



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.

C08F 297/08 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0135607

C08F 4/643 (2006.01)

(43) 공개일자 2006년12월29일

C08F 2/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7004823

(22) 출원일자 2006년03월09일

심사청구일자

없음

번역문 제출일자

2006년03월09일

(87) 국제공개번호 WO 2005/023892

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/008903

국제출원일자 2004년08월06일

국제공개일자 2005년03월17일

(30) 우선권주장 03077866.6 2003년09월11일 유럽특허청(EPO)(EP)
 60/505,037 2003년09월22일 미국(US)

(71) 출원인 바젤 폴리올레핀 게엠베하
 독일 50389 베셀링 브륄러 스트라쎄 60

(72) 발명자 펠리코니 안데오
 이탈리아 아이-45030 오키오벨로 비아 볼타 22
 톤티 마리아 실비아
 이탈리아 아이-44100 페라라 비아 파글리아 1/에이
 레스코니 루이지
 이탈리아 아이-44100 페라라 비아 팔레스트로 101

(74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 헤테로페이스 프로필렌 공중합체의 제조를 위한 다단계공정

(57) 요약

하기한 단계를 포함하는 다단계 공정: a) 프로필렌과 임의적으로 하나 이상의 에틸렌 및 식 $CH_2=CHT^1$ 의 알파 올레핀에서 선택되는 단량체의 중합화 (여기서 T^1 은, 하기를 포함하는 비활성 담체 상에서 지지되는 촉매계의 존재 내에서, C_2-C_{20} 라디칼임): i) 시클로펜타디엔 골격을 갖는 리간드를 함유하는 전이 금속 화합물; 및 ii) 알루목산 또는 알킬 메탈로센 양이 온을 형성함이 가능한 화합물; b) 중합화 환경에서, 기체 상에서, 단계 a)에서 수득된 중합체의 존재 및 수소 (수소/에틸렌 중량비는 1 ppm 을 초과함)의 존재 및 임의적으로 부가적인 오르가노 알루미늄 화합물의 존재 내에서, 에틸렌과 하나 이상의 식 $CH_2=CHT^1$ (여기서 T^1 은 C_2-C_{20} 알킬 라디칼임)의 알파 올레핀 및 임의적으로 비공액 디엔파의 접촉; 여기서 단계 a)에서 수득된 중합체의 양은 전체 공정에서 수득된 중합체의 5중량% 내지 90중량%의 범위이고, 단계 b)에서 수득된 중합체의 양은 전체 공정에서 수득된 중합체의 10중량% 내지 95중량%의 범위이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 단계를 포함하는 다단계 공정:

a) 프로필렌과 임의적으로 식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ 의 알파 올레핀 및 에틸렌에서 선택되는 하나 이상의 단량체를 중합화하는 단계 (여기서, 비활성 담체 상에서 지지되는 하기를 포함하는 촉매계의 존재 내에서 T^1 은 C_2-C_{20} 알킬 라디칼임):

i) 시클로펜타디엔 골격을 갖는 리간드를 함유하는 전이 금속 화합물;

ii) 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물 또는 알루목산 (alumoxane);

b) 중합화 조건 하, 기체 상에서, 단계 a)에서 수득된 중합체 및 수소 (수소/에틸렌 중량비는 1 ppm 을 초과함)의 존재 내에서, 에틸렌과 하나 이상의 식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ (여기서 T^1 은 C_2-C_{20} 알킬 라디칼임)의 알파 올레핀 및 임의적으로 비공액 디엔을 접촉시키는 단계;

여기서, 단계 a)에서 수득된 중합체의 양은 전체 공정에서 수득된 중합체의 5중량% 내지 90중량%의 범위이고, 단계 b)에서 수득된 중합체의 양은 전체 공정에서 수득된 중합체의 10중량% 내지 95중량%의 범위임.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 단계 b)가 부가적인 오르가노 알루미늄 화합물의 존재 내에서 수행되는 공정.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 촉매계가 iii) 오르가노 알루미늄 화합물을 추가로 포함하는 공정.

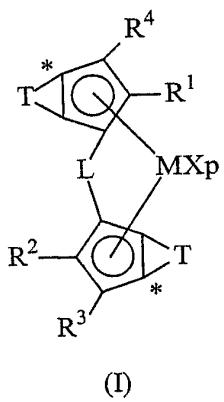
청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 중합화 반응 중에 존재하는 수소/에틸렌 중량비가 5 내지 2000 ppm 범위인 공정.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 시클로펜타디엔 골격을 갖는 리간드를 함유하는 전이 금속 화합물이 하기 화학식 (I)을 갖는 공정:

[화학식 I]



여기서:

M은 원소 주기율표의 3, 4, 5, 6 족 또는 란타니드나 악티니드 족에 속하는 것들에서 선택된 전이 금속 원소이고;

p는 금속 M의 형식 산화수에서 2를 뺀 수와 같은 0 내지 3의 상수이고;

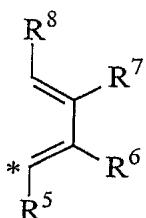
X는 같거나 다르며, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 R, OR, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ 또는 PR₂ 기이며, 여기서 R은 임의적으로 원소 주기율표의 13-17 족에 속하는 헤테로원자를 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알킬아릴 또는 C₇-C₂₀ 아릴알킬 라디칼이고; 또는 두 개의 X는 임의적으로 치환 또는 비치환된 부타디에닐 라디칼 또는 OR'O 기를 형성할 수 있으며, 여기서 R'는 C₁-C₂₀ 알킬리텐, C₆-C₄₀ 아릴리텐, C₇-C₄₀ 알킬아릴리텐, 및 C₇-C₄₀ 아릴알킬리텐 라디칼에서 선택되는 2가 라디칼이고;

L은 임의적으로 원소 주기율표의 13-17 족에 속하는 헤테로원자를 함유하는, C₁-C₂₀ 알킬리텐, C₃-C₂₀ 시클로알킬리텐, C₆-C₂₀ 아릴리텐, C₇-C₂₀ 알킬아릴리텐, 또는 C₇-C₂₀ 아릴알킬리텐 라디칼 및 실리콘 원자 5개 이하를 함유하는 실릴리텐 라디칼에서 선택된 2가 브리징 (bridging) 기이고;

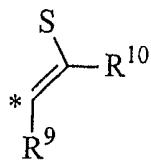
R¹, R², R³ 및 R⁴는 서로 같거나 다르며, 수소 원자 또는 임의적으로 원소 주기율표의 13-17 족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₂₀-알킬, C₃-C₂₀-시클로알킬, C₆-C₂₀-아릴, C₇-C₄₀-알킬아릴, 또는 C₇-C₄₀-아릴알킬 라디칼이고;

T는 서로 같거나 다르며, 하기 화학식 (IIa) 또는 (IIb)의 잔기이고:

[화학식 IIa]



[화학식 IIb]



(IIIb)

여기서:

기호 *로 표시된 원자는 화학식 (I)의 화합물에서 같은 기호로 표시된 원자와 결합하고;

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 및 R^{10} 은 서로 같거나 다르며, 수소 원자 또는 임의적으로 원소 주기율표의 13-17 족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{40} -알킬, C_3-C_{40} -시클로알킬, C_6-C_{40} -아릴, C_7-C_{40} -알킬아릴, 또는 C_7-C_{40} -아릴알킬 라디칼이고; 또는 둘 이상의 R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 함께 4-7 원 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고, 상기 고리는 C_1-C_{20} 알킬 치환체를 가질 수 있음.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 화학식 (I)의 화합물에서 M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고; p는 2이고; X는 수소 원자, 할로겐 원자 또는 R 기 (여기서 R은 제 1 항에 정의된 바와 같음)이고; L은 $Si(CH_3)_2$, $SiPh_2$, $SiPhMe$, $SiMe(SiMe_3)$, CH_2 , $(CH_2)_2$, $(CH_2)_3$, 및 $C(CH_3)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고; 서로 같거나 다른 R^1 및 R^2 는 메틸, 에틸 또는 이소프로필 라디칼이고; R^3 및 R^4 는 수소 원자인 공정.

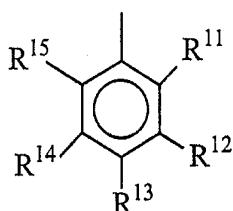
청구항 7.

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서, 화학식 (I)의 화합물에서 R^6 및 R^8 은 수소 원자이고; R^7 은 수소 원자 또는 C_1-C_{20} -알킬 라디칼이고; R^{10} 은 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} -알킬 라디칼인 공정.

청구항 8.

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (I)의 화합물에서 R^5 및 R^9 이 하기 화학식 (III)의 잔기인 공정:

[화학식 III]



(IIIa)

여기서,

R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 은 서로 같거나 다르며, 수소 원자 또는 임의적으로 원소 주기율표의 13-17 족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} -알킬, C_3-C_{20} -시클로알킬, C_6-C_{20} -아릴, C_7-C_{20} -알킬아릴 또는 C_7-C_{20} -아릴알킬 라디칼이고; 또는 둘 이상의 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 은 함께 4-7 원 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고, 상기 고리는 C_1-C_{10} 알킬 치환체를 가질 수 있음.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 화학식 (III)의 잔기에서 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 중 적어도 하나의 기가 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} -알킬 라디칼인 공정.

청구항 10.

제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서. 화학식 (I)의 화합물에서 T가 같고 화학식 (IIa)를 갖는 공정.

청구항 11.

제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서. 화학식 (I)의 화합물에서 T가 같고 화학식 (IIb)를 갖는 공정.

청구항 12.

제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서. 화학식 (I)의 화합물에서 T가 다르고 화학식 (IIb) 및 (IIa)를 갖는 공정.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매계가 다공성 유기 중합체 상에서 지지되는 공정.

청구항 14.

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)가 예비중합화 단계 a-1)을 추가로 포함하는 공정.

청구항 15.

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)가 수소의 존재 하에서 수행되는 공정.

청구항 16.

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 20몰% 이하의 에틸렌 또는 하나 이상의 식 $CH_2=CHT^1$ 의 알파올레핀의 유도된 단위체를 함유하는 30중량% 내지 70중량%의 프로필렌 단일중합체 또는 프로필렌 공중합체가 제조되는 공정.

청구항 17.

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 4몰% 내지 60몰%의 식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ 의 공단량체의 유도된 단위체 및 임의적으로 20% 이하의 비공액 디엔의 유도된 단위체를 갖는 30중량% 내지 70중량%의 에틸렌 공중합체가 제조되는 공정.

청구항 18.

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 프로필렌 단일중합체가 제조되는 공정.

청구항 19.

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 에틸렌 1-부텐 공중합체가 제조되는 공정.

명세서

기술분야

본 발명은 메탈로센-기재 촉매를 사용함에 의한, 헤테로페이스 프로필렌 공중합체의 제조를 위한 다단계 공정에 관한 것이다.

배경기술

들 이상의 반응기 내에서 수행되는, 올레핀의 중합화를 위한 다단계 공정은 특히 문헌에 의하여 공지되어 있으며 산업 현실에서 특히 관심의 대상이다. 어떤 반응기 내에서라도, 공정 파라미터, 예컨대 온도, 압력, 단량체의 형태와 농도, 수소 또는 다른 분자량 조절자의 농도를 독립적으로 다양화하는 가능성은 단일 단계 공정에 비해 최종 생성물의 조성과 성질의 조절에 더욱 큰 유연성을 제공한다.

다단계 공정은 일반적으로 다양한 공정/반응기 내에서 같은 촉매를 사용하여 수행된다. 한 반응기에서 수득한 산출물은 방출되고 촉매의 성질을 변화시킴이 없이 다음의 공정/반응기로 직접적으로 보내진다.

통상적으로 결정성 중합체는 첫번째 단계에서 제조되고, 이어지는 두번째 단계에서 엘라스토머 (elastomeric) 공중합체가 수득된다. 첫번째 단계에서 사용되는 단량체는 통상적으로 두번째 단계에서도 또한 공단량체로 사용된다. 첫번째 단계에서의 반응하지 않은 단량체의 제거가 필요하지 않기 때문에 이는 공정을 단순화하지만, 이러한 종류의 공정은 오직 제한된 범위의 생성물만 제조될 수 있는 단점을 가지고 있다.

US 5,854,354는 프로필렌 중합체가 단계 a)에서 제조되고, 이어지는 단계 b)에서 에틸렌 (공)중합체가 제조되는 다단계 공정을 개시한다. 이 문헌은 전체 중합체의 20중량% 내지 80중량%의 범위의 에틸렌 중합체의 양을 기술하지만, 실시예에서는 오직 약 30%의 에틸렌 중합체를 함유하는 조성물이 제조되었다. 이 문헌에는 단계 b)에서 사용되는 공단량체가 1-부텐 또는 더 높은 알파-올레핀일 때, 강도, 내열성, 및 내충격성이 개선될 수 있음이 나타난다.

또한, 높은 수치의 투명성 (낮은 수치의 헤이즈)을 요구하는 물품에 이들 헤�테로페이스 프로필렌 공중합체를 사용하기 위해 헤이즈와 같은 다른 성질들의 개선이 여전히 필요하다.

발명의 상세한 설명

본 출원인은 더 낮은 수치의 헤이즈를 갖는 프로필렌 단일 또는 공중합체 및 에틸렌/1-부텐 또는 더 높은 알파 올레핀을 포함하는 헤테로페이스 공중합체가, 두번째 단계가 수소의 존재 내에서 수행될 때 두 단계 공정으로 수득가능함을 발견하였다.

본 발명에 따른 다단계 공정은 이하의 단계를 포함한다:

a) 프로필렌과 임의적으로 식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ 의 알파 올레핀 및 에틸렌에서 선택되는 하나 이상의 단량체를 중합화하는 단계 (여기서, 비활성 담체 상에서 지지되는 하기를 포함하는 촉매계의 존재 내에서 T^1 은 C_2-C_{20} 알킬 라디칼임):

i) 시클로펜타디엔 골격을 갖는 리간드를 함유하는 전이 금속 화합물;

ii) 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물 또는 알루목산 (alumoxane); 및 임의적으로

iii) 오르가노 알루미늄 화합물;

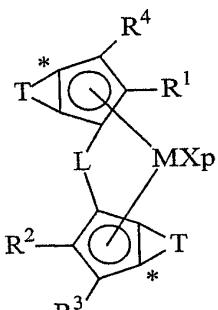
b) 중합화 조건 하, 기체 상에서, 단계 a)에서 수득된 중합체 및 수소 (수소/에틸렌 중량비는 1 ppm 을 초과함) 및 임의적으로 부가적인 오르가노 알루미늄 화합물의 존재 내에서, 에틸렌과 하나 이상의 식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ (여기서 T^1 은 C_2-C_{20} 알킬 라디칼임) 의 알파 올레핀 및 임의적으로 비공액 디엔을 접촉시키는 단계;

여기서 단계 a)에서 수득된 중합체의 양은 전체 공정에서 수득된 중합체의 5중량% 내지 90중량%의 범위이고, 단계 b)에서 수득된 중합체의 양은 전체 공정에서 수득된 중합체의 10중량% 내지 95중량%의 범위이다.

단계 b)는 1 ppm 초과의 수소/에틸렌 중량비의 존재 내에서 수행된다. 중합화 반응 중에 존재하는 수소/에틸렌 중량비는 바람직하게는 5 내지 2000 ppm; 더욱 바람직하게는 5.8 내지 500 ppm 의 범위이다.

시클로펜타디에닐 골격을 갖는 리간드를 함유하는 전이 금속 화합물은 바람직하게는 화학식 (I)의 구조를 가진다.

화학식 I



(I)

여기서:

M은 원소 주기율표의 3, 4, 5, 6 족 또는 란타니드나 악티니드 족에 속하는 것들에서 선택된 전이 금속 원소이고; 바람직하게는 M은 티타늄, 지르코늄, 또는 하프늄이다;

p는 0 내지 3의 상수이고, 바람직하게는 p는 2이고, 이는 금속 M의 형식 산화수에서 2를 뺀 수와 같다;

X는 같거나 다르며, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 R, OR, OSO_2CF_3 , OCOR, SR, NR_2 또는 PR_2 기이며, 여기서 R은 임의적으로 원소 주기율표의 13-17 족에 속하는 헤테로원자를 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴 또는 C_7-C_{20} 아릴알킬 라디칼이고; 또는 두 개의 X는 임의적으로 치환

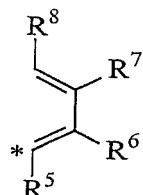
또는 비치환된 부타디에닐 라디칼 또는 OR'O 기를 형성할 수 있으며, 여기서 R'는 C₁-C₂₀ 알킬리덴, C₆-C₄₀ 아릴리덴, C₇-C₄₀ 알킬아릴리덴, 및 C₇-C₄₀ 아릴알킬리덴 라디칼에서 선택되는 2가 라디칼이고; 바람직하게는 X는 수소 원자, 할로겐 원자 또는 R 기이고; 더욱 바람직하게는 X는 염소 또는 메틸 라디칼이다;

L은 임의적으로 원소 주기율표의 13-17 족에 속하는 혼테로원자를 함유하는, C₁-C₂₀ 알킬리덴, C₃-C₂₀ 시클로알킬리덴, C₆-C₂₀ 아릴리덴, C₇-C₂₀ 알킬아릴리덴, 또는 C₇-C₂₀ 아릴알킬리덴 라디칼 및 실리콘 원자 5개 이하를 포함하는 실릴리덴 라디칼, 예컨대 SiMe₂, SiPh₂에서 선택된 2가 브리징 (bridging) 기이고; 바람직하게는 L은 Si(CH₃)₂, SiPh₂, SiPhMe, SiMe(SiMe₃), CH₂, (CH₂)₂, (CH₂)₃, 및 C(CH₃)₂로 이루어진 군으로부터 선택된다;

R¹, R², R³ 및 R⁴는 서로 같거나 다르며, 수소 원자 또는 임의적으로 원소 주기율표의 13-17 족에 속하는 하나 이상의 혼테로원자를 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₂₀-알킬, C₃-C₂₀-시클로알킬, C₆-C₂₀-아릴, C₇-C₄₀-알킬, 또는 C₇-C₄₀-아릴알킬 라디칼이고; 바람직하게는 R¹ 및 R²는 서로 같거나 다르며, 메틸, 에틸 또는 이소프로필 라디칼이고; 바람직하게는 R³ 및 R⁴는 수소 원자이다;

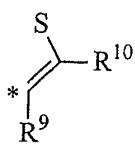
T는 서로 같거나 다르며, 화학식 (IIa) 또는 (IIb)의 잔기이다.

화학식 IIa



(IIa)

화학식 IIb



(IIb)

여기서:

기호 *로 표시된 원자는 화학식 (I)의 화합물에서 같은 기호로 표시된 원자와 결합한다;

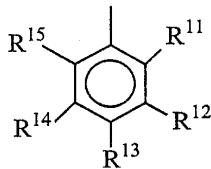
R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰은 서로 같거나 다르며, 수소 원자 또는 임의적으로 원소 주기율표의 13-17 족에 속하는 하나 이상의 혼테로원자를 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₄₀-알킬, C₃-C₄₀-시클로알킬, C₆-C₄₀-아릴, C₇-C₄₀-알킬아릴, 또는 C₇-C₄₀-아릴알킬 라디칼이고; 또는 둘 이상의 R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 함께 4-7 원 (membered) 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고, 상기 고리는 C₁-C₂₀ 알킬 치환체를 가질 수 있다.

바람직하게는 R⁶ 및 R⁸은 수소 원자이고; R⁷은 수소 원자 또는 C₁-C₂₀-알킬 라디칼이다.

바람직하게는 R¹⁰은 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀-알킬 라디칼이다.

바람직하게는 R^5 및 R^9 는 화학식 (III)의 잔기이다.

화학식 III

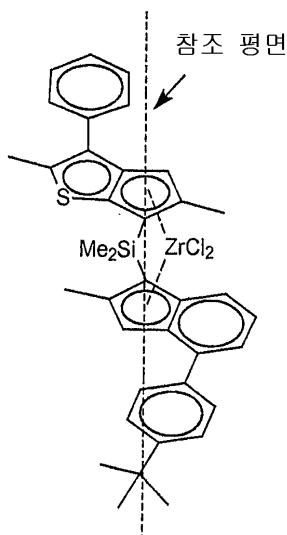


(IIIa)

여기서

R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 은 서로 같거나 다르며, 수소 원자 또는 임의적으로 원소 주기율표의 13-17 족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} -알킬, C_3-C_{20} -시클로알킬, C_6-C_{20} -아릴, C_7-C_{20} -알킬아릴, 또는 C_7-C_{20} -아릴알킬 라디칼이고; R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 은 함께 4-7 원 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고, 상기 고리는 C_1-C_{10} 알킬 치환체를 가질 수 있고; 바람직하게는 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 중 적어도 하나는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} -알킬 라디칼; 예컨대 메틸, 에틸, tert부틸이고; 더욱 바람직하게는 R^{13} 은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} -알킬 라디칼이다.

화학식 (I)의 화합물은 바람직하게는 라세미 또는 라세미-유사 아이소머이다. "라세미-유사"는 화학식 (I)의 메탈로센 화합물 상의 두 Π -리간드의 벤조 또는 티오펜 잔기가 하기의 화합물에서 나타난 대로 지르코늄 및 시클로펜타디엔 잔기의 중심을 포함하는 평면에 대하여 반대편 상에 있는 것을 의미한다.



하나의 구현 예에서, 화학식 (I)의 화합물에서 T는 같은 것이고 화학식 (IIa)를 가진다.

추가적 구현 예에서, 화학식 (I)의 화합물에서 T는 같은 것이고 화학식 (IIb)를 가진다.

추가적 구현 예에서, 화학식 (I)의 화합물에서 T는 다른 것이고 화학식 (IIb) 및 (IIa)를 가진다.

화학식 (I)의 화합물은 종래기술에서 공지되어 있으며, 예를 들어 이는 USP 5,145,819, USP 5,786,432, USP 5,830,821, EP-A-0 485 823, WO 98/22486, WO 01/44318, WO 98/40331, WO 01/48034, PCT/EP02/13552 및 DE 10324541.3에 따라 제조될 수 있다.

본 발명의 공정에서 사용된 촉매계는 비활성 담체 상에서 지지된다. 이는 메탈로센 화합물 i) 또는 성분 ii)와 그것의 반응 생성물, 또는 성분 (ii) 및 그리고 나서 메탈로센 화합물 i)를 비활성 지지체 상에 침적시킴으로서 달성된다. 비활성 지지체의 예는 무기 옥사이드, 예컨데 예를 들어 실리카, 알루미나, Al-Si, Al-Mg 혼합 옥사이드, 마그네슘 할라이드, 유기 중합체 지지체, 예컨데 스티렌/디비닐벤젠 공중합체, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌이다. 지지 공정은 툴루엔, 헥산, 펜坦, 및 프로판으로부터 선택된 탄화수소와 같은 비활성 용매 내에서 및 0°C 내지 100°C, 더욱 바람직하게는 30°C 내지 60°C 범위의 온도에서 수행된다.

바람직한 지지체는 다공성 유기 중합체, 예컨데 스티렌/디비닐벤젠 공중합체, 폴리아미드, 또는 폴리올레핀이다.

바람직하게는 다공성 알파-올레핀 중합체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 프로필렌의 공중합체, 및 에틸렌의 공중합체이다.

다공성 프로필렌 중합체의 두 가지 특히 적합한 종류는 WO 01/46272 및 WO 02/051887에 따라 수득한 것들이고, 특히 WO 01/46272에 기재된 촉매가 WO 02/051887에 기재된 공정과 함께 사용될 때 좋은 결과가 얻어진다. WO 01/46272에 따라 수득한 중합체는 높은 함량의 소위 말하는 스테레오블록 (stereoblock), 즉 현저하게 이소택틱 (isotactic) 함에도 불구하고, 무시할 수 없는 양의 비-이소택틱 서열의 프로필렌 단위체를 함유하는 중합체 분획을 갖는다. 통상적 분리 기술, 예컨데 TREF (Temperature Rising Elution Fractionation: 온도 상승 추출 분리)에서, 이들 분획은 더욱 이소택틱한 분획에 대해 필요한 온도보다 낮은 온도에서 추출된다. WO 02/051887에 기재된 공정에 따라 수득된 상기 중합체는 개선된 다공성을 보인다.

다공성 유기 중합체는 바람직하게는, 0.1 cc/g 초과, 바람직하게는 0.2 cc/g 내지 2 cc/g; 더욱 바람직하게는 0.3 cc/g 내지 1 cc/g 사이에 포함되는, 이하에서 보고된 방법에 따라 측정된 10 μm (100000 Å) 이하의 직경을 갖는 세공에 기인한 다공성을 가진다.

본 발명의 공정에 따른 지지체로 적합한 다공성 유기 중합체에서, 그 직경이 0.1 μm (1000 Å) 및 2 μm (20000 Å) 사이에 포함되는 모든 세공에 기인한 전체 다공성은, 그 직경이 0.02 μm (200 Å) 및 10 μm (100000 Å) 사이에 포함되는 모든 세공에 기인한 전체 다공성의 적어도 30%이다. 바람직하게는 그 직경이 0.1 μm (1000 Å) 및 2 μm (20000 Å) 사이에 포함되는 모든 세공에 기인한 전체 다공성은 그 직경이 0.02 μm (200 Å) 및 10 μm (100000 Å) 사이에 포함되는 모든 세공에 기인한 전체 다공성의 적어도 40%이다. 더욱 바람직하게는 그 직경이 0.1 μm (1000 Å) 및 2 μm (20000 Å) 사이에 포함되는 모든 세공에 기인한 전체 다공성은 그 직경이 0.02 μm (200 Å) 및 10 μm (100000 Å) 사이에 포함되는 모든 세공에 기인한 전체 다공성의 적어도 50%이다.

촉매계를 지지하기 위해 특히 적합한 공정은 WO 01/44319에 기재되어 있고, 여기서 공정은 하기의 단계를 포함한다:

(a) 촉매계를 포함하는 촉매 용액의 제조;

(b) 접촉 용기로의 하기의 도입:

(i) 입자 형태의 다공성 지지 물질, 및

(ii) 도입된 다공성 지지 물질의 전체 세공 부피보다 크지 않은 부피의 촉매 용액;

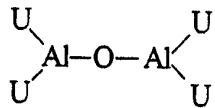
(c) 접촉 용기로부터의 단계 (b)로부터 생성된 물질의 방출 및 용매가 기화하는 조건 하에서 비활성 기체 흐름 내에서의 혼탁; 및

단계 (c)로부터 생성된 물질의 적어도 일부분을, 재도입되는 물질의 전체 세공 부피보다 크지 않은 또 다른 부피의 촉매 용액과 함께 접촉 용기로의 재도입.

성분 ii)로 사용된 알루목산은 물과 식 H_jAlU_{3-j} 또는 $H_jAl_2U_{6-j}$ 의 오르가노-알루미늄 화합물을 반응시켜 수득할 수 있으며, 여기서 U 치환체는 같거나 다르며, 수소 원자, 할로겐 원자, 적어도 하나의 U가 할로겐과 다르다는 조건에서 임의적으로 실리콘 또는 게르마늄 원자를 함유하는, $C_1-C_{20}-알킬$, $C_3-C_{20}-시클로알킬$, $C_6-C_{20}-아릴$, $C_7-C_{20}-알킬아릴$ 또는

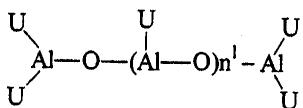
C_7-C_{20} -아릴알킬 라디칼이고, j 가 0 내지 1의 범위이며, 또한 비-정수 숫자이다. 이 반응에서 Al/물의 몰비율은 바람직하게는 1:1 및 100:1 사이에 포함된다. 알루미늄과 메탈로센의 금속 사이의 몰비율은 일반적으로 약 10:1 및 약 20000:1 사이, 더욱 바람직하게는 약 100:1 및 약 5000:1 사이에 포함된다.

상기 발명에 따른 촉매에 사용되는 알루목산은 적어도 하나의 하기 형태의 기를 함유하는 선형, 분지형 또는 환형 화합물로 인식된다:

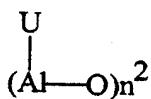


여기서 치환체 U는 같거나 다르고 상기에서 정의된 바와 같다.

특히, 하기 화학식의 알루목산:



은 선형 화합물의 경우에 사용될 수 있고, 여기서 n^1 은 0 또는 1 내지 40의 정수이고 치환체 U는 상기에서 정의된 바와 같고; 또는 하기 화학식의 알루목산:



은 환형 화합물의 경우에 사용될 수 있고, 여기서 n^2 는 2 내지 40의 정수이고 U 치환체는 상기에서 정의된 바와 같다.

본 발명에 따른 사용을 위하여 적합한 알루목산의 예는 메틸알루목산 (MAO), 테트라-(이소부틸)알루목산 (TIBAO), 테트라-(2,4,4-트리메틸-펜틸)알루목산 (TIOAO), 테트라-(2,3-디메틸부틸)알루목산 (TDMBAO) 및 테트라-(2,3,3-트리메틸부틸)알루목산 (TTMBAO) 이다.

특히 관심을 끄는 공촉매는 알킬 및 아릴 기가 특정한 분지 양상을 갖는 WO 99/21899 및 WO 01/21674에 기재된 것들이다.

WO 99/21899 및 WO 01/21674에 기재된, 물과 반응하여 적합한 알루목산 (b)를 제공할 수 있는 알루미늄 화합물의 제한되지 않는 예는 하기와 같다:

트리스(2,3,3-트리메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-헥실)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-헵틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-3-에틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-3-에틸-헥실)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-프로필-헥실)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3-디에틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-프로필-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-이소프로필-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-이소부틸-3-메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3,3-트리에틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3,3-트리메틸-헥실)알루미늄, 트리스(2-에틸-3,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3,3-디메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-트리메틸실릴-프로필)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-페닐-프로필)알루미늄, 트리스[2-(4-플루오로-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2-(4-클로로-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2-(3-이소프로필-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스(2-페닐-부틸)

알루미늄, 트리스(3-메틸-2-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-페닐-펜틸)알루미늄, 트리스[2-(펜타플루오로페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2,2-디페닐-에틸]알루미늄 및 트리스[2-페닐-2-메틸-프로필]알루미늄, 또한 상기 대응되는 화합물 중 탄화수소 기의 하나가 수소 원자로 치환된 화합물 및 하나나 둘의 탄화수소 기가 이소부틸 기로 치환된 화합물.

상기 알루미늄 화합물 중에서, 트리메틸알루미늄 (TMA), 트리이소부틸알루미늄 (TIBA), 트리스(2,4,4-트리메틸-펜틸)알루미늄 (TIOA), 트리스(2,3-디메틸부틸)알루미늄 (TDMBA) 및 트리스(2,3,3-트리메틸부틸)알루미늄 (TTMBA)가 바람직하다.

알킬메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물의 제한되지 않는 예는 식 D^+E^- 의 화합물이며, 여기서 D^+ 는 프로톤을 제공할 수 있으며 화학식 (I)의 메탈로센의 치환체 X와 비가역적으로 반응할 수 있는 브뢴스테드 산이고, E^- 는 두 화합물의 반응으로부터 기원한 활성 촉매종을 안정화할 수 있으며 올레핀 단량체에 의해 충분히 제거될 수 있는 융화성 음이온이다. 바람직하게는 음이온 E^- 는 하나 이상의 봉소 원자를 포함한다. 더욱 바람직하게는 음이온 E^- 는 식 $BAr_4^{(-)}$ 의 음이온이며, 여기서 치환체 Ar은 동일하거나 다를 수 있고, 아릴 라디칼, 예컨데 페닐, 펜타플루오로페닐 또는 비스(트리플루오로메틸)페닐이다. 태트라카스-펜타플루오로페닐 보레이트는 WO 91/02012에 기재된 대로 특히 바람직한 화합물이다. 더욱이, 식 BAr_3 의 화합물은 편리하게 사용될 수 있다. 이 형태의 화합물은 예를 들어 국제 특허출원 WO 92/00333에 기재되어 있다. 알킬메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물의 다른 예는 식 BAr_3P 의 화합물이며, 여기서 P는 치환 또는 비치환 피롤 라디칼이다. 이들 화합물은 WO 01/62764에 기재되어 있다. 봉소 원자를 포함하는 화합물은 DE-A-19962814 및 DE-A-19962910의 기재에 따라 편리하게 지지될 수 있다. 봉소 원자를 포함하는 모든 이들 화합물은 약 1:1 및 약 10:1, 바람직하게는 1:1 및 2:1 사이에 포함되는; 더욱 바람직하게는 약 1:1의 봉소와 메탈로센의 금속 사이의 몰비율에서 사용될 수 있다.

식 D^+E^- 의 화합물의 제한되지 않는 예는 하기와 같다:

트리에틸암모늄테트라(페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(페닐)보레이트, 트리메틸암모늄테트라(톨릴)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(톨릴)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(펜타플루오로페닐)알루미네이트, 트리프로필암모늄테트라(디메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(4-플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸벤질암모늄-테트라카스펜타플루오로페닐보레이트, N,N-디메틸헥실암모늄-테트라카스펜타플루오로페닐보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라(페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄테트라(페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라카스(펜타플루오로페닐)알루미네이트, N,N-디메틸벤질암모늄-테트라카스펜타플루오로페닐보레이트, N,N-디메틸헥실암모늄-테트라카스펜타플루오로페닐보레이트, 디(프로필)암모늄테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디(시클로헥실)암모늄테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐포스포늄테트라카스(페닐)보레이트, 트리에틸포스포늄테트라카스(페닐)보레이트, 디페닐포스포늄테트라카스(페닐)보레이트, 트리(메틸페닐)포스포늄테트라카스(페닐)보레이트, 트리(디메틸페닐)포스포늄테트라카스(페닐)보레이트, 트리페닐카베늄테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카베늄테트라카스(펜타플루오로페닐)알루미네이트, 트리페닐카베늄테트라카스(페닐)알루미네이트, 페로세늄테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트, 페로세늄테트라카스(펜타플루오로페닐)알루미네이트, 트리페닐카베늄테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트, 및 N,N-디메틸아닐리늄테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트.

화합물 iii) 으로 사용되는 유기 알루미늄 화합물은 상기한 바와 같은 식 H_jAlU_{3-j} 또는 $H_jAl_2U_{6-j}$ 의 화합물이다.

바람직하게는 단계 a)는 추가적으로 예비중합화 단계 a-1)를 포함한다.

예비중합화 단계 a-1)는 촉매계를 에틸렌 프로필렌 및/또는 식 $CH_2=CHT^1$ (여기서 T^1 은 C_2-C_{20} 알킬 라디칼임)의 하나 이상의 알파 올레핀과 접촉시킴으로써 수행된다. 바람직하게는 촉매계 단위 그램 당 5 내지 500 g의 중합체를 함유하는 예비중합된 촉매계를 수득하기 위하여 -20°C 내지 70°C 범위의 온도에서, 바람직하게는 상기 알파 올레핀은 프로필렌 또는 에틸렌이다.

그러므로 바람직하게는 단계 a)는 하기를 포함한다:

a-1) 촉매계 단위 그램 당 5 내지 500 g의 중합체를 포함하는 예비중합된 촉매계를 수득하기 위한, 상기한 촉매계를 에틸렌 및/또는 프로필렌 및/또는 식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ (여기서 T^1 은 C_2-C_{20} 알킬 라디칼임)의 하나 이상의 알파 올레핀, 바람직하게는 프로필렌 또는 에틸렌과 접촉시키는 단계;

a-2) 단계 a-1)에서 수득된 예비중합된 촉매계의 존재 내에서의, 프로필렌과 임의적으로 에틸렌 및 식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ (여기서 T^1 은 C_2-C_{20} 알킬 라디칼임)의 알파 올레핀으로부터 선택된 하나 이상의 단량체와 중합화시키는 단계.

본 발명의 단계 a)는 액체 상에서 수행될 수 있으며, 여기서 중합화 매질은 비활성 탄화수소 용매일 수 있고, 또는 중합화 매질은 임의적으로 비활성 탄화수소 용매, 및 에틸렌 또는 식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ 의 하나 이상의 공단량체의 존재 내에서 액체 프로필렌 일 수 있고, 또한 단계 a)는 기체 상에서 수행될 수 있다. 상기 탄화수소 용매는 방향족 (예컨대 톨루엔) 또는 지방족 (예컨대 프로판, 헥산, 헵탄, 이소부탄, 시클로헥산 및 2,2,4-트리메틸펜탄)일 수 있다.

바람직하게는 중합화 매질은 액체 프로필렌이다. 그것은 임의적으로 소량의 (20중량% 이하, 바람직하게는 10중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5중량% 이하) 비활성 탄화수소 용매 또는 에틸렌 또는 식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ 의 알파-올레핀과 같은 하나 이상의 공단량체를 함유할 수 있다.

단계 a)는 수소의 존재 내에서 수행될 수 있다. 중합화 반응 중에 존재하는 수소의 양은 반응기 내에 존재하는 프로필렌에 대하여 바람직하게는 1 ppm 이상; 더욱 바람직하게는 5 내지 2000 ppm; 더욱 더 바람직하게는 6 내지 500 ppm 이다. 수소는 중합화 반응의 초기에 첨가되거나 또한 예비중합화 단계가 수행된 이후의 단계에서 부가될 수 있다.

단계 a)에서 수득된 프로필렌 중합체는 20몰% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 10몰%, 더욱 바람직하게는 1 내지 5몰%의 에틸렌 또는 하나 이상의 식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ 의 알파 올레핀의 유도된 단위체를 함유하는 프로필렌 단일중합체 또는 프로필렌 공중합체이다. 상기 발명의 공정에 사용될 수 있는 식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ 의 알파 올레핀의 제한되지 않는 예는 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센이다. 바람직한 공단량체는 에틸렌 또는 1-부텐이다.

단계 a)에서 수득된 중합체의 양은 전체 공정에서 제조된 전체 중합체의 5중량% 내지 90중량%의 범위이고, 바람직하게는 그것은 전체 공정에서 제조된 전체 중합체의 30중량% 내지 70중량%; 더욱 바람직하게는 전체 공정에서 제조된 전체 중합체의 30중량% 내지 50중량%의 범위이다.

바람직하게는 단계 a)에서 프로필렌 단일중합체가 제조된다.

단계 b)는 기체 상, 바람직하게는 유동층 반응기 또는 연속적 교반기 탱크 반응기 내에서 수행된다. 중합화 온도는 일반적으로 -100°C 및 $+200^{\circ}\text{C}$ 사이에 포함되고, 적절하게는 10°C 및 $+100^{\circ}\text{C}$ 이다. 중합화 압력은 일반적으로 0.5 및 100 bar 사이에 포함된다. 단계 b)에서 수득된 중합체의 양은 전체 공정에서 생성된 중합체의 10중량% 내지 95중량%의 범위이고, 바람직하게는 그것은 전체 공정에서 제조된 중합체의 30중량% 내지 70중량%; 더욱 바람직하게는 전체 공정에서 제조된 중합체의 50중량% 내지 70중량%의 범위이다.

단계 b)에서 4몰% 내지 90몰%, 바람직하게는 5.5몰% 내지 60몰%의 식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ 의 공단량체의 유도된 단위체 및 임의적으로 20% 이하의 비공액 디엔의 유도된 단위체를 갖는 에틸렌 공중합체가 제조된다. 본 발명의 단계 b)에서 사용될 수 있는 식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ 의 공단량체의 예는 하기와 같다:

1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센.

바람직한 공단량체는 1-부텐이다.

단계 b)에서 수득된 중합체는 임의적으로 20몰% 이하의 비공액 디엔을 함유할 수 있다. 비공액 디엔은 6 내지 20의 탄소 수를 갖는 곧은 사슬, 분지형 사슬 또는 환형 탄화수소 디엔일 수 있다. 적합한 비공액 디엔의 예는 하기와 같다:

- 곧은 사슬 아시클릭 디엔, 예컨데 1,4-헥사디엔 및 1,6-옥타디엔;
- 분지형 사슬 아시클릭 디엔, 예컨데 5-메틸-1,4-헥사디엔, 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔, 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔 및 디히드로 미리센 및 디히드로오시넨의 혼합 아이소머;
- 단일 고리 알리시클릭 디엔, 예컨데 1,3-시클로펜타디엔, 1,4-시클로헥사디엔, 1,5-시클로옥타디엔 및 1,5-시클로도데카디엔;
- 복수-고리 알리시클릭 융합 및 브릿지드 (bridged) 고리 디엔, 예컨데 테트라히드로인덴, 메틸 테트라히드로인덴, 디시클로펜타디엔, 비시클로-(2,2,1)-헵타-2,5-디엔; 및
- 알케닐, 알킬리텐, 시클로알케닐 및 시클로알킬리텐 노르보르넨, 예컨데 5-메틸렌-2-노르보르넨 (MNB), 5-프로페닐-2-노르보르넨, 5-이소프로필리텐-2-노르보르넨, 5-(4-시클로펜테닐)-2-노르보르넨, 5-시클로헥실리텐-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨 및 노르보르나디엔.

바람직한 디엔은 1,4-헥사디엔 (HD), 5-에틸리텐-2-노르보르넨 (ENB), 5-비닐리텐-2-노르보르넨 (VMB), 5-메틸렌-2-노르보르넨 (MNB) 및 디시클로펜타디엔 (DCPD)이다. 특히 바람직한 디엔은 5-에틸리텐-2-노르보르넨 (ENB) 및 1,4-헥사디엔 (HD) 이다.

존재할 때, 비공액 디엔은 일반적으로 0.1몰% 내지 약 20몰%, 바람직하게는 1몰% 내지 15몰%, 및 더욱 바람직하게는 2 몰% 내지 7몰%의 양으로 중합체 내로 혼입된다; 필요하다면, 하나 이상의 디엔, 예를 들어 HD 및 ENB가 상기 특정된 한 계 내의 전체 디엔 혼입에 따라 동시적으로 혼입될 수 있다.

본 발명의 공정은 하나의 반응기 또는 둘 이상의 일련의 반응기 내에서 수행될 수 있다.

이하의 실시예는 상기 발명을 설명하기 위하여 제공되며 상기 발명을 제한하지 않는다.

실시예

일반적 특징 확인

X.S.의 결정

2.5 g 의 중합체를 30 분 동안 135°C에서 교반하면서 250 ml 의 o-크실렌에 용해시키고, 이후 용액을 25°C로 냉각시키며 30 분 후 불용해성 중합체를 걸러냈다. 생성된 용액을 질소 흐름 내에서 증발시키고 잔류물을 건조하고 중량을 측정하여 용해성 중합체 (X.S.) 의 백분율 및 이후 그 차이로서 불용해성 (X.I.) 의 백분율을 결정하였다.

NMR

중합체의 프로톤 및 탄소 스펙트럼을 각각 400.13 MHz 및 100.61 MHz에서 120 °C에서 푸리에 변환 모드에서 작동하는 브루커 (Bruker) DPX 400 분광계를 사용하여 획득하였다. 시료를 $C_2D_2Cl_4$ 내에 용해하였다. 참조로서 1H 스펙트럼 (5.95 ppm) 내의 C_2DHC_4 의 잔류 피크 및 ^{13}C 스펙트럼 (21.8 ppm) 내에서의 mmmm 펜타드 (pentad)의 피크를 사용하였다. 프로톤 스펙트럼은 45° 펄스 및 펄스 사이의 5 초의 지연으로 획득하였다; 각각의 스펙트럼에 대하여 256 개의 과도 현상이 저장되었다. 탄소 스펙트럼은 90° 펄스 및 펄스 사이의 12 초 (에틸렌 기재 중합체에 대해서는 15 초)의 지연으로 1H - ^{13}C 커플링의 제거를 위해 CPD (왈츠 16)로서 획득하였다. 각각의 스펙트럼에 대하여 3000 개의 과도현상이 저장되었다.

고유 점성도 (I.V.)는 135 °C에서 테트라히드로나프탈렌 (THN) 내에서 측정하였다.

다공성(수은)은 알려진 양의 시료를 팽창계 내에 있는 알려진 양의 수은에 담그고 점차적으로 수압으로서 수은의 압력을 증가시킴으로써 측정한다. 세공 내의 수은의 도입 압력은 그 직경의 함수로 나타난다. 측정은 포로시미터(porosimeter) "포로시미터 2000 시리즈" (Carlo Erba: 카를로 에르바)를 사용하여 수행하였다. 전체 다공성은 수은의 부피 감소 및 적용된 압력의 값으로부터 계산하였다.

공간의 백분율 (%V/V₁)로 표현된 다공성은 압력 하에서 수은의 흡수에 의하여 측정한다. 흡수된 수은의 부피는 세공의 부피에 대응한다. 이 측정을 위하여, 수은의 저장용기 및 고-진공 펌프 (1x10⁻² mbar)에 연결된 조정된 팽창계(직경 3 mm) CD3(카를로 에르바)를 사용한다. 시료의 중량을 측정한 양(약 0.5 g)을 팽창계 내에 위치시킨다. 상기 기구를 이후 고 진공 (<0.1 mmHg) 하에 위치시키고, 10 분간 이 조건을 유지한다. 상기 팽창계를 이후 수은 저장용기에 연결하고, 수은을 10 cm 높이의 팽창계 상의 표시된 수준에 도달할 때까지 상기 저장용기에 천천히 흘러들어가도록 한다. 상기 팽창계를 상기 진공 펌프에 연결하는 벨브를 닫고 기구는 질소로 압력을 가한다. (2.5 kg/cm²) 압력의 효과 하에서, 수은은 세공 안으로 침투하고 물질의 다공성에 따라 수준이 하강한다. 수은이 안정화된 수준을 팽창계 상에서 측정하고 나서, 세공의 부피를 수식 $V = R2\pi\Delta H$ 로부터 계산하며, 여기서 R은 팽창계의 직경이고 ΔH 는 팽창계 내의 수은의 최초 및 최종 수준 간의 cm 상의 차이이다. 팽창계, 팽창계+수은, 팽창계+수은+시료의 중량을 측정함으로써, 세공의 침투 이전의 시료의 외관상 부피 V₁를 계산할 수 있다. 시료의 부피는 하기로서 제공된다:

$$V_1 = [P_1 - (P_2 - P)]/D$$

P는 그램 단위의 시료의 중량이고, P₁은 그램 단위의 팽창계+수은의 중량이고, P₂는 그램 단위의 팽창계+수은+시료의 중량이며, D는 수은의 밀도 (25°C에서 = 13,546 g/cc)이다. 다공성 백분율은 하기의 관계로서 제공된다:

$$X = (100V)/V_1.$$

세공 분포 곡선 및 평균 세공 크기는 수은의 부피 감소 및 적용된 압력 값의 함수인 전체 세공 분포 곡선으로부터 직접적으로 계산한다. (모든 이들 데이터는 C.Erba의 "MILESTONE 200/2.04" 프로그램이 설치된 포로시미터 연계 컴퓨터에 의해 제공되고 만들어짐)

용적 밀도 (PBD)는 DIN-53194에 따라 측정한다.

헤이즈는 ASTM D10003-61에 따라 측정한다.

메탈로센 화합물

rac-디메틸실릴비스(2-메틸-4-(*para*-*tert*-부틸페닐)-인데닐)-지르코늄 디클로라이드 (rac-Me₂Si(2-Me-4(*t*BuPh)Ind)₂ZrCl₂) (A-1)를 WO 98/40331에 따라 제조하였다. (실시 예 65)

유기 다공성 지지체

폴리에틸렌 예비중합체(지지체 A)를 WO 95/26369의 실시 예 1에 기재된 과정에 따라 이하의 조건 하에서 생산한다: 중합화 온도 0°C, AlBu₃ (Alibu₃/ZN 측매 = 1 (w/w)), 1.5 bar-g의 에틸렌(40 g_{PE}/g_{cat}의 변환) 상기 지지체는 0.285 g/ml의 PBD, 다공성 0.507 cc/g, 및 76.19%의 0.1 μm (1000 Å) 및 2 μm (20000 Å) 사이에 포함되는 직경을 갖는 세공의 %를 갖는다.

촉매계의 제조

촉매 A

4.6 g 의 상기 지지체 A를 $MgCl_2/Ti$ -기재 촉매를 불활성화하기 위하여 헥산에 분산된 H_2O 로 처리하고, 이후 질소의 흐름 내에서 건조한다. 상기 지지체를 불순물 및 잔류 물을 제거하기 위하여 1.5 ml 의 톨루엔으로 희석된 0.5 mL 의 MAO 용액 (톨루엔 내에서 30%w) 과 접촉시킨다.

촉매 복합체를 4.1 ml 의 MAO 용액 (톨루엔 내에서 30%w/w) 내에 42 mg 의 메탈로센 (A-1) 을 부가함으로써 제조한다.

그리하여 수득한 상기 촉매 복합체를 WO 01/44319에 기재된 과정에 따라 지지체 A (상기한 대로 처리된) 상에 흡수시킨다.

수득된 보조된 상기 촉매계는 이온 커플드 플라스마 (Ion Coupled Plasma) 를 통하여 측정된 8.0%w의 알루미늄 및 0.072%의 지르코늄을 포함한다.

중합화 실시 예 1-4

일반적 중합화 공정

중합화는 스테인리스 강철 유동층 반응기 내에서 행하였다.

중합화 중, 각 반응기의 기체 상을 에틸렌, 프로필렌, 및 수소의 함량을 측정하기 위하여 기체크로마토그래피로 계속적으로 검사하였다.

에틸렌, 프로필렌, 1-부텐 및 수소를 단량체의 흐름을 측정 및/또는 조절하는 기구를 사용하여, 중합화의 과정 중에 이들 의 가스 상의 농도가 일정하게 남아있도록 공급하였다.

작업은, 각 단계가 기체 상의 단량체의 중합화를 포함하는 두 단계로서 연속적이었다.

프로필렌을 상기한 대로 준비한 촉매계의 존재 내에서 (공급하는 촉매의 양은 표 1에 기록함) 35°C의 내부 온도를 갖는 75 리터 스테인리스 강철 순환 반응기 내에서 액체 프로판 내에서 예비중합하였다.

첫번째 단계 - 이로써 수득한 예비중합체를 75°C의 온도 및 24 bar 의 압력을 갖는 첫번째 기체 상 반응기로 방출시켰다. 트리에틸알루미늄을 제거자로서 공급하였다. 이후, 수소 및 프로필렌 및 비활성 기체를 표 1에 기록된 비율 및 양으로 공급하였고, 체류 시간을 표 1에 기록한다.

두번째 단계 - 다양한 검사를 수행하기 위하여 시료를 제거한 후, 중합체를 세정하여 프로필렌을 제거하고, 65°C의 온도와 표 1에 나타난 압력을 갖는 두번째 상 반응기 내로 방출시켰다. 이후, 표 1에 기록된 기체 상의 조성물을 수득하기 위하여, 수소, 에틸렌, 1-부텐 및 비활성 기체를 표 1에 기록된 비율 및 양으로 공급하였다. 체류 시간은 표 1에 나타나 있다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3*	실시예 4#
예비중합화	촉매 A	촉매 A	촉매 A	촉매 A
공급한 촉매 (g/h)	22.0	30	25	26.7
공급한 프로판 (몰)	27	27	27	27
프로판/프로필렌 종량비	4.4	4.4	4.4	4.4
체류 시간 (분)	16	16	16	16
첫번째 단계 (기체 상)				
스플릿 (%중량)	62	70	28	63
공급한 트리알킬알루미늄 (g/h)	20.0	20.0	15	20
H_2 /프로필렌 ppm	6	8	6	6
기체 상의 프로필렌 (%몰)	19	19	30	20

벌크 푸어드 밀도 (Bulk poured density) (g/cc)	0.429	0.420	0.460	0.431
체류 시간 (분)	93	62	64.5	89
Sol. Xyl. (%중량)	0.23	0.30	0.50	0.26
두번째 단계 (기체상)				
스플릿 (%중량)	38	30	66.5	37
H ₂ /에틸렌 ppm	137	84	130	0
1-부텐/(에틸렌 + 1-부텐)	0.023	0.029	0.023	0.024
체류 시간 (분)	170	69	174	172
공중합체 내의 1-부텐 (중량%)	9.5	11.8	12.9	9.8
종합체 검사				
제조 Kg/g	5.0	3.5	5.0	4.6
전체 에틸렌 (%중량)	34.2	26.2	58.8	34.5
전체 1-부텐 (중량%)	3.6	3.5	8.6	3.7
1 mm 두께의 소판의 헤이즈 % (ASTM D 1003)	18.2	20.1	43.3	50.3

* 두번째 단계에서의 온도는 75°C 이었다.

비교예

실시예 1 및 비교예 4를 비교함으로써, 본 발명에 따라 중합화 공정의 두번째 단계에서 수소를 부가함으로써 더 낮은 수치의 헤이즈를 갖는 중합체가 수득됨을 명백하게 도출할 수 있다.

산업상 이용 가능성

본 발명은 메탈로센-기재 촉매를 사용함에 의한, 헤테로페이스 프로필렌 공중합체의 제조를 위한 다단계 공정에 관한 것이다.