

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C08F 4/64

C08F 10/00

(45) 공고일자 1989년09월28일

(11) 공고번호 89-003625

(21) 출원번호	특1982-0005664	(65) 공개번호	특1984-0002856
(22) 출원일자	1982년12월17일	(43) 공개일자	1984년07월21일
(30) 우선권주장	25841A/81 1981년12월24일 이탈리아(IT)		
(71) 출원인	몬테디손 에스. 피이. 에이 루이지 코티		
	이탈리아공화국 밀라노시 포로 부오나파르테 31		

(72) 발명자 일라르고 쿠피아니
이탈리아공화국 페라라 비아 바가로 33
파올로 론지
이탈리아공화국 밀라노시 비아 이나마 5
움베르토 주치니
이탈리아공화국 페라라 비아 지 레오파르디 11
지아니 페니니
이탈리아공화국 페라라 포로토 비아 라디노 190

(74) 대리인 이준구, 백락신

심사관 : 정순성 (특자공보 제1650호)(54) α -올레핀 중합화용 촉매성분의 제조방법**요약**

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

 α -올레핀 중합화용 촉매성분의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 α -올레핀 중합화용 및 α -올레핀과 미량 에틸렌 혼합물의 중합화용 촉매성분을 제조하는 방법에 관한 것이다.

보다 상세히는, 본 발명은 지방족 탄화수소에 혼화되지 않으며, Ti 및 Mg 화합물을 함유하는 화합물이나 조성물로 구성된 액체상을 불활성 액체 매질이나 불활성 기상중에서 가해서 얻은 유제나 분산액으로부터 수득되는 신규의 촉매성분을 제조하는 방법과 R이 탄소수 1 내지 6의 알킬기인 α -올레핀 $\text{DH}_2=\text{OHR}$, 특히 프로필렌의 중합화 또는 이들 α -올레핀과 미량 에틸렌 혼합물의 중합화에 이 신규 촉매성분으로부터 제조된 촉매를 사용하는 용도에 관한 것이다.

공업적으로 사용되는 일반적인 배위 촉매는 전이금속 화합물(일반적으로 Ti 할라이드)를 주기율 표 I~III족의 금속중 유기금속 화합물과 반응시켜 수득할 수 있는 불균일계임은 공지이다.

촉매제조에 사용되는 전이금속 화합물은 일반적으로 탄화수소 중합 매질내에서 불용성인 고체이거나 상기 매질내에서 가용성인 액체이다.

균일계 배위촉매(중합화가 일어나기전에 최소한 중합 매질중에 용해되는 것) 또한 공지이다.

그러나 이와같은 계는 활성이 초기에는 매우 높으나 급속히 감소하여 고중합체수율을 수득할 수가 없으므로 공업적 실용에 적합하지 않다.

불균일계 촉매의 분야내에서, 지지촉매는 어느 정도 이미 공업적 실용에 채택되어, 고활성을 부여해 줌으로써 촉매 잔류물로 부터 중합체의 값비싼 정화처리를 피할 수 있게한다. 이와같은 촉매는 일반적으로 활성형으로 마그네슘 할라이드상에 지지된 티타늄 화합물로 이루어진 촉매 성분으로부터 수득된다.

프로필렌 및 유사한 α -올레핀의 입체 규칙적 중합화 반응에 적합한 고활성 및 입체특이성이 부여된 Mg할라이드상에 지지된 촉매 또는 공지이다. 이들 촉매는 일반적으로 전가공여 화합물로 변형시킨 활성형으로 Mg할라이드상에 지지된 티타늄 화합물로 이루어진다.

"고수율" 지지촉매를 사용하는 현대의 공업적 공정에서 요구되는 사항은 조절된 형상 및 입자크기를 갖는 촉매를 얻는 것으로서, 결과적으로 촉매의 형상 및 입자크기가 유지되며, 나아가 입자형의 높은 유동성과 체적밀도를 부여하는 입자형의 중합체를 수득하는 것이다.

이와같은 특성을 갖는 촉매는 중합 반응시에 유리하며 중합체의 운반 및/또는 처리와 같은 후속 공정들은 보다 용이하게 해줄뿐만 아니라 중합체의 과립화 단계도 또한 없애준다. 그러나, 이와같은 공정은 공지된 바와같이 고에너지를 필요로 한다.

조절된 형상 및/또는 입자크기를 갖는 촉매 제조용 현재까지 이용된 방법은 비용이 고가인 조작에 근거한것으로 이는 조절된 형상을 갖는 입자 형태로 촉매 성분의 전구체를 예비 형성시키고, 이어서 이들 입자를 변형시켜 순수한 촉매 성분을 수득하거나 또는 일반적으로, 매우 임계적인 조건하에서 촉매 성분을 침전시킨후, 고체를 분리, 세척 및 건조시킴을 특징으로하고 있다.

다른 방법에 따르면, 용융 상태의 촉매 성분의 전구체를 비활성 비혼화성 액체내에서 유화시킨 다음 이 유액을 급냉시키고 뒤이어 촉매 성분으로 변형시키기 위해 처리하는 분산액상의 고형화를 실시한다.

이와같은 방법의 예는 미합중국 특허 제3,953,414호 및 벨기에왕국 특허 제878,347호에 서술되어 있다.

통상적인 중합화 용매내에 혼화되지 않는 액체 형태의 전이금속 화합물을 함유하는 이 성분을 액체 매질중에 혼합한 유액 또는 분산액으로 사용할 수 있는 배위촉매를 이제까지 공지된 바 없다.

본 발명에 의해 직쇄 지방족 탄화수소내에서 혼화되지 않으며 Ti 및 Mg 화합물을 함유하는 화합물이나 조성물 또는 지방족 탄화수소내에서 혼화되지 않는 촉매성분의 전구체로 구성되는 액체상을 불활성 액체 매질이나 불활성 가스상에 혼합하여 얻은 액상의 유제 또는 분산액으로부터 전이금속 화합물로 이루어진 촉매성분을 제조함으로써 α -올레핀의 결정성 중합체 및 이들과 미량 에틸렌과의 결정성 공중합체를 제조하는데 적당한 촉매를 조절된 형상 및/또는 입자크기를 갖는 입자 형태로 수득할 수 있다는 의외의 사실이 밝혀졌다.

상술한, 조절된 형상 및/또는 입자크기를 갖는 촉매 성분으로의 유제 또는 분산액의 변형은 마그네슘 할라이드상에 지지된 티타늄 화합물로 구성된 고상의 형성을 수반하는 반응에 의해 수행된다.

촉매에 보다 높은 입체 특이성을 부여해주기 위해서는 분산액상의 변형에 의해 수득되는 고상이 전자공여 화합물을 또한 함유하는 조건에서 수행하는 것이 바람직하다.

본 목적에 적합한 전자 공여 화합물은 문헌에 공지되어 있다. 그의 예로는 미합중국 특허 제 4,107,414호와 제4,107,418호에 서술된 화합물을 들 수 있다. 다른 예로는 유럽 특허 출원 제 81/106,301호, 제81/300호, 및 제81/106,299호에 서술되어 있다.

마그네슘 할라이드상에 지지된 티타늄 화합물을 함유하는 고상을 형성시킬 수있는 모든 반응이 상술한 유제 또는 분산액을 변형시키는데 적합하다.

공지된 반응의 예로는 분산액을 형성하는 Ti 및 Mg성분을 일반식 AlR_mX_n (식중, R은 탄소수 1 내지 18의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기; X는 할로겐; m은 1 내지 3의 수; 및 n은 0 내지 2의 수이다)의 Al-알킬 화합물과 반응시키는 것을 들 수 있다.

다른 방법에 따르면, Al 할라이드를 또한 함유하는 Ti 및 Mg 화합물을 Mg 할라이드가 아니라 Al 할라이드와 착화합물을 형성할 수 있는 아니솔과 같은 알킬-아릴에테르, 디이소아밀 메테르와 같은 화합물과 반응시킨다.

이미 언급한 바와 같이, 지방족 탄화수소중에서 혼화되지 않으며 Ti 및 Mg 화합물을 함유하는 모든 화합물 또는 조성물 이 본 발명에 따른 촉매성분의 제조용으로 사용될 수 있는 유제 또는 분산액을 형성시키는데 적합하다.

유사하게, 액체 상태에서 지방족 탄화수소중에 혼화되지 않는 촉매성분의 모든 전구체가 촉매성분을 수득하는 유제 또는 분산액의 제조용으로 적합하다.

유제 및 현탁액을 수득하는데 적합한 화합물 또는 조성물 및 이들의 제조방법의 예는 다음과 같다.

무수 마그네슘 할라이드, 특히 $MgCl_2$ 를 무수 알루미늄 할라이드, 특히 $AlCl_3$ 와 방향족 탄화수소, 특히 톨루엔내에서 할로겐화탄화수소, 바람직하게는 1, 2-디클로로에탄 존재하에 반응시킨다. 이어서 수득된 유액(동일한 방향족 탄화수소에 혼화되지 않음)에 티타늄 화합물, 특히 $TiCl_4$ 를 첨가한다. 결과로서, 일반적인 지방족 탄화수소내에 혼화되지 않는 유액이 수득된다.

보다 상세히는 Mg 및 Al 할라이드 및 방향족 탄화수소를 Mg/Al/톨루엔의 몰비 1 : 3 : 12로 방향족 탄화수소의 환류 온도에서 반응시킨다.

상기 현탁액에 할로겐화 탄화수소를 Mg 할라이드 1몰당 약 2몰의 비로 첨가하고, 유액이 형성될때까지 가열시킨다. 다음 Ti 화합물을 0.1 : 1 내지 1 : 1의 Ti 할라이드/Mg 할라이드 몰비로 첨가한다.

Ti 화합물 첨가전에 수득되는 유액은 그 자체가 유제화될 수 있고, 또 이 유제를 처리하여 촉매성분으로 변형시킬 수 있는 촉매성분의 전구체이다.

상술한 제조방법에 있어서 Al 트리할라이드는 알킬 Al 디할라이드로 대체시킬 수 있고, 톨루엔은 벤젠, 크실렌 및 유사한 방향족 탄화수소로 대체시킬 수 있으며; 1, 2-디클로로에탄은 C_2H_5Cl , C_3H_7Cl , $n-C_4H_9Cl$, $s-C_4H_9Cl$, $t-C_4H_9Cl$, C_6H_6 , H_2Cl , $CHCl_3$, $C_6H_5CH_2Cl$, CH_2Cl_2 및 유사한 알킬 또는 아릴 할라이드로 대체시킬 수 있다.

또 다른 제조방법은 부수 Mg할라이드를 Ti테트라알코레이트, 특히 Ti테트라부틸 레이트내에 용해시키고, 오일상이 분리될 때까지 상기 용액에 무수 가스상 하이드로할로겐산을 유출시킨다.

상술한 방법의 변형에 따르면, 하이드로할로겐산을 아실할라이드, 특히 아세틸클로라이드로 대체시킬 수 있다. 형성된 부틸 아세테이트는 유액이 형성될때까지 부분적으로 제거한다.

본 발명의 촉매 성분을 제조할 수 있는 유제 또는 현탁액을 제조하기에 적당한 기타 화합물은 액상에서 지방족 탄화수소와 혼화되지 않는 하기 일반식의 화합물로부터 선택할 수 있다.



상기식에서, X는 할로겐원자이고, Y는 OR기(여기서 R은 탄소수 1 내지 18의 알킬, 시클로 알킬 또는 아릴기이다)이며, p는 1 내지 4의 수이고, q는 0 내지 3의 수이며, p+q는 4이고, n은 3 내지 6의 수이며, ED는 카르복실 지방산 또는 방향족산의 에스테르로부터 선택된 전자공여 화합물이다.

이들 화합물의 예로는 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot 4\text{Ac}(\text{Ac}=\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)$, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot 4\text{EB}(\text{EB}=\text{에틸벤조에이트})$, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot 5\text{POCl}_3$ 이다.

이들 화합물의 공지의 방법, 예를들면, Mg 할라이드를 ED화합물내에 용해시킨 후 이 용액에 화학양론적 이론치량의 Ti화합물을 첨가하고, 이어서 반응을 환류하에서 수행함으로써 제조된다. 과량의 ED화합물은 반응 종료시에 증발시켜 제거한다.

촉매성분의 전구체는 일반적으로 전자 공여 화합물, 특히 지방족, 시클로지방족 또는 알킬아릴알코올을 함유하는 Mg할라이드의 부가물로부터 선택된다. 이와같은 유형의 부가물과 이들의 제조방법은 문헌에 공지되어 있다. 이들 부가물은 일반적으로 실온에서는 고체이나 비교적 낮은 용점을 갖는다.

이들은 액체상태에서 불활성액체내에서 유제화되며; 상기 유제를 공지의 방법들에 따라 부가물을 활성형의 촉매 성분으로 전환시킬 수 있는 시약과 반응시킨다.

촉매 성분으로 변형시키는 반응의 예로서는 부가물을 TiCl_4 와 직접 반응시키나 또는, TiCl_4 와 반응시키기전에 부가물을 Al-알킬화합물 또는 SiCl_4 및 할로실란과 같은 할로겐화 실리콘 화합물과 반응시키는 것을 들 수 있다. 이와같은 반응은 벨기에왕국 특허 제875,574호 및 제878,247호에 서술되어 있다.

촉매의 입체특이성을 증진시키기 위해서는 반응을 Mg할라이드와 부가물을 형성할 수 있는 전자공여 화합물의 존재하에 수행한다.

액체 Ti화합물뿐만 아니라 전구체의 유화는 공지기술에 따라 수행할 수 있다. 바람직하게는 전이금속 화합물을 파라핀, 나프렌, 방향족 또는 실리콘형의 오일내에 분산시키고, 이어서 변형시키는 반응을 실시한다.

이와같은 오일의 예로는 실리콘 유 바이실론 M 100(Gayer), 바세린 OB 55(ROL), 코르티스 OB 55유(Total) 시르코솔 2XB유(Sunoco) 및 두트렉스 R 55 유(Shell)를 들 수 있다.

일부 경우에 있어서 특히 유제가 불안정할때, 소량의 에틸렌 또는 다른 오레핀을 미리 중합화시키는 것이 편리한 것으로 발견되었다. 상기 예비 중합화 반응은 촉매 성분 1 그램당 중합체 소량(1~100g)이 형성될때까지 수행한다.

이어서 수득된 예비 중합체를 방향족 탄화수소 중에 에테르 용액으로 처리하여 활성 촉매 성분을 수득한다.

일부 경우에 유제 또는 분산액의 제조용으로 사용되는 불활성 액체상의 흡착을 이용하여 정해진 기하학적 형태 및/또는 입자 크기 분포를 갖는 다공성 불활성 지지체상에서 진행되는 것이 편리한 것으로 밝혀졌다. 이어서 상기 고체를 흡착된 액체상과 혼화되지 않는 불활성 액체 매질내에 현탁시킨 후, 현탁액을 처리하여 촉매성분으로 변형시킨다.

공지의 방법에 따라 α -올레핀의 중합반응용 촉매 및 이 α -올레핀과 최소량의 에틸렌 혼합물의 중합 반응용 촉매를 수득하기 위해 본 발명의 촉매 성분과 함께 사용될 수 있는 공촉매에는 Al-트리알킬과 같은 Al-알킬화합물, Al-알킬의 수소화물 및 바람직하게는 촉매계의 입체특이성을 개량시키는 것으로 알려진 전자공여화합물이 속한다. Al-알킬 화합물의 예로는 Al-트리에틸, Al-트리아이소부틸, Al-트리-n-부틸을 들 수 있다.

[실시에 1~4]

1) 유제성 액체 A의 제조

모든 실시에 1~4에서 사용되는 유제성 액체는 다음과 같은 조건과 양식에 의해 제조되었다. 44.07g의 무수 MgCl_2 , 199g의 무수 AlCl_3 , 640cc의 무수 톨루엔 및 80cc의 탈수 1,2-디클로로 에탄을 교반기, 적하깔대기, 환류 응축기 및 온도계가 장치되고, 또 질소로 미리 씻어낸 플라스크내에 도입한다. 현탁액을 110.°C까지 가열한 후 2시간 동안 이온도로 유지시킨다. 이 현탁액을 실온까지 냉각시킨 다음 여과하여 765cc의 적갈색 유액을 수득하였다.

2) 액체 A의 유제화

액체 A의 유제화 장치는 12,000 r.p.m 속도로 회전하는 투르보 교반기가 삽입되었으며 적하깔대기 및 온도계가 부착된 켈러형 플라스크로 이루어진다.

온도조절은 플라스크를 메탄올/트라이아이스 냉각계에 함침시켜 수행한다. 실리콘유(바이엘의 바이실론 M100) 및 n-부틸에테르를 질소로 미리 씻어낸 플라스크내에 도입 한 다음 액체 A($TiCl_4$ 를 미리 첨가했음)를 고속 교반과 동시에 냉각시킴으로서 목적하는 값으로 온도를 유지시키면서 5분내에 도입한다. 또 다시 10분간 교반을 계속한다. 제조의 결과는 표1에 표시하였다.

3) $Al(C_2H_5)_3$ 과의 반응 및 예비 중합화

상기 2)에서 제조한 전량의 유액을 3분내에 적하깔대기 및 항온기가 부착된 플라스크로 옮기고, 이때 각각 표1에 기재한 Al/Ti 비와 동일한 양의 $Al(C_2H_5)_3$ (TEA)를 함유하는 헥산 용액 500cc를 미리 도입한다. 반응온도 또한 표1에 기재되어 있다. 생성된 현탁액내에 에틸렌을 수분기 유출시켜 질소를 제거한후, 30분도안 20~60mmHg보다 높은 압력에서 에틸렌으로 가압시킨다. 이어서 예비중합체를 회수하고 헥산으로 세척한 다음 3시간 동안 50. C의 진공중에서 건조시킨다.

4) 프로필렌의 중합화

중합화 시험은 교반기 및 열전대가 부착된 2.5l 오오토클레이브내에서 수행한다. 표2에 나타낸 Al -크리에틸과 페닐트리에톡시실란(FES)을 함유하는 1000cc의 헥산 현탁액을 60. C로 미리 가열시킨 오오토클레이브내에 질소대기하에서 도입시킨다. 오오토클레이브를 밀폐시킨 후 수소를 0.2atm이 될때까지 도입시키고 온도를 70. C까지 증가시킨 다음 프로필렌을 7atm이하의 압력에서 도입한다. 단량체를 지속적으로 도입함으로써 중합화 동안 압력을 일정하게 유지시킨다. 4시간 후 시험을 중단시켰다. 여과하여 고체 중합체를 용매로부터 분리한 다음 70. C질소 기류하에서 건조시킨다. 모든 실험에서 중합체는 조절된 형상과 입자크기를 갖는 입자형으로 존재한다. 촉매의 성능 및 중합체의 기타 특성은 표2에 나타내었다. 표2에 기재한 이소택티시티 지수는 중합화 매질내에 불용성인 중합체에 관한 것이다.

[표1]

실시예	유 제 화				$AlEt_3$ 와의 반 응			예비중합체의 조성배분율(중량%)		
	Sil 유(cc)	n-부틸 에테르(cc)	유화성 액체		Al/Ti	온도 C	예비중합체 중량(g)	Ti	Mg	Cl
			액체 A(cc)	$TiCl_4$ (cc)						
1	50	2.9	50	1.85	6	60	5.9	8.5	8.7	40.15
2	80	6	80	3.0	4.5	50	28.8	2.95	5.9	19.5
3	100	7.5	100	1.0	8	50	13.1	2.45	9.1	35.9
4	100	7.5	100	1	11	40	10.2	3.5	6.4	29.8

[표2]

실시예	촉매성분(g)	$AlEt_3$ (mMols)	FES(mMols)	수율(g. 중합체/g Ti)	이소택티시티 지수(%)	[η](dl/g)
1	0.148	5	0.25	6,000	91.5	1.3
2	0.240	5	0.25	5,200	93	1.1
3	0.203	5	0.25	12,700	93	1.28
4	0.238	5	0.25	2,500	91.6	1.3

[실시예5]

실시예 3에 따라 수득된 4g의 예비 중합된 촉매 성분을 용해된 0.0088M의 아니솔을 함유하는 25cc 톨루엔에 첨가한 다음 현탁액을 60. C에서 3시간동안 가열한다. 이어서 실온까지 냉각시키고 여과한 다음, 고체를 n-헥탄으로 세척하고 50. C에서 3시간 동안 진공하에서 건조시킨다. 0.2g의 고체를 실시예 1~4의 조건으로 수행되는 중합화 시험에 사용한다. 157g의 중합체가 수득되었으며, 이중 중합화 매질내에서 불용성을 나타내는 분획은 주로 500 내지 1000미크론의 조절된 입자 크기를 갖는 입자형태를 취한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 지방족 탄화수소에 혼화되지 않으며 Ti 및 Mg화합물을 함유하는 화합물이나 조성물, 또는 (b) 지방족탄화수소에 혼화되지 않는 촉매성분의 전구체로 구성되는 액체상을 불활성 액체 매질이나 불활성 기체상내에 혼합하여 얻은 액상의 유체나 분산액을 Mg할라이드와 Ti화합물을 함유하는 고체상으로 변형시킴을 특징으로 하는, α -올레핀 $CH_2=CHR$ (식중, R은 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다)중합화용 및 이 α -올레핀과 미량 에틸렌 혼합물의 중합화용 고체 촉매 성분의 제조방법.

