

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08F 10/14 C08F 4/64	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년03월20일 특0168863 1998년10월08일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	특1992-001027	(65) 공개번호	특1992-014833
(22) 출원일자	1992년01월24일	(43) 공개일자	1992년08월25일
(30) 우선권주장	7/645,992 1991년01월25일 미국(US)		
(73) 특허권자	휘립프스 피트로오리암 캄파니 제이 이이 휘립프스		
(72) 발명자	미합중국 오크라호우마주 바아틀즈빌시 필 마아빈 스트릭클렌		
(74) 대리인	미합중국 오크라호우마주 바아틀즈빌시 햄프덴 로오드 1215 차알즈 알프레드 드레이크 미합중국 오크라호우마주 노와터시 함 206 루우트 1 차윤근, 차순영		

심사관 : 조성신

(54) 3-에틸-1-헥센(3EH1)의 결정성 중합체와 이의 제조방법

요약

3-에틸-1-헥센으로 구성되는 새로운 중합체 및 공중합체 조성물을 제공한다. 이 새로운 3-에틸-1-헥센 단독중합체의 중합체 조성물은 약 425℃ 내지 435℃의 결정성 용점을 갖고, 특별히 고온을 요구하는 온도에 유용하다. 본 새로운 중합체 및 공중합체 조성물은 적어도 하나의 전이 금속 및 적어도 하나의 유기 금속 할라이드 화합물로 구성된 촉매를 사용하여 제조된다.

명세서

[발명의 명칭]

3-에틸-1-헥센(3EH1)의 결정성 중합체와 이의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 3-에틸-1-헥센(3EH1)의 중합체 및 공중합체에 관한 것이다.

더 나아가, 3-에틸-1-헥센으로부터 중합체 및 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

폴리올레핀 조성물 및 폴리올레핀 조성물의 제조방법은 당업계에 잘 알려져 있다. 폴리올레핀 조성물이 두 개의 구별되는 계열의 화합물로 나뉘질 수 있다는 것 또한 당업계에 공지되어 있다. 이들 계열은 비결정성 중합체와 결정성 중합체로 불린다. 이러한 분류는 이들 군에 해당되는 중합체의 물리적 성질을 광범위하게 규정한다. 예컨대, 비결정성 중합체들은 규정된 (defined) 용점 뿐만 아니라 뚜렷한 결정구조를 결여하고 있다. 반면에, 결정성 중합체들은 쉽게 확인가능한 결정성 용점 뿐만 아니라 뚜렷한 결정구조를 갖는다. 그런, 대부분의 폴리올레핀 조성물들은 이들 두 극단적인 예들 사이의 어딘가에 해당할 것이다. 즉, 그들은 비결정성인 부위를 갖는 경향도 있고, 또한 결정성인 부위를 갖는 경향도 있다는 것이다. 그러므로, 결정성 부위의 양과 비결정성 부위의 양이, 일반적으로 폴리올레핀 조성물의 물리적 성질을 결정할 것이다.

특허에서, 중합가능한 올레핀으로서 3-에틸-1-헥센이 기재되어 있는 것으로 당업계에 공지되어 있다. 그러나, 보통 3-에틸-1-헥센 단량체는 중합 가능한 올레핀의 상세한 표(laundry list)에 포함된다. 그러나, 3EH1 단량체가 중합가능한 올레핀으로서 기재되어있다 할지라도, 공지된 3EH1 중합체가 당업계에 없다는 점에 주목해야 한다. 부가적으로, 본 발명과 대비하여 실질적으로 결정성인 3EH1 단독 중합체 중합의 공지된 경우는 없다.

본 발명에 따르면, 3-에틸-1-헥센의 실질적으로 결정성인 중합체로 구성된 중합체 조성물이 제공된다. 더 나아가, 알파-올레핀 및 3-에틸-1-헥센으로 구성된 실질적으로 결정성인 공중합체 조성물이 제공된다. 이 새로운 중합체 및 공중합체 조성물은 적어도 하나의 전이금속 및 적어도 하나의 유기금속 할라이드 화합물로 구성된 촉매의 사용에 의해 제조된다.

매우 광범위하게 말해서, 본 발명의 실행은 3-에틸-1-헥센으로 구성된 중합체를 형성하기 위해 적당한 반응 조건 하에 적어도 하나의 전이 금속 및 유기금속 할라이드 화합물로 구성된 촉매의 존재하에 3-에틸-1-헥센을 중합시키는 것을 포함한다.

[3-에틸-1-헥센]

3-에틸-1-헥센으로 구성된 단독중합체 조성물을 제조하는 것이 목적일 때, 실질적으로 순수한 단량체 공급물이 필요하다는 점에 주목해야 할 것이다.

실질적으로 순수한은 산소, 황, 또는 촉매유해제로 작용할 수 있는 임의의 다른 화합물과 같은 불순물이 근본적으로 제거됨을 의미한다. 더 나아가, 실질적으로 어떤 다른 올레핀도 이러한 반응 혼합물 내에 존재하지 않아야 한다. 이것은 3-에틸-1-헥센 단량체가 중합할 수 있는 환경을 제공할 것이다. 정량적으로 설명하면, 일반적으로 3-에틸-1-헥센 단량체의 원하는 순도 범위는 약 90 내지 약 100%이고, 바람직한 순도 범위는 약 95 내지 약 100%이며, 이때, 모든 %는 단량체 및 원하지 않는 성분의 총 중량을 기준으로 한다. 그러나, 약 99 내지 100%의 범위가 사용되는 것이 가장 바람직하다. 고순도 단량체를 얻는 가격이 비싸다 할지라도 이러한 범위가 바람직하다. 이것은 결과생성된 중합체의 성질이 저순도 단량체를 사용할 때보다 우수하기 때문이다. 이것은 저순도 단량체가 임의 용도에서 사용될 수 없음을 의미하는 것은 아니다. 이에 반하여, 순수한 단량체 사용으로부터 얻어지는 우수한 성질이 요구되지 않을 때는, 저순도 단량체가 사용될 수 있다. 3-에틸-1-헥센 단량체를 얻기 위한 하나의 바람직한 방법은 1-헥센과 에틸렌의 공이량체화한 다음, 이를 반응기 내에서 다른 성분으로부터 분리하는 것이다. 에틸렌 및 1-헥센의 공이량체화에 사용되는 촉매 및 방법의 예는 미합중국 특허 제 4,810,668호 및 제 4,895,819호에서 찾아볼 수 있다.

[공단량체]

본 발명의 용도에서 유용한 공단량체는 분자당 약 2 내지 20개의 탄소 원자를 가진 알파-올레핀을 포함한다. 그러나, 바람직하게 공단량체는 분자당 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다. 가장 바람직하게, 공단량체는 분자당 4 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 그러나, 공중합체 조성물의 특별한 최종 사용 용도에 따라 이들 범위는 변화할 수 있다. 이런 알파-올레핀의 예들은 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-데켄, 3-에틸-1-부텐, 3-에틸-1-펜텐, 3-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-옥텐, 4-에틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 5-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-펜텐, 3-에틸-1-옥텐, 3,3-디메틸-펜텐, 4,4-디메틸-1-펜텐, 3,4-디메틸-1-펜텐, 3,3-디메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-헥센, 3,4-디메틸-1-헥센 및 3-에틸-4-에틸-1-헥센을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게, 공단량체를 사용할 때도 또한 어느정도 정화되어 산소, 황 또는 촉매 유해제로 작용할 수 있는 임의의 다른 화합물과 같은 불순물이 존재하지 않는다.

본 발명에서 사용되는 공단량체의 양은 바람직하게 공중합체의 총중량을 기준으로 약 1 내지 25중량%의 범위에 있다. 보다 바람직하게, 사용된 공단량체의 중량%는 약 2 내지 약 20 중량%의 범위이고, 가장 바람직하게, 공단량체 약 5 내지 15중량%의 범위이다.

[촉매]

일반적으로, 본 발명의 실행에 적합한 촉매의 유형은 원주 주기율 표의 I, II 및 III족의 유기금속 할라이드 화합물과 함께 사용되는 전이금속이다.

전형적으로, 전이금속은 위주 주기율표의 IVA 족에서 VIA족까지의 금속이다. 구체적으로, 티타늄, 크로뮴, 바나듐, 지르코늄 및 하프늄이 촉매원으로서 사용된다. 이들 금속은 산화 상태의 폭넓은 변화를 나타내는 것과 에틸렌 및 프로필렌 중합에 유용한 수많은 촉매 복합체를 형성하는 것으로 유명하다.

특별히 이 발명에서 유용한 전이금속은 하기 일반식을 갖는 티타늄 할라이드 화합물을 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

- (1) TiX_3 , 이 때 X는 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된 할로겐 원자이다: 또는
- (2) $TiX_3 - 1/3AlX_3$, $TiCl_3 - 1/3AlCl_3$

이들 티타늄 할라이드 화합물은 당업계에 잘 알려져 있고 당업계의 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 이들 방법의 예는 미합중국 특허 제 3,178,635호 및 제 4,028,481호에 공개되어 있다.

일반적으로 본 발명에 사용하기 적합한 유기금속 할라이드 화합물은 일반식 AlR_nX_{3-n} 으로 표현될 수 있는 알킬 알루미늄 화합물이다:

- (1) R은 1 내지 18개 탄소원자를 함유하는 탄화수소 라디칼이고:
- (2) X는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고: 및
- (3) n은 1 내지 2의 정수이다.

상기 일반식으로 표현되는 화합물의 구체예는 디에틸알루미늄 클로라이드이다.

[반응조건]

본 발명의 반응물들은 다양한 조건하에서 반응할 수 있다. 예를들면, 반응물은 기체상, 용액상, 또는 슬러리상 반응 유형으로 반응할 수 있다. 그러나, 3EH1이 휘발성이 크지 않고 폴리(에틸-헥센)이 크게 가용적이지 않기 때문에 슬러리상 반응 유형 시스템이 가장 바람직하다. 이것은 기체상에서 3EH1 단량체를 유지하기 위해서는 기체상 방법이 고온에서 수행되어야 함을 의미한다. 이것은 비싸고 시간이 소모되는 방법이다. 더욱이, 폴리(에틸-헥센)이 매우 불용성이기 때문에 용액상 유형제조 방법에서 중합체가 용액에서 이탈하기 쉽다. 결과적으로, 용액상 제조 방법은 매우 경제적이지 못하다.

중합 반응은 임의의 적합한 온도에서 수행될 수 있다. 일반적으로, 중합반응의 온도범위는 약 20°C 내지 약 200°C이다. 그러나, 바람직하게 중합반응은 약 50°C 내지 약 150°C의 온도범위에서 수행되고, 가장 바람직하게는 약 60°C 내지 약 120°C에서 수행된다. 약 20°C 이하에서는 단량체의 중합이 느리게 일어나 경제적이지 못하므로 이들 온도 범위가 바람직하다. 더욱이, 약 200°C 이상에서는 촉매 복합체들이 분해되고 그들의 촉매활성을 잃는 경향이 있다. 그러므로, 이 두끝의 사이의 온도범위에서 중합 반응을 시키는 것이 바람직하다.

중합 반응은 임의의 타당한 압력에서 수행된다. 일반적으로, 본 발명을 실행하기 위한 압력 범위는 약 1000 psi 내지 10000 psi이다. 그러나, 보다 높은 압력은 효과적인 중합에 요구되지 않을 뿐만 아니라 엄청나게 비싸다.

일반적으로, 본 발명의 실행 중에 단량체는 적합한 탄화수소 용매 또는 희석제 내에서 용해되거나 현탁된다. 바람직하게, 지방족 또는 시클로지방족 탄화수소 용매 또는 희석제로서 사용된다. 이런 적합한 용매 또는 희석제의 예는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵산, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 또는 이들의 혼합물이다. 대안적으로, 단량체 그 자체가 희석제 또는 용매로서 작용할 수 있다.

촉매의 두 성분, 예컨대 전이금속 화합물 및 유기알루미늄 할라이드 화합물은 단량체를 포함한 반응기에 따로따로 첨가될 수도 있고, 또는 미리 혼합되어 반응기에 도입되기 전에 일정시간 가열될 수도 있다. 중합은 원하는 생성물을 생성하기 위한 충분한 시간동안 진행된다. 이어서, 적합한 불활성 화제가 도입되어 촉매를 불활성화시키고, 중합반응을 중지시킨다. 그 다음 적합한 회분제거제가 도입되고, 회분제거는 생성물 회분제거에 충분한 시간동안 진행된다. 부가적으로, 불활성화 단계와 회분제거 단계 모두를 수행하는 화합물을 사용하여 양 단계를 결합시키는 것도 가능하다. 첨가제 및 안정화제와 같은 다른 성분은 임의적으로 종종 생성물과 결합된다. 이후 생성물을 모으고 적합한 온도에서 건조시킬 수 있다. 대안적으로, 중합체는 연속적으로 반응기에서 제거될 수 있고 당업계에 공지된 방법에 따라 진행될 수 있다.

[생성물]

이 방법에 의해 얻어진 본 발명의 단독중합체의 용점은 425°C 내지 435°C의 범위내 일 것이다. 이 중합체는 당업계에서 이전에 알려진 일이 없는 결정도를 갖는다. 예컨대 미합중국 특허 제 3,264,277 호에서 트리부틸포스피트로 개질된 지글러-나타형(Zigler-Natta type)촉매를 사용하는 올레핀 중합 방법이 공개되었다. 컬럼 6, 12-13줄에서, 비록 제공된 실시예에는 없지만, 3-에틸-헥센-1을 중합할 수 있는 방법을 공개하고 있다. 실시예 1의 방법을 사용하면, 이 방법이 근본적으로 3-에틸-헥센-1와의 비결정성 중합체를 생성하는 것으로 밝혀졌다. 즉 3-에틸-헥센-1 단량체를 사용하여 제조된 생성물과 특허 제 3,264,277 호의 실시예 1에 공개된 방법은 매우 낮은 결정성을 갖거나 전혀 결정성이 없으며, 결과적으로 매우 낮은 용점을 갖거나 전혀 용점이 없다는 것이다. 이에 반하여, 본 발명을 사용하여, 실질적으로 순수한 3-에틸-1-헥센으로부터 제조된 중합체는 약 425°C 내지 435°C의 매우 높은 용점을 갖는 조성물을 제공할 것이다. 바꾸어 말하면, 본 중합체는 또한 본질적으로 3-에틸-1-헥센으로부터의 단량체 단위로 구성된 실질적으로 결정성인 폴리올레핀 조성물로서 기술될 수 있을 것이다. 실질적으로 결정성인 이 구조는 본 중합체의 고 결정성 용점에 기여한다.

본 중합체는 선행 기술에서 알려진 주로 비결정성 중합체와 비교할 때 상대적으로 높은 밀도를 갖는 것을 특징으로 한다. 본 중합체의 또 다른 특성은 대기압에서, 용매의 거의 끓는 점에 달하는 온도까지 메틸 이소부틸 케톤, 클로로포름, 사염화 탄소, 벤젠, 및 펜탄과 같은 통상의 용매 내에서 보통은 불용성이라는 것이다.

[실시예들]

이들 실시예는 본 발명을 이해하는데 당업자들에게 보다 도움을 준다. 특정한 반응물, 조건 등은 단지 본 발명을 예증하는 것으로 의도되고, 본 발명의 타당한 영역을 부당하게 제한하는 것으로서 해석됨을 의미하지는 않는다.

[실시예 1]

실시예는 본 발명의 새롭고 유일한 폴리(3EH1) 단독중합체의 제조방법을 예증한다.

1g의 $TiCl_3$ 및 마그네틱 교반막대를 넣은 건조 디엘-알더병(Diels-Alder bottle)에 n-헵탄 8.18g에 용해된 디에틸 알루미늄 클로라이드 2.73g 및 3-에틸-1-헥센 103.54g을 첨가했다. 얻어진 슬러리를 총 48시간 동안 80°C에서 오일욕에서 가열했다. 촉매를 불활성화시키고, 아세틸아세톤 2ml 및 프로필렌 옥사이드 2ml 를 함유한 대략적으로 n-헵탄 50ml를 첨가하여 중합체를 회분제거했다. 세척액이 무색이 될 때까지 회분제거 단계를 반복했다. 분리된 폴리(3-에틸-1-헥센)은 55.2g이었다. Perkin-Elmer model DSC-7 차동 주사 열량계를 사용하여 차동 주사 열량법(DSC)에 의해 측정된 용점은 430.3°C이었다. 용점은 분당 20°C의 가열 속도를 사용하여 용해흡열의 최고점으로서 취해졌다.

[실시예 2]

더 나아가 본 실시예는 본 발명의 새롭고 유일한 폴리(EH1)단독중합체의 제조방법을 예증한다.

3-에틸-1-헥센 중합은 고체 티타늄 트리클로라이드 착물 및 디에틸알루미늄 클로라이드를 사용하여 수행되었다. 사용된 티타늄 트리클로라이드 착물은 상표명 솔베이01(solvay01) 하에 브뤼셀(벨기에)의 솔베이 앤드 시이에 컴퍼니(Solvay and Cie Company)에서 시판되는, 미합중국 특허 제 4,210,738호에 기술된 착물과 같은 구입가능한 착물이다.

질소가 채워진 건조 상자에서, 200mL 왕관 마개병에 1.0g의 솔베이01 촉매 및 마그네틱 교반 막대를 넣었다. 병에 0.53g의 n-헥센 내의 디에틸알루미늄 클로라이드 0.18g 및 3-에틸-1-헥센 33.5g을 더 채운 다음, 마개를 하고 건조상자로부터 제거했다. 50°C 오일욕에서 48시간동안 병을 교반시켰다. 중합을 종결하고, n-헵탄내 아세틸아세톤 및 프로필렌 옥사이드의 용액을 첨가하여 중합체를 회분제거했다. 진공 오븐에서 건조되기 전에, 중합체를 회분제거 용액 100ml로 5회 처리했다. 건조 3EH1 단독중합체의 중량은 15.2g이었다. Perkin Elmer model DSC-7 차동 주사 열량계를 사용하여 차동 주사 열량법(DSC)에 의해 측정된 용점은 429.3°C이었다. 용점은 분당 20°C의 가열속도를 사용하여 용해 흡열의 최고점으로서 취해졌다.

[비교실시에 I]

비교 실시예로서, 미합중국 특허 제 3,264,277호의 실시예 I에 기술된 방법을 사용하여 폴리(3-에틸-헥센)의 제조를 시도했다. 촉매를 먼저 1 쿼트병에 넣어 120°C에서 건조시킨 다음, 그후 상기 병을 실온으로 냉각시키는 한편 질소로 퍼어징하여 제조하였다. 이후, n-헥탄 150 ml, $TiCl_3$ 1.90g (10ml), n-헥탄 내 15 중량%의 트리에틸알루미늄 용액 2.61g (3.4mmol TEA), 및 마그네틱 교반 막대를 병에 첨가했다. 그 다음 병을 오일욕 내에 놓고 두시간동안 79°C에서 가열했다. 이후 병을 냉각시키고, n-헥탄 내 15 중량%의 TEA 용액 7.99g (10.5 mmol)을 병에 첨가했다. 이후, 병을 79°C에서 한시간 더 오일욕에 다시 넣었다. 3EH1의 중합은 50 ml의 n-헥탄, n-헥탄내 15 중량%의 TEA 용액 4.28g (5.62 mmol), n-헥탄내 10부피%의 트리부틸포스피드용액 1.35ml (0.50 mmol), 3-에틸-1-헥센 20g (순도 97.5%), 앞서 만들어진 촉매 용액 9.5g을 300ml 병에 넣는 것에 의해 수행된다. 이후, 병을 수욕에 넣고 약 22시간 동안 50°C에서 텀블링시켰다. 병을 열고 내용물을 250ml의 메탄올에 부었다. 혼합물을 여과시키고, 100ml 메탄올 내에서 세척하고 증류수 100ml로 세척하고, 100ml 메탄올로 다시 세척하였다. 진공에서 흰 고체 물질을 건조질량 0.29g으로 건조시켰다. 계속하여 DSC-7 차동주사 열량계로 이 물질의 융점을 측정하였다. 미합중국 특허 제3,264,277호의 방법에 따라 제조된 견본은 측정가능한 융점을 갖지 않는 것으로 밝혀졌다.

상기 실시예로부터, 새로운 3-에틸-1-헥센의 실질적인 결정성인 중합체가 생성됨이 명확해졌다. 이 새로운 중합체 조성물은 약 425°C의 매우 높은 융점을 갖는 것을 특징으로 한다. 부가적으로, 또 다른 잇점으로는, 이 방법의 수율이 제조하기에 경제적으로 유용한 범위내에 있다는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

425°C 내지 435°C 범위의 융점을 갖는 3-에틸-1-헥센의 단독중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 대기압 하, 메틸 이소부틸 케톤, 클로로포름, 사염화탄소, 벤젠, 또는 펜텐인 용매 내에서 이들 용매의 융점에 이르는 온도까지 불용성인 단독중합체.

청구항 3

중합 조건 하에서 3-에틸-1-헥센 단량체를 하기로 이루어진 촉매와 접촉하는 것으로 이루어지는, 제 1항에 따른 단독중합체를 제조하는 방법: (1) X가 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 구성된 군으로부터 선택되는, 티타늄 트리할라이드 ($TiCl_3$) 및 (2) (a) 각각의 R01 1 내지 18개의 탄소원자를 함유하는 탄화수소 라디칼이고, (b) 각각의 X가 불소, 염소, 브롬, 요오드로 구성된 군으로부터 선택되고, (c) n이 1 또는 2인, 알킬 알루미늄 할라이드($AlR_nSX_{(3-n)}$).

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 티타늄 할라이드가 티타늄 트리클로라이드인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 알킬 알루미늄 할라이드가 디에틸알루미늄 클로라이드인 방법.