

명세서

발명의 명칭: 전기 절연성이 우수한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체

기술분야

- [1] 관련 출원과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2020년 4월 16일자 한국 특허 출원 2020-0046026에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] 기술분야
- [5] 본 발명은 체적저항 및 광 투과율이 높은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [6]

배경기술

- [7] 지구 환경 문제, 에너지 문제 등이 갈수록 심각해지고 있는 가운데 깨끗하면서도 고갈 우려가 없는 에너지 생성 수단으로서 태양전지가 주목받고 있다. 태양전지는 건물의 지붕 등 옥외에서 사용하는 경우 모듈 형태로 사용하는 것이 일반적인데, 태양전지 모듈의 제조 시에는 결정형 태양전지 모듈을 얻기 위해 태양전지 모듈용 보호 시트(표면측 투명 보호 부재)/태양전지 밀봉재/결정형 태양전지 소자/결정형 태양전지 소자/태양전지 밀봉재/태양전지 모듈용 보호 시트(이면측 보호 부재)의 순서대로 적층하여 제조한다. 한편, 박막계 태양전지 모듈을 얻기 위해서는 박막형 태양전지 소자/태양전지 밀봉재/태양전지 모듈용 보호 시트(이면측 보호 부재)의 순서대로 적층하여 제조하게 된다.
- [8] 상술한 태양전지 밀봉재로서, 일반적으로 에틸렌/아세트산비닐 공중합체나 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 등이 사용되고 있다. 또한, 태양전지 밀봉재에는 장기간의 내후성이 요구되는 점에서, 첨가제로서 광 안정제가 통상 포함되어 있다. 또한 유리로 대표되는 표면측 투명 보호 부재 내지 이면측 보호 부재의 밀착성을 고려하여, 태양전지 밀봉재에는 실란 커플링제도 통상 포함되어 있다.
- [9] 구체적으로, 에틸렌/아세트산비닐 공중합체(EVA) 시트가 투명성, 유연성 및 접착성 등이 우수한 점에서 널리 사용되어 왔다. 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(EVA)막은 투명성, 유연성 및 접착성 등이 우수한 점에서 널리 사용되고 있다. 그러나, EVA 조성물을 태양전지 밀봉재의 구성 재료로서 사용할 경우, EVA가 분해하여 발생하는 아세트산 가스 등의 성분이 태양전지 소자에 영향을 미칠 가능성이 염려되었다.
- [10] 또한, 최근의 태양광 발전 보급에 수반하여, 메가 솔라 등 발전 시스템의 대규모화가 진행되고 있고, 전송 손실을 낮추는 등의 목적으로, 시스템 전압의

고전압화의 움직임도 있다. 시스템 전압이 상승함으로써, 태양전지 모듈에서는 프레임과 셀 간의 전위차가 커지게 된다. 즉, 태양전지 모듈의 프레임은 일반적으로 접지되어 있고, 태양전지 어레이의 시스템 전압이 600V 내지 1000V가 되면, 가장 전압이 높아지는 모듈에서는 프레임과 셀간의 전위차가 그대로 시스템 전압의 600V 내지 1000V가 되고, 고전압이 인가된 상태에서 낮 동안 발전을 유지하게 된다. 또한, 우리는 밀봉재와 비교하여 전기 저항이 낮고, 프레임을 개재하여 유리와 셀간에도 고전압이 발생하게 된다. 즉, 낮 동안 발전하고 있는 상황 하에서, 직렬 접속된 모듈은 셀과 모듈 간 및 셀과 유리면과의 전위차가 접지측에서 순차 커지고, 가장 큰 곳에서는 거의 시스템 전압의 고전압의 전위차가 유지되게 된다. 이러한 상태에서 사용된 태양전지 모듈 중에는 출력이 크게 저하되고, 특성 열화가 일어나는 PID(Potential Induced Degradation의 약자) 현상이 발생한 결정계 발전 소자를 사용한 모듈의 예도 보고되어 있다. 따라서, 이 문제의 해결을 위해서, 태양전지 소자에 직접 접해 있는 태양전지 밀봉재에는 더욱 높은 체적 고유 저항률이 요구되고 있다.

- [11] 전기 저항으로 공지된 체적저항 또는 비저항(ρ)은 물질 1m³의 마주보는 면 사이의 전기 저항으로서 정의되며, 이 체적저항이 상기의 적용처 모두에서 미리 정해진 범위 내에서 재현될 수 있고 영구적인 성형 제품을 수득하는 것이 중요하다. 고전압 전력 케이블용 전기 절연 재료 분야에서, 고압 가공한 저밀도 폴리에틸렌, 가교결합된 폴리에틸렌 등이 우수한 전기적 특성으로 인해 널리 사용되어 왔다. 고압 전력 케이블이 갖는 어려움 중의 하나는 전력 전달 중에 발현되는 전력 손실이다. 전력 손실의 감소는 만족되어야 하는 가장 중요한 요건이다. 전력 손실의 감소는 절연 재료의 고압 특성, 특히 체적저항을 증진시킴으로써 수행될 수 있다. 그러나, 전력 케이블용 절연 재료는 내부 전도체 부근에 대해서는 전류를 통과시켜 발생시킨 열에 의해 고온(약 90°C)까지 가열되지만, 외부 전도체 부근은 상온이 유지된다. 종래의 폴리에틸렌은 온도 상승에 따라 현저한 체적저항 강하를 보인다. 따라서, 폴리에틸렌은 전류 흐름을 통해 내부 전도체 부근에서 현저한 체적저항 강하를 보인다.
- [12] 이와 같이, 체적저항이 우수하여 태양 전재 봉지재 등 높은 절연성이 요구되는 물질로서 유용하게 활용할 수 있는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 개발이 여전히 필요한 실정이다.

- [13]
[14] [선행기술문헌]
[15] [특허문헌]
[16] 한국 공개특허 2018-0063669
[17]

발명의 상세한 설명
기술적 과제

- [18] 본 발명의 목적은 분자량 분포가 좁은 수준으로 유지되면서도 결정성 분포가 넓게 나타남으로써 체적저항이 높아 절연재로 유용하게 활용될 수 있는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[19]

과제 해결 수단

- [20] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 하기 (a) 내지 (d) 조건을 충족하는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제공한다.

- [21] (a) 밀도는 0.85 내지 0.89 g/cc인 것;
 [22] (b) 분자량 분포는 1.5 내지 2.3인 것;
 [23] (c) 용융 온도는 85°C 이하인 것; 그리고,
 [24] (d) 하기 식 1 및 2로부터 도출되는 자유부피 비례상수(C_2)는 600 이하인 것;
 [25] [식 1]

[26]

$$\log \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_r)} = \log(a_T)$$

- [27] 상기 식 1에서,
 [28] $\eta_0(T)$ 은 임의의 온도 $T(K)$ 에서 ARES-G2(Advanced Rheometric Expansion System)로 측정한 공중합체의 점도($Pa \cdot s$)이고,
 [29] $\eta_0(T_r)$ 은 기준 온도 $T_r(K)$ 에서 ARES-G2로 측정한 공중합체의 점도($Pa \cdot s$)이고,
 [30] a_T 는 기준 온도 $T_r(K)$ 에 대한 임의의 온도 $T(K)$ 의 이동인자(Shift Factor)로서 상기 식 1로부터 구해지고,

[31] [식 2]

[32]

$$\log(a_T) = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)}$$

- [33] 상기 식 2에서,
 [34] C_1 은 자유부피 반비례상수이고,
 [35] C_2 는 자유부피 비례상수(K)이며,
 [36] C_1 및 C_2 는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 고유 상수로서 상기 식 2로부터 구해진다.

[37]

발명의 효과

- [38] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 결정성 분포가 높아 자유부피(free volume)가 적으며 이로 인해 우수한 체적저항 및 광 투과율을 나타내어 전기 절연성이 뛰어나므로 전기전자 산업 분야에서 다양한 용도로 널리 이용 가능하다.

[39]

발명의 실시를 위한 형태

- [40] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [41] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[42]

[43] [에틸렌/알파-올레핀 공중합체]

[44] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 하기 (a) 내지 (d) 조건을 충족하는 것을 특징으로 한다.

[45] (a) 밀도는 0.85 내지 0.89 g/cc인 것;

[46] (b) 분자량 분포는 1.5 내지 2.3인 것;

[47] (c) 용융 온도는 85°C 이하인 것; 그리고,

[48] (d) 하기 식 1 및 2로부터 도출되는 자유부피 비레상수(C_2)는 600 이하인 것;

[49] [식 1]

[50]

$$\log \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_r)} = \log(a_T)$$

[51] 상기 식 1에서,

[52] $\eta_0(T)$ 은 임의의 온도 T(K)에서 ARES-G2(Advanced Rheometric Expansion System)로 측정한 공중합체의 점도(Pa · s)이고,

[53] $\eta_0(T_r)$ 은 기준 온도 T_r (K)에서 ARES-G2로 측정한 공중합체의 점도(Pa · s)이고,

[54] a_T 는 기준 온도 T_r (K)에 대한 임의의 온도 T(K)의 이동인자(Shift Factor)로서 상기 식 1로부터 구해지고,

[55] [식 2]

[56]

$$\log(a_T) = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)}$$

[57] 상기 식 2에서,

[58] C_1 은 자유부피 반비레상수이고,

[59] C_2 는 자유부피 비레상수(K)이며,

[60] C_1 및 C_2 는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 고유 상수로서 상기 식 2로부터 구해진다.

[61]

[62] 본 발명은 체적저항이 높아 전기 절연성이 우수하게 나타나는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명의

에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 제조 시 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물을 혼합하여 촉매로 사용하는데, 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물은 촉매의 구조적인 특징상 알파-올레핀계 단량체의 도입이 어려워 고밀도 영역의 공중합체가 제조되는 경향성이 나타나고, 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물은 많은 양의 알파-올레핀이 도입 가능하기 때문에 초저밀도 영역의 중합체(엘라스토머)도 제조할 수 있어, 상기 두 전이금속 화합물은 각각 단독으로 사용하였을 때 알파-올레핀계 단량체를 혼입시키는 공중합성이 상이하다.

- [63] 이들의 혼합 조성물을 촉매로 사용하여 제조된 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는, 알파-올레핀계 단량체가 다량 혼입된 저밀도 영역과 알파-올레핀계 단량체가 소량 혼입된 고밀도 영역이 모두 존재하는 공중합체로서, 결정성 분포가 넓어 자유부피(free volume)를 적게 함유하고 있으며, 따라서 전하 모빌리티(mobility)가 낮기 때문에 전기 절연성이 우수하게 나타난다.
- [64]
- [65] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 밀도가 0.85 내지 0.89 g/cc 범위인 저밀도의 중합체이고, 이 때 상기 밀도는 ASTM D-792에 따라 밀도를 의미할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 밀도는 0.850 g/cc 이상, 0.860 g/cc 이상, 0.870 g/cc 이상, 0.875 g/cc 이상일 수 있고, 0.890 g/cc 이하, 0.880 g/cc 이하일 수 있다.
- [66] 밀도가 상기 범위를 벗어날 경우 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 체적저항이나 광 투과율이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [67] 통상 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 밀도는 중합 시 사용되는 단량체의 종류와 함량, 중합도 등의 영향을 받으며, 공중합체의 경우 공단량체의 함량에 의한 영향을 크게 받는다. 이 때 공단량체의 함량이 많을수록 저밀도의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체가 제조될 수 있고, 공단량체가 공중합체 내 도입될 수 있는 함량은 촉매 고유의 공중합성에 의존적일 수 있다.
- [68] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물을 촉매로 사용하여 제조된 공중합체로서 상기한 바와 같은 저밀도를 나타내고, 그 결과 우수한 가공성을 나타낼 수 있다.
- [69]
- [70] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 1.5 내지 2.3 범위의 좁은 분자량 분포(Molecular Weight Distribution, MWD)를 가진다. 보다 구체적으로, 상기 분자량 분포는 1.50 이상, 1.80 이상, 또는 1.90 이상일 수 있고, 2.30 이하, 2.20 이하, 2.15 이하, 또는 2.00 이하일 수 있다.
- [71] 통상 2종 이상의 단량체가 중합될 경우 분자량 분포는 증가하고, 그 결과 충격 강도와 기계적 물성 등이 감소하게 되며 블로킹 현상 등이 일어나게 될 가능성이 있다. 특히, 촉매마다 단량체의 중합성이 달라 촉매의 종류에 따라 최종 제조되는 중합체의 분자량은 영향을 받게 되는데, 2종 이상의 촉매를 혼합하여 중합 반응에 사용할 경우 각 촉매의 중합성 차이가 크다면 중합체의 분자량

분포도 넓어지게 되는 문제가 있다.

- [72] 공중합체의 가교 특성, 충격 강도, 기계적 물성 등의 하락을 방지하기 위해 분자량 분포를 좁히기 위해서 중합 반응 시 적정량의 수소를 투입하여 중합체 사슬에서 임의로 베타-수소 제거(β -hydride elimination) 반응이 일어나는 것을 방지하고 수소 투입으로 균일한 종결(termination) 반응을 유도하는 것이 가능한데, 이 경우 수소 투입에 따라 공중합체의 중량평균 분자량과 용융 지수가 낮아지는 경향이 있으므로, 촉매 구조가 중량평균 분자량과 용융 지수에 미치는 고유한 특성과 수소 투입에 따른 분자량 분포 감소 효과를 모두 취할 수 있는 범위에서 적절한 촉매 종류와 수소 투입량을 결정해야 한다.
- [73] 상기와 같은 점을 고려하여, 본 발명에서는 후술하는 바와 같이 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물 및 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물을 혼합하여 촉매로 사용하였기에 상술한 범위의 좁은 분자량 분포를 가지면서 다른 물성을 모두 충족하는 우수한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제조할 수 있다.
- [74] 또한, 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 중량평균 분자량(M_w)이 40,000 내지 150,000 g/mol일 수 있다. 구체적으로, 상기 중량평균 분자량은 45,000 g/mol 이상, 49,000 g/mol 이상, 또는 52,000 g/mol 이상일 수 있고, 130,000 g/mol 이하, 90,000 g/mol 이하, 또는 65,000 g/mol 이하일 수 있다.
- [75] 상기 중량평균 분자량(M_w)과 수평균 분자량(M_n)은 겔 투과형 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC)로 분석되는 폴리스티렌 환산 분자량이며, 상기 분자량 분포는 M_w/M_n 의 비로부터 계산될 수 있다.
- [76]
- [77] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 용융 온도(Melting Temperature, T_m)가 85°C 이하이다. 구체적으로, 상기 용융 온도는 50°C 이상, 55°C 이상, 또는 60°C 이상일 수 있고, 85°C 이하, 70°C 이하, 68°C 이하, 또는 65°C 이하일 수 있다.
- [78] 일반적으로 공중합체의 결정성 분포가 높으면 고결정 함량이 증가하여 광 투과율 및 가교 물성 저하를 야기할 수 있는 반면, 본 발명의 공중합체는 결정성 분포가 넓어 체적저항이 높으면서도, 상기와 같이 낮은 용융 온도를 가짐으로써 광 투과율과 가교 물성이 저하되지 않은 이점이 있다.
- [79] 이와 동시에, 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 결정화 온도(Crystallization Temperature, T_c)는 70°C 이하, 60°C 이하, 50°C 이하, 또는 49°C 이하일 수 있고, 30°C 이상, 35°C 이상, 40°C 이상, 45°C 이상일 수 있다.
- [80] 상기 용융 온도 및 결정화 온도는 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 공중합체를 150°C까지 가열한 후 5분 동안 유지하고, 다시 -100°C까지 내린 후 다시 온도를 증가시킨다. 이때 온도의 상승 속도와 하강 속도는 각각 10°C/min으로 조절하며, 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정한 결과를 용융 온도로, 온도를 감소시키면서 나타나는 구간에서 측정한 결과를 결정화 온도로 하여 측정할 수 있다.

- [81]
- [82] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 식 1 내지 3으로부터 도출되는 자유부피 비례상수인 C_2 가 600 이하이고, 이 때 C_2 는 단위가 절대 온도(K)이다. 보다 구체적으로, 상기 자유부피 비례상수(C_2)는 600 이하, 550 이하, 또는 500 이하일 수 있고, 300 이상일 수 있다.
- [83] 에틸렌/알파-올레핀 공중합체와 같은 고분자의 물리적/화학적 특성은 고정된 것처럼 보이지만 실제로는 시간 및 온도에 의존적인 성질을 가지며, 여러 온도에서 시간에 대한 점탄성(viscoelastic) 함수 곡선을 도출하고 임의의 온도를 기준으로 수평 평행 이동시키면 모든 곡선이 중첩되어 하나의 곡선이 도출되는 시간-온도 중첩성을 나타낸다.
- [84] 이 때, 여러 온도에서 측정된 공중합체의 선형 점탄성 데이터에 대하여 임의의 온도 T (Kelvin, K) 및 기준 온도 T_r (Kelvin, K)의 물성 데이터는 아래 식 1의 관계가 성립한다. 식 1에서, $\eta_0(T)$ 은 임의의 온도 T (K)에서 ARES-G2로 측정된 공중합체의 점도(Pa · s)이고, $\eta_0(T_r)$ 은 기준 온도 T_r (K)에서 ARES-G2로 측정된 공중합체의 점도(Pa · s)이다. 이로부터 하기 식 1에 따라 기준 온도 T_r (K)에 대한 임의의 온도 T (K)의 이동인자(Shift Factor, a_T , T 온도에서 측정된 물성 데이터를 다른 온도에서의 물성 데이터로 예측하기 위해 그래프를 위상 이동시키는 인자)를 구할 수 있으며 이는 온도 의존성을 나타낸다.
- [85] [식 1]
- [86]
- $$\log \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_r)} = \log(a_T)$$
- [87] 또한, 모든 온도에서의 물성 데이터들의 하나의 곡선으로 중첩되게 만드는 상기 이동인자(a_T)는 아래와 같은 수학적 형태를 가진다는 것이 밝혀진 바 있으며, 이를 WLF 식(Williams-Landel-Ferry equation)이라 한다.
- [88] [식 2]
- [89]
- $$\log(a_T) = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)}$$
- [90] 상기 식 2에서, C_1 은 자유부피 반비례상수이고, C_2 는 자유부피 비례상수(K)이며, C_1 및 C_2 는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 고유 상수로서 상기 식 2로부터 구해진다.
- [91] 본 발명에서, 상기 C_1 은 2 이상, 3 이상, 7 이하, 5 이하의 값일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [92] 보다 구체적으로, 본 발명에서 상기 C_2 값을 구하는 과정은 TA사의 ARES-G2(Advanced Rheometric Expansion System)을 측정 장비로 하여 다음에 의할 수 있다. 구체적으로, 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 샘플은 지름 25mm, 두께 1mm의 원판형 disk 시편으로 준비하였다. Geometry는 parallel plate(플랫한

모양)를 사용하였고, 식 1은 하기 1) 및 2)의 방법으로 계산하였다.

- [93] 1) 5개의 특정 온도에서 주파수 스위프(Frequency Sweep)
 [94] 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 $T_g + 200^\circ\text{C}$ 보다 낮은 온도 범위에서, 10°C 간격으로 선택된 5개의 특정 온도에서 주파수 스위프 측정함. 본 발명에서는 $110\sim 150^\circ\text{C}$ 의 온도에서 10°C 간격으로 측정(Strain 0.5~3%, Frequency 0.1~500rad/s)
 [95] 2) 마스터 곡선(Master Curve) 도출
 [96] 기준 온도 T_r (reference temperature)를 130°C 로 설정하고, 단계 1)의 측정 결과를 130°C 로 쉬프트(shift)하여 마스터 곡선을 도출함
 [97] 3) C_2 값을 도출
 [98] WLF 식의 이동인자(Shift Factor, a_T) 값을 구하고, 이를 식 2에 대입하여 C_2 값을 도출함

[99] [식 3]

[100]

$$C_2 = \frac{f_0}{\alpha_f}$$

- [101] 식 3에서와 같이, C_2 값은 자유부피(f_0)에 비례하는 값으로서 C_2 가 작다는 것은 공중합체 내 자유부피가 적다는 것을 의미하며, 이 때, α_f 는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 열 팽창 계수(coefficient of thermal expansion)를 의미한다.

[102]

- [103] 또한, 상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 0.1 내지 50 dg/min 범위의 용융 지수(Melt Index, MI, 190°C , 2.16 kg 하중 조건)를 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 용융 지수는 1 dg/min 이상, 1.5 dg/min 이상, 3 dg/min 이상, 또는 4 dg/min 이상일 수 있고, 50 dg/min 이하, 30 dg/min 이하, 20 dg/min 이하, 또는 10 dg/min 이하일 수 있다.

- [104] 또한, 상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 용융 지수($MI_{2.16}$, 190°C , 2.16 kg 하중 조건)에 대한 용융 지수(MI_{10} , 190°C , 10 kg 하중 조건) 값인 용융 유동 지수(MFRR, Melt Flow Rate Ratio, $MI_{10}/MI_{2.16}$)가 8.0 이하, 7.0 이하, 또는 6.5 이하, 또는 6.3 이하일 수 있으며, 5.0 이상, 또는 5.5 이상, 또는 6.0 이상일 수 있다.

- [105] 용융 유동 지수는 공중합체의 장쇄 분기 정도의 지표가 되며, 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 전술한 물성들과 함께 상기 용융 유동 지수를 만족함으로써 우수한 물성으로 태양전지용 봉지재 조성물 등에 적합하게 적용될 수 있다.

[106]

- [107] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 에틸렌과 알파-올레핀계 단량체를 공중합하여 제조된 것으로서, 이 때 공중합체 내 알파-올레핀계 단량체로부터 유래된 부분을 의미하는 상기 알파-올레핀은 C4 내지 C20의 알파-올레핀,

구체적으로 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 또는 1-에이코센 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[108] 이 중에서도, 상기 알파-올레핀은 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐일 수 있고, 바람직하게는 1-부텐, 1-헥센, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[109] 또한, 상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체에서 알파-올레핀의 함량은 상기한 물성적 요건을 충족하는 범위 내에서 적절히 선택될 수 있으며, 구체적으로는 0 초과 99몰% 이하, 또는 10 내지 50몰%일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

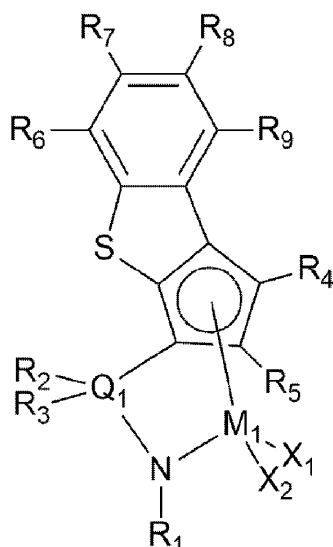
[110]

[111] [에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 제조방법]

[112] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 제조방법은, 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물 존재 하에, 에틸렌 및 알파-올레핀계 단량체를 중합하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[113] [화학식 1]

[114]



[115] 상기 화학식 1에서,

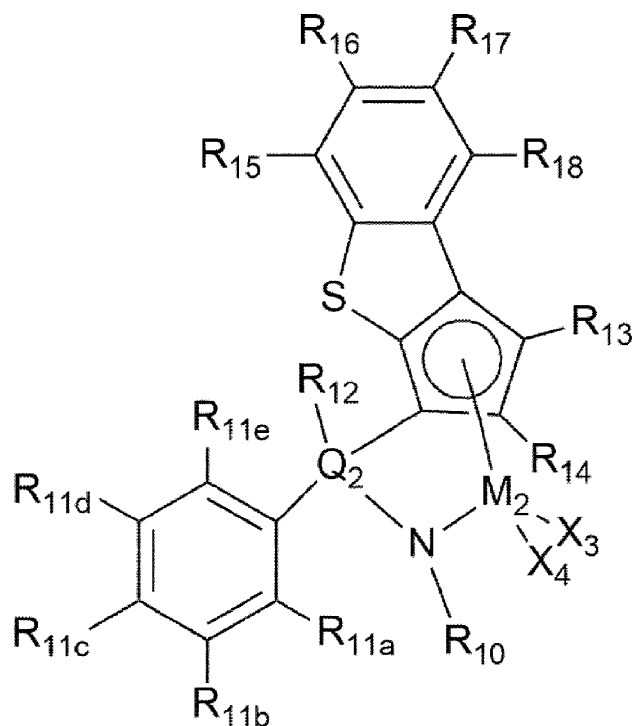
[116] R_1 은 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알콕시; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고,

[117] R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도이고,

- [118] R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐이고,
 [119] R_6 내지 R_9 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐이고,
 [120] 상기 R_6 내지 R_9 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,
 [121] Q_1 는 Si, C, N, P 또는 S이고,
 [122] M_1 은 Ti, Hf 또는 Zr이고,
 [123] X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노이고,

[124] [화학식 2]

[125]



- [126] 상기 화학식 2에서,
 [127] R_{10} 은 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알콕시; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고,
 [128] R_{11a} 내지 R_{11e} 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수

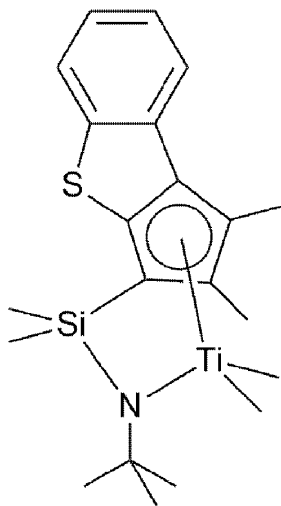
- 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴이고,
- [129] R_{12} 는 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도이고,
- [130] R_{13} 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐이고,
- [131] R_{15} 내지 R_{18} 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐이고,
- [132] 상기 R_{15} 내지 R_{18} 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,
- [133] Q_2 는 Si, C, N, P 또는 S이고,
- [134] M_2 은 Ti, Hf 또는 Zr이고,
- [135] X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노이다.
- [136]
- [137] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R_1 은 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알콕시; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고, 보다 구체적으로, R_1 은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 아이소부틸, 티부틸, 아이소프로필, 사이클로헥실, 벤질, 페닐, 메톡시페닐, 에톡시페닐, 플루오르페닐, 브로모페닐, 클로로페닐, 디메틸페닐 또는 디에틸페닐일 수 있다.
- [138] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, 상기 R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도이고, 보다 구체적으로, 상기 R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬일 수 있다.
- [139] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, 상기 R_4 및 R_5 는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐이고, 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 6의 알킬일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 R_4 및 R_5 는 메틸, 에틸

또는 프로필일 수 있다.

- [140] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, 상기 R_6 내지 R_9 는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐이다. 보다 구체적으로, 상기 R_6 내지 R_9 는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸일 수 있다.
- [141] 상기 R_6 내지 R_9 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴로 치환될 수 있다.
- [142] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, Q_1 는 Si, C, N, P 또는 S이고, 보다 구체적으로 Q_1 는 Si일 수 있다.
- [143] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, M_1 은 Ti, Hf 또는 Zr일 수 있다.
- [144] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, X_1 및 X_2 는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노일 수 있다.
- [145]
- [146] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 중 어느 하나로 표시되는 화합물일 수 있다.

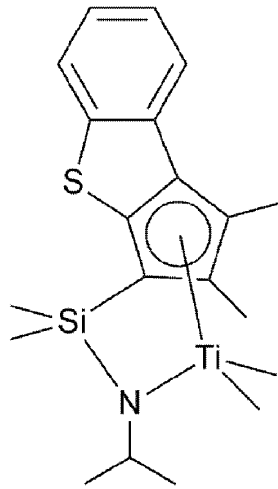
[147] [화학식 1-1]

[148]



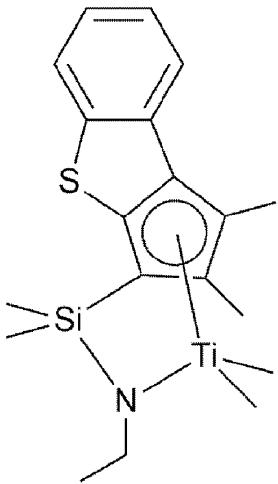
[149] [화학식 1-2]

[150]



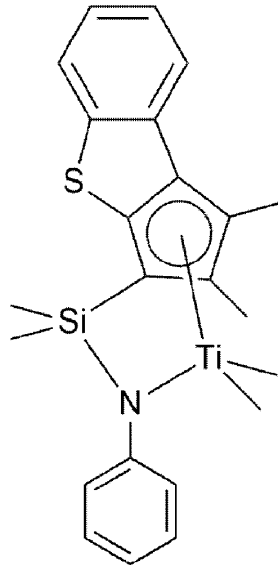
[151] [화학식 1-3]

[152]



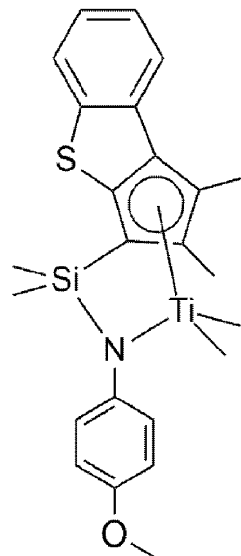
[153] [화학식 1-4]

[154]



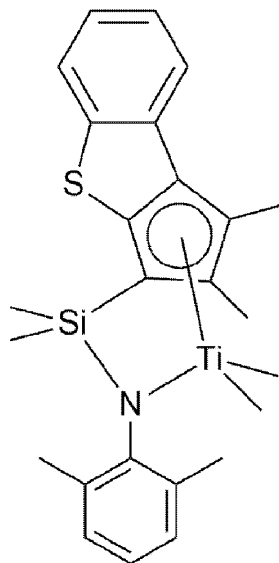
[155] [화학식 1-5]

[156]



[157] [화학식 1-6]

[158]



[159] 이외에도, 상기 화학식 1에 정의된 범위에서 다양한 구조를 가지는 화합물일 수 있다.

[160]

[161] 또한, 상기 화학식 2에서, 상기 R_{10} 은 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알콕시; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고, 보다 구체적으로, 상기 R_{10} 은 수소; 탄소수 1 내지 20 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알콕시; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬일 수 있다.

[162] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, R_{11a} 내지 R_{11e} 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴이고, 보다 구체적으로, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 12의 알케닐; 탄소수 1 내지 12의 알콕시; 또는 페닐일 수 있다.

[163] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, R_{12} 는 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도이고, 보다 구체적으로, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 12의 알케닐; 또는 페닐일 수 있다.

[164] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, R_{13} 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴;

또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐이고, 보다 구체적으로, 수소; 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬일 수 있다.

[165] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, R_{15} 내지 R_{18} 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐이고, 보다 구체적으로, 수소; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 또는 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬, 또는 수소; 또는 메틸일 수 있다.

[166] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, 상기 R_{15} 내지 R_{18} 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

[167] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, Q_2 는 Si, C, N, P 또는 S이고, 보다 구체적으로, Q는 Si일 수 있다.

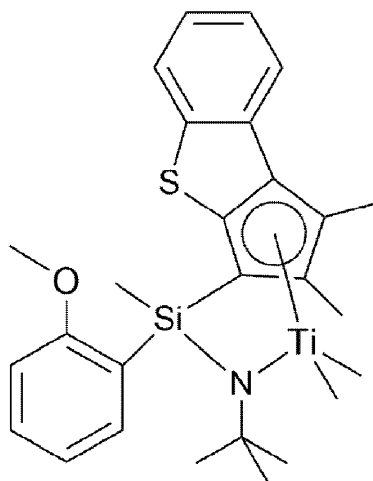
[168] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노이고, 구체적으로, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬; 또는 탄소수 2 내지 12의 알케닐일 수 있으며, 보다 구체적으로, 수소; 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬일 수 있다.

[169]

[170] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 구체적으로 하기 화학식 2-1 내지 2-10으로 표시되는 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

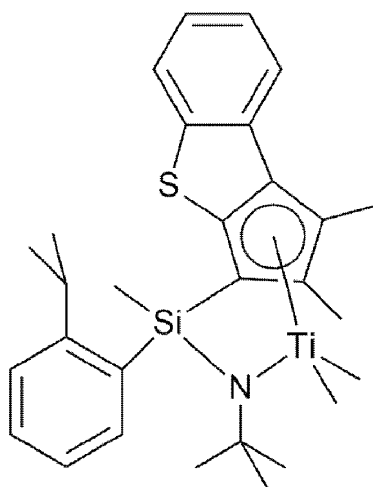
[171] [화학식 2-1]

[172]



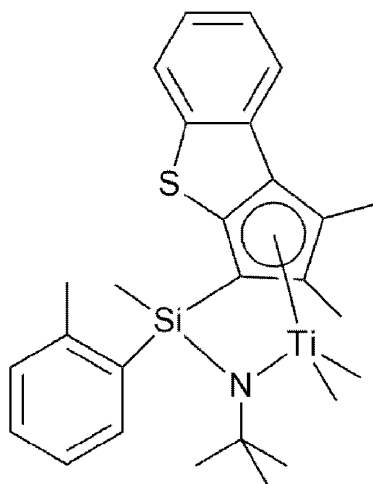
[173] [화학식 2-2]

[174]



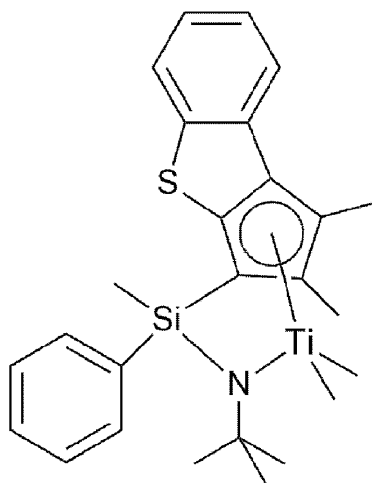
[175] [화학식 2-3]

[176]

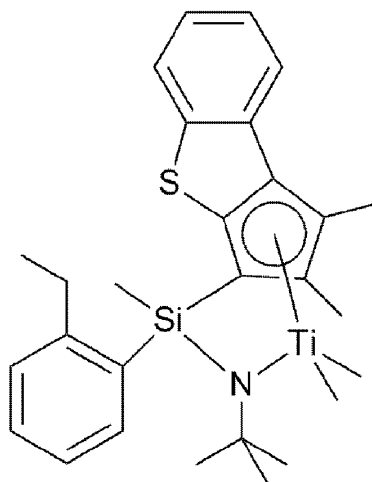


[177] [화학식 2-4]

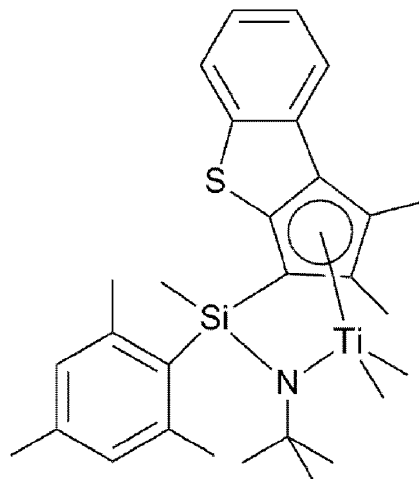
[178]



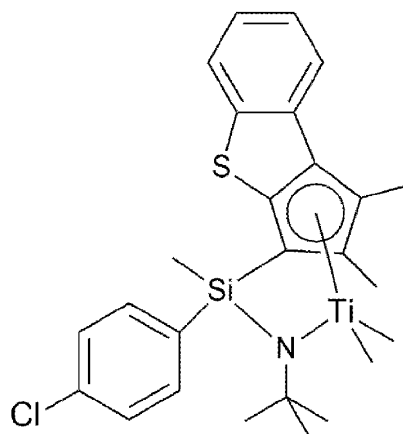
[180]



[182]

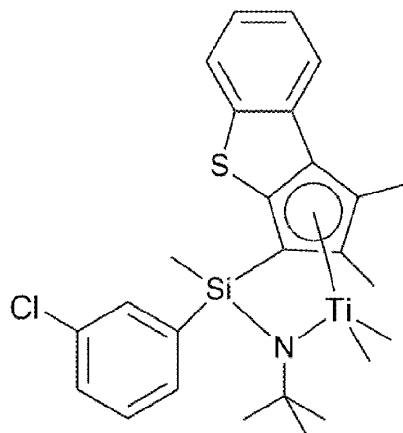


[184]



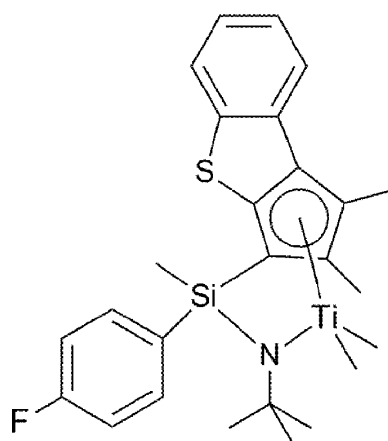
[185] [화학식 2-8]

[186]



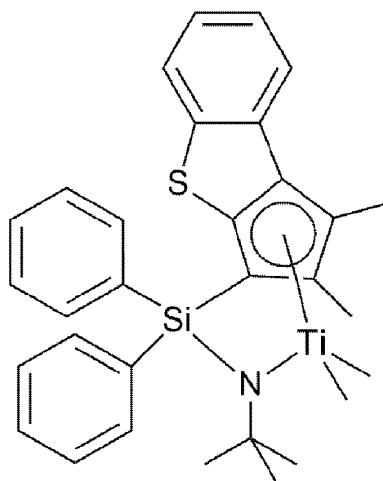
[187] [화학식 2-9]

[188]



[189] [화학식 2-10]

[190]



[191] 본 발명에서, 상기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물의 물비는

1:1.2 내지 1:10, 또는 1:1.5 내지 1:9, 1:2 내지 1:5, 또는 1:2 내지 1:4일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [192] 전술한 바와 같이, 본 발명에서 사용하는 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물은 각각 공단량체의 혼입능이 상이하여 이를 혼합하여 사용함으로써 저밀도 영역과 고밀도 영역이 함께 존재하여 결정성 분포가 높은 공중합체를 제조할 수 있고, 이와 같이 제조된 본 발명의 공중합체는 높은 결정성 분포, 적은 자유부피, 이로 인한 우수한 전기 절연성을 나타낸다.
- [193]
- [194] 본 발명에서, 상기 중합 반응은 상기 촉매 조성물의 존재 하에 수소를 연속적으로 투입하여 에틸렌 및 알파-올레핀계 단량체를 연속 중합시킴으로써 수행될 수 있고, 구체적으로, 수소를 5 내지 100 cc/min으로 투입하면서 수행되는 것일 수 있다.
- [195] 상기 수소 기체는 중합 초기의 전이금속 화합물의 급격한 반응을 억제하고, 중합반응을 종결하는 역할을 한다. 이에 따라 이러한 수소 기체의 사용 및 사용량의 조절에 의해 좁은 분자량 분포를 가지는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체가 효과적으로 제조될 수 있다.
- [196] 예컨대, 상기 수소는 5 cc/min 이상, 또는 7 cc/min 이상, 또는 10 cc/min 이상, 또는 15 cc/min 이상, 또는 19 cc/min 이상으로 투입될 수 있고, 100 cc/min 이하, 또는 50 cc/min 이하, 또는 45 cc/min 이하, 또는 35 cc/min 이하, 또는 29 cc/min 이하로 투입될 수 있다. 상기한 조건으로 투입될 때, 제조되는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체가 본 발명에서의 물성적 특징을 구현할 수 있다.
- [197] 수소 기체의 함량이 5 cc/min 미만으로 투입될 경우 중합 반응의 종결이 균일하게 일어나지 않아 원하는 물성을 갖는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 제조가 어려워질 수 있고, 100 cc/min 초과로 투입될 경우 종결반응이 지나치게 빨리 일어나 분자량이 매우 낮은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체가 제조될 우려가 있다.
- [198] 또한, 상기 중합 반응은 100 내지 200°C에서 수행될 수 있고, 상기한 수소 투입량과 함께 중합 온도를 제어함으로써 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 내 결정성 분포와 분자량 분포를 더욱 용이하게 조절할 수 있다. 구체적으로, 상기 중합 반응은 100 내지 200°C, 120 내지 180°C, 130 내지 170°C, 140 내지 160°C에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [199]
- [200] 본 발명에서, 상기 화학식 1 및/또는 화학식 2의 전이금속 화합물을 활성화하기 위하여 촉매 조성물에 조촉매를 추가로 사용할 수 있다. 상기 조촉매는 13족 금속을 포함하는 유기 금속 화합물로서, 구체적으로는 하기 화학식 3 내지 5 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [201] [화학식 3]
- [202] $-\text{[Al(R)}_{19}\text{)-O]}_a-$

- [203] 상기 화학식 3에서,
- [204] R_{19} 은 각각 독립적으로 할로젠 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼; 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼이고,
- [205] a 는 2 이상의 정수이고,
- [206] [화학식 4]
- [207] $D(R_{19})_3$
- [208] 상기 화학식 4에서,
- [209] D 는 알루미늄 또는 보론이고,
- [210] R_{19} 은 각각 독립적으로 할로젠 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼; 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼이고,
- [211] [화학식 5]
- [212] $[L-H]^+[Z(A)_4]^-$ 또는 $[L]^+[Z(A)_4]^-$
- [213] 상기 화학식 5에서,
- [214] H 는 수소 원자이고,
- [215] Z 는 13족 원소이고,
- [216] A 는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 치환기로 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬이고,
- [217] 상기 치환기는 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시이고,
- [218] 상기 $[L-H]^+$ 는 트리메틸암모늄; 트리에틸암모늄; 트리프로필암모늄; 트리부틸암모늄; 디에틸암모늄; 트리메틸포스포늄; 또는 트리페닐포스포늄이고,
- [219] 상기 $[L]^+$ 는 N,N -디에틸아닐리늄; 또는 트리페닐카보늄이다.
- [220]
- [221] 보다 구체적으로, 상기 화학식 3의 화합물은 선형, 원형 또는 망상형으로 반복단위가 결합된 알킬알루미늄옥산계 화합물일 수 있으며, 구체적인 예로는, 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 또는 *tert*-부틸알루미늄옥산 등을 들 수 있다.
- [222] 또한, 상기 화학식 4의 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-*s*-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-*p*-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론 또는 트리부틸보론 등을 들

수 있으며, 특히 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 또는 트리이소부틸알루미늄일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [223] 또한, 상기 화학식 5의 화합물은 삼치환된 암모늄염, 또는 디알킬 암모늄염, 삼치환된 포스포늄염 형태의 보레이트계 화합물을 들 수 있다. 보다 구체적인 예로는, 트리메탈암모늄 테트라페닐보레이트, 메틸디옥타데실암모늄 테트라페닐보레이트, 트리에틸암모늄 테트라페닐보레이트, 트리프로필암모늄 테트라페닐보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라페닐보레이트, 메틸테트라데사이클로옥타데실암모늄 테트라페닐보레이트, N,N-디메틸아닐늄 테트라페닐보레이트, N,N-디에틸아닐늄 테트라페닐보레이트, N,N-디메틸(2,4,6-트리메틸아닐늄)테트라페닐보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디테트라데실암모늄 테트라키스(펜타페닐)보레이트, 메틸디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(2급-부틸)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸(2,4,6-트리메틸아닐늄)테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄테트라키스(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-디메틸아닐늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 또는 N,N-디메틸-(2,4,6-트리메틸아닐늄)테트라키스-(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 등의 삼치환된 암모늄염 형태의 보레이트계 화합물; 디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디테트라데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 디사이클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 디알킬암모늄염 형태의 보레이트계 화합물; 또는 트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디옥타데실포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 트리(2,6-디메틸페닐)포스포늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 삼치환된 포스포늄염 형태의 보레이트계 화합물 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [224] 이러한 조촉매의 사용에 의해, 최종 제조된 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의

분자량 분포가 보다 균일하게 되면서 중합 활성이 향상될 수 있다.

- [225] 상기 조촉매는 상기 화학식 1 및/또는 화학식 2의 전이금속 화합물의 활성화가 충분히 진행될 수 있도록 적절한 함량으로 사용될 수 있다.
- [226]
- [227] 본 발명에서, 상기 화학식 1 및/또는 화학식 2의 전이금속 화합물은 담체에 담지된 형태로 사용될 수 있다.
- [228] 상기 화학식 1 및/또는 화학식 2의 전이금속 화합물이 담체에 담지될 경우, 전이금속 화합물 및 담체의 중량비는 1:10 내지 1:1,000, 보다 구체적으로는 1:10 내지 1:500일 수 있다. 상기한 범위의 중량비로 담체 및 전이금속 화합물을 포함할 때, 최적의 형상을 나타낼 수 있다. 또, 상기 조촉매가 함께 담체에 담지될 경우, 조촉매 대 담체의 중량비는 1:1 내지 1:100, 보다 구체적으로는 1:1 내지 1:50일 수 있다. 상기 중량비로 조촉매 및 담체를 포함할 때, 촉매 활성을 향상시키고, 또 제조되는 중합체의 미세구조를 최적화할 수 있다.
- [229] 한편, 상기 담체로는 실리카, 알루미늄, 마그네시아 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있으며, 또는 이들 물질을 고온에서 건조하여 표면에 수분을 제거함으로써 표면에 반응성이 큰 하이드록시기 또는 실록산기를 포함하는 상태로 사용될 수도 있다. 또, 상기 고온 건조된 담체들은 Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 및 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 또는 질산염 성분을 더 포함할 수도 있다.
- [230] 상기 담체의 건조 온도는 200 내지 800°C가 바람직하고, 300 내지 600°C가 더욱 바람직하며, 300 내지 400°C가 가장 바람직하다. 상기 담체의 건조 온도가 200°C 미만인 경우 수분이 너무 많아서 표면의 수분과 조촉매가 반응하게 되고, 800°C 초과인 경우 담체 표면의 기공들이 합쳐지면서 표면적이 줄어들며, 또한 표면에 하이드록시기가 많이 없어지고 실록산기만 남게 되어 조촉매와의 반응자리가 감소하기 때문에 바람직하지 않다.
- [231] 또한, 상기 담체 표면의 하이드록시기 양은 0.1 내지 10 mmol/g이 바람직하며, 0.5 내지 5 mmol/g일 때 더욱 바람직하다. 상기 담체 표면에 있는 하이드록시기의 양은 담체의 제조방법 및 조건 또는 건조 조건, 예컨대 온도, 시간, 진공 또는 스프레이 건조 등에 의해 조절할 수 있다.
- [232]
- [233] 또한, 상기 중합반응 시에는 반응기 내의 수분을 제거하기 위한 유기 알루미늄 화합물이 더욱 투입되어, 이의 존재 하에 중합 반응이 진행될 수 있다. 이러한 유기 알루미늄 화합물의 구체적인 예로는, 트리알킬알루미늄, 디알킬알루미늄 할라이드, 알킬알루미늄 디할라이드, 알루미늄 디알킬 하이드라이드 또는 알킬알루미늄 세스퀴 할라이드 등을 들 수 있으며, 이의 보다 구체적인 예로는, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $(\text{i-C}_3\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ 또는 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 등을 들 수 있다. 이러한 유기 알루미늄 화합물은 반응기에 연속적으로 투입될 수 있고, 적절한 수분 제거를 위해 반응기에

투입되는 반응 매질의 1kg 당 약 0.1 내지 10몰의 비율로 투입될 수 있다.

[234] 또한, 중합 압력은 약 1 내지 약 100 Kgf/cm², 바람직하게는 약 1 내지 약 50 Kgf/cm², 보다 바람직하게는 약 5 내지 약 30 Kgf/cm²일 수 있다.

[235] 또한, 담체에 담지된 형태로 전이금속 화합물이 사용될 경우, 상기 전이금속 화합물은 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 및 이들의 이성질체와 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소원자로 치환된 탄화수소 용매 등에 용해하거나 희석 후 투입될 수 있다. 여기에 사용되는 용매는 소량의 알킬 알루미늄 처리함으로써 촉매 독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등을 제거하여 사용하는 것이 바람직하며, 조촉매를 더 사용하여 실시하는 것도 가능하다.

[236]

[237] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 가교제, 가교 조제, 실란커플링제, 광안정제, UV 흡수제, 열안정제 등을 포함하여 수지 조성물로 가공될 수 있고, 상기 성분 외에도 수지 성분이 적용되는 용도에 따라, 해당 분야에서 공지되어 있는 다양한 첨가제를 적절히 추가로 포함할 수 있다.

[238] 또한, 이는 압출 등의 방법으로 성형하여 다양한 성형품으로 활용될 수 있으며, 구체적으로 다양한 광전자 장치(optoelectronic device), 예컨대 태양전지에서 소자를 캡슐화하는 봉지재(encapsulant)로 사용될 수 있고, 예를 들어 승온 라미네이션 공정 등에 적용되는 산업용 소재로도 사용될 수 있으나, 용도가 이에 제한되는 것은 아니다.

[239]

[240] 실시예

[241] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[242]

[243] [전이금속 화합물의 제조]

[244] 제조예 1

[245] (1) 리간드 화합물의 제조

[246] <N-tert-butyl-1-(1,2-dimethyl-3H-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yl)-1,1-dimethyl silanamine의 합성>

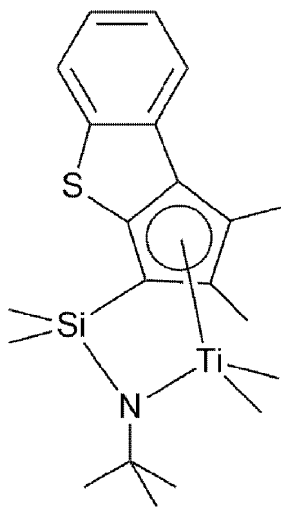
[247] 100ml 쉬링크 플라스크에 화학식 3의 화합물 4.65g (15.88mmol)을 정량하여 첨가한 후, 여기에 THF 80ml를 투입하였다. 상온에서 tBuNH₂(4eq, 6.68ml)을 투입한 후, 상온에서 3일 동안 반응시켰다. 반응 후, THF를 제거한 후, 헥산으로 여과하였다. 용매 건조 후 노란색 액체를 4.50g (86%)의 수율로 얻었다.

[248] ¹H-NMR (in CDCl₃, 500 MHz): 7.99 (d, 1H), 7.83 (d, 1H), 7.35 (dd, 1H), 7.24 (dd, 1H), 3.49 (s, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.27 (s, 9H), 0.19 (s, 3H), -0.17 (s, 3H).

[249] (2) 전이금속 화합물의 제조

[250] [화학식 1-1]

[251]



[252] 50ml 쉬랭크 플라스크에 상기 리간드 화합물 (1.06g, 3.22mmol/1.0eq) 및 MTBE 16.0mL (0.2M)를 넣고 먼저 교반시켰다. -40°C에서 n-BuLi(2.64ml, 6.60mmol/2.05eq, 2.5M in THF)을 넣고, 상온에서 밤새 반응시켰다. 이후, -40°C에서 MeMgBr (2.68ml, 8.05 mmol/2.5eq, 3.0M in diethyl ether)를 천천히 적가한후, TiCl₄ (2.68ml, 3.22 mmol/1.0eq, 1.0M in toluene)을 순서대로 넣고 상온에서 밤새 반응시켰다. 이후 반응 혼합물을 헥산을 이용하여 셀라이트(Celite)를 통과하여 여과하였다. 용매 건조 후 갈색 고체를 1.07g (82%)의 수율로 얻었다.

[253] ¹H-NMR (in CDCl₃, 500 MHz): 7.99 (d, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.40 (dd, 1H), 7.30 (dd, 1H), 3.22 (s, 1H), 2.67 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.54 (s, 9H), 0.58 (s, 3H), 0.57 (s, 3H), 0.40 (s, 3H), -0.45 (s, 3H).

[254]

[255] **제조예 2**

[256] (1) 리간드 화합물의 제조

[257] <N-tert-부틸-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(2-에틸페닐)(메틸)실란아민의 합성>

[258] (i)

클로로-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(2-에틸페닐)(메틸)실란의 제조

[259] 100 mL 쉬랭크 플라스크에 1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜 2 g(1 eq, 9.99 mmol)과 THF 50 mL를 넣고, n-BuLi 4 mL(1 eq, 9.99 mmol, 2.5 M in 헥산)을 -30°C에서 적가한 후, 상온에서 밤새 교반하였다. 교반한 Li-complex THF 용액을 디클로로(2-에틸페닐)(메틸)실란 2.19 mL(1.0 eq, 9.99 mmol)와 THF 50

mL가 담긴 쉬랭크 플라스크에 -78°C에서 캐놀레이션 한 후 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후 진공건조 한 다음 헥산 60 mL로 추출하고, 다시 진공건조 한 후 헥산으로 세척하여 아이보리색 고체 3.83 g(99 %, dr = 1:1)을 얻었다.

[260] (ii)

N-tert-부틸-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(2-에틸페닐)(메틸)실란아민의 제조

[261] 100 mL 둥근 플라스크에

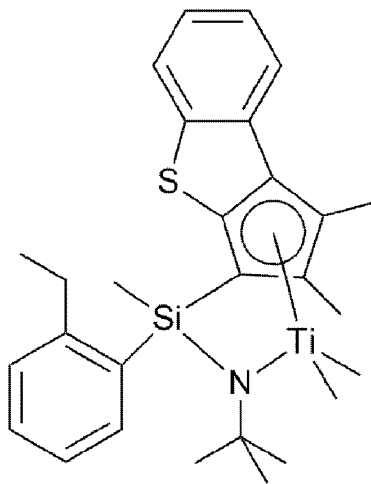
클로로-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(2-에틸페닐)(메틸)실란 3.87 g(10.1 mmol)을 정량하여 첨가한 후, 여기에 헥산 40 mL를 투입하였다. 상온에서 t-BuNH₂(10eq, 10.5 mL)을 투입한 후, 상온에서 2일 동안 반응시켰다. 반응 후, 헥산을 제거한 후, 헥산으로 여과하였다. 용매 건조 후 노란색 고체 3.58 g(84.4 %, dr = 1:0.8)을 얻었다.

[262] ¹H-NMR(CDCl₃, 500 MHz): δ 7.98(t, 2H), 7.71(d, 1H), 7.55(d, 1H), 7.52(d, 1H), 7.48(d, 1H), 7.30(t, 1H), 7.26-7.22(m, 3H), 7.19(dd, 2H), 7.12-7.06(m, 3H), 7.00(t, 1H), 3.08-2.84(m, 4H) 3.05-2.84(m, 2H), 2.28(s, 3H), 2.20(s, 3H), 2.08(s, 3H), 1.62(s, 3H), 1.26-1.22(m, 6H), 1.06(s, 9H), 0.99(s, 9H), 0.05(s, 3H), -0.02(s, 3H)

[263] (2) 전이금속 화합물의 제조

[264] [화학식 2-5]

[265]



[266] 50 mL 바이알에 상기 리간드 화합물(1.74 g, 4.14 mmol/1.0eq) 및 톨루엔 20.7 mL(0.2 M)를 넣고 교반하였다. -40°C에서 n-BuLi(3.48 mL, 8.7 mmol/2.1eq, 2.5 M in 헥산)을 넣고, 상온에서 밤새 교반하였다. 이후, -40°C에서 MeMgBr(4.14 mL, 12.42 mmol/3.0eq, 3.0 M in 디에틸에터)을 천천히 적가한 후, TiCl₄DME(1.1 g 4.14 mmol/1.0eq)를 순서대로 넣고 상온에서 밤새 교반하였다. 용매 건조 후 반응 혼합물을 헥산을 이용하여 여과하였다. 이후, 여과액에 DME(1.29 mL, 12.42 mmol/3eq)를 넣어 상온에서 밤새 교반하였다. 용매 건조 후 헥산을 이용해 여과

하였고 노란색 고체 335 mg(16.3%, dr=1:0.8)을 얻었다.

[267] ^1H NMR(CDCl_3 , 500 MHz): δ 7.90(d, 1H), 7.85(d, 1H), 7.74(d, 1H), 7.71(d, 1H), 7.40(d, 1H), 7.37(d, 1H), 7.27(d, 1H), 7.23(t, 2H), 7.17(t, 2H), 7.13(t, 2H), 7.06(t, 1H), 7.01(t, 1H), 6.86(t, 1H), 2.97-2.91(m, 2H), 2.90-2.82(m, 2H), 2.33(s, 3H), 2.22(s, 3H), 1.96(s, 3H), 1.68(s, 9H), 1.66(s, 9H), 1.38(s, 3H), 1.32(t, 3H), 1.24(t, 3H), 1.07(s, 3H), 0.88(s, 3H), 0.85(s, 3H), 0.72(s, 3H), 0.19(s, 3H), 0.01(s, 3H)

[268]

[269] **제조예 3**

[270] (1) 리간드 화합물의 제조

[271] <N-tert-부틸-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(페닐)실란아민의 합성>

[272] (i)

클로로-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(페닐)실란의 제조

[273] 250 mL 쉬랭크 플라스크에 1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜 10 g(1.0 eq, 49.925 mmol)과 THF 100 mL를 넣고, n-BuLi 22 mL(1.1 eq, 54.918 mmol, 2.5 M in 헥산)을 -30°C에서 적가한 후, 상온에서 3시간 동안 교반하였다. 교반한 Li-complex THF 용액을 디클로로(메틸)(페닐)실란 8.1 mL(1.0 eq, 49.925 mmol)와 THF 70 mL가 담긴 쉬랭크 플라스크에 -78°C에서 캐글레이션 한 후 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후 진공건조 한 다음, 헥산 100 mL로 추출하였다.

[274] (ii)

N-tert-부틸-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(페닐)실란아민의 제조

[275] 추출한

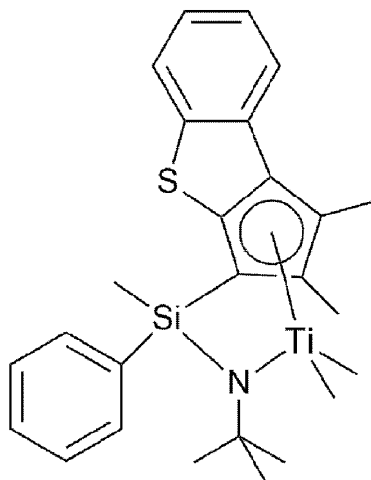
클로로-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(페닐)실란 헥산 용액 100 mL에 t-BuNH₂ 42 mL(8 eq, 399.4 mmol)를 상온에서 투입한 후, 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후 진공건조한 다음, 헥산 150 mL로 추출하였다. 용매 건조 후 노란색 고체 13.36 g(68 %, dr = 1:1)을 얻었다.

[276] ^1H NMR(CDCl_3 , 500 MHz): δ 7.93(t, 2H), 7.79(d, 1H), 7.71(d, 1H), 7.60(d, 2H), 7.48(d, 2H), 7.40~7.10(m, 10H, aromatic), 3.62(s, 1H), 3.60(s, 1H), 2.28(s, 6H), 2.09(s, 3H), 1.76(s, 3H), 1.12(s, 18H), 0.23(s, 3H), 0.13(s, 3H)

[277] (2) 전이금속 화합물의 제조

[278] [화학식 2-4]

[279]



[280] 100 mL 쉬랭크 플라스크에 상기 화학식 2-4의 리간드 화합물 4.93 g(12.575 mmol, 1.0 eq)과 톨루엔 50 mL(0.2M)를 넣고 n-BuLi 10.3 mL(25.779 mmol, 2.05 eq, 2.5M in 헥산)를 -30°C에서 적가한 후, 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후에 MeMgBr 12.6 mL(37.725 mmol, 3.0 eq, 3.0 M in 디에틸에터)를 적가한 후, TiCl₄ 13.2 mL(13.204 mmol, 1.05 eq, 1.0 M in 톨루엔)를 순서대로 넣고 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후 진공건조한 다음 헥산 150 mL로 추출하고, 50 mL까지 용매를 제거한 후에 DME 4 mL(37.725 mmol, 3.0eq)를 적가한 후, 상온에서 밤새 교반하였다. 다시 진공건조한 후 헥산 150 mL로 추출하였다. 용매 건조 후 갈색 고체 2.23 g(38 %, dr = 1:0.5)을 얻었다.

[281] ¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz): δ 7.98(d, 1H), 7.94(d, 1H), 7.71(t, 6H), 7.50~7.30(10H), 2.66(s, 3H), 2.61(s, 3H), 2.15(s, 3H), 1.62(s, 9H), 1.56(s, 9H), 1.53(s, 3H), 0.93(s, 3H), 0.31(s, 3H), 0.58(s, 3H), 0.51(s, 3H), -0.26(s, 3H), -0.39(s, 3H)

[282]

[283] **제조예 4**[284] (1) 리간드 화합물의 제조

[285] <N-tert-부틸-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(2-메틸페닐)실란아민의 합성>

[286] (i)

클로로-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(2-메틸페닐)실란의 제조

[287] 250 mL 쉬랭크 플라스크에 1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜 2.0 g(1.0 eq, 9.985 mmol)과 THF 50 mL를 넣고, n-BuLi 4.2 mL(1.05 eq, 10.484 mmol, 2.5 M in 헥산)를 -30°C에서 적가한 후, 상온에서 밤새 교반하였다. 교반한 Li-complex THF 용액을 디클로로(O-톨일메틸)실란 2.46 g(1.2 eq, 11.982 mmol)과 THF 30 mL가 담긴 쉬랭크 플라스크에 -78°C에서 캐슬레이션 한 후 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후 진공건조한 다음 헥산 100 mL로 추출하였다.

[288] (ii)

N-tert-부틸-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(2-메틸페닐)실란아민의 제조

[289] 추출한

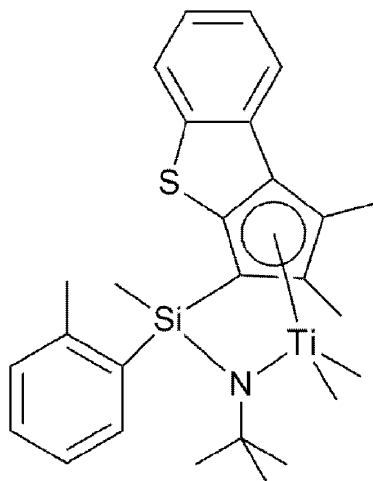
클로로-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(2-메틸페닐)실란 4.0 g(1.0 eq, 10.0 mmol)을 헥산 10 mL에서 교반한 후, t-BuNH₂ 4.2 mL(4.0 eq, 40.0 mmol)를 상온에서 투입한 다음, 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후 진공건조 한 다음, 헥산 150 mL로 추출하였다. 용매 건조 후 끈적이는 액체 4.26 g(99 %, dr = 1:0.83)을 얻었다.

[290] ¹H-NMR(CDCl₃, 500 MHz): δ 7.95(t, 2H), 7.70(d, 1H), 7.52(d, 1H), 7.47-7.44(m, 2H), 7.24-7.02(m, 9H), 6.97(t, 1H), 3.59(s, 1H), 3.58(s, 1H), 2.50(s, 3H), 2.44(s, 3H), 2.25(s, 3H), 2.16(s, 3H), 2.06(s, 3H), 1.56(s, 3H), 1.02(s, 9H), 0.95(s, 9H), -0.03(s, 3H), -0.11(s, 3H)

[291] (2) 전이금속 화합물의 제조

[292] [화학식 2-3]

[293]



[294] 250 mL 둥근 플라스크에 상기 화학식 2-3의 리간드 화합물(4.26 g, 10.501 mmol)을 MTBE 53 mL(0.2 M)에 넣고 교반시켰다. -40°C에서 n-BuLi(8.6 mL, 21.52 mmol, 2.05eq, 2.5 M in 헥산)을 넣고, 상온에서 밤새 교반하였다.

[295] 이후, -40°C에서 MeMgBr(8.8 mL, 26.25 mmol, 2.5 eq, 3.0 M in 디에틸에터)을 천천히 적가한 후, TiCl₄(10.50 mL, 10.50 mmol)를 순서대로 넣고 상온에서 밤새 교반하였다. 이후 반응 혼합물을 헥산을 이용하여 여과하였다.

[296] 여과액에 DME(3.3 mL, 31.50 mmol)를 넣고 용액을 헥산에서 여과, 농축하여 노란색 고체 3.42 g(68 %, dr=1:0.68)을 얻었다.

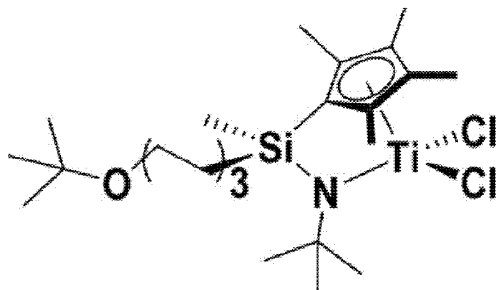
[297] ¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz): δ 7.83(d, 1H), 7.80(d, 1H), 7.74(d, 1H), 7.71(d, 1H), 7.68(d, 1H), 7.37(d, 1H), 7.31-6.90(m, 9H), 6.84(t, 1H), 2.54(s, 3H), 2.47(s, 3H),

2.31(s, 3H), 2.20(s, 3H), 1.65(s, 9H), 1.63(s, 9H), 1.34(s, 3H), 1.00(s, 3H), 0.98(s, 3H), 0.81(s, 3H), 0.79(s, 3H), 0.68(s, 3H), 0.14(s, 3H), -0.03(s, 3H)

[298]

[299] 비교 제조예 1

[300]



[301] 상기 화합물은 국제공개공보 WO 2016-186295 A1에 기재된 방법에 따라 합성하여 사용하였다.

[302]

[303] [에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 제조]

[304] 실시예 1

[305] 1.5L 연속 공정 반응기에 헥산 용매를 5kg/h, 1-부텐을 1.15kg/h 투입하면서 120°C에서 예열하였다. 트리이소부틸알루미늄(Tibal, Triisobutylaluminum, 0.045 mmol/min), 상기 제조예 1 및 2에서 얻은 전이금속 화합물을 3:7의 몰비로 혼합한 혼합물(0.120 μ mol/min), 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 조촉매(0.144 μ mol/min)를 동시에 반응기로 투입하였다. 이어서, 상기 반응기 속으로 에틸렌(0.87 kg/h) 및 수소 가스(20 cc/min)를 투입하여 89bar의 압력으로 연속 공정에서 130.1°C로 60분 이상 유지시켜 공중합 반응을 진행하여 공중합체를 얻었다. 이후 진공 오븐에서 12시간 이상 건조하고 수율을 측정하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[306] 실시예 2 내지 4, 비교예 1 내지 5

[307] 중합 조건을 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제조하였다.

[308] [표1]

	촉매 종류	몰비	Cat.	Co-cat.	Tibal	C2	C6	알파올레핀		수소	중합 온도	수율
			$\mu\text{mol/min}$		mmol/min	kg/h	kg/h	종류	kg/h	cc/min	$^{\circ}\text{C}$	g/min
실시 예 1	제조 예 1+제 조예 2	3:7	0.120	0.144	0.045	0.87	5.0	1-C4	1.15	20	130.1	10.8
실시 예 2	제조 예 1+제 조예 3	3:7	0.120	0.144	0.045	0.87	5.0	1-C4	1.00	20	130.5	9.9
실시 예 3	제조 예 1+제 조예 3	3:7	0.135	0.162	0.045	0.87	5.0	1-C4	0.70	20	130.2	9.5
실시 예 4	제조 예 1+제 조예 4	3:7	0.120	0.144	0.058	0.87	5.0	1-C4	0.84	22	130.9	10.8
비교 예 1	비교 제조 예 1	-	0.120	0.188	0.035	0.87	5.0	1-C4	1.15	2	130.8	12.5
비교 예 2	제조 예 3+비 교 제조 예 1	8:2	0.200	0.400	0.035	0.87	5.0	1-C4	0.70	7	132.1	13.4
비교 예 3	제조 예 2	-	0.120	0.144	0.040	0.87	5.0	1-C4	0.70	23	130.1	9.8

비교 예 4	제조 예 3	-	0.170	0.204	0.045	0.87	5.0	1-C4	0.84	23	136.8	9.6
비교 예 5	제조 예 1	-	0.600	2.600	0.045	0.87	5.0	1-C8	0.31	-	160.0	15.4

[309]

[310] [에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 분석]

[311] 실험예 1

[312] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체에 대해 하기의 방법으로 물성을 측정하여 표 2에 나타내었다.

[313] (1) 밀도(Density, g/cm³)

[314] ASTM D-792에 따라 측정하였다.

[315] (2) 용융 지수 (Melt Index, MI_{2.16}, dg/min)

[316] ASTM D-1238(조건 E, 190°C, 2.16Kg 하중)에 따라 측정하였다.

[317] (3) 용융 유동 지수(MFRR, Melt flow rate ratio, MI₁₀/MI_{2.16})

[318] ASTM D-1238에 따라 MI₁₀(조건 E, 190°C, 10Kg 하중) 및 MI_{2.16}(조건 E, 190°C, 2.16Kg 하중)를 측정하여 MI₁₀/MI_{2.16}로 계산하였다.

[319] (4) 용융 온도(Melting Temperature, T_m), 결정화 온도(Crystallization Temperature, T_c)

[320] 용융 온도(T_m) 및 결정화 온도(T_c)는 PerkinElmer사에서 제조한 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC 6000)를 이용하여 얻을 수 있으며, 구체적으로 DSC를 이용하여 질소분위기 하에서 공중합체에 대하여 온도를 150°C까지 증가시켜 5분 동안 유지한 후, -100°C까지 냉각하고, 다시 온도를 증가시키며 DSC 곡선을 관찰하였다. 이때, 승온 속도 및 냉각 속도는 각각 10°C/min로 하였다.

[321] 측정된 DSC 곡선에서 용융 온도는 두 번째 승온 시 흡열 피크의 최대 지점으로 하였고, 결정화 온도는 냉각 시 발열 피크의 최대 지점으로 결정하였다.

[322] (5) 분자량 분포(MWD)

[323] 중량평균 분자량(M_w)과 수평균 분자량(M_n)은 생성된 공중합체를 하기 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC) 분석 조건 하에 측정하고, 분자량 분포는 M_w/M_n의 비로부터 계산하였다.

[324] - 컬럼: Agilent Olexis

[325] - 용매: 트리클로로벤젠

[326] - 유속: 1.0ml/min

[327] - 시료농도: 1.0mg/ml

[328] - 주입량: 200μl

[329] - 컬럼온도: 160°C

[330] - Detector: Agilent High Temperature RI detector

- [331] - Standard: Polystyrene(3차 함수로 보정)
- [332] - Data processing: Cirrus
- [333] (6) C2 값
- [334] TA社의 ARES-G2을 측정 장비로 하여 하기 방법으로 측정하였다. 구체적으로, 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 샘플은 지름 25mm, 두께 1mm의 원판형 disk 시편으로 준비하였다. Geometry는 parallel plate(플랫한 모양)를 사용하였고, 식 1은 하기 1) 및 2)의 방법으로 계산하였다.
- [335] 1) 5개의 특정 온도에서 주파수 스위프(Frequency Sweep)
- [336] 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 $T_g + 200^{\circ}\text{C}$ 보다 낮은 온도 범위에서, 10°C 간격으로 선택된 5개의 특정 온도에서 주파수 스위프 측정함. 본 발명에서는 $110\sim 150^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 10°C 간격으로 측정(Strain 0.5~3%, Frequency 0.1~500rad/s)
- [337] 2) 마스터 곡선(Master Curve) 도출
- [338] 기준 온도 T_r (reference temperature)를 130°C 로 설정하고, 단계 1)의 측정 결과를 130°C 로 쉬프트(shift)하여 마스터 곡선을 도출함
- [339] 3) C_2 값을 도출
- [340] WLF 식의 이동인자(Shift Factor, a_T) 값을 구하고, 이를 식 2에 대입하여 C_2 값을 도출함
- [341] [표2]

	밀도	MI	MFRR	Tm	Tc	MWD	C2
	g/cm ³	dg/min	-	°C	°C	-	-
실시예 1	0.878	5.8	6.2	64.1	47.0	1.98	403
실시예 2	0.878	4.3	6.1	64.2	48.3	2.00	498
실시예 3	0.878	4.8	6.0	62.1	46.9	1.97	488
실시예 4	0.877	6.1	6.1	62.2	47.5	2.00	449
비교예 1	0.878	5.0	7.3	62.8	47.7	2.23	625
비교예 2	0.875	4.0	6.7	90.4	67.0	2.35	423
비교예 3	0.878	5.6	5.9	62.0	47.5	1.96	646
비교예 4	0.879	4.5	6.1	63.4	49.3	2.01	610
비교예 5	0.902	4.2	7.4	103.0	78.1	2.24	470

- [342] 상기 표 2에 정리한 바와 같이, 본 발명에 따른 에틸렌/알파-올레핀 공중합체인 실시예 1 내지 4는 C2 값이 500 이하로 작게 나타나면서 분자량 분포가 좁고, 밀도와 용융 온도 또한 본 발명에서 정의한 범위를 충족하는 것을 확인하였다. 반면, 비교예 1, 3, 4의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 C2 값이 600을 초과하는 높은 값으로 나타났고, 이는 공중합체의 결정성 분포가 좁아

자유부피의 비율이 높다는 것을 보이는 것이다.

[343] 또한, 비교예 2의 공중합체는 분자량 분포와 용융 온도가 본 발명의 범위를 벗어나 높게 나타났고, 비교예 5의 공중합체는 밀도와 용융 온도가 본 발명의 범위를 벗어나는 것을 확인하였다.

[344]

[345] **실험예 2**

[346] 상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 6g을 0.5T 정사각형 틀에 넣고, 정면 및 후면을 3T 강판으로 덮은 후, 이를 고온 프레스기에 투입하였다. 190°C, 25 N/cm² (240초), 6회 감압/가압 degassing, 190°C 151 N/cm²에서 240초 동안 연속하여 처리한 후, 분당 15°C 낮추면서 30°C로 냉각하고, 이 때 압력은 151 N/cm²로 유지하였다. 30°C, 151 N/cm²에서 300초 동안 유지시켜 시편 제조를 완료하였다.

[347] 이와 같이 제조한 시편을 대상으로, 하기 방법에 따라 체적저항 및 광 투과율을 측정하여 표 3에 나타내었다.

[348] (1) 체적저항

[349] 23±1°C 온도와 50±3% 습도 조건에서 Agilent 4339B High-Resistance meter(에질런트테크놀로지 가부시키가이샤제)를 이용하여, 1000V의 전압을 600초 동안 가하며 측정하였다.

[350] (2) 광 투과율

[351] 550 nm 에서의 광 투과율을 Shimadzu UV-3600 분광광도계를 이용하여 측정하였다.

[352] - 측정 모드: transmittance

[353] - 파장 interval: 1 nm

[354] - 측정 속도: medium

[355] [표3]

	체적저항($\Omega \cdot \text{cm}$)	광 투과율(%)
실시예 1	1.4×10^{16}	91.1
실시예 2	1.3×10^{16}	91.4
실시예 3	1.2×10^{16}	91.2
실시예 4	2.2×10^{16}	91.6
비교예 1	5.0×10^{15}	91.1
비교예 2	9.2×10^{15}	88.5
비교예 3	7.0×10^{15}	91.2
비교예 4	7.5×10^{15}	91.4
비교예 5	9.8×10^{15}	88.2

[356] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는

비교예의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체와는 달리 높은 체적저항 및 광 투과율을 모두 구현할 수 있음을 확인하였다. 특히, 비교예 1, 3, 4의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 C2 값이 600을 초과하여 체적저항이 크게 저하되는 것으로 나타났고, 비교예 2와 5의 공중합체는 광 투과율이 특히 낮게 나타났다. 이와 같이, 본 발명에서 정의한 밀도, 분자량 분포, 용융 온도, C2 값을 충족하는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 별도의 첨가제를 사용하지 않고도 우수한 수준의 체적저항 및 광 투과율을 구현할 수 있었다.