(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
B01J 31/00
B01J 37/02

(45) 공고일자 2004년03월19일
(11) 등록번호 10-0417968
(24) 등록일자 2004년01월28일

(21) 출원번호 10-1998-0704892
(22) 출원일자 1998년06월22일
번역문 제출일자 1998년06월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US1996/019980
(86) 국제출원출원일자 1996년12월18일
(65) 공개번호 10-1999-0076769
(43) 공개일자 1999년10월15일
(87) 국제공개번호 WO 1997/23288
(87) 국제공개일자 1997년07월03일

(81) 지정국 국내특허 : 아일랜드, 알바니아, 오스트레일리아, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 캐나다, 중국, 체코, 에스토니아, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 북한,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 케냐,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 오스트리아, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀랜드, 영국,

(30) 우선권주장 08/576,892 1995년12월22일 미국(US)

(73) 특허권자
아크조 노벨 엔.브이.
네덜란드 아른헴 (우편번호:엔엘-6824 비엠) 벨페르베그 76

(72) 발명자
스미스 그레고리 엠.
미국 코네티컷주 (우편번호 06811) 댄버리 골든 힐 로드 #9 6

팔마카 스탠리 더블유.
미국 뉴욕주 (우편번호 10701) 욘커스 멀베리 스트리트 6

로저스 조나단 에스.
미국 뉴저지주 (우편번호 07823) 벨비데어 박스 72엔 알.디. #2

말파스 데니스 비.
미국 텍사스주 (우편번호 77571) 라 포르테 카틀렛 레인 10447

몬피스톤 다니엘 제이.
미국 뉴욕주 (우편번호 10977) 스프링 밸리 트리니티 애비뉴 29

(74) 대리인 김명신

심사관 : 이종국

(54) 비-가수분해방법에의해형성된폴리알킬알루미녹산조성물

요약

본 발명은 알킬알루미늄 부분에 의해 알킬화될 수 있는 탄소-산소 결합으로 구성된 알루미녹산 전구체 조성물을 촉매적으로 유용한 알루미녹산 조성물로 비-가수분해적으로 전환시키는 방법에 관한 것으로서,
본 발명의 한 실시예에서, 촉매적으로 유용한 알루미녹산 조성물은 트리메틸알루미늄이 없는 폴리메틸알루미녹산 조성물이며, 중간 전구체는 트리알킬알루미늄 화합물, 또는 트리알킬알루미늄 화합물의 혼합물 및 알콜, 케톤, 카르복실산 또는 이산화탄소와 같은 탄소-산소 결합을 포함하는 화합물의 반응에 의해 형성되며, 지지되지 않거나 또는 지지되는 폴리메틸알루미녹산 조성물이 형성될 수 있는 것을 특징으로 한다.

대표도

도 1

명세서

배경기술

본 발명은 비-가수분해 방법에 의해 알루미녹산을 합성하는 방법 및 새로운 알루미녹산 조성물에 관한 것이다. 알루미녹산은 올레핀 중합화 촉매에 대한 성분으로 잘 알려져 있다.
알루미녹산 화합물은 Al-O-Al 부분을 포함하는 화학종이다. 광범위한 알루미녹산 종이 공지되어 있는 반면에 그들의 정확한 구조는 정확하게 알려져 있지 않다. 하기의 구조가 서술되어져 왔다(여기서 R은 알킬이고, X는 약 1 내지 약 40의 정수이다);
$R_2Al-O-AlR_2$
$(R_2Al-O-AlR_2)_2$
$R-(RAlO)_x-AlR_2$
$(RAlO)_x$
고리형 및 바구니 클러스터(cage cluster) 구조가 또한 제시되어 있다. 당분야의 통상의 지식을 가진 자에게 공지되어 있는 상기 물질은 동적 교환 반응 및 구조적 재배열을 쉽게 이룰 수 있는 다양한 종의 착혼합물이다. 상기 물질은 에스. 파신키비츠(S. Pasynkiewicz)의 Polyhedron, 9권, 429-453(1990)에 검토되어 있다.
때때로 “폴리메틸알루민-옥산”(PMAO)이라고 불리는 메틸알루미녹산은 단일-자리, 또는 메탈로센계 중합 촉매 시스템을 사용하는 올레핀 중합화에서 유용성이 큰 공지된 물질이다(예를들면 C.C. Crapo 등의 U.S. 특허 제4,960,878호의 1문단 14-29줄을 볼 것). PMAO는 종래에 트리메틸알루미늄(TMAL)의 가수분해를 조절함에 의해 제조되었다. 대개 가수분해는 불용성종으로 약간의 알루미늄을 손실하면서 일어난다. 대개 PMAO는 또한 이를 함유하는 용액에 대해 저장 안정성이 떨어질 뿐만아니라 지방족 용매에서 매우 낮은 용해도를 갖는데, 이것은 이들의 용도를 제한한다(U.S. 특허 제4,960,878호의 1문단, 30-46줄을 볼 것). 마지막으로 물질의 일반적인 분류중 가장 유용한 생성물은 폴리메틸알루미녹산이고; 다른 알킬알루미녹산은 잘 사용되지 않는다. TMAL은 고가의 개시물질이기 때문에, 생성된 PMAO는 고가이다.
PMAO를 제조하는데 있어서, 낮은 수득율, 낮은 용해도, 낮은 저장 안정성 및 고가의 반응물질의 문제는 여러 방법에 오직 한정된 성공률의 원인이 되었다. 하나의 방법은 PMAO를 주로 제조하는 방법이지만, 다른 알루미늄 알킬의 가수분해로부터 생성된, 소위 “변형된 메틸알루미녹산”(MMAO)을 형성하는 몇가지 성분을 포함한다. 상기 방법은 저비용으로 지방족 용매내 개선된 용해도 뿐만아니라 개선된 용액 저장 안정성을 가지는 메틸-함유 알루미녹산을 향상된 수득율로 주로 수득한 다. 그러나 메틸이외의 알킬기가 존재하기 때문에 상기 물질은 종래의 PMAO 만큼 항상 유효한 것은 아니다.
종래 기술은 본 발명과 특히 밀접한 관계가 있는 것으로 생각되는 특정의 문헌을 포함하며, 티. 몰(T. Mole) 및 동료에 의한 일련의 관련된 공보(E.A. Jeffrey 등의 Aust. J. Chem. 1970, 23, 715-724; A. Meisters 등의 Journal of the Chemical Society, Chem. Comm. 1972, 595-596; D.W. Harney 등의 Aust. J. Chem. 1974, 27, 1639-1653; A. Meisters 등의 Aust. J. Chem. 1974, 27, 1655-1663; 및 A. Meisters 등의 Aust. J. Chem. 1974, 27, 1665-1672)를 포함하며, 상기 문헌에는 트리메틸알루미늄(이하 “TMAL”로 약칭함)에 의해 산소 함유 유기물질의 완전 메틸화가 기술되어 있다. 상기 공보에 기술되어 있는 몇가지 반응이 하기에 기술 되었다:

Ph_3COH ——————> Ph_3CMe (1)

Excess TMAL, 19 hrs., 80 °C

$Ph_2(Me)COH$ ——————> Ph_2CMe_2 (2)

Excess TMAL, 20 hrs., 85 °C

$Ph(Me)_2COH$ ——————> $PhCMe_3$ (3)

Excess TMAL, 18 hrs., 110 °C

Me_3COH ——————> CMe_4 (4)

Excess TMAL, 42 hrs., 120 °C

$(4\text{-}Me\text{-}Ph)_2CO$ ——————> $(4\text{-}Me\text{-}Ph)_2CMe_2$ (5)

Excess TMAL, trace benzoic acid,
2 hrs., 170 °C

PhC(O)Me ——————> $PhCMe_3$ (6)

Excess TMAL, 65 hrs., 122 °C

Me_2CO ——————> CMe_4 (7)

Excess TMAL, 80 hrs., 175 °C

$PhCO_2H$ ——————> $PhCMe_3$ (8)

Excess TMAL, 24 hrs., 130-150 °C

$MeCO_2H$ ——————> CMe_4 (9)

Excess TMAL, 23 hrs., 130 °C

상기 작업은 유기물질의 전환에 초점을 두었고, 형성된 알루미늄 함유 생성물이 때때로 고찰되었다. 이들이 언급한 것들중 일부는 이론적 생성물로서 [$Me_2AlOAlMe_2$]를 보이는 마이스터스(Meisters) 등의 (Aust. J. Chem. 1974, 27, 1665-1672)의 반응식 (6) 뿐만아니라; 이론적 생성물로서 [$Me_2AlOAlMe_2$]를 보이는 마이스터스 등의 (Aust. J. Chem. 1974, 27, 1655-1663)의 반응식 (6)을 포함한다. 상기 문헌에 기재되어 있는 다른 관련된 언급은 상기 반응이 여전히 균일하지 않다는 사실이다(Harney 등의 Aust. J. Chem. 1974, 27, 1639-1653의 페이지 1643의 각주를 볼 것).

다른 관련된 언급은 Comprehensive Organometallic Chemistry II, E.W. Abel et al., eds., New York NY, Pergamon, 1995, 1권, 452페이지에 기술되어 있으며, 여기에는 알루미녹산의 몇가지 제조방법이 반응식 (54)-(57) 및 도식도 8에 기술되어 있는 것을 포함하여 제시되어 있다. 그러나 상기 제조방법에서의 알루미녹산은 단일-자리 촉매에 대한 공촉매로서 적당하지 않다.

당분야에 공지되어 있는 다른 문제점은 폴리메틸-알루미녹산(PMAO) 생성물내에 트리메틸알루미늄(TMAL)이 반드시 존재한다는 점이다. 특히, 엘. 레스코니(L. Resconi) 등의 Macromol. 1990, 23, 4489-4491 및 그안의 인용문헌은 통상의 방법으로 제조된 PMAO가 TMAL종 뿐만아니라 메틸알루미녹산종을 모두 포함하는 것을 보여준다. 상기의 연구원들은 다른 것들 중에 PMAO의 ^1H NMR에 두 개의 시그날이 존재한다는 결론에 기초를 두었다. 본 명세서의 일부를 형성하는 도 1은 상업적으로 입수가능한 PMAO의 ^1H NMR을 도시하고 있는데, 이 스펙트럼은 메틸알루미녹산종에 기인되는 넓은 피크 및 트리메틸알루미늄 종에 기인되는 구별되는 두번째 피크로 이루어져 있다. 엠.에스. 호위(M.S. Howie)의 “Methylaluminoxane and Other Aluminoxanes-Synthesis, Characterization and Production”, Proceedings, MetCon 、93, 245-266페이지, Catalyst Consultants Inc., Houston, TX 1993에는 PMAO가 TMAL을 항상 함유한다는 사실이 기술되어 있다. 예를들면 페이지 247에, “MAO는 항상 일정량의 TMA를 함유한다”고 기술되어 있다. 또한 호위(Howie)는 “MAO에서 TMA를 전체 제거하는 것이 입증되어 있지 않지만, 낮은 수준으로 감소시키면 다른 문제를 일으킨다”고 지적하고 있다.

발명의 요약

하나의 구체예에서 본 발명은 트리알킬알루미늄 함량이 실질적으로 존재하지 않는 알킬알루미녹산을 포함하는 촉매적으로 유용한 조성물인 새로운 조성물에 관한 것이다. 예를들면 본 발명의 생성물의 ^1H NMR에서 TMAL이 생성물내에 존재하는 종으로서 따로 식별되지 않는다.

본 발명은 또한 비-가수분해 방법(예를들면 열적 및/또는 촉매적인 방법)을 사용하여 알루미녹산 전구체 조성물의 특정 형태로부터 알루미녹산을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 하기에 자세히 설명될 것이다. 상기의 비-가수분해 방법에 의해 궁극적으로 목적하는 알루미녹산 생성물로 전환될 수 있는 중간 알루미녹산 전구체 조성물은 탄소-산소 결합을 포함하는 반응물질에 의해 트리알킬알루미늄 화합물 또는 그의 혼합물을 처리함으로서 제조된다. 중간 알루미녹산 전구체 조성물을 형성시키기 위한 처리후, 중간 알루미녹산 전구체 조성물이 비-가수분해 전환되어, 촉매적으로 유용한 알루미녹산 조성물이 제공된다. 여기에 기술된 방법은 상 기 생성물의 ^{1}H NMR 스펙트럼에 의해 측정되는 것과 같이 그안에 존재하는 종으로서 TMAL이 실질적으로 존재하는 종래의 폴리메틸알루미녹산 조성물 뿐만아니라 본 명세서의 발명의 요약의 제1 문단에 언급되어 있는 새로운 알킬알루미녹산을 형성하기위해 사용될 수 있다는 것이 명백하게 이해될 수 있다. 또한 여기에 기술된 방법은 폴리메틸알루미녹산의 형성 뿐만아니라 알킬알루미녹산의 형성에 유용하다는 것이 인지되어야 한다. 대부분의 경우에, 유리 TMAL 함량을 적게 갖는 폴리메틸알루미녹산 생성물을 수득하는 것이 바람직하다. 그러나 알루미녹산 조성물내에 남아있는 유리 TMAL 함량은 상기 방법에서 반응 조건 및 화학량론을 조절함으로써 매우 낮은 수준에서 50%를 초과하는 수준으로 조정될 수 있다.
바람직한 구체예에서 본 발명은 헥산, 헵탄, 옥탄 또는 데칸과 같은 지방족 탄화수소 용매에 바람직한 특성인 상용성을 갖는 개선된 용액 안정성의 폴리메틸알루미녹산 조성물을 제공할 수 있다. 상기의 방법은 목적하는 생성물을 제조하는데 알루미늄 값을 크게 회복(수득)할 수 있다. 또한 상기 방법은 올레핀 단량체의 중합화에서 높은 활성을 주는 메틸알루미녹산 생성물을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

본 명세서의 일부를 형성하는 도면은 본 발명의 특정의 특성을 부가적으로 설명하기위하여 제공된다. 도 1은 상업적으로 입수가능한 PMAO의 ^{1}H NMR을 도시하고 있는데, 이 스펙트럼은 메틸알루미녹산 종에서 기인되는 넓은 피크 및 트리메틸 알루미늄종에서 기인되는 구별되는 두번째 피크로 이루어져 있다. 도 2는 용이하게 다룰 수 있고, 잘 실시되는 본 발명의 방법에서 하나의 특정예에 따라 제조될 수 있지만, ^{1}H NMR에 의해 따로 식별될 수 있는 종으로 TMAL이 실질적으로 존재하지 않는 새로운 PMAO 생성물을 보여준다.

발명의 상세한 설명

이미 언급된 바와 같이, 본 발명의 바람직한 구체예는 (1) 적당하게 구성된 알킬알루미녹산 전구체 조성물의 비-가수분해 전환에 의해 촉매적으로 유용한 메틸알루미녹산 조성물이 제조되는 방법, 및 (2) 촉매적으로 유용한 메틸알루미녹산 조성물이고, 실질적으로 트리메틸알루미늄 함량이 존재하지 않는 폴리메틸알루미녹산 조성물에 관한 것이다.
상기 중간 전구체 조성물은 탄소-산소 결합을 포함하는 기를 알킬화할 수 있는 알루미늄과 초기에 결합하며, 전구체 내에 함유되어 있는 알킬기를 함유하도록 구성된 유기알루미늄 조성물이다. 상기 탄소-산소 함유기의 알킬화가 일어날 때, 상기 전구체의 상기 기내에 함유되어 있는 산소원자는 중간 전구체가 목적하는 알루미녹산 생성물로 전환되는 본 발명의 제조방법의 일부중에 알킬알루미늄 부분으로 첨가된다.
알킬알루미늄기에 의해 알킬화할 수 있고, 산소에 화학적으로 결합하는 탄소 뿐만아니라 약간 양의 알킬알루미늄기를 함유해야 하는 중간 전구체 조성물을 제조 할 수 있는 많은 방법들이 당분야의 통상의 지식을 가진 자에게 알려져 있다. 상기 전구체 조성물의 특성을 설명하기위하여, 상기 형태의 적당한 조성물을 제조하는 방법의 예를 하기에 제공할 것이다. 그러나 본 방법예는 정확하게 알려진 화학구조가 없이 광범위한 화학종을 통합할 수 있는 바람직한 알루미녹산 전구체 조성물의 제조방법과 같은 여기서 예시되는 특정의 방법으로 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 예를들면 하기의 설명으로 부터 명백해지는 것과 같이, 벤조페논과 같은 케톤이 트리메틸알루미늄과 같은 트리알킬알루미늄 화합물과 반응한다면, 첨가 반응이 일어날 것이다. 상기의 결과물은 알킬알루미늄기(이 경우에, 메틸알루미늄) 및 탄소가 또한 산소에 결합된 작용기(이 경우, 1,1-디페닐-에톡시 작용기)를 함유하는 조성물일 것이다:

$$Me_3Al + 0.8\ R_2C{=}O \longrightarrow Me_{2.2}Al(OC(Ph)_2Me)_{0.8}$$

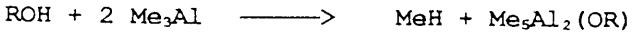
유사한 전구체 조성물은 선택적인 방법으로 형성될 수 있으며, 하기에 상세히 기술되어 있다. 다른 예로는 염 복분해 반응을 하기에 기술하였다:

$$Me_{2.2}AlCl_{0.8} + 0.8\ NaOC(Ph)_2Me \longrightarrow Me_{2.2}Al(OC(Ph)_2Me)_{0.8} + 0.8\ NaCl$$

상기에 언급된 것과 같이, 상기 전구체 중간 조성물은 탄소-산소 화학결합을 함유하는 반응물질을 사용하여 형성될 수 있다. 사용될 수 있는 적당한 반응물질은 대표적인 예로서 알콜, 케톤 및 카르복실산에서 선택될 수 있다. 본 연구에서 발견되어진 특히 적당한 무기 반응물질은 이산화탄소이다.
본 발명의 바람직한 구체예에서, 상기 전구체 조성물은 트리메틸알루미늄을 알콜, 케톤, 카르복실산 또는 이산화탄소와 같은 산소화된 유기 화합물로 처리함에 의해 제조된다. 카르복실산 또는 이산화탄소의 경우에, 몇가지 알루미녹산 부분이 제조될 것이다(예를들면 1996년 5월 22일 출원되어 함께 계류중인 출원 U.S. 일련 번호 제08/651,290호를 볼 것). 상기의 모든 경우에, 당분야에 공지되어 있는 것과 같이(예를들면 상기에 주어진 완전 메틸화에 대한 인용 및 그안의 참고문헌을 볼 것), 알콕시알루미늄 또는 아릴알콕시알루미늄 부분이 형성될 것이다. 하기의 반응식은 알콕시알루미늄 또는 아릴알콕시알루미늄계 알루미녹산 전구체 조성물을 형성하기 위한, 트리메틸알루미늄 및 산소화된 유기분자의 가능하고, 비제한적인 반응예를 나타낸다(여기에서, R 및 R ′ 는 같거나 또는 다를 수 있고, 알킬 및/또는 아

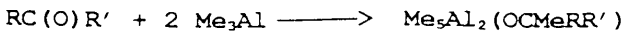
릴에서 선택되며, TMAL은 트리메틸알루미늄을 나타낸다):

반응식 1

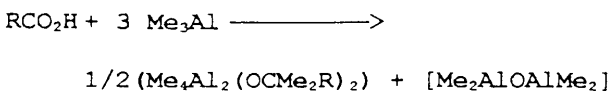


반응식 2

반응식 3



반응식 4



본 발명의 가장 바람직한 구체예는 알콕시알루미늄 또는 아릴알콕시알루미늄 부분을 함유하는 메틸알루미녹산 전구체 및 목적하는 메틸알루미녹산 생성물을 형성할 때 카르복실산 또는 이산화탄소를 사용하는 것이다.

일단 상기 바람직한 메틸알루미녹산 전구체 조성물이 형성되면, 본 발명의 주된 요소는 상기 전구체를 열적 및/또는 촉매적으로 전환시켜 목적하는 촉매적으로 유용한 메틸알루미녹산 조성물을 제조하는 것이다. 종래 문헌에는 상기 전구체 조성물이 완전 메틸화 유기 유도체를 형성하기위해 전환될 수 있다고 지적하고 있지만, 촉매적으로 활성인 알루미녹산 조성물의 형성도 개시되어 있지 않으며, 메틸알루미녹산을 포함하는 상기 촉매적으로 유용한 조성물을 형성하기 위한 적당한 조건도 개시되어 있지 않다. 종래기술에서 최근 검토(Comprehensive Organometallic Chemistry II, 1권 452페이지)에서는 사실상 카르복실산 반응물질이 “촉매적인 용도에 적당한 알루미녹산을 생성하지 않는다”라는 기초하에 폴리메틸알루미녹산이 처리되는 것을 제시하였다. 상기 종래기술은 또한, 본 발명의 특정 구체예에서 새로운 TMAL-저함유 생성물의 제조가능성 뿐만아니라 본 발명의 방법의 바람직한 생성물의 개선된 저장 안정성 특성 및 지방족 탄화수소 용해도를 알아내는데 실패했다. 상기 종래문헌에는 이산화탄소의 완전 메틸화가 기재되어 있지 않은 것을 알 수 있다. 또한 이후에 제공된 실시예에서, 상기 반응이 종래 기술의 불균일한 예와는 반대로 균일하다는 조건을 발견하였다.

본 발명은 또한 특정 구체예에서 PMAO 및 TMAL에 대한 분리된 시그날이 생성 물의 ^{1}H NMR에서 관찰되지 않기 때문에 본 발명에 의해 PMAO를 형성시키면, TMAL이 실질적으로 존재하지 않는 생성물이 수득된다는 것이 발견되었다.

본 발명의 방법은 종래에 알려져 있는, 알루미녹산을 제조하기위한 가수분해 방법과 비교하여 알루미늄이 높게 회수된다. 본 발명의 제조방법은 또한 종래에 알려져 있는 알루미녹산을 제조하기위한 가수분해 방법과 비교하여 개선된 저장 안정성을 갖는 폴리메틸알루미녹산을 생성할 수 있다. 마지막으로, 본 발명의 방법은 종래에 공지되어 있는 알루미녹산을 제조하기위한 가수분해 방법과는 달리, 지방족 용매의 존재하에서 폴리메틸알루미녹산을 높은 수득율로 제조할 수 있다.

메틸알루미녹산 전구체를 전환시키기 위한 바람직한 방법은 전구체를 갖는 메틸알루미녹산의 촉매적으로 유효한 양을 선택적으로 첨가 또는 원위치(in situ) 형성하고, 합리적인 시간동안 목적하는 메틸알루미녹산 조성물로 전환되기에 충분한 최저 온도에서 상기 물질을 가열하는 방법이다. 상기 반응은 또한 상기 방법에서 선택적인 성분인 용매가 존재한다면, 다른 방법으로 용매의 정량을 제거하거나 또는 한정시킴에 의해 유기금속종의 농도를 증가시켜서 용이하게 될 수 있다.

본 발명은 가장 바람직한 구체예에서 촉매적으로 유용한 폴리메틸알루미녹산 조성물을 제조하는 새로운 방법에 관한 것으로서, 생성된 폴리메틸알루미녹산 조성물은 트리메틸알루미늄이 실질적으로 존재하지 않는 새로운 폴리메틸알루미녹산 조성물이다. 상기 방법은 상기에 기술한 것과 같이 적당하게 구성된 전구체 조성물을 열적 및/또는 촉매적으로 전환하는 방법을 포함한다. 전구체 조성물을 제조하 기위한 바람직한 방법은 트리메틸알루미늄을 카르복실산 또는 이산화탄소로 처리하는 것이다. 그러나 당분야의 통상의 지식을 가진 자에게 공지되어 있는 것과 같이, 목적하는 최종 생성물로 전환되는 전구체 조성물을 제조하는데 사용될 수 있는 많은 다른 방법들이 있다.

목적한다면, 지지된 폴리알킬알루미녹산 조성물은 적당한 지지 물질의 존재하에서 상기의 반응을 실행함에 의해 제조될 수 있다. 선택적으로 지지된 알킬알루미녹산은 또한 불연속적인 분리된 단계에서 본 발명의 알킬알루미녹산을 형성하고, 그후 상기 알킬알루미녹산을 지지물질과 반응시킴에 의해 제조될 수 있다. 실리카와 같은 산화 지지된 물질이 특히 바람직하다. 알킬알루미녹산이 가용성 형태이고, 지지물질과 조합된 후에 용액의 밖으로 나와 지지체와 접

촉하여 전체 시스템이 냉각되도록, 충분히 높은 온도에서(예를들면 적어도 85℃, 바람직하게 약 100℃) 적당하게 가열된 용매내에 알킬알루미녹산을 갖는 것이 바람직하다.
본 발명의 비-가수분해적 PMAO("PMAO-IP")는 상기 지지된 메틸알루미녹산("SMAO")의 제조에서 종래의 가수분해적으로 제조된 PMAO에 비해 놀라운 잇점을 가지고 있는 것이 발견되었다. PCT 특허 공보 WO 96/16092에서는 비활성 대기 및 지지체물질에 알루미녹산을 고정시키기에 충분한 온도에서 알루미녹산을 함유하는 지지물질을 가열함에 의해 제조되는 지지촉매 성분이 기술되어 있다. 상기 공보에서, 상기 알루미녹산 및 지지체는 먼저 희석제 또는 용매내에서 접촉되고, 이는 가열처리단계전에 제거된다. 상기 문헌은 트리메틸알루미늄종의 조절된 가수분해에 의해 제조되는 알루미녹산의 사용에 의존한다. 본 출원은 지지된 촉매 성분을 제 조하는 것의 문제에 적용된 적 없는, 알루미녹산에 대한 새로운 비-가수분해적 경로에 관한 것이다. 놀랍게도, 본 발명에 따르면, 종래의 가수분해적 폴리메틸알루미녹산(PMAO) 대신에 비-가수분해적인 폴리메틸알루미녹산(PMAO-IP)을 사용하면, 알루미늄의 회수율이 높고, 추출가능한 알루미늄이 적고, 전이금속성분과의 우수한 결합능력을 가지고, 및 우수한 중합화 활성을 갖는 촉매로 전환될 수 있는 지지된 알루미녹산 촉매성분이 제조된다는 것을 알았다. 상응하는 지지된 알루미녹산 촉매 성분이 종래의 가수분해적으로 제조된 PMAO로부터 제조되는 경우, 알루미늄의 회수율이 낮은 것이 관찰되었고, 생성되는 지지된 알루미녹산 촉매 성분은 예를들면 지르코늄과의 결합능력이 떨어졌다.
당분야의 통상의 지식을 가진 자에게 알려져 있는 것과 같이, 본 발명의 제조방법에 의해 형성될 수 있는 알루미녹산 생성물은 현재 이와 같은 방법으로 사용되고 공지되어 있는 알루미녹산 조성물의 현재 사용과 유사한 방법으로 올레핀 단량체의 중합화에 유용한 단일-자리(메탈로센계) 촉매시스템에서 공촉매로서 유용하다.
본 발명의 하기의 실시예에 의해 부가적으로 설명될 것이다.

실시예

스탠다드 무공기 글로브박스(air-free glovebox) 및 쉬렌크 라인 기술이 사용된다. 중합화 시험은 1000:1 Al:Zr에서 존재하는 알루미녹산을 갖는 촉매 전구체 성분으로서 rac-에틸렌비스인데닐지르코늄 디클로라이드:트리메틸알루미늄 1:30 을 사용하여 150psig의 전체압력하(에틸렌+헥산+수소) 85℃의 헥산에서 실시된다. 톨루엔내 폴리메틸알루미녹산(PMAO)(9.0wt% Al) 및 트리메틸알루미늄(37.2wt% Al)은 아크조 노벨 케미칼스 인코퍼레이티드, 디이르 파크 티엑스(Akzo Nobel Chemicals Inc., Deer Park TX)에서 얻었으며, 공급받은 대로 사용하였다. 벤조페논 및 벤조산은 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.)에서 얻었으며, 질소대기하에 두고, 그렇지않으면 공급받은 대로 사용하였다.
실시예 1
트리메틸알루미늄 용액(트리메틸알루미늄 2.00g, 톨루엔 15.6g)을 실온에서 20분간 벤조페논 용액(벤조페논 4.02g, 톨루엔 15.6g)으로 처리하고, 생성된 혼합물을 60℃에서 1시간 30분동안 가열하여 전체 조성$((C_6H_5)_2MeCO)_{0.8}AlMe_{2.2}$를 갖는 알킬알루미늄 아릴알콕시드 용액을 얻었다. 상기 생성물을 ^1H NMR에 의해 분석한 결과, 이 생성물이 하기의 분리된 화합물의 혼합물이라는 것이 나타났다; $((C_6H_5)_2MeCO)_1AlMe_2$ 및 $((C_6H_5)_2MeCO)_1Al_2Me_5$. 상기 생성물을 60℃에서 여러 시간동안 그대로 가열하고, ^1H NMR에 따라 불변한채로 남았다.
촉매량(0.35g, 9.0wt%Al)의 PMAO를 알킬알루미늄 아릴알콕시드 용액에 첨가하고, 그 혼합물을 60℃에서 3.2시간동안 가열하였다. 끝날때쯤 이를 ^1H NMR로 분석한 결과 알콕시 알루미늄종은 더 이상 존재하지 않았으며, 알루미녹산 부분이 존재함을 알았다. 아크조 노벨 케미칼스 인코퍼레이티드에서 제조된 종래의 PMAO로 보통 약 700kg PE/g Zr hr을 수득하는 에틸렌 중합시험에서, 종래의 PMAO 대신에 상기 폴리메틸알루미녹산을 사용하여 1380 kg PE/g Zr hr이 수득되었다.
실시예 2
트리메틸알루미늄 용액(트리메틸알루미늄 2.00g, 톨루엔 3.10g)을 벤조산 용액(톨루엔 18.4g내 벤조산 1.35g)으로 0℃에서 20분간 처리하였다. 메탄가스가 발생되었다. ^1H NMR 분석은 상기 혼합물이 $PhMe_2COAl$ 및 Me-Al과 Al-O-Al 부분을 함유한다는 것을 나타냈다. 상기 혼합물이 80℃에서 24시간동안 가열될 때, 더 이상 변화되지 않았다.
촉매량(0.83g, 9.0wt% Al)의 PMAO를 알킬알루미늄 알콕시드 및 알루미녹산 용액에 첨가하고, 진공에서 용매를 제거하여 맑고, 약간 점성을 띤 액체를 얻었다. 상기 액체를 80℃에서 1시간 55분동안 가열하여 맑고 비결정의 톨루엔 용해성 고체를 얻었다. ^1H NMR 분석은 알콕시 알루미늄종이 더 이상 존재하지 않는다는 것과 알루미녹산 부분이 존재한다는 사실을 나타냈다. 불용성 알루미늄-함유 부산물이 형성되지 않았기 때문에 상기 제조에 의해 촉매적으로 유용한 폴리메틸-알루미녹산을 정량적 수득율로 얻었다. 50℃에서 진행한 가속 노화시험(aging test)에서, 본 실시예에서 제조된 폴리메틸알루미녹산은 맑고, 균질하며, 10일까지 무겔상태였던 반면, 종래의 가수분해적으로 제조된 상업적 PMAO는 같은 온도에서 3 내지 5일안에 겔 형성을 나타냈다. 본 실시예의 폴리메틸알루미녹산을 사용한 에틸렌 중합시험 에 의해 680kg PE/g Zr hr이 얻어졌다.
실시예 3
TMAL(15.00g)을 톨루엔(9.25g)과 혼합하고, 실온에서 8시간동안 이산화탄소(3.74g)와 반응시켜서 알콕시알루미늄 및 알킬알루미녹산-함유 PMAO 전구체 조성물을 제조하였다. 상기 혼합물을 100℃에서 24시간동안 가열하여 맑고 점성의 액체를 수득하였으며, 이 액체의 ^1H NMR 분석은 이것이 PMAO로 전환되는 것을 나타냈다. 알콕시알루미늄종은 NMR 분석에 의해 더 이상 검출되지 않았다. 불용성 알루미늄-함유 부산물은 형성되지 않았기 때문에, 상기 제조에 의해 촉매적으로 유용한 폴리메틸알루미녹산을 정량적 수득율로 얻었다. 상기 물질로 한 중합시험에서 30분 시험하여 2400kg PE/g Zr hr을 얻었다.

실시예 4

실시예 2에 기술된 방법과 같은 방법을 사용하여, 톨루엔 9.51g내 TMAL(8.00g)을 순수 벤조산(5.40g)으로 20분간 처리하여 아릴알콕시알루미늄-함유 메틸알루미녹산 전구체를 얻었다. 상기 혼합물을 80℃에서 5시간동안 가열하여 PMAO로 전환시켰다. 불용성 알루미늄-함유 부산물은 형성되지 않았기 때문에, 상기 제조에 의해 촉매적으로 유용한 폴리메틸알루미녹산을 정량적 수득율로 얻었다.

도 1은 상업적 원료로부터 수득된 종래 PMAO의 ^{1}H NMR 스펙트럼의 Me-Al 영 역을 나타낸다. 상기 스펙트럼은 두 개의 시그날, 즉 메틸알루미녹산종에 의한 넓은 시그날 및 트리메틸알루미늄종에 의한 가는 영역을 포함한다. 도 2는 본 실시예에서 제조된 PMAO의 스펙트럼의 동일 영역을 나타낸다. 상업적으로 입수가능한 PMAO와 달리, 본 발명의 물질은 도시된 영역내에서 오직 하나의 넓은 시그날을 나타낸다. TMAL에서의 ^{1}H NMR 시그날이 구별되지 않는다는 점에서 상기 생성물에는 실질적으로 TMAL이 존재하지 않는다.

실시예 5

트리메틸알루미늄 용액(데칸 4.94g내 8.0g)을 이산화탄소(이산화탄소 1.9g)로 실온에서 8시간동안 처리하였다. ^{1}H NMR 분석은 상기 혼합물이 $(CH_3)_3CO$-Al, CH_3-Al 및 Al-O-Al 부분을 함유한다는 것을 나타냈다. 상기 시료를 100℃에서 24시간동안 가열하였더니 ^{1}H NMR 스펙트럼에서 아무 변화도 없었다. 그러나 120℃에서 5시간동안 가열할 때 반응혼합물은 약간 흐리게 되고 냉각후 점성의 액체를 형성하였다. 상기 생성물로부터 알루미늄-함유 부산물 고체를 분리할 필요가 없기 때문에, 상기 제조에 의해 촉매적으로 유용한 폴리메틸알루미녹산을 정량적 수득율로 얻었다. ^{1}H NMR 분석은 데칸 용매로 인한 시그날, 미량의 잔류 t-부톡시 시그날 및 메틸알루미녹산종으로 인한 넓은 시그날을 나타냈다.

본 실시예에서 제조된 폴리메틸알루미녹산을 사용한 에틸렌 중합시험은 1100 kg PE/g Zr/hr을 얻었다.

실시예 6-15

본 실시예 6-15에서의 모든 처리조작은 쉬렌크 라인 처리 및 비활성 대기 글로브 박스 기술을 포함한 최선의 유용한 무공기 기술로 진행되었다. 박스 대기의 온라인 검사는 일반적으로 산소 0.1-1.5ppm(전실 문을 열 때 2-6ppm으로 간단히 증대) 및 물 0.5-3ppm(약 6ppm으로 증대)을 나타냈다. 중합시험은 오토클레이브 엔지니어(Autoclave Engineers)제 재킷 1ℓ 스테인레스 스틸 지퍼클레이브 (ZIPPERCLAVE) 오토클레이브내에서 진행하였다. 중합반응은 촉매 25-50㎎(Zr 1-2μmol 함유, 기대되는 활성과 계획된 시험기간에 의존), 500㎖ 헥산 및 2mmole TEAL(불순물 제거제로서 존재)로 채워진 반응기에 공급되는 150psig 에틸렌으로 진행하였다. 각 중합시험전에, 반응기 몸체를 제거하고, 100-120℃에서 1시간동안 (가열/냉각 자켓으로부터 배출되는 물과 함께) 오븐건조시켰다. 반응기 몸체가 여전히 따뜻할때 반응기를 항상 재조립하고, 반응기가 다소 냉각되었으면 질소로 15-30분동안 씻어냈다. 세정후, 재순환 배쓰를 다시 연결하고, 반응기를 50℃로 가열하였다. 반응기를 헥산(300㎖)내 TEAL(0.2mmole)로 전처리하였다. 사용하기전에, DAVISON 948 마이크로-구형의 실리카를 질소 유동층내에서 하소하여 탈수했다. 표 1은 상기 방법에서 사용한 실리카를 요약한다.

비가수분해적으로 제조된 폴리메틸알루미녹산(PMAO-IP)을 상기 실시예 3의 일반적인 기술에 따라 제조하였다.

[표 1]

하소결과

	하소 온도 (℃)	중량손실 (%)	잔류 OH (mmole/g)
실리카 A	200℃	3.9	1.52
실리카 B	400℃	6.2	1.06
실리카 C	400℃	5.5	1.06
실리카 D	600℃	7.1	0.65
실리카 E	600℃	6.2	0.71

SMAO의 일반적인 제조방법 : 본 방법은 표 2 및 표 3의 모든 시료에 대해 사용된 방법이다. 가스 유입구, 소결-유리 차단 가스출구, 온도 센서 및 오버헤드 교반기(초승달형 패들)가 구비된 가지 세 개 달린 유리 반응기(250㎖)를 질소 대기하에 두고, 실리카(실리카 D) 10.11g으로 채웠다. 톨루엔(45g)을 첨가하여 슬러리를 형성하고, 교반하기 시작했다. 그후 23-24℃에서 0.5시간동안 교반하면서 분취량의 PMAO-IP 용액(14.91g, 14.8wt% Al)을 적상으로 첨가하였다. 첨가를 완결한 후, PMAO-IP를 확실히 용해시키기 위해 반응 혼합물을 100℃로 가열하였고, 상기 온도에서 1시간동안 유지하였다. 반응 혼합물을 실온으로 다시 냉각시킨 후, 1/4인치 외부직경의 폴리에틸렌 튜브 캐뉼라를 통해 가스 유입구, 소결-유리 차단 가스출구 및 온도 센서가 구비된 바닥-소결된 가지 세 개 달린 유리 반응기(250㎖)로 옮겼다. 상청액을 제거하고, SMAO 생성물을 바닥 프릿(bottom frit)을 통해 여과에 의해 분리하였다. 여과물을 포집하고, 분석하기 위해 방치하였다. 그리고나서 SMAO를 50℃ 배쓰내에서 진공건조하여 자유유동성 분말을 수득하였다. 상기 결과는 표 2 및 표 3에 요약되어 있다;

[표 2]
SMAO 제조 데이터 요약

	SiO_2	SiO_2 (g)	PMAO	PMAO (wt% Al)	톨루엔 (총 g)	SMAO (g)	SMAO (wt% Al)
비교 실시예 A	실리카 B	5.0	종래	9.0	60.2	5.5	9.7
실시예 6	실리카 A	10.0	PMAO-IP	14.8	89.41	13.2	12.2
실시예 7	실리카 C	20.0	PMAO-IP	15.1	186.7	20.97	11.4
실시예 8	실리카 D	10.0	PMAO-IP	14.8	90.2	12.83	12.3
실시예 9	실리카 E	10.0	PMAO-IP	13.3	66.2	14.1	14.1
실시예 10	실리카 E	100	PMAO-IP	13.3	801	144	13.3

[표 3]
SMAO 제조의 요약

시료	Al:SiO_2 [1] (g/g)	Al (wt%)	% Al as [2] SMAO	용액 Al [3] wt%	% Al 가용성 [4]
비교 실시예 A	0.18	9.7	60	0.43	16
실시예 6	0.18	12.2	91	0.13	8
실시예 7	0.18	11.4	68 [5]	0.28	6
실시예 8	0.18	12.3	88	＜0.01	0
실시예 9	0.22	14.1	90	＜0.01	0
실시예 10	0.22	13.3	87	＜0.01	0

[1] 채워진 알루미늄(g)/채워진 탈수 실리카(g)
[2] SMAO에서 회수된 알루미늄 프랙션(%)
[3] SMAO 제조에서 경사분리되거나 여과된 상청액내 알루미늄 농도
[4] 여과물 또는 경사분리물에서 회수된 알루미늄 프랙션(%)
[5] 상기 시료내에서 특별한 취급 손실이 있었음

촉매로의 전환:

톨루엔내 비스-인데닐 디메틸지르코늄(BIZ-M) 용액으로부터 SMAO와 결합시켜 1 Zr : 100 Al 이하가 되도록 함으로써 표 3의 SMAO 시료가 단일-자리계 에틸렌 중합 촉매로 전환되었다. 열전쌍, 스토퍼 및 소결 가스 어댑터를 포함하는 아세-쓰레디드(ace-threaded) 가스 유입구 어댑터를 구비한 250㎖ 촉매 제조 플라스크(바닥 프릿을 구비한 가지 세 개 달린 플라스크)를 설치하고, 진공에서 시험하였다. 글로브 박스에서 작업하면서, 상기 장치에 선택된 SMAO 시료 5g을 채우고, 중앙 스토퍼를 오버헤드 교반 축으로 대체시켰다. 동시에 건조 톨루엔 한 개의 충전물 10g, 세 개의 충전물 15g을 세륨-캡화 시료 바이알에 설치하였다. 또한 이때 BIZ-M(보통 약 100㎎)과 작은 교반 막대를 구비한 50㎖ 격벽 병을 제조하였다. 충분한 톨루엔(전형적으로 30g)을 첨가하여 완전히 용해시켰다.

쉬렌크 라인에서 작업하는데 있어서, 먼저 톨루엔 충전물 10g을 실리카를 슬러리화하는데 사용하였다. 그리고나서 교반을 조심스럽게 시작했다. 그후 SMAO 시료내 1 Zr: 100 Al을 제공하기위해 충분한 BIZ-M을 첨가하고, 상기 혼합물을 50°C로 1시간동안 가열하고, 여과하였다. 그후 촉매를 톨루엔 충전물 15g으로 2번 세척하였다. 모든 여과물을 결합시켰다.

교반기를 스토퍼로 대체시키고, (용매 증기의 배출로 인한) 촉매의 '분출(fountaining)'이 더 이상 관찰되지 않을때까지(일반적으로 30분 미만) 촉매를 실온에서 진공건조하였다. 그후, 촉매를 실온에서 30분 더 건조시키고, 35°C에서 30분 더 건조시켰다. 하기 표 4-6은 촉매 제조 및 성능 데이터의 요약이다:

[표 4]
촉매 제조의 요약 6

SMAO 시료	촉매 시료	Al [7] wt%	Al [8] Rcvry	Sol. Al [9]	Zr [10] wt%	Zr [11] Rcvry	Sol.Zr [12] ppm	Al/Zr 비율	D10 D50 D90 (마이크론)

				wt%							
비교 실시예 A	비교 실시예 B	8.3	81	0.13	0.21	47	74	133	15	56	83
실시예 6	실시예 11	11.9	96	0.03	0.39	90	<8	103	25	51	76
실시예 7	실시예 12	11.4	74	<0.01	0.38	96	<8	101	30	53	80
실시예 8	실시예 13	11.9	88	<0.01	0.40	96	<8	101	20	49	73
실시예 9	실시예 14	13.9	93	<0.01	0.43	85	<8	109	22	48	72
실시예 10	실시예 15	13.3	95	<0.01	0.44	92	<8	102	17	51	79

6 상기 및 하기 표내 시료에 대한 'key'로서 표 3에 사용됨
7 분리된 촉매내 알루미늄 농도
8 분리된 촉매내에서 회수된 알루미늄 프랙션(%)
9 촉매 제조물로부터 경사분리되거나 여과된 상청액내 알루미늄 농도
10 분리된 촉매내 지르코늄 농도
11 분리된 촉매내 회수된 지르코늄 프랙션(%)
12 촉매 제조물로부터 경사분리되거나 여과된 상청액내 알루미늄 농도

[표 6]
성능 결과 요약

SMAO 시료	촉매 시료	활성 kg PE/g hr	D10 D50 D90 (마이크론)			PBD g/㎖
비교 실시예 A	비교 실시예 B	0.5	-	-	-	0.39
실시예 6	실시예 11	0.6	306	388	468	0.32
실시예 7	실시예 12	0.7	-	-	-	0.34
실시예 8	실시예 13	0.65	-	-	-	0.34
실시예 9	실시예 14	1.6	432	507	573	0.36
실시예 10	실시예 15	1.3	392	451	492	0.36

상기 데이터는 PMAO-IP가 하소된 실리카에 종래 PMAO-IP보다 더 완전히 결합되어 더 높은 알루미늄 부하를 갖는 SMAO를 제조하고, 지르코늄종에 더 완전히 결합하는 SMAO를 제조하여 더 활성적인 촉매를 형성하는 것을 나타낸다.
상기 실시예는 본 발명의 특정 실시예를 주로 기술하기 때문에 한정된 방법으로 이해되지 않아야 한다. 청구하는 보호범위는 하기 청구의 범위에 기술되어 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
알킬알루미늄 부분에 의해 알킬화될 수 있는 탄소-산소 결합을 함유하는 부분을 포함하는 알루미녹산 전구체 조성물을 비-가수분해 전환시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 촉매적으로 유용한 알킬알루미녹산 부분을 포함하는 조성물의 제조 방법.

청구항 2.
제 1 항에 있어서,
상기 알루미녹산 전구체 조성물은 트리알킬알루미늄 화합물, 또는 트리알킬알루미늄 화합물의 혼합물, 및 탄소-산소 결합을 포함하는 화합물의 반응에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3.
제 1 항에 있어서,
상기 알루미녹산 전구체 조성물이 트리알킬알루미늄 화합물, 또는 트리알킬알루미늄 화합물의 혼합물 및 이산화탄소의 반응에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4.
제 1 항에 있어서,
상기 화합물은 알콜, 케톤 및 카르복실산으로 구성되는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5.
제 1 항에 있어서,
상기 전구체 조성물은 열적으로 전환되고, 트리알킬알루미늄 화합물, 또는 트리알킬알루미늄 화합물의 혼합물 및 이산화탄소의 반응에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 6.
제 5 항에 있어서,
상기 트리알킬알루미늄 화합물의 혼합물은 트리메틸알루미늄, 및 2개 이상의 탄소원자를 포함하는 알킬기로 이루어진 하나 이상의 트리알킬알루미늄 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 7.
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 생성물.

청구항 8.
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리메틸알루미녹산 생성물.

청구항 9.
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 지지된 생성물.

청구항 10.
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 지지된 폴리메틸알루미녹산 생성물.

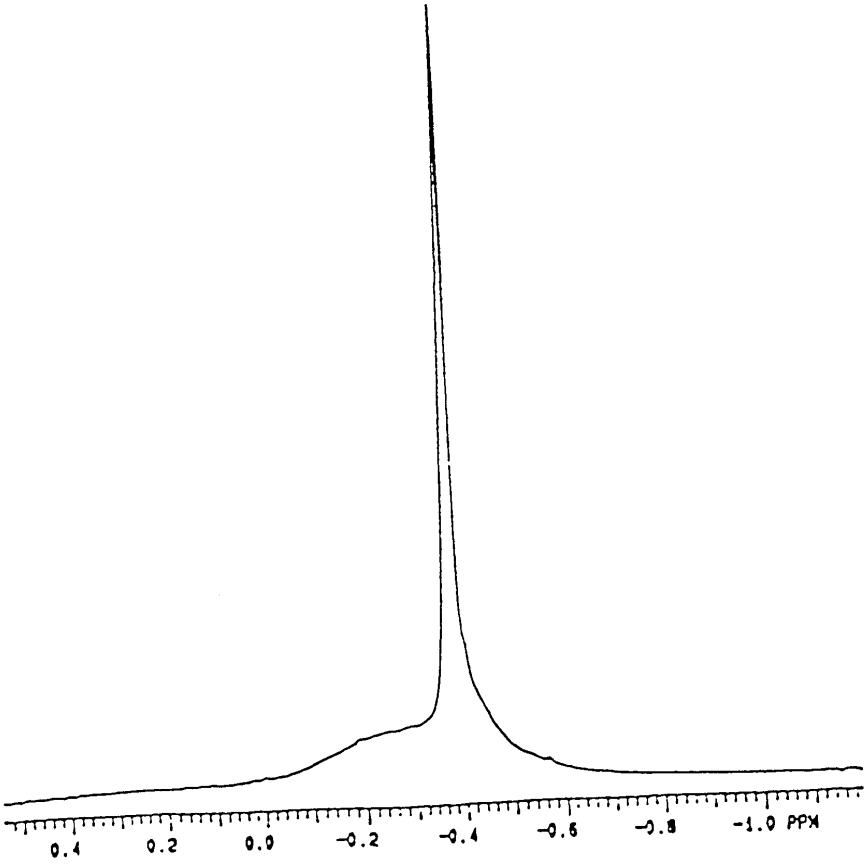
청구항 11.
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 실리카-지지된 폴리메틸알루미녹산 생성물.

청구항 12.
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조되는 알루미녹산을 선택적으로 지지체상에 포함하는, 올레핀의 중합화에 사용되기 위한 촉매 조 성물.

청구항 13.
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조되는 폴리메틸알루미녹산을 선택적으로 지지체상에 포함하는, 올레핀의 중합화에 사용되기 위한 촉매 조성물.

도면

도면1



도면2