(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 4/00

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0200943
(24) 등록일자 1999년03월11일

(21) 출원번호 10-1992-0010254
(22) 출원일자 1992년06월12일
(65) 공개번호 특1993-0000544
(43) 공개일자 1993년01월15일

(30) 우선권주장 7/714,399 1991년06월13일 미국(US)
(73) 특허권자 아크조 엔. 브이. 피터 코르넬리스 샬크비즈크, 쟌 헨드릭 조한 웰레링
네델란드왕국 아른헴 (6824 비엠) 벨퍼베그 76
(72) 발명자 그레고리 모르간 스미드
미합중국 코네티컷주 단부리 유닛 9 골든 힐 로오드 6
(74) 대리인 김명신

*심사관 : 백영란*

# (54) EPDM 중합화에 사용되는 촉매

## 요약

본 발명은 에틸리덴 노르보르넨(ENB), 디시클로펜타디엔(DCPD), 또는 1,4-헥사디엔(HD)과 같은 에틸렌, 프로필렌 및 디엔의 랜덤 삼원공중합체를 제조하는데 사용되는 촉매에 관한것으로, 상기 촉매는 디알킬 알루미늄 할로겐 화물과 같은 III족 유기금속 화합물 및 RO이 알킬, 아릴 또는 알킬-치환된 아릴인 $Cl_3V$ = N - R 과 같은 바나듐 이미도 착화합물을 함유하는 것을 특징으로 한다.

## 명세서

[발명의 명칭]

EPDM 중합화에 사용되는 촉매

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 에틸리덴노르보르넨(ENB), 디시클로펜타디엔(DCPD), 또는 1,4-헥사디엔(HD)과 같은 에틸렌, 프로필렌 및 디엔의 랜덤 삼원공중합체를 제조하는데 사용되는 촉매에 관한 것이다.

상기 삼원공중합체들은 EPDM으로 공지되어 있고 많은 다른 천연 및 합성고무와 같이 이차가공되고 경화될수 있다.

산업상의 실시예에서, 촉매의 한성분으로 IV족-VIII족 전이 금속 화합물, 예컨대, 바나듐 화합물 및 촉매의 다른 성분으로 I족-III족 유기금속 화합물, 예컨대, 알킬알루미늄 할로겐화물로 구성된 촉매 시스템을 사용하는 지글러-나타(Ziegler-Natta)중합화 공정에서 EPDM이 제조된다.

(예를들어, The Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol.6(1986)pp.545-546 및 미합중국 특허 제 4,347,159를 참조하라.) 상기 공정을 위해 사용된 바나듐 화합물은 $VOCl_3$, $VCl_4$, V(2,4-펜탄디오네이트)$_3$, 및 상기 화합물들의 간단한 유도체들을 포함한다.

현존하는 시스템의 하나의 결점은 디엔 및 프로필렌을 배합시키는 것에 관한 활동도가 에틸렌에 대한 디엔 및 프로필렌의 활동도에 비해 낮다는 것이다.

이러한 사실은 중합화 공정에서 프로필렌 및 디엔을 과량으로 사용하도록 하며, 바람직한 수준까지 배합시키기 위하여 재순환되어야만 한다.

과량의 디엔을 재순환 시키기 위한 이러한 필요성을 제거하거나 감소시키는 것이 편리할 것이다.

과량의 디엔을 재순환 시키기 위한 필요성을 바람직스럽게 줄이기 위하여, 예를들어 바나듐 중심둘레의 환경이 변해야만 하고 그 결과 디엔을 보다 빠르게 성장하는 중합체 사슬에 배합한다.

본 발명에 따라 이것을 행하는 한가지 방법은 예를들어 $VOCl_3$와같은 바나듐 옥시 할로겐화물에 옥소그룹을 상이한 전자 특성을 가진 또다른 그룹으로 치환할 것이다.

이미도 그룹(=N-R)은 상기 요구치를 충족시키고 여러 바나듐 이미도 착화합물이 화학 문헌에 공지되어 있다.

광범위한 구체적 실시예에서, 본 발명은 다음 일반식의 바나듐 이미도 착화합물을 사용한다 :

*화학식 1*

$X_3V = N-R$

상기식에서, X는 바나듐에 단일 결합을 형성할수 있는 그룹이고 R은 적합한 히드로카르빌 치환제이다.

바나듐에 결합한 X에 원자는 질소 또는 인과 같은 VA족 원자, 산소 또는 황과 같은 VIA족 원자또는염소, 브롬 또는 불소와 같은 VIIA족 원자 일수 있다. X로 사용하기 위해 선택될수 있는 대표적인 그룹 또는 원자는 할로겐 및 -OR, $-NR_2$,-SR, 및 $-PR_2$ 와 같은 그룹을 함유하는 히드로카르빌(R)을 포함한다.

그룹 R(질소 원자나 상기 언급된 X 그룹에 연결되어 있음.) 은 알킬, 아릴 또는 알킬 치환된 아릴과 같은 히드로카르빌이다.

여기에서 사용하기에 바람직스러운 바나듐 이미도 착화합물은 할로겐 원자로 염소를 갖는 것들이고 다음식을 갖는다 :

(1) $Cl_3V = N-R$ R=알킬, 아릴 또는 알카릴

현재 몇가지 바나듐 이미도 착화합물에 대한 발표는 다음과 같다 : J.Am.Chem.Soc., 1987, 190 : 7408-7416 ; Inorg.Chem.1984,23 : 2560-2561 ; Organomet. 1990, 9. 2007-2209 ; 및 Z.Naturforsch. 1986, 418, 185 및 1987,42B,881. 그러나, EPDM 중합화 공정에서 상기 착화합물을 사용하는 것에 관한 어떠한 보고도 나타나는 것으로 생각되지 않는다.

본 발명은 EPDM 제조에 대한 신규한 공정에서 바나듐 함유 성분으로 이러한 바나듐 이미도 착화합물을 채택한다.

일반적으로, 본 발명의 촉매 조성물은 $VOCl_3$와 같은 바나듐 옥시할로겐화물 성분 및 적합한 Ⅰ족-Ⅲ족 유기금속 공촉매 화합물, 예컨대 디알킬알루미늄 할로겐화물(예를들어, 디에틸알루미늄 염화물, 이소부틸알루미늄 염화물 등), 트리알킬알루미늄(예를들어, 트리에틸알루미늄), 디알킬아연(예를들어, 디에틸아연), 또는 디알킬마그네슘(예를들어, 디에틸마그네슘)을 함유한 공지된 촉매에 유사하다.

R이 예를들어 알킬, 아릴 또는 알킬-치환된 아릴 이를테면, $C_1$-$C_{20}$알킬, $C_6$-$C_{20}$ 아릴 및 $C_1$-$C_{20}$ -치환된 아릴일수 있는 상기 언급된 바나듐 이미도 착화합물 사용이 새롭다.

그자체로 또는 아릴 고리상에 알킬 치환체로 존재한다면 알킬 사슬의 길이는 촉매의 수행에 특히 치명적인것으로 생가되지 않는다.

바나듐 이미도 착화합물에 할로겐 부분은 바람직스럽게는 클로로이지만 브로모 치환체는 치환될수 있다.

착화합물내 유기 알루미늄 성분 내 금속 대 바나듐의 상대적인 몰비는 약 1 : 1 내지 약 200 : 1 범위일수 있다.

촉매는 통상적으로 채택되는 조건(예를들어 약 0.1바아-약 100바아, 바람직스럽기로는 1-10바아의 압력 및 약 -20°C-약 100°C, 바람직스럽기로는 0°C - 약 60°C의 온도)을 사용해서 에틸렌, 프로필렌 및 디엔 단량체의 중합화에 사용될수 있다.

본 발명은 다음 실시예에 의해 구체적으로 설명될수 있다.

[실시예 1-4]

$Cl_3 = N (C_6H_4-p-CH_3)$는 문헌의 방법 (J.Am.Chem.Soc.1987,109,7408-7416 을 참조하라.)에 따라 제조된다.

알루미늄 화합물들이 Texas Alkyls Inc.로 부터 얻어진다.

표준 공기 없는 조작 기술이 공기에 민감한 재료를 포함하는 모든 단계에서 채택된다.

모든 중합화가 오토클레이브 기술자들을 통해 1리터 ZIPPERCLAVE 반응기내에서 수행된다.

모든 용매들, 단량체 및 시료들은 미리 건조되고 탈산화 된다.

반응기는 500㎖ 헥산, 200㎖ 에틸리덴노르보르넨 (ENB) 및 하기 기술된 바와같이 바람직스러운 양의 알킬알루미늄 할로겐화물 공촉매로 충전된다. 온도는 25°C로 조절되고 반응기내 압력은 대기와 평형을 이루게 된다. 반응기는 그후 수소로 2.0 psig로 가압되고 프로필렌이 총압력이 175 kPa (25 psig)이 될때까지 넣어지고 반응기가 같은몰의 에틸렌 및 프로필렌 혼합물로 350 kPa (50 psig)로 가압될 때까지 반응기에 넣어진다.

미리 측정된 양의 촉매가 그후 중합화를 시작하기 위해 압력하 반응기에 첨가된다.

중합화시 온도는 30°C로 상승되고 다시 조절된다.

반응기내 압력은 필요한대로 동일한 몰의 에틸렌 및 프로필렌의 혼합물을 공급함에 의해 350 kPa (50 psig) 로 유지된다.

중합화가 30분동안 진행된후, 반응기 함유물이 침전관을 통해 제거되고 촉매를 약하게 하기위해 50㎖ 헥

산 및 5㎖ 이소프로판올을 함유한 병에 수집된다.

결과 중합체 시멘트를 중합체 생성물을 침전시키기 위해 재빨리 교반된 이소프로판올 3리터에 붓는다.

EPDM을 그후 데칸데이션법 또는 여과에 의해 수집하고, 건조되며, 평량하고 표준 기술 (ASTM D3900) 에 의해 분석된다.

결과는 다음과 같다.

*[표 1]*

| 촉매 | 공촉매 (Al/V)* | 수율 (g/g V) | E : P 비 | %ENB (W/W) | Mw - - x10³ - - | Mw/Mn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $VOC_3$ | EASC(20) | 1700 | 48:52 | 5.1 | 194 | 2.0 |
| $CL_3VNR$ | EASC(20) | 440 | 67:33 | 11.5 | 262 | 2.4 |
| $CL_3VNR$ | DEAC(20) | 540 | 65:35 | 11.1 | 82 | 1.7 |
| $CL_3VNR$ | DEAC(40) | 480 | 67:33 | 11.5 | 54 | 1.8 |

R = $C_6H_4$ - p - $CH_3$

EASC = 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드

DEAC = 디에틸알루미늄 클로라이드

E : P 비 = 중합체 생성물로 혼합된 에틸렌과 프로필렌의 상대량

* 괄호내수는 촉매내 알루미늄 대 바나듐의 몰비를 나타낸다.

전자는 단순히 본 발명의 바람직스러운 실시예를 나타내기 때문에 본 발명의 영역에서 벗어남이 없이 여러 형태의 변화및 변형이 가능하며 본 발명의 영역은 다음의 특허청구범위에서 구체화된다.

## *(57) 청구의 범위*

### 청구항 1

Ⅰ족 내지 Ⅲ족 유기금속 화합물과 바나듐 이미도 착화합물로 구성된 에틸렌 - 프로필렌 - 디엔 중합체를 제조하는 촉매.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 착화합물이 X가 VA족, VIA족 또는 VIIA족의 원소에 의하여 바나듐에 단일 결합을 형성할수 있는 그룹이고 R은 히드로카르빌인 $X_3V = N - R$인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 3

제 2항에 있어서, X가 할로겐인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 4

제 2항에 있어서, X가 할로겐이고 R은 알킬, 아릴 및 알킬 - 치환된 아릴로 구성된 그룹으로 부터 선택되어지는 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 5

제 1항에 있어서, 착화합물이 R이 알킬, 아릴 및 알킬-치환된 아릴로 구성된 그룹으로 부터 선택되는 화학식 $Cl_3V = N - R$ 인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 6

제 1항에 있어서, 착화합물을 염소 - 함유 바나듐 이미도 착화합물이고 유기금속 화합물은 알루미늄을 함유하는 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 7

제 6항에 있어서, 유기금속 화합물이 디알킬알루미늄 할로겐화물인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 8

제 6항에 있어서, 착화합물이 알킬 - 치환된 아릴그룹인 것을 특징으로 하는 촉매.

**청구항 9**

제 7항에 있어서, 착화합물이 알킬 - 치환된 아릴 그룹인 것을 특징으로 하는 촉매.

**청구항 10**

제 1항에 있어서, 디에틸알루미늄 염화물 및 $Cl_3V = N(C_6H_5CH_3)$인 것을 특징으로 하는 촉매.