

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | | |
|--|-------------------------------------|--|
| (51) Int. Cl. ⁶ C08F 4/642 C08J 3/00 D01F 6/04 | (45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자 | 2005년07월12일 10-0470842 2005년01월31일 |
|--|-------------------------------------|--|

| | | | |
|------------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|
| (21) 출원번호 (22) 출원일자 | 10-1997-0014795 1997년04월21일 | (65) 공개번호 (43) 공개일자 | 10-1997-0070023 1997년11월07일 |
|------------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|

(30) 우선권주장 196 15 953.9 1996년04월22일 독일(DE)

(73) 특허권자 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 테-67056 루트빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자 피셔, 다피트
독일 테-67161 윈하임 라이파이젠스트라쎄 12

프랑크, 헬무트
독일 테-67459 뵐-이겔하임 코른블루멘스트라쎄 8

룩스, 마르틴
독일 테-67125 단쉬타트-샤우에른하임 마인스트라쎄 4

힝만, 로란트
독일 테-68526 라덴부르크 쉬탈빌링 54

쉬바이어, 콘테르
독일 테-67159 프리델샤임 프리드리히-피취-스트라쎄14

(74) 대리인 장수길
주성민

심사관 : 홍성관

(54) 담지된메탈로센촉매계및대전방지제의존재하에1-알켄의중합체를제조하는방법

요약

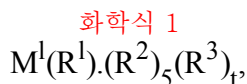
C₂-C₁₂-1-알켄의 중합체는

A) 무기 또는 유기 담체,

B) 메탈로센 착화합물,

C) 메탈로세늄 이온 형성 화합물 및

D) 필요한 경우, 하기 화학식 1의 금속 화합물을 함유하는 촉매계의 존재하에, 대전방지제를 사용하는 방법에 의해 -50 내지 300 °C 및 0.5 내지 3000 bar에서 제조한다.



식 중, M^1 은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 주기율표의 III족 금속이고,

R^1 은 수소, C_1-C_{10} -알킬, C_6-C_{15} -아릴, 또는 각각 알킬 라디칼에는 1 내지 10개의 탄소 원자수를 가지고 아릴 라디칼에는 6 내지 20개의 탄소 원자수를 가지는 알킬아릴 또는 아릴알킬이며,

R^2 및 R^3 은 각각 수소, 할로젠, C_1-C_{10} -알킬, C_6-C_{15} -아릴, 또는 각각 알킬 라디칼에는 1 내지 10개의 탄소 원자수를 가지고 아릴 라디칼에는 6 내지 20개의 탄소 원자수를 가지는, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 알콕시이고,

r 은 1 내지 3의 정수이며,

s 및 t 는 0 내지 2의 정수이며, $r + s + t$ 의 합은 M^1 의 원자가에 해당한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 촉매계의 존재하에 -50 내지 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 및 0.5 내지 3000 bar 에서 C_2-C_{12} -1-알켄의 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 생성 중합체의 섬유, 필름 및 성형물을 제조하기 위한 용도, 및 그로부터 얻을 수 있는 섬유, 필름 및 성형물에 관한 것이다.

메탈로센 촉매를 사용하면 신규한 폴리올레핀을 제조할 수 있다. 통상의 산업 공정에 이러한 메탈로센 촉매를 상업적으로 사용하는데는 통상 담체를 사용하는 것이 요구되는데, 이는 EP-A 제294 942호에 기재되어 있는 바와 같이 모폴로지가 개선된 중합체를 얻을 수 있기 때문이다. 그러나, 현재까지의 담지된 메탈로센 촉매는 현대의 지글러-나타 담지 촉매보다 중합 응집물 또는 침착물을 형성하는 경향이 보다 강하게 나타난다. 게다가, 담지된 메탈로센 촉매의 생산성은 여전히 매우 낮다.

에틸렌 중합에 있어서 코팅물을 감소시키기 위한 첨가제로서 대전방지제를 사용하는 것은 예를 들면, EP-A 제636 636호에서 지글러 또는 필립스 촉매를 사용하는 것에 대해 기재되어 있다. 그러나, 지글러 또는 필립스 촉매를 사용함으로써, 예를 들면 폭넓은 분자량 분포를 갖는 중합체가 얻어진다. 지글러 또는 필립스 촉매에 대전방지제를 첨가하는 것은 촉매의 생산성을 개선시키지 못한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 분자량 분포가 좁은 중합체를 제공하고, 공업 스케일로 수행될 수 있으며, 코팅물 또는 응집물이 형성되지 않는 C_2-C_{12} -1-알켄의 중합체의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 사용되는 촉매계의 생산성은 개선되어야 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 이와 같은 목적이

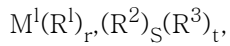
A) 무기 또는 유기 담체,

B) 메탈로센 착화합물,

C) 메탈로세늄 이온 형성 화합물 및

D) 필요한 경우, 하기 화학식 1의 금속 화합물을 함유하는 촉매계의 존재하에 대전방지제를 사용하여 -50 내지 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 및 0.5 내지 3000 bar 에서 C_2-C_{12} -1-알켄의 중합체를 제조하는 방법에 의해 달성된다는 것을 발견하였다.

<화학식 1>



식 중,

M^1 은 알칼리 금속, 알칼리성 토금속 또는 주기율표의 III족 금속이고,

R^1 은 수소, C_1-C_{10} -알킬, C_6-C_{15} -아릴, 또는 각각 알킬 라디칼에는 1 내지 10개의 탄소 원자수를 가지고 아릴 라디칼에는 6 내지 20개의 탄소 원자수를 가지는 알킬아릴 또는 아릴알킬이며,

R^2 및 R^3 은 각각 수소, 할로젠, C_1-C_{10} -알킬, C_6-C_{15} -아릴, 또는 각각 알킬 라디칼에는 1 내지 10개의 탄소 원자수를 가지고 아릴 라디칼에는 6 내지 20개의 탄소 원자수를 가지는, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 알콕시이고,

r 은 1 내지 3의 정수이며,

s 및 t 은 0 내지 2의 정수이며, $r+s+t$ 의 합은 M^1 의 원자가에 해당한다.

또한, 본 발명자들은 그로부터 얻을 수 있는 섬유, 필름 및 성형물 뿐만 아니라 섬유, 필름 및 성형물을 제조하기 위한 생성된 중합체의 용도도 발견하였다.

신규한 방법에 사용되는 C_2-C_{12} -1-알켄으로는, 에틸렌, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 4-1-메틸펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 1-옥텐, 및 이들 C_2-C_{12} -1-알켄의 혼합물이 바람직하다. 프로펜의 단독-또는 공중합체가 특히 바람직하며, 공중합체 중 프로펜의 양은 50 몰% 이상이다. 바람직한 프로펜 공중합체로는 또다른 단량체로서 에틸렌 또는 1-부텐 또는 그의 혼합물을 함유하는 것이 있다.

1-알켄으로는 바람직하게는 50 내지 100 몰%의 프로펜,

0 내지 50 몰%, 특히 0 내지 30 몰%의 에틸렌 및

0 내지 20 몰%, 특히 0 내지 10 몰%의 C_4-C_{12} -1-알켄이 사용된다.

프로펜과 에틸렌의 공중합체를 제조하는 경우, 에틸렌의 양은 0.5 내지 50 몰%가 바람직하다.

몰%의 합은 항상 100이다.

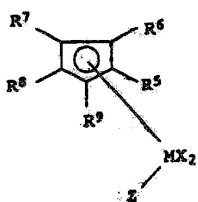
신규한 방법은 -50 내지 300 °C, 바람직하게는 0 내지 150 °C, 및 0.5 내지 3000, 특히 1 내지 80 bar에서 수행한다.

중합은 용액, 현탁액, 액상 단량체 또는 기상 중에서 수행할 수 있다. 중합은 액상 단량체 또는 기상 중에서 수행하는 것이 바람직하며, 교반하의 기상이 바람직하다.

공정은 연속식 또는 회분식으로 수행할 수 있다. 적합한 반응기로는 연속작동되는 교반 용기가 포함되며, 또한 직렬로 연결된 수많은 교반 용기 (반응기 캐스케이드)를 사용하는 것도 가능하다.

신규한 방법에 사용되는 촉매계는 성분 A)로서 무기 또는 유기 담체를 함유한다. 바람직하게는 입경이 1 내지 300 μm , 특히 30 내지 70 μm 인 미분 담체를 사용하는 것이 바람직하다. 적합한 무기 담체의 예로는 염화마그네슘 및 실리카겔, 바람직하게는 $SiO_2 \cdot a Al_2O_3$ (식 중, a 는 0 내지 2, 바람직하게는 0 내지 0.5임)이 있으며; 따라서 이들은 알루미늄실리케이트 또는 실리카이다. 이러한 제품으로는 예를 들면, 그레이스 (Grace)사 제 실리카겔 332가 시판된다. 적합한 유기 담체의 예로는 미분 폴리올레핀, 예를 들면 미분 폴리프로필렌이 있다.

신규한 방법에 사용되는 촉매계는 성분 B)로서 1종 이상의 메탈로센 착화합물을 함유한다. 특히 적합한 메탈로센 착화합물은 하기 화학식 4의 화합물이다. <화학식 4>



식 중,

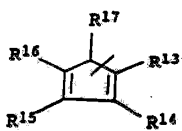
M은 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀 또는 탄탈륨이고,

X는 불소, 염소, 브롬, 요오드, 수소, C₁-C₁₀-알킬, C₆-C₁₅-아릴, 알킬 라디칼에는 1 내지 10개의 탄소 원자수를 가지고 아릴 라디칼에는 6 내지 20개의 탄소 원자수를 가지는 알킬아릴, -OR¹⁰ 또는 -NR¹⁰R¹¹이며,

R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 C₁-C₁₀-알킬, C₆-C₁₅-아릴, 또는 각각 알킬 라디칼에는 1 내지 10개의 탄소 원자수를 가지고 아릴 라디칼에는 6 내지 20개의 탄소 원자수를 가지는 알킬아릴, 아릴알킬, 플루오로알킬 또는 플루오로아릴이고,

R⁵ 내지 R⁹는 각각 수소, C₁-C₁₀-알킬, 치환체로서 C₁-C₁₀-알킬을 가질 수 있는 5- 내지 7원 시클로알킬, 2개의 인접 라디칼은 함께 탄소 원자수 4 내지 15의 포화 또는 불포화 시클릭기를 형성할 수도 있는 C₆-C₁₅-아릴 또는 아릴알킬, 또는 Si(R¹²)₃이며,

R¹²는 C₁-C₁₀-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬 또는 C₆-C₁₅-아릴이고,



Z는 X 또는

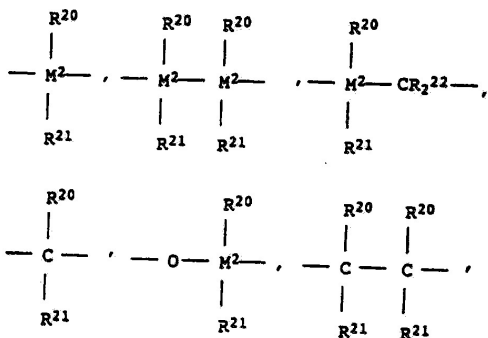
R¹³ 내지 R¹⁷은 각각 수소, C₁-C₁₀-알킬, 치환체로서 C₁-C₁₀-알킬을 가질 수 있

는 5- 내지 7원 시클로알킬, 2개의 인접 라디칼은 함께 탄소 원자수 4 내지 15의 포화 또는 불포화 시클릭기를 형성할 수도 있는 C₆-C₁₅-아릴 또는 아릴알킬, 또는 Si(R¹⁸)₃이고,

R¹⁸은 C₁-C₁₀-알킬, C₆-C₁₅-아릴 또는 C₃-C₁₀-시클로알킬이거나, 또는

R⁸ 및 Z는 함께 -R¹⁹-A-기를 형성하며,

R¹⁹는



=BR²⁰, =AIR²⁰, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR²⁰, =CO, =PR²⁰ 또는 =P(O)R²⁰이고,

R²⁰, R²¹ 및 R²²는 동일하거나 또는 상이한 것으로서, 각각 수소, 할로젠, C₁-C₁₀-알킬, C₁-C₁₀-플루오로알킬, C₆-C₁₀-플루오로아릴, C₆-C₁₀-아릴, C₁-C₁₀-알콕시, C₂-C₁₀-알케닐, C₇-C₄₀-아릴알킬, C₈-C₄₀-아릴알케닐 또는 C₇-C₄₀-알킬아릴, 또는 2개의 인접 라디칼은 그들을 결합시키는 원자와 함께 고리를 형성하며,

M²는 실리콘, 게르마늄 또는 주석이고,

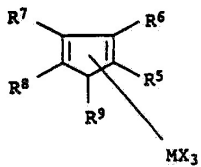
A는 -O-, -S-, >NR^{23} 또는 >PR^{23} 이며,

R^{23} 은 C_1-C_{10} -알킬, C_6-C_{15} -아릴, C_3-C_{10} -시클로알킬, 알킬아릴 또는 $\text{Si}(R^{24})_3$ 이고,

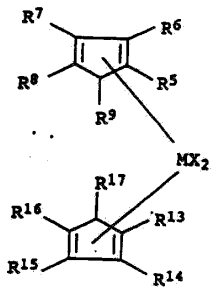
R^{24} 는 수소, C_1-C_{10} -알킬, C_1-C_4 -알킬로 치환될 수 있는 C_6-C_{15} -아릴, 또는 C_3-C_{10} -시클로알킬이거나, 또는

R^8 및 R^{16} 은 함께 $-R^{19}$ -기를 형성한다.

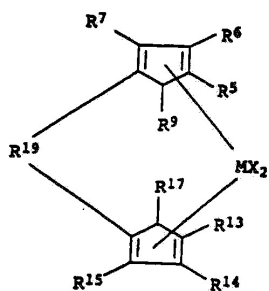
바람직한 화학식 4의 메탈로센 착화합물로는 하기 화학식의 화합물이 있다. <화학식 4a>



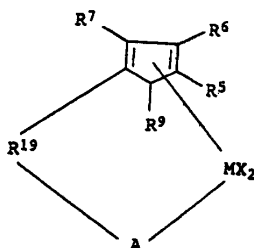
<화학식 4b>



<화학식 4c>



<화학식 4d>



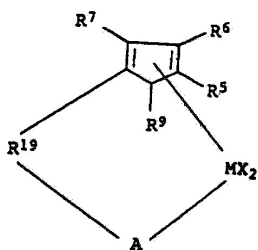
라디칼 X는 동일하거나 또는 상이할 수 있지만 동일한 것이 바람직하다.

특히 바람직한 화학식 4a의 화합물은 M이 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이고, X가 염소, C₁-C₄-알킬 또는 페닐이며, R⁵ 내지 R⁹가 각각 수소 또는 C₁-C₄-알킬인 화합물이다.

특히 바람직한 화학식 4b의 화합물은 M이 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이고, X가 염소, C₁-C₄-알킬 또는 페닐이며, R⁵ 내지 R⁹가 각각 수소, C₁-C₄-알킬 또는 Si(R¹²)₃이고, R¹³ 내지 R¹⁷이 각각 수소, C₁-C₄-알킬 또는 Si(R¹⁸)₃인 화합물이다.

특히 적합한 화학식 4b의 화합물은 시클로펜타디엔일 라디칼이 동일한 화합물이다.

특히 적합한 화합물의 예로는



비스(시클로펜타디엔일)지르코늄 이염화물,

비스(펜타메틸시클로펜타디엔일)지르코늄 이염화물,

비스(메틸시클로펜타디엔일)지르코늄 이염화물,

비스(에틸시클로펜타디엔일)지르코늄 이염화물,

비스(n-부틸시클로펜타디엔일)지르코늄 이염화물 및

비스(트리메틸실릴시클로펜타디엔일)지르코늄 이염화물, 및

대응하는 디메틸지르코늄 화합물이 포함된다.

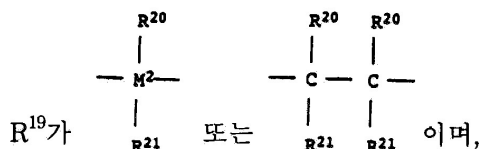
특히 적합한 화학식 4c의 화합물은 R⁵ 및 R¹³이 동일한 것으로서 각각 수소 또는 C₁-C₁₀-알킬이고,

R⁹ 및 R¹⁷이 동일한 것으로서, 각각 수소, 메틸, 에틸, 이소-프로필 또는 tert-부틸이며,

R⁷ 및 R¹⁵가 각각 C₁-C₄-알킬이고,

R⁶ 및 R¹⁴가 각각 수소이거나 또는

2개의 인접 라디칼 R⁶과 R⁷ 및 R¹⁴와 R¹⁵가 탄소 원자수 4 내지 12의 시클릭기를 형성하고,



M이 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이고,

X가 염소, C₁-C₄-알킬 또는 페닐인 화합물이다.

특히 적합한 착화합물의 예로는

디메틸실란디일비스(시클로펜타디엔일)지르코늄 이염화물,

디메틸실란디일비스(인텐일)지르코늄 이염화물,

디메틸실란디일비스(테트라히드로인텐일)지르코늄 이염화물,

에틸렌비스(시클로펜타디엔일)지르코늄 이염화물,

에틸렌비스(인텐일)지르코늄 이염화물,

에틸렌비스(테트라히드로인텐일)지르코늄 이염화물,

테트라메틸에틸렌-9-플루오로엔일시클로펜타디엔일지르코늄 이염화물,

디메틸실란디일비스(3-tert-부틸-5-메틸시클로펜타디엔일)지르코늄 이염화물, 디메틸실란디일비스(3-tert-부틸-5-에틸시클로펜타디엔일)지르코늄 이염화물, 디메틸실란디일비스(2-메틸인텐일)지르코늄 이염화물,

디메틸실란디일비스(2-이소프로필인텐일)지르코늄 이염화물,

디메틸실란디일비스(2-tert-부틸인텐일)지르코늄 이염화물,

디메틸실란디일비스(2-메틸인텐일)지르코늄 이염화물,

디메틸실란디일비스(3-메틸-5-메틸시클로펜타디엔일)지르코늄 이염화물,

디메틸실란디일비스(3-에틸-5-이소프로필시클로펜타디엔일)지르코늄 이염화물,

디메틸실란디일비스(2-메틸인텐일)지르코늄 이염화물,

디메틸실란디일비스(2-메틸벤즈인텐일)지르코늄 이염화물,

디메틸실란디일비스(2-에틸벤즈인텐일)지르코늄 이염화물,

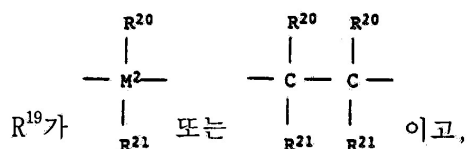
메틸페닐실란디일비스(2-에틸벤즈인텐일)지르코늄 이염화물, 메틸페닐실란디일비스(2-메틸벤즈인텐일)지르코늄 이염화물, 디페닐실란디일비스(2-메틸벤즈인텐일)지르코늄 이염화물, 디페닐실란디일비스(2-에틸벤즈인텐일)지르코늄 이염화물, 디메틸실란디일비스(2-메틸인텐일)hafnium 이염화물,

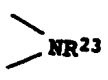
및 대응하는 디메틸지르코늄 화합물이 포함된다.

특히 적합한 화학식 4d의 화합물로는

M이 티탄 또는 지르코늄이고,

X가 염소, C₁-C₄-알킬 또는 페닐이며,



A가 -O-, -S-, 또는  NR²³이며,

R⁵ 내지 R⁷ 및 R⁹가 각각 수소, C₁-C₁₀-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₆-C₁₅-아릴 또는 Si(R¹²)₃이거나, 2개의 인접 라디칼이 탄소 원자수 4 내지 12의 시클릭기를 형성하는 것인 화합물이다.

이러한 착화합물의 합성은 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 또는 바람직하게는 탄탈륨의 할로겐화물로 적절히 치환된 시클릭 탄화수소 음이온의 반응을 그 자체로 공지된 방법으로 수행할 수 있다.

적절한 제조 공정의 예는 특히 문헌 (J. Organometal. Chem., 369 (1989),

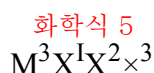
359-370)에 기재되어 있다.

상이한 메탈로센 착화합물의 혼합물을 사용할 수도 있다.

신규한 방법에 사용되는 촉매계는 성분 C)로서 메탈로세늄 이온 형성 화합물을 함유한다.

적합한 메탈로세늄 이온 형성 화합물은 양이온으로서 루이스산 양이온을 가지는 강한 중성의 루이스산 및 브뢴스테드산을 가지는 이온 화합물이다.

바람직한 강한 중성 루이스산은 하기 화학식 5의 화합물이다.



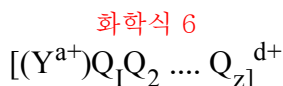
식 중,

M³은 주기율표의 III족 원소, 특히 B, Al 또는 Ga, 바람직하게는 B이고,

X¹, X² 및 X³은 각각 수소, C₁-C₁₀-알킬, C₆-C₁₅-아릴, 각각 알킬 라디칼에는 1내지 10개의 탄소 원자수를 가지고 아릴 라디칼에는 6 내지 20의 탄소 원자수를 가지는, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로알킬, 또는 할로아릴, 또는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 특히 할로아릴, 바람직하게는 펜타플루오로페닐이다.

특히 바람직한 화학식 5의 화합물은 X¹, X² 및 X³이 동일한 것으로서, 트리스(펜타플루오로페닐)보란이 바람직하다.

루이스산 양이온을 가지는 적합한 이온 화합물은 하기 화학식 6의 화합물이다.



식 중,

Y는 주기율표의 I 내지 VI족 또는 I 내지 VIII 아족 원소이고,

Q₁ 내지 Q_z는 C₁-C₂₈-알킬, C₆-C₁₅-아릴, 각각 아릴 라디칼에는 6 내지 20개의 탄소 원자수를 가지고 알킬 라디칼에는 1 내지 28개의 탄소 원자수를 가지는, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로알킬, 할로아릴, C₁-C₁₀-알킬로 치환될 수 있는 C₁-C₁₀-시클로알킬, 또는 할로젠, C₁-C₂₈-알콕시, C₆-C₁₅-아릴옥시, 실릴 또는 메르캅틸과 같은 단일 음전하를 가지는 라디칼이며,

a는 1 내지 6의 정수이고,

z는 0 내지 5의 정수이며,

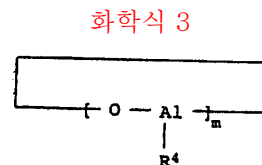
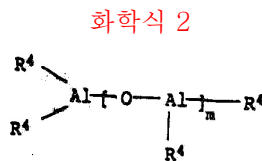
d는 a - z의 차이로서, 1 이상이다.

카르보늄 양이온, 옥소늄 양이온 및 술포늄 양이온 및 양이온 천이 금속 착화합물이 특히 바람직하다. 특정 예로는 트리페닐메틸 양이온, 은 양이온 및 1,1'-디메틸페로센일 양이온이 있다. 이들은 바람직하게는 비-배위 반대 이온을 가지며, 특히 WO 제91/09882호에 기재된 붕소 화합물, 바람직하게는 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트가 있다.

양이온과 같은 브뢴스테드산 및 바람직하게는 비-배위 반대 이온도 가지는 이온 화합물은 WO 제91/09882호에 기재되어 있으며, 바람직한 양이온은 N,N-디메틸아닐리늄이다.

메탈로세늄 이온 형성 화합물의 양은 바람직하게는 메탈로센 착화합물 4를 기준으로 하여 0.1 내지 10 당량이다.

특히 적합한 메탈로세늄 이온 형성 화합물 C)는 하기 화학식 2 또는 3의 개쇄 또는 시클릭 알루미늄 화합물이다.



식 중, R⁴는 C₁-C₄-알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고, m은 5 내지 30, 바람직하게는 10 내지 25의 정수이다.

이들 올리고머 알루미늄 화합물의 제조는 보통 트리알킬알루미늄을 물과 반응시킴으로써 수행되며, 특히 EP-A 제284 708호 및 US-A 제4 794 096호에 기재되어 있다.

대체로, 얻어진 올리고머 알루미늄 화합물은 길이가 상이한 선형 및 시클릭쇄 분자의 혼합물 형태이어서, m은 평균치로서 간주된다. 알루미늄 화합물은 다른 금속 알킬, 바람직하게는 알킬알루미늄과의 혼합물로서 존재할 수 있다.

바람직하게는, 메탈로센 착화합물 (성분 B) 및 메탈로세늄 이온 형성 화합물(성분 C)는 둘다 용액으로 사용되며, 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족 탄화수소,

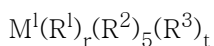
특히 크실렌 및 톨루엔이 특히 바람직하다.

성분 C)로서는 US-A 제5 391 793호에 기재된 아릴옥시알루미늄, US-A 제5371 260호에 기재된 아미노알루미늄, EP-A 제633 264호에 기재된 아미노알루미늄 염산염, EP-A 제621 279호에 기재된 실릴옥시알루미늄 또는 이들의 혼합물이 사용될 수도 있다.

메탈로센 착화합물 및 올리고머 알루미늄 화합물은 올리고머 알루미늄 화합물의 알루미늄 대 메탈로센 착화합물의 전이 금속의 원자비가 10:1 내지 10⁶:1, 특히 10:1 내지 10⁴:1인 양으로 사용하는 것이 유리한 것으로 입증되었다.

신규한 방법에 사용되는 촉매계는 또한 성분 D)로서 하기 화학식 1의 금속화합물을 함유할 수도 있다.

<화학식 1>



식 중,

M¹은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 주기율표의 III족 금속, 즉 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐 또는 탈륨이고,

R¹은 수소, C₁-C₁₀-알킬, C₆-C₁₅-아릴, 또는 각각 알킬 라디칼에는 1 내지 10개의 탄소 원자수를 가지고 아릴 라디칼에는 6 내지 20개의 탄소 원자수를 가지는 알킬아릴 또는 아릴알킬이며,

R² 및 R³은 각각 수소, 할로젠, C₁-C₁₀-알킬, C₆-C₁₅-아릴, 또는 각각 알킬 라디칼에는 1 내지 10개의 탄소 원자수를 가지고 아릴 라디칼에는 6 내지 20개의 탄소 원자수를 가지는 알킬아릴, 아릴알킬 또는 알콕시이고,

r은 1 내지 3의 정수이며,

s 및 t는 0 내지 2의 정수이면서, r + s + t의 합은 M¹의 원자가에 해당한다.

바람직한 화학식 1의 금속 화합물은

M¹이 리튬, 마그네슘 또는 알루미늄이고, R¹ 내지 R³이 각각 C₁-C₁₀-알킬인화합물이다.

특히 바람직한 화학식 1의 금속 화합물은 n-부틸리튬, n-부틸-n-옥틸마그네슘, n-부틸-n-헵틸마그네슘, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-이소부틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 및 트리메틸알루미늄이다.

성분 D)를 사용하는 경우, 성분 D)는 촉매계에 800:1 내지 1:1, 특히 500:1 내지 50:1 (화학식 1의 M¹ 대 화학식 4의 전이 금속 M의 몰비)의 양으로 존재하는 것이 바람직하다.

신규한 방법에는 대전방지제도 사용된다. 일반적으로 중합에 적합한 대전방지제는 모두 사용할 수 있다. 그의 예로는 DE-A 제3543360호에 기재된 N-스테아릴안트라닐산의 크롬염 및 메디알란산의 칼슘염을 포함하는 염 혼합물이 있다. 다른 적합한 대전방지제로는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 C₁₂-C₂₂-지방산 비누, 화학식 (RR')-CHOSO₃Me의 술폰산 에스테르의 염, 폴리에틸렌 글리콜의 지방산과의 에스테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 등이 있다. 대전방지제의 개요는 EP-A 제107 127호에 나타나있다.

메디알란산의 금속염, 안트라닐산의 금속염 및 폴리아민의 혼합물을 EP-A 제636 636호에 기재된 바와 같이 대전방지제로서 사용할 수도 있다.

듀폰 (Du Pont)사의 스타디스 (Stadis (등록 상표)) 450과 같이 시판되는 제품, 톨루엔, 이소프로판올, 도데실벤젠술폰산의 혼합물, 폴리아민, 테크-1-엔 및 SO₂의 공중합체 및 셸 (Shell)사의 테크-1-엔 또는 ASA-3의 혼합물을 사용할 수도 있다.

대전방지제는 용액으로서 사용하는 것이 바람직하며; 스타디스 (Stadis (등록상표)) 450의 특히 바람직한 경우에는, 사용되는 담지 촉매 (담체, 메탈로센 착화합물 및 메탈로세늄 이온 형성 화합물)의 질량을 기준으로 하여 용액 중 바람직하게는 1 내지 50, 또는 특히 바람직하게는 5 내지 25 중량%를 사용한다. 그러나, 대전방지제의 요구량은 사용되는 대전방지제의 종류에 따라 광범위하게 변할 수 있다.

신규한 방법에서, 가능한 절차에는 대전방지제의 존재하에 현탁액 (적합한 현탁제로는 알칸, 바람직하게는 헵탄 또는 이소데칸이 있음) 또는 액상 단량체 중에서 먼저 예비 중합을 수행하는 것이 포함된다.

바람직한 절차에서는, 담체, 바람직하게는 무기 담체를 현탁제, 바람직하게는 톨루엔에 현탁시키고, 메탈로세늄 이온 형성 화합물의 용액을 0 내지 80 °C에서 5내지 240분에 걸쳐서 첨가하며, 이어서 0 내지 80 °C에서 0.5 내지 48시간 동안 교반하고, 생성물을 여과, 세척 및 건조시킨다. 이 목적을 위해서는, 이어서 메틸알루목산 용액 중의 메탈로센 착화합물의 용액을 첨가하는 것이 바람직하며, 0 내지 80°C에서 5 내지 360분간에 걸쳐서 혼합한다. 이어서, 용매를 제거하고 생성된 담지촉매를 건조시킨다.

이어서, 바람직하게는 실제 중합을 액상 단량체 (벌크) 또는 기상 중에서, 바람직하게는 교반하의 기상 중에서 수행한다. 이들 방법은 그 자체로 공지되어 있다.

바람직한 절차에서, 금속 화합물 D)는 초기에 헵탄과 같은 용매 중에 취해지고, 액상 1-알켄을 첨가하며, 0 내지 100 °C에서 교반하면서 담지된 촉매를 첨가한다. 중합 시간은 0.01 내지 24, 바람직하게는 0.1 내지 5 시간일 수 있다. 공중합체를 제조하기를 원하는 경우, 실제 중합 동안, 바람직하게는 연속적으로 추가로 단량체 또는 단량체들을 첨가하는 것이 바람직하다.

신규한 방법은 공업용 규모로 수행될 수 있으며, 코팅물이 발생되지 않고 응집물이 형성되지 않으며, 사용되는 촉매계의 생산성이 증가되며, 신규한 방법에 의해 제조된 중합체가 좁은 분자량 분포를 가지고 양호한 모폴로지를 가진다는 점에서 구별된다. 또한, 용점이 보다 낮은 중합체를 제조하는 것도 가능하다.

<실시예>

실시예 A: 담지된 메탈로센 촉매의 제조

a) 메틸알루목산 함유 실리카겔 (MAO)

실리카겔 (그레이스 (Grace)사 제, SG 232, 세공 직경 50 μm; 감압 (1mbar)하에 180 °C에서 8시간 가열함) 1000 g을 N₂ 분위기하에 톨루엔 5 리터 중에 현탁시켰다. 18 °C에서, 1.53몰 메틸알루미늄산 용액 (톨루엔 중, 위트코 (Witco)사 제) 7.75 리터 (6.38 kg)을 120분에 걸쳐서 첨가하였다. 이어서, 실온에서 7시간 동안 더 교반하고, 여과하여 필터 케이크를 톨루엔 2.5 리터로 2회 세척하였다.

이어서, 감압하에 건조하였다.

b) 메탈로센 착화합물의 담지

먼저, a)에서 제조한 MAO 함유된 실리카겔 1 kg을 진공 용기에 도입하였다. 이어서, 1.53몰 MAO 용액 (톨루엔 중, 위트코사 제) 1.32 리터 중 rac-디메틸실릴렌비스(2-메틸벤즈인텐일)지르코늄 이염화물 5.8 g (10 mmol)의 용액을 교반하면

서첨가하였다. N₂로 압력을 보상한 후, 실온에서 30분간 철저히 교반하였다. 초기에 20 °C에서, 대부분의 용매를 감압하에 증류 제거하였다 (더이상의 용매가 통과하지 않을 때까지). 이어서, 온도를 5 °C씩 55 °C로 증가시키고 촉매가 오렌지색의 유동하지 않는 분말로 남게 될 때까지 촉매를 건조시켰다.

<실시에 1>

비교예 :

대전방지제를 사용하지 않은 PP-단독중합 (벌크)

트리이소부틸알루미늄 (TIBA; 헵탄 중 2몰 용액 1.25 ml) 2.5 mmol을 먼저 N₂로 세정한 건조한 1 리터 오토클레이브에 취하였다. 액상 프로펜 500 ml를 첨가한 후, 담지된 촉매 189 mg을 실온에서 교반하면서 락(lock)을 통해 N₂와 함께 주입하고 오토클레이브를 60 °C로 가열하였다. 반응 시간 60분 후, 잔존 프로펜을 배출시킴으로써 중합을 종지하고, 생성물을 기저의 밸브를 통해 배출하였다. 직경이 > 5 mm인 조분획물 약 2%를 함유하는 중합체 과립 190 g을 얻었다. 이어서, 오토클레이브를 개방하였다. 약간의 중합체 코팅물이 벽 및 교반기에 존재하였다.

생산량: 담지된 촉매 1 g 당 PP (폴리프로필렌) 1005 g.

<실시에 2>

대전방지제를 사용한 PP 단독중합 (벌크)

실시에 1에서, 초기에 취한 알킬알루미늄에 시판 대전방지제 (스타디스(Stadis (등록 상표)) 450, 듀폰사 제)의 용액 10 mg을 첨가한 후 액상 프로펜을 첨가한 것을 제외하고는, 담지된 촉매 192 mg을 사용하여 실시에 1을 반복하였다. 조분획물이 없는 중합체 과립 216 g을 얻었다 (생산량: 담지된 촉매 1 g 당 PP 1125 g). 오토클레이브 벽 및 교반기에는 코팅물이 존재하지 않았다.

스타디스 (Stadis (등록 상표)) 450에 대한 데이터:

톨루엔 50 내지 65 중량%,

이소프로판올 1 내지 5 중량%,

도데실벤젠술포산, 1 내지 10 중량%,

N-알킬-1,3-디아미노프로판 및 에피클로로히드린의 중합 반응 생성물 (몰비1:1.5),

테크-1-엔 및 SO₂의 교호 (alternating) 공중합체,

테크-1-엔.

<실시에 3>

대전방지제를 사용한 PP 단독중합 (벌크)

담지된 촉매 200 mg 및 스타디스 (Stadis) 용액 20 mg을 사용하여 실시에 2를 반복하였다. 조분획물이 없는 중합체 과립 258 g을 얻었다 (생산량: 담지된 촉매 1 g 당 PP 1290 g). 오토클레이브 벽 및 교반기에는 코팅물이 존재하지 않았다. <실시에 4>

대전방지제를 사용한 PP 단독중합 (기상)

실시에 3에서, 초기에 액상 프로펜 150 ml만을 취하여, 가열 후 기상 중에서 중합을 수행한 것을 제외하고는 담지된 촉매 194 mg을 사용하여 실시에 3을 반복하였다. 이 때, 압력은 24 bar에서 일정하게 유지시켰다. 조분획물이 없는 중합체 과립 194 g을 얻었다 (생산량: 담지된 촉매 1 g 당 PP 1000 g). 오토클레이브 벽 및 교반기에는 코팅물이 존재하지 않았다.

<실시에 5>

비교예 :

대전방지제를 사용하지 않은 PP 단독중합 (벌크)

10 리터 오토클레이브 중에서 담지된 촉매 1005 mg을 사용하여 실시에 1을 반복하였지만 (TIBA 20 mmol; 액상 프로펜 3000 g), 90분간 중합하였다. 조분획물 5 중량%를 함유하는 중합체 과립 1050 g을 얻었다 (생산량: 담지된 촉매 1 g 당 PP (폴리프로필렌) 1044 g). 오토클레이브 벽 및 교반기에는 중합체 코팅물 및 용해물이 존재하였다.

<실시예 6>

대전방지제를 사용한 PP 단독중합 (벌크)

담지된 촉매 1024 mg 및 대전방지제 100 mg을 사용하여 실시예 5를 반복하였다. 조분획물이 없는 중합체 과립 2030 g을 얻었다 (융점 T_m : 142.1 °C; 수 평균분자량 M_n : 119,000 g/mol; 중량 평균 분자량 M_w : 242,000; 생산량: 담지된 촉매 1g 당 PP 1982 g). 오토클레이브 벽 및 교반기에는 코팅물이 존재하지 않았다.

수 평균 분자량 M_n 및 중량 평균 분자량 M_w 는 겔 투과 크로마토그래피로 측정하였다.

<실시예 7>

대전방지제를 사용한 PP 단독중합 (벌크)

담지된 촉매 1080 mg, 대전방지액 150 mg 및 TIBA 30 mmol을 사용하여 실시예 5를 반복하였다. 조분획물이 없는 중합체 과립 1690 g을 얻었다 (T_m : 141.0 °C; M_n : 127,000 g/mol; M_w : 263,000; 생산량: 담지된 촉매 1 g 당 PP 1594 g). 오토클레이브 벽 및 교반기에는 코팅물이 존재하지 않았다.

<실시예 8>

비교예 :

대전방지제를 사용하지 않은 PP 단독중합 (기상)

실시예 5에서, 초기에 액상 프로펜 1500 g만을 취하여, 담지된 촉매 1030 mg을 사용하여 실시예 5를 반복하였다. 가열시, 기상 중에서 중합을 수행하고 압력은 24 bar에서 일정하게 유지시켰다. 30분 후, 교반기가 덩어리에 의해 일부 차단되어, 중합을 중지하여야만 하였다. 중합체 과립 290 g 뿐만 아니라 용융물 50 g이 얻어졌다 (생산량: 담지된 촉매 1 g 당 PP 330 g). 오토클레이브 벽 및 교반기에는 코팅물 및 용융물이 현저하였다.

<실시예 9>

대전방지제를 사용한 PP 단독중합 (기상)

실시예 6에서, 초기에 액상 프로펜 1500 g만을 취하여, 담지된 촉매 1083mg, TIBA 30 mmol 및 대전방지액 150 mg을 사용하여 실시예 6을 반복하였다. 가열시, 기상 중에서 중합을 수행하고 압력은 24 bar에서 일정하게 유지시켰다. 조분획물이 없는 중합체 과립 1430 g을 얻었다 (생산량: 담지된 촉매 1 g 당 PP 1320g). 오토클레이브 벽 및 교반기에는 코팅물이 존재하지 않았다.

<실시예 10>

대전방지제를 사용한 에텐/프로펜 공중합 (벌크)

담지된 메탈로센 촉매 1036 mg을 사용하여 실시예 7을 반복하였으며, 액상 프로펜 3500 g은 초기에 취하고 에텐은 중합 동안 연속적으로 공급하여 중합 말기에 총 35 g의 에텐을 도입하였다. 조분획물이 없는 중합체 과립 2070 g을 얻었다 (T_m : 137.7 °C; M_n : 133,000 g/mol; M_w : 262,000; 생산량: 담지된 촉매 1 g 당 PP 1920 g). 오토클레이브 벽 및 교반기에는 코팅물이 존재하지 않았다.

<실시예 11>

대전방지제를 사용한 에텐/프로펜 공중합 (벌크)

담지된 메탈로센 촉매 1020 mg을 사용하여 실시예 7을 반복하였으며, 액상 프로펜 3500 g은 초기에 취하고 에텐은 중합 동안 연속적으로 공급하여 중합 말기에 총 70 g의 에텐을 도입하였다. 조분획물이 없는 중합체 과립 2020 g을 얻었다 (T_m : 133.9 °C; M_n : 102,000 g/mol; M_w : 210,000; 생산량: 담지된 촉매 1 g 당 PP 1980 g). 오토클레이브 벽 및 교반기에는 코팅물이 존재하지 않았다.

<실시예 12>

대전방지제를 사용한 에텐/프로펜 공중합 (벌크)

담지된 메탈로센 촉매 1033 mg을 사용하여 실시예 7을 반복하였으며, 액상 프로펜 3500 g은 초기에 취하고 에텐은 중합 동안 연속적으로 공급하여 중합 말기에 총 105 g의 에텐을 도입하였다. 조분획물이 없는 중합체 과립 2280 g을 얻었다 (T_m : 131.5 °C; M_n : 96,000 g/mol; M_w : 197,000; 생산량: 담지된 촉매 1 g 당 PP 2207 g). 오토클레이브 벽 및 교반기에는 코팅물이 존재하지 않았다.

<실시예 13>

대전방지제를 사용한 에텐/프로펜 공중합 (벌크)

담지된 메탈로센 촉매 994 mg을 사용하여 실시예 7을 반복하였으며, 액상 프로펜 3500 g은 초기에 취하고 에텐은 중합 동안 연속적으로 공급하여 중합 말기에 총 140 g의 에텐을 도입하였다. 조분획물이 없는 중합체 과립 2230 g을 얻었다 (T_m : 128.9 °C; M_n : 118,000 g/mol; M_w : 209,000; 생산량: 담지된 촉매 1 g 당 PP 2243 g). 오토클레이브 벽 및 교반기에는 코팅물이 존재하지 않았다.

<실시예 14>

대전방지제를 사용한 에텐/프로펜 공중합 (벌크)

담지된 메탈로센 촉매 973 mg을 사용하여 실시예 7을 반복하였으며, 액상 프로펜 3500 g은 초기에 취하고 에텐은 중합 동안 연속적으로 공급하여 중합 말기에 총 175 g의 에텐을 도입하였다. 조분획물이 없는 중합체 과립 2180 g을 얻었다 (T_m : 122.9 °C; M_n : 123,000 g/mol; M_w : 192,000; 생산량: 담지된 촉매 1 g 당 PP 2240 g). 오토클레이브 벽 및 교반기에는 코팅물이 존재하지 않았다.

<실시예 15>

대전방지제를 사용한 에텐/프로펜 공중합 (기상)

담지된 메탈로센 촉매 1016 mg을 사용하여 실시예 13을 반복하였지만, 액상 프로펜 1500 g만을 초기에 취하여, 가열 후 기상 중에서 계속해서 중합하였다. 조분획물이 없는 중합체 과립 2023 g을 얻었다 (T_m : 127.1 °C; 생산량: 담지된 촉매 1g 당 PP 1991 g). 오토클레이브 벽 및 교반기에는 코팅물이 존재하지 않았다.

<실시예 16>

비교예 :

대전방지제를 사용하지 않은 에텐/프로펜 공중합 (벌크)

담지된 메탈로센 촉매 1041 mg을 사용하지만, 대전방지제는 사용하지 않고 실시예 10을 반복하였다. 45분간 중합한 후, 교반기가 덩어리와 용합물로 차단되어 중합을 중지하였다 (이 때까지, 에텐 18 g을 계량하였음). 중합체 과립 532 g 및 고도로 융합된 중합체 덩어리 (직경 1 내지 7 cm) 약 200 g을 얻었다. 교반기날개 및 오토클레이브 벽에 생성물이 추가로 융합되었다.

발명의 효과

본 발명의 방법에 따라, 본 발명의 촉매계의 존재하에 공업 스케일로 코팅물또는 응집물이 형성되지 않는 분자량 분포가 좁은 C_2-C_{12} -1-알켄의 중합체를 제조할 수 있으며, 또한 사용되는 촉매계의 생산성이 개선된다.

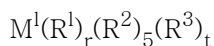
(57) 청구의 범위

청구항 1.

- A) 무기 또는 유기 담체,
- B) 하기 화학식 4c의 메탈로센 착화합물 및
- C) 메탈로세늄 이온 형성 화합물을 함유하는 촉매계, 또는

A) 유기 또는 무기 담체, B) 하기 화학식 4c의 메탈로센 착화합물, C) 메탈로세늄 이온 형성 화합물 및 D) 하기 화학식 1의 금속착화합물을 함유하는 촉매계의 존재하에, 대전방지제를 사용하여 0 내지 150 °C 및 1 내지 80 bar에서, 50 내지 100 몰%의 프로펜, 0 내지 50 몰%의 에틸렌 및 0 내지 20 몰%의 C_4-C_{12} -1-알켄을 포함하는 C_2-C_{12} -1-알켄의 중합체를 제조하는 방법.

<화학식 1>



식 중,

M^1 은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 주기율표의 III족 금속이고,

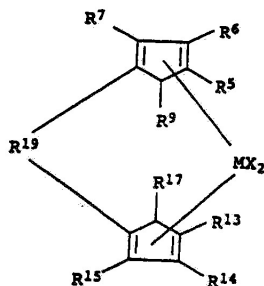
R^1 은 수소, C_1-C_{10} -알킬, C_6-C_{15} -아릴, 또는 각각 알킬 라디칼에는 1 내지 10개의 탄소 원자수를 가지고 아릴 라디칼에는 6 내지 20개의 탄소 원자수를 가지는 알킬아릴 또는 아릴알킬이며,

R^2 및 R^3 은 각각 수소, 할로젠, C_1-C_{10} -알킬, C_6-C_{15} -아릴, 또는 각각 알킬 라디칼에는 1 내지 10개의 탄소 원자수를 가지고 아릴 라디칼에는 6 내지 20개의 탄소 원자수를 가지는, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 알콕시이고,

r 은 1 내지 3의 정수이며,

s 및 t 은 0 내지 2의 정수이며, $r + s + t$ 의 합은 M^1 의 원자가에 해당한다.

<화학식 4c>



식 중, M 은 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀 또는 탄탈륨이고,

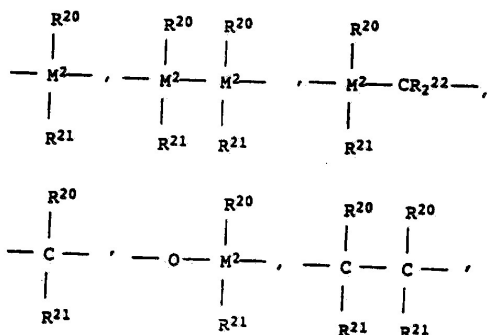
X 는 불소, 염소, 브롬, 요오드, 수소, C_1-C_{10} -알킬, C_6-C_{15} -아릴, 알킬 라디칼에는 1 내지 10개의 탄소 원자수를 가지고 아릴 라디칼에는 6 내지 20개의 탄소 원자수를 가지는 알킬아릴, $-OR^{10}$ 또는 $-NR^{10}R^{11}$ 이며,

R^{10} 및 R^{11} 은 각각 C_1-C_{10} -알킬, C_6-C_{15} -아릴, 또는 각각 알킬 라디칼에는 1 내지 10개의 탄소 원자수를 가지고 아릴 라디칼에는 6 내지 20개의 탄소 원자수를 가지는 알킬아릴, 아릴알킬, 플루오로알킬 또는 플루오로아릴이고,

R^5 내지 R^7 , R^9 , R^{13} 내지 R^{15} 및 R^{17} 은 각각 수소, C_1-C_{10} -알킬, 치환체로서 C_1-C_{10} -알킬을 가질 수 있는 5- 내지 7원 시클로알킬, 2개의 인접 라디칼이 함께 탄소 원자수 4 내지 15의 포화 또는 불포화 시클릭기를 형성할 수도 있는 C_6-C_{15} -아릴 또는 아릴알킬, 또는 $Si(R^{12})_3$ 이며,

R^{12} 는 C_1-C_{10} -알킬, C_3-C_{10} -시클로알킬 또는 C_6-C_{15} -아릴이고,

R^{19} 는



=BR²⁰, =AIR²⁰, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR²⁰, =CO, =PR²⁰ 또는 =P(O)R²⁰이고,

R²⁰, R²¹ 및 R²²는 동일하거나 또는 상이한 것으로서, 각각 수소, 할로겐, C₁-C₁₀-알킬, C₁-C₁₀-플루오로알킬, C₆-C₁₀-플루오로아릴, C₆-C₁₀-아릴, C₁-C₁₀-알콕시, C₂-C₁₀-알케닐, C₇-C₄₀-아릴알킬, C₈-C₄₀-아릴알케닐 또는 C₇-C₄₀-알킬아릴이거나, 2개의 인접 라디칼이 그들을 결합시키는 원자와 함께 고리를 형성하며,

M²는 실리콘, 게르마늄 또는 주석이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 사용되는 1-알켄이 50 내지 100 몰%의 프로펜, 0 내지 30 몰%의 에틸렌 및 0 내지 20 몰%의 C₄-C₁₂-1-알켄을 포함하는 것인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 액상 단량체 또는 기상 중에서 중합을 수행하는 방법.

청구항 4.

제1 또는 3항에 있어서, 교반하의 기상 중에서 중합을 수행하는 방법.

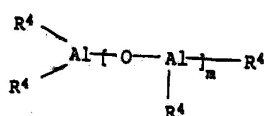
청구항 5.

제1 또는 3항에 있어서, 초기에 대전방지제의 존재하에 현탁액 또는 액상 단량체 중에서 예비 중합을 수행하는 방법.

청구항 6.

제1 또는 3항에 있어서, C) 메탈로세늄 이온 형성 화합물로서 하기 화학식 2 또는 화학식 3의 개쇄 또는 시클릭 알루미늄 화합물을 사용하는 방법.

<화학식 2>



<화학식 3>

