화학적 조건이 변화하는 시약 또는 화합물을 뜻한다. 바람직한 팽창제는 폼을 제조하는데 사용되는 통상적인 취입제이다.

전술된 바와 같은, 실란 그래프팅되고 가교결합된 인터폴리머가 케이블 단열재에 특히 유용하다. 단열재는 충전되거나 충전되지 않을 수 있다. 충전될 경우, 존재하는 충전제의 양은 실란 그래프팅되고 가교결합된 인터폴리머의 전기적 및/또는 기계적 성질을 열화시키는 양보다 많아서는 안된다. 전형적으로는, 존재하는 충전제의 양은 인터폴리머의 중량을 기준으로 20 내지 80%, 바람직하게는 50 내지 70%이다. 대표적인 충전제는 카올린 클레이, 마그네슘 하이드록사이드, 실리카 또는 칼슘 카보네이트를 포함한다. 충전제는 바람직하게는, 충전제가 실란 경화 반응을 방해하는 임의의 경향을 차단하거나 저지시킬 수 있는 물질로 피복되어 있다. 스테아르산이 이러한 충전제 피복물의 예이다.

항산화제, 가공 보조제, 안료 또는 윤활제와 같은 다른 첨가제를 케이블 단열재의 제조에 사용할 수 있다.

케이블 단열재를 공지된 양으로 공지된 방법에 의해, 예를 들면 미국 특허 제 5,246,783 호 및 제 4,144,202 호에 기술된 장치 및 방법에 의해 케이블에 도포시킬 수 있다. 전형적으로는 케이블-피복 다이가 장착된 반응기-압출기에서 단열재 성분을 배합한 후, 다이를 통해 케이블을 인발시키면서 케이블위로 단열재 조성물을 압출시켜 케이블 단열재를 제조한다. 인터폴리머가 1 내지 7g/10분의 I₂를 갖는 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 케이블위에 피복된 단열재는 주위 온도에서 1 내지 10일 이내에 경화된다.

본 발명의 실란 그래프팅되고 가교결합된 인터폴리머의 장점은, 저전압 및 중간 전압 단열재에 사용된 실란 가교결합된 폴리에틸렌에 비해서 가요성이고; 가요성 저전압 단열재에 사용되는 오일 증량된 및 비-오일 증량된 퍼옥사이드 가황된 폴리에틸렌 공중합체에 비해 내열성이고; 가요성 저전압 단열재에 사용되는 오일 증량된 및 비-오일 증량된 퍼옥사이드 가황된 폴리에틸렌 공중합체에 비해서 내마모성이고; 중간 전압 단열재에 사용되는 퍼옥사이드 및 실란 가교결합된 폴리에틸렌에 비해 내트리성(tree resistance)이고; 디엔 단량체의 존재 여부를 막을 제외하고 모든 경우에서 유사한 공중합체에 비해 경화 속도에 나쁜 영향을 미치지 않고 가공성을 갖는다는 장점을 갖는다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만 본 발명은 이 실시예로만 국한되지는 않는다.

실시예

일반적인 중합 방법

본 실시예에서 기술된 중합체들은 하기 방법으로 제조되었다. 5ℓ 들이 연속 교반되는 탱크 반응기를 사용하였다. 용융 지수를 조절하기 위해서 수소를 첨가하는 경우, 수소와 에틸렌을 합하여 단일 스트림이 되게 한 후에 희석제 혼합물로 혼합시킨다. 전형적으로, 이 희석제 혼합물은 C₈-C₁₀ 포화 탄화수소(예를 들면 엑손(Exxon)의 이소파 이(IsoparTM E))와 임의적인 α-올레핀(들) 및 디엔의 혼합물을 포함한다. 본원에서 기술된 실시예의 경우에, α-올레핀으로서 1-옥텐을 사용하였다. 디엔으로서 1,7-옥타디엔 또는 1,9-데카디엔, 및 1-옥텐이 사용되는 경우 1-옥텐을 실리카 및/또는 알루미늄 분자체에 통과시킴으로써 정제하였다. 반응기 공급물 혼합물을 반응기에 연속적으로 도입시켰다. 전이 금속 착체 및 조촉매를 동일한 용매에 용해시키고, 이를 혼합하여 단일 스트림이 되게 하고, 반응기에 연속적으로 주입시켰다. 반응기 압력을 약 30bar로 일정하게 하였다. 촉매 흐름 및 냉각 자켓을 사용하여 온도를 조절하였다. 반응기의 출구 스트림이 열 교환기로 향하고, 열 교환기에서는 온도가 270°C로 상승된 후 열 교환기가 휘발액체 장치로 향하며 휘발액체 장치에서는 용매가 중합체로부터 분리되었다. 이어서 용융된 중합체는 펠릿화기(pelletizer)로 옮겨지며, 여기서 첨가제(예를 들면 항산화제 또는 안료)가 혼입되었다.

사용된 촉매/조촉매 시스템은 {(3급-부틸아미도)디메틸(테트라메틸-η⁵-사이클로펜타디에닐)실란}디메틸 티타늄(IV), 트리스(펜타플루오로페닐)보란 및 이소부틸-개질된 메틸알루미늄옥산이 1:3:5 내지 1:3:10의 몰비로 혼합된 것이지만, 예외적으로 실시예 14에서는, 전이 금속 화합물이 {(3급-부틸아미도)디메틸(테트라메틸-η⁵-사이클로펜타디에닐)실란} 티타늄(II) 1,3-펜타디엔이며, 여기서 티탄은 형식 산화 상태가 +2이다.

실시예 및 비교실시예에서는 전형적으로 첨가제로서 50 내지 2000ppm의 이가녹스(IrganoxTM) B-900 및 100 내지 2200ppm의 칼슘 스테아레이트를 사용하였다. 이가녹스 B-900은 시바-가이거(Ciba-Geigy)로부터 시판되며 1부의 페놀형 항산화제 및 4부의 포스파이트형 항산화제의 혼합물이다.

구체적인 공정 조건을 표 I에 나타내었으며, 생성물의 성질을 표 II에 나타내었다. 표에서, 하기 약자를 사용하였다: OD는 1,7-옥타디엔이고 DD는 1,9-데카디엔이고, Et는 에틸렌이고, H₂는 수소이고, OCT는 1-옥텐이다. 실시예 1 내지 4에서는 OD를 사용하였고 실시예 5 내지 16에서는 DD를 사용하였다. 실시예를 "Ex"로, 비교실시예를 "C-Ex"로 나타내었다.

표 I에서 에틸렌(Et) 전환률은 (반응기에 공급된 에틸렌 공급물-반응기로부터 나오는 에틸렌)/(반응기에 공급된 에틸렌 공급물)로서 정의된다.

실시예 15의 공정을 2단계로 수행하였으며, 이들 단계의 조건은 표 I에 나타나 있다.

표 II는 용융 장력의 측정치와 하기 공식에 의해 계산된, 최소 용융 장력의 계산치를 제공한다:

$$MT_{\min}=1.328-0.7879\log(I_2)+22.5(d-0.85)-40.56\{\log(I_2)\}\times (d-0.85)$$

표 II는 DRI의 측정치와 하기 공식에 의해 계산된, 최소 DRI의 계산치를 제공한다:

$$DRI_{\min}= 7-7.05\times I_2$$

표 II는 전단속도가 $316s^{-1}$ 일 때 점도에 대한 로그값 및 하기 공식에 의해 계산된 전단 속도에서 최대 점도에 대한 로그값을 제공한다:

$$\log \eta^{316}_{\max}= 2.80-0.2861\times \log(I_2).$$

[표 Ia]

실시에 및 비교실시에의 공정 조건

	회석재 /Et [kg/kg]	Et 공급률 [kg/시]	OCT/ (OCT+ Et) [중량%]	H ₂ /Et [물%]	디엔 / Et [물 / 물]	Et 전환률 [%]	온도 [°C]	축매 효능 [kg중합체/ g 티탄]
Ex. 1	9.5	2.50	52	--	0.0049 (OD)	75.2	105	970
Ex. 2	9.5	2.50	52	--	0.0051 (OD)	73.1	111	1098
Ex. 3	8.8	2.50	0.0	0.122	0.0075 (OD)	92.0	136	160
Ex. 4	8.4	2.50	--	0.127	0.0087 (OD)	89.0	130	82
Ex. 5	10.3	2.0	44	--	0.0013 (DD)	85	100	--
Ex. 6	10.1	2.0	35	--	0.0014 (DD)	84	100	--
Ex. 7	9.8	2.0	20	--	0.0013 (DD)	84	100	--
Ex. 8	7.9	3.0	15	--	0.0014 (DD)	87	130	--
Ex. 9	7.2	2.50	--	--	0.0017 (DD)	85	130	--
Ex. 10	9.5	2.50	52	--	0.0024 (DD)	73.7	112	532
Ex. 11	9.5	2.50	52	--	0.0020 (DD)	80.5	108	698

[표 Ib]

실시에 및 비교실시에의 공정 조건

	희석제 /Et [kg/kg]	Et 공급물 [kg/시]	OCT/ (OCT+ Et) [중량%]	H ₂ /Et [물%]	디엔 / Et [물 / 물]	Et 전환율 [%]	온도 [°C]	촉매 효능 [kg중합체/ g티탄]
Ex. 12	9.5	2.50	52	--	0.0024 (DD)	76.0	112	678
Ex. 13	7.3	3.00	--	0.076	0.0005 (DD)	89.0	130	366
Ex. 14	8.8	4.0	--	--	0.0007 (DD)	85.5	130	--
Ex. 15 첫 번째 반응기	9.3	1.8	11	0.084	0.001 (DD)	85.4	130	--
Ex. 15 두 번째 반응기	6.4	2.6	12	0.060	--	86.0	128	165
Ex. 16	6.0	4.0	17.5	0.072	0.0004 (DD)	82.3	133	--
C-Ex. 1	9.3	2.50	55	--	--	75.0	95	692
C-Ex. 2	9.6	2.40	47	--	--	82.5	92	622
C-Ex. 3	6.7	3.50	0.0	0.057	--	95.5	136	414
C-Ex. 4	9.8	2.50	45	--	--	85.0	87	5323
C-Ex. 5	9.4	2.50	51	--	--	78.4	94	3463

[표 IIa]

실시에 및 비교실시예의 생성물의 성질

	밀도 [g/cc]	I_2 [log/ 분]	I_{10}/I_2 비	비열 / 1000 C	비열리벤 / 1000 C	트랜스비열 / 1000 C	디엔 [물%]	용융강력 (g)	최소 용융강력 (g)	DRI	최소 DRI	\log [η_{316}]	최대 \log [η_{316}]
Ex. 1	0.867	4.0	11.1	0.29	0.44	0.22	0.3	2.7	0.8	5.2	4.0	2.44	2.63
Ex. 2	0.877	2.1	11.4	0.30	0.41	0.23	0.34	4.3	1.3	7.8	5.5	2.61	2.71
Ex. 3	0.951	1.9	12.3	0.31	0.05	0.05	0.62	4.3	2.2	9.5	5.6	2.67	2.72
Ex. 4	0.944	1.7	14.6	0.18	--	--	0.67	3.5	2.4	--	--	2.53	2.73
Ex. 5	0.876	0.4	19.0	0.15			0.11	>10	2.7	7.8	6.7	--	--
Ex. 6	0.885	1.2	13.4	0.21			0.12	3.6	1.9	11.9	6.1	--	--
Ex. 7	0.909	1.1	14.3	0.20			0.11	4.0	2.6	10.5	6.2	--	--
Ex. 8	0.920	1.1	16.6	0.33			0.11	11.4	2.7	--	--	2.51	2.79
Ex. 9	0.952	0.1	31.2	--			0.12	>12	8.6	4.8	6.9	2.80	3.09
Ex. 10	0.871	1.2	14.4	0.43	--	--	0.18	2.8	1.7	10.0	6.1	2.53	2.78
Ex. 11	0.867	4.6	10.7	0.45	--	--	0.16	4.4	0.7	5.3	3.6	2.41	2.61

[표 IIb]

실시에 및 비교실시의 생성물의 성질

	밀도 [g/cc]	I_2 [dg/분]	I_{10}/I_2 비	비닐 / 1000 C	비닐리덴 / 1000C	트랜스비닐 /1000C	디엔 [분%]	용융장력 (g)	최소 용융장력 (g)	DRI	최소 DRI	log (η_{sp}^{16})	최대 log (η_{sp}^{16})
Ex. 12	0.869	6.9	8.4	0.43	--	--	0.18	3.7	0.4	5.3	1.8	2.44	2.56
Ex. 13	0.956	1.7	14.3	0.14	--	--	0.04	3.4	2.5	6.7	5.7	2.53	2.73
Ex. 14	0.954	1.6	12.7	0.13	0.02	0.01	0.05	3.2	2.7	5.9	5.8	2.55	2.74
Ex. 15	0.924	2.1	10.8	0.18	--	--	0.03	2.6	1.8	--	--	2.64	2.71
Ex. 16	0.923	1.9	10.3	0.11	--	--	0.03	2.0	1.9	--	--	2.70	2.72
C-Ex. 1	0.862	4.3	7.9	0.19	0.43	0.22	--	0.2	0.8	0.4	3.8	--	--
C-Ex. 2	0.880	2.2	8.6	0.16	0.38	0.18	--	1.0	1.3	0.7	5.4	--	--
C-Ex. 3	0.956	1.7	13.0	0.12	0.03	0.04	--	2.0	2.5	2.9	5.7	--	--
C-Ex. 4	0.870	4.5	8.0	0.16	0.40	0.17	--	0.5	0.7	0.8	3.6	--	--
C-Ex. 5	0.870	1.0	7.3	--	--	--	--	1.3	1.8	1.0	6.3	--	--

비교실시예와 비교해본바 본 발명의 인터폴리머의 용융 강도 및 DRI가 현저하게 증가하였다는 것을 알 수 있다. 실시예 2에 있어서, 비교실시예 2에서보다 훨씬 낮은 에틸렌 전환률에서도 용융 장력 및 DRI가 현저하게 개선되었다는 것을 알 수 있다.

실시예 4 및 13의 인터폴리머에 대한 M_w/M_n 은 각각 2.7 및 2.7이었고 비교실시예 2, 3 및 4의 인터폴리머에 대한 M_w/M_n 은 각각 1.8, 2.4 및 2.0이었다.

에틸렌과 DD의 중합체이거나 이 두 단량체와 1-옥텐의 임의의 등가의 공중합체 또는 삼원공중합체인 실시예 13에서 고리 구조는 용액 ^{13}C -NMR에 의해 검출되지 않았다. 실시예 13과 실시예 4를 비교해보면 거의 동일한 성질을 달성하기 위해서, 대략 동일한 용융 지수, 용융 장력 및 DRI를 갖는 에틸렌/1,7-옥타디엔 공중합체는 실시예 13의 인터폴리머의 디엔의 약 23배를 필요로 한다는 것을 알 수 있다. 용액 ^{13}C -NMR은 실시예 4에서는 탄소 원자 1000개당 고리(C_7 및 C_6) 3.1개가 존재하며, 이러한 고리 및 기타 고리가 실시예 13에서는 검출되지 않았다는 것을 보여준다.

실시예 15 및 16를 서로 비교해보면, 동일한 총량의 폴리엔(이 경우에는 1,9-데카디엔)을 사용하고, 직렬 연결된 두 개의 반응기를 사용하거나(실시예 15) 또는 단지 한 개의 반응기를 사용했을 때, 반응기에 폴리엔을 도입시켜 보다 높은 분자량의 인터폴리머 분획을 생성시킴으로써 2단계로 중합을 수행했을 때 폴리엔을 보다 효과적으로 사용할 수 있음을 알 수 있다. 총 폴리엔/에틸렌 몰비가 동일할 경우에, 실시예 15의 인터폴리머는 보다 큰 용융 장력을 갖지만 용융 지수는 약간 더 크다.

실시예 8, 15 및 16의 인터폴리머를 45mm의 스크류 압출기에서 취입-필름 압출시켰다. 압출기를 일정값인 40rpm으로 유지시키기 위해 압출기에 가해진 토크로서 표현되는 가공성에 있어서, 실시예 15 및 16의 인터폴리머의 가공성은 이와 동일한 용융 지수 및 밀도를 갖는 표준 LDPE의 가공성보다 단지 29% 및 41% 더 클 뿐이었다. 실시예 15 및 16의 인터폴

리머의 헤드(head) 압력은 각각 LDPE의 값과 동일하거나 21% 더 컸다. 전형적인 종래 기술의 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)은 표준 LDPE의 것보다 80 내지 90% 더 큰 토르크를 갖는다. 전형적인 LLDPE에 있어서, 헤드 압력은 LLDPE의 것보다 200 내지 300% 더 크다. LLDPE 70중량% 및 LDPE 30중량%로 이루어진 표준 취입 필름 블렌드의 경우, 토르크 및 헤드 압력은 전형적으로는 표준 LDPE의 것보다 각각 60% 및 80% 내지 90% 더 크다.

실시에 8의 인터폴리머를 70mm의 스크류, 직경 350mm인 다이, 및 2.3mm의 다이 갭을 갖는 압출기를 사용하여 취입 필름을 만들었다. 취입-비(기포의 직경 대 다이의 지경의 비)는 2.5였다. 유사한 용융 지수 및 밀도를 갖는 LDPE 및 LLDPE와 비교해볼 때, 실시에 8의 인터폴리머는 실제적으로는 LDPE와 동일한 용융 온도(192°C 내지 195°C) 및 LLDPE보다 더 낮은 온도(239°C); LDPE의 209bar 및 LLDPE의 308bar에 비해서 194bar의 헤드 압력; 및 LDPE의 80A 및 LLDPE의 148A에 비해서 93A의 전류량을 필요로 한다.

실시에 17 내지 19-실란 그래프팅되고 가교결합된 인터폴리머

에틸렌/1-옥텐/1,7-옥타디엔의 삼원공중합체(실시에 17 및 19), 에틸렌/1-옥텐/1,9-데카디엔의 삼원공중합체(실시에 18) 및 에틸렌/1-옥텐의 공중합체(비교실시에 6 내지 8)를 이전 실시에에 기술된 바와 같이 제조하였다. 조성물의 용융 지수, 밀도, M_n , M_w , DRI 및 표면 용융 파단 개시(Onset of surface melt fracture)가 표 III에 나타나 있다. 산출량(전단 속도)을 변화시킴으로써 표면 용융 파단 개시(표면 불규칙성, 따라서 가공성을 제한함)가 관찰되었다. 높은 전단 속도가 바람직하다.

[표 III]

	OCT/ (OCT+Et) (중량%)	몰% 디엔 (디엔/Et)	용융 지수 I_2 (g/10분)	밀도 (g/cm ³)	M_n	M_w	DRI	용융 파단 개시(초 ⁻¹) ⁽¹⁾
Ex. 17	52	0.35(OD)	3.9	0.867	25,000	61,000	4.74	5,760
C-Ex. 6	45	0	3.5	0.869	37,000	72,000	0.64	2,300
Ex. 18	35	0.1(DD)	6.9	0.881	25,000	63,000	2.44	23,040 초과
C-Ex. 7	45	0	6.9	0.871	32,000	65,000	0.42	11,520
Ex. 19	52	0.1(OD)	6.8	0.869	32,000	76,000	3.17	23,040
C-Ex. 8	45	0	7	0.871	37,000	70,000	0.31	11,520

1) 표면 용융 파단 개시 및 전단 속도- 30/1mm L/D 모세 다이를 사용하여 220°C에서 레오그래프(Rheograph) 2000 장치상에서 1 내지 23,040s⁻¹의 범위에서 점도 곡선을 측정하였다. 표면 용융 파단 개시를 육안으로 관찰하였다.

표 III의 결과는 실시에 17 내지 19의 삼원공중합체는 비교실시에 6 내지 8의 에틸렌/1-옥텐 공중합체보다 훨씬 큰 전단 속도에서 표면 용융 파단 개시를 갖는다는 것을 보여준다.

실시에 17 내지 19 및 비교실시에 6 내지 8의 중합체들을, 중합체의 중량을 기준으로 1.519중량%의 비닐 트리메톡시 실란, 그래프팅 개시제로서 0.075중량%의 디쿠밀 퍼옥사이드 및 가교결합 촉매로서 0.025중량%의 디부틸 틸 디라우레이트와 반응시켰다. 그래프팅 패키지를 제조하기 위해서는, 92.5%의 비닐 트리메톡시 실란과 7.5%의 디쿠밀 퍼옥사이드로 이루어진 10cm²의 다이나실란 실핀 12(Dynasylan SilfinTM 12)을 96.2%의 비닐 트리메톡시 실란과 3.8%의 디부틸 틸 라우레이트로 이루어진 6.67cm²의 다이나실란 실핀 21과 혼합하였다(다이나실란 실핀 12 및 다이나실란 실핀 21은 둘다 홀스(Huls)로부터 시판되는 제품이다). 상기 혼합물을 밀폐된 드럼에서 중합체 샘플 985g에 첨가하였다. 내용물을 1시간동안 텀블(tumble)-혼합하고 스트랜드 다이(strand die)를 공급하는 "동공 전달 혼합기(Cavity Transfer Mixer)"가 장착된 2.5:1 압축 비의 스크류가 장착된, L/D가 28/1인 단일-스크류 16mm 압출기에 공급하였다. 상기 장치는 영국의 엑스트루전 센터, 플라스틱사이저 엔지니어링 리미티드(Extrusion Centre, Plasticisers Engineering Ltd.)에 의해 제조되었다. 압출기 rpm은 체류 시간이 3분 내지 7분이고 수지 용융 온도는 약 220°C이 되게 하는 것이었다. 이 공정을 사용하여, 모든 수지를 동등한 정도로 그래프팅시켰다. 압출된 스트랜드를 건조 압축된 공기 바람을 사용한 공기 나이프(air knife)에 의해 절단하여 이들 스트랜드가 수분과 접촉하여 너무 이르게 경화되는 것을 방지하였다. 이어서 건조 과립을 취하고, 이를 180°C에서 공칭 두께가 160mmx 160mmx 2mm인 주형에 넣고, 주형을 190°C로 가열시키고, 주형을 6분동안 15bar로 가압시키고, 압력을 3분동안 150bar로 증가시킨 후, 콜린스(Collins)에 의해 제조된 플레이트 프레스 200(Platen Presse 200)와 같은 수압 프레스를 사용하여 15°C/분의 냉각 속도로 온도를 20°C로 감소시킴으로써 압출물의 압축성형된 플라크를 제조하였다. 이어서 성형된 플라크를 상대 습도가 80%인 공기중에서 23°C에서 절단하거나, 60°C로 가열된 온도계가 설치된 수욕에 넣음으로써 경화시켰다.

가교결합 속도를 조절한 후 플라크를 간헐적으로 제거하고 개뼈 형태의 샘플을 열-경화 분석(heat-set analysis)하였다. 이 분석법은 ASTM 치수의 개뼈형 샘플을 200°C 오븐에 넣고 20N/cm²의 응력에 해당하는 분동을 샘플에 부착시킴을 포함한다. 그 결과 샘플의 신장률을 기록하였다. 샘플의 경화도가 증가함에 따라 신장률의 측정치는 감소되었다. 따라서 신장률의 감소 속도는 경화 속도의 척도이다. 이 방법은 문헌[Publication of 811-2-1 of the International Electrotechnical Commission Standard, published 1986]에 상세히 기술되어 있다. 이 산업 기준은 샘플이 20N/cm²의 하중을 받은지 15분이 지난 후에 샘플의 열-경화(특정 온도에서의 신장률)가 175%를 넘지 않을 경우 만족스러운 경화 상태가 달성된다는 것

을 고려한 것이다. 200℃에서 10N/cm²의 하중을 받은지 15분이 지난후 175%의 상기 열-경화 값에 해당하는 경화 시간을 결정하기 위해서, 수많은 경화 시간에서 상이한 개뼈형 샘플을 사용하여 열-경화를 측정하고 측정된 열-경화를 시간에 대해 로그 그래프용지에 도시하였다. 경화 시간이 매우 짧은 경우, 열-경화 값은 매우 클 수 있고 15분이 경과하기 전에 샘플이 파괴될 수 있다. 이 경우에, 하중을 받을 때의 신장률을, 샘플이 파괴되기 직전에 측정하였다. 데이터 점들을 연결하여 최적인 선을 그리고, 175% 열-경화 값으로 내삽하여 평가 목적에 맞는 목표 경화 시간을 획득하였다.

[표 IV]

	시간 대 175% 열-경화 신장률	경화된 수지의 극한 인장 강도(MPa)	경화된 수지의 극한 신장률(%)
Ex. 17	2.4일(공기 경화: 23℃/80% 상대습도)	6.7	480
C-Ex. 6	2.5일(공기 경화: 23℃/80% 상대습도)	6.1	510
Ex. 18	8.8시간(60℃/ H ₂ O 욕 경화)	10.5	440
C-Ex. 7	9.9시간(60℃/ H ₂ O 욕 경화)	9.7	475
Ex. 19	6.6일(공기 경화: 23℃/80% 상대습도)	8	525
C-Ex. 8	12일(공기 경화: 23℃/80% 상대습도)	11	660

표 III 및 IV의 비교실시에 6 및 8을 서로 비교해보면, 공중합체에 대한 용융 지수가 3.5에서 7로 증가함으로써 필요 경화 시간이 증가하는 대신에(2.5일에서 12일로 증가) 용융 파단 개시전에 전단 속도(산출량의 척도)가 증가할 수 있다는 것을 알 수 있다. 비교해보면, 삼원공중합체의 용융 지수가 증가하면 허용가능한 전단 속도가 증가하지만 필요 경화 시간은 보다 덜 증가한다는 것을 알 수 있다(실시에 17 및 19를 비교해볼 것). 이 데이터는 본 발명의 삼원공중합체의 가공성이 유사한 다른 공중합체의 것보다 탁월하다는 것을 보여준다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

에틸렌, 3 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 α -올레핀 17몰% 이하, 및 7개 이상의 탄소 원자를 갖고 2개의 용이하게 중합가능한 이중결합을 갖는 비-공액 α -오메가 디엔 0.005 내지 0.7몰%를 포함하는 인터폴리머를 제조하는 방법으로서, 1개 이상의 π -결합된 음이온성 리간드 그룹을 함유하는 전이금속 화합물을 포함하는 전이금속 촉매의 존재하에 에틸렌, 3 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 α -올레핀 및 디엔을 중합 반응기내에서 혼성중합(interpolymerizing)시킴으로서 수행되며, 여기서 중합 반응기로의 공급물이 에틸렌 및 3 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 α -올레핀 1몰당 디엔 0.00005 내지 0.02몰의 몰비로 상기 디엔, 상기 에틸렌 및 상기 α -올레핀을 포함하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

디엔이 10 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 α -오메가 디엔인 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

디엔이 1,9-데카디엔인 방법.

청구항 4.

제 2 항에 있어서,

에틸렌, 3 내지 12개, 바람직하게는 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀 및 1,9-데카디엔을 혼성중합시키는 방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

중합 반응기에 공급되는 공급물중 1,9-데카디엔 대 에틸렌의 몰비가 에틸렌 1몰당 1,9-데카디엔 0.0001 내지 0.005몰인 방법.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

중합 반응기에 공급되는 공급물중 3 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 α -올레핀 대 에틸렌의 몰비가 에틸렌 1몰당 α -올레핀 0 내지 0.3몰인 방법.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

용액, 기상 또는 슬러리 중합 공정인 방법.

청구항 8.

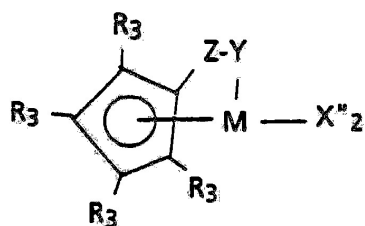
제 7 항에 있어서,

불활성 희석제중에서 0 내지 150℃의 온도에서 수행되는 용액 공정인 방법.

청구항 9.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

전이금속 화합물의 π -결합된 음이온성 리간드 그룹이 하기 식에 해당하는 4족 금속 배위 착체인 방법:



상기 식에서,

M은 형식 산화 상태가 + 2 또는 + 4인 티탄 또는 지르코늄이고;

R_3 은 각각 독립적으로 수소, 하이드로카빌, 실릴, 저밀, 시아노, 할로 및 이들의 조합으로부터 선택되고, 상기 R_3 은 20개 이하의 비-수소 원자를 가지거나, 또는 인접한 R_3 그룹들이 함께 이가 하이드로카바디일, 실라디일 또는 저마디일 그룹을 형성함으로써 융합된 고리 시스템을 형성하고;

X'' 는 각각 할로, 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시 또는 실릴 그룹(여기서, 상기 그룹이 20개 이하의 비-수소 원자를 갖는다)이거나, 또는 2개의 X'' 그룹이 함께 C_{5-30} 공액 디엔을 형성하고;

Y는 -O-, -S-, -NR^{*}-, -PR^{*}-이고;

Z는 SiR^{*}₂, CR^{*}₂, SiR^{*}₂SiR^{*}₂, CR^{*}₂CR^{*}₂, CR^{*}=CR^{*}, CR^{*}₂SiR^{*}₂ 또는 GeR^{*}₂(여기서, R^{*}는 각각 독립적으로 수소, 또는 실릴, 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시 및 이들의 조합으로부터 선택된 그룹이고, 30개 이하의 탄소 또는 규소 원자를 갖는다)이다.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

전이금속 화합물이 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄산, 중성 루이스산, 비-중합체성, 혼화성, 비-배위성, 이온-형성성 화합물 및 이들의 조합으로부터 선택된 활성화 조촉매와의 조합에 의해 촉매적으로 활성화된 방법.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

올레핀 중합 조건하에서 용이하게 중합가능한 탄소-탄소 이중결합을 단 1개 갖는 추가의 폴리엔의 존재하에서 혼성중합이 일어나는 방법.