

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08F 10/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년08월11일 10-0611849 2006년08월04일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7002360	(65) 공개번호	10-2001-0072933
(22) 출원일자	2001년02월24일	(43) 공개일자	2001년07월31일
번역문 제출일자	2001년02월24일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/018363	(87) 국제공개번호	WO 2000/12572
국제출원일자	1999년08월16일	국제공개일자	2000년03월09일

(81) 지정국 국내특허 : 브라질, 캐나다, 중국, 일본, 대한민국, 멕시코, 싱가포르,

 EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 09/140,590 1998년08월26일 미국(US)

(73) 특허권자 엑손모빌 케미칼 패턴즈 인코포레이티드
 미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200

(72) 발명자 웅 웨이킹
 미국 텍사스주 77059 휴스턴 웨도우 폴스 코트 13707

 마켈 에릭 제이
 미국 텍사스주 77345 킹우드 내츄럴 브릿지 드라이브 4534

 데크메지안 아르메낙 에이치
 미국 텍사스주 77345 킹우드 에버그린 글리프 트레일 2806

 아르쥬난 팔라니사미
 미국 텍사스주 77059 휴스턴 헤이지 파인 코트 16314

(74) 대리인 김창세
 장성구

심사관 : 박종일

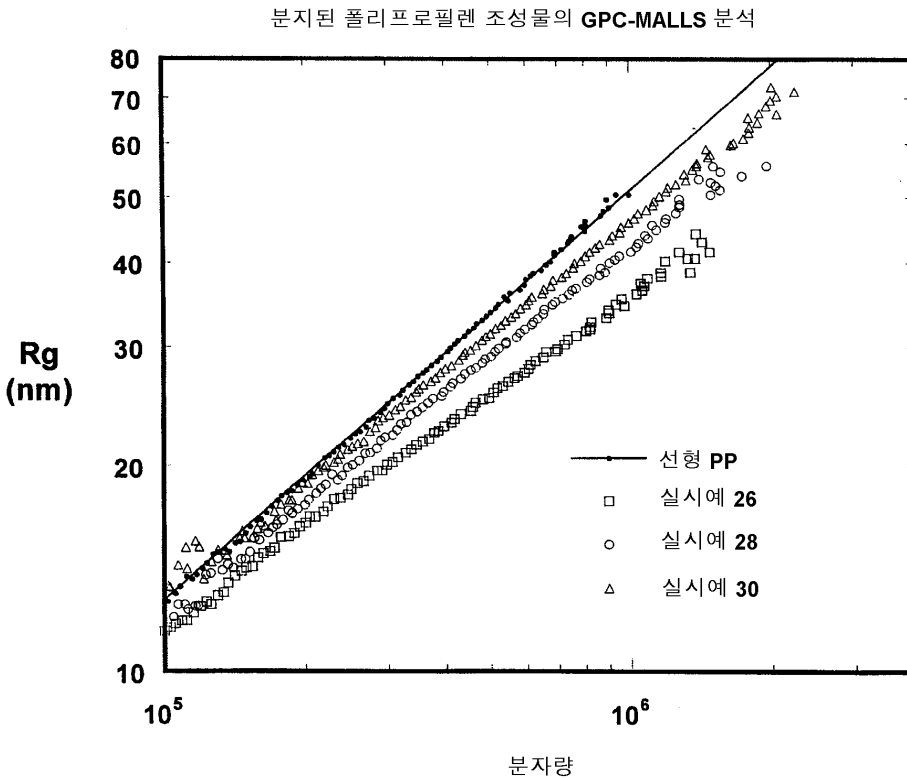
(54) 분지된 폴리프로필렌 조성물

요약

개선된 용융 강도 및 양호한 가공 적성을 갖는 분지된 폴리프로필렌 조성물을 제공한다. 본 발명의 분지된 폴리프로필렌 조성물은 4.0 이하의 다분산도 및 90 ℃ 초과인 용점을 갖는다. 더욱이, 상기 폴리프로필렌 조성물의 중량평균 분지도 지수(g)는 0.95 미만이다. 추가로, (a) 프로필렌 단량체를 반응기에서 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제, 및 약 40 내지 약

120 °C의 온도에서 입체특이성 폴리프로필렌을 생성시킬 수 있는 하나 이상의 단일 부위 촉매 화합물을 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키고(이때 상기 반응기내에서의 프로필렌 단량체 대 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제의 비는 9.0 미만이며, 또한 상기 프로필렌 단량체 및 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제가 상기 반응기의 전체 함량의 50 중량% 이상을 차지한다); (b) 4.0 이하의 다분산도 및 90 °C 이상의 용점을 갖는 분지된 폴리프로필렌 조성물(0.95 미만의 중량평균 분지도 지수(g)를 갖는다)을 회수함을 포함하는, 분지된 폴리프로필렌 조성물을 효율적으로 제조하기 위한 신규한 제조 방법을 제공한다.

대표도



명세서

기술분야

본 발명은 분지된 폴리프로필렌 조성물, 및 단일 부위 촉매 화합물을 사용하는 분지된 폴리프로필렌의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

폴리프로필렌 및 관련 중합체들은 낮은 용융 강도를 갖는 것으로 공지되어 있다. 이는 열성형, 발포 및 취입 성형과 같은 주요 사용 분야에서 상당한 결함이된다. 다른 한편으로, 폴리에틸렌은 양호한 용융 강도가 요구되는 취입 필름 용도에 광범위하게 사용된다. 상기 폴리프로필렌의 용융 강도의 한계는 시이트 압출에서 과도한 늘어짐, 용융 상으로 열성형된 부품에서 벽의 급속한 회박화, 압출 코팅에서 낮은 인발 비율, 압출 포움 물질에서 불량한 기포 형성 및 넓은-부품 취입 성형에서 상대적인 연약성을 나타낸다. 따라서, 상업적으로 귀중한 가공적성뿐만 아니라 증가된 용융 강도를 폴리프로필렌 및 관련 중합체를 제조하는 것이 대단히 바람직할 것이다.

폴리프로필렌과 같은 중합체의 용융 강도를 증가시키는 것은 족히 10 년이 넘도록 산업상 목표였다. 그러나, 성공은 제한적이었다. 저밀도 폴리에틸렌을 상업적으로 성공시킨 바람직한 성질은 대부분 높은 용융 강도와 탁월한 가공적성에 기인한다. 이들 성질은 모두 장쇄 분지의 존재에 기인하며, 이는 고압 중합 조건 하에서 일어나는 것으로 생각된다.

폴리프로필렌의 용융 강도의 증가가 일부 성공한 바 있다. 예를 들어, EP 190 889 A2에는 프로필렌 단위의 상당한 유리-말단 장쇄 분지를 갖는 폴리프로필렌으로 여겨지는 것을 생성시키는 폴리프로필렌의 고 에너지 조사가 개시되어 있다. EP 384 431에는 산소의 실질적인 부재 하에서 폴리프로필렌의 과산화 분해를 이용하여 유사한 생성물을 수득함이 개시되어 있다.

폴리프로필렌의 용융 특성을 개선시키고자 한 기타 시도로서, 2개의 PP 주쇄를 가교시켜 H-유형 중합체를 형성시킴으로써 장쇄 분지화를 도입하는 미국 특허 제 5,441,236 호, 및 주쇄에 디엔을 결합시켜 유사한 효과를 달성한 미국 특허 제 5,514,761 호가 있다. 그러나, 상기와 같은 공정에서는 가교결합 및 겔 형성이 발생할 수 있다. 또한, 이들 기법은 보다 복잡하고 비용이 많이 드는 공정을 발생시키는 추가의 공정 단계들을 도입한다.

따라서, 효율적으로 제조될 수 있는 개선된 용융 강도 및 양호한 가공적성을 갖는 프로필렌 중합체가 여전히 요구되고 있다.

발명의 요약

본 발명은 개선된 용융 강도 및 양호한 가공 적성을 갖는 분지된 폴리프로필렌 조성물을 제공함으로써 상기 요구를 충족시킨다. 본 발명의 분지된 폴리프로필렌 조성물은 4.0 이하의 다분산도 및 90 °C 초과인 높은 용점을 갖는다. 더욱이, 상기 폴리프로필렌 조성물의 중량평균 분지도 지수(g)는 0.95 미만이다. 추가로, 본 발명은

(a) 반응기에서, 프로필렌 단량체를 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제, 및 약 40 내지 약 120 °C의 온도에서 입체특이성 폴리프로필렌을 생성시킬 수 있는 하나 이상의 단일 부위 촉매 화합물을 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키고, 이 때 상기 반응기 중의 프로필렌 단량체 대 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제의 비는 9.0 미만이며, 상기 프로필렌 단량체 및 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제가 상기 반응기의 전체 함량의 50% 이상을 차지하는 단계; 및

(b) 4.0 이하의 다분산도 및 90 °C 초과인 용점을 갖고 0.95 미만의 중량평균 분지도 지수(g)를 갖는 분지된 폴리프로필렌 조성물을 회수하는 단계를 포함하는, 분지된 폴리프로필렌 조성물을 효율적으로 제조하기 위한 신규한 제조 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 26, 28 및 30에서 제조된 중합체 생성물의 회전 반경(R_g)과 분자량간의 관계를 나타낸 그래프이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 현행 기법보다 간단하고 효율적인 분지된 폴리프로필렌의 신규한 제조 방법을 제공한다. 또한, 본 발명의 분지된 폴리프로필렌 생성물은 신규한 것이다. 상기 4.0 이하의 다분산도 및 90 °C 초과인 용점을 갖는다. 더욱이, 상기 폴리프로필렌 조성물의 중량평균 분지도 지수(g)는 0.95 미만이다. 바람직하게는, 상기 폴리프로필렌 조성물의 중량평균 분지도 지수(g)는 0.90 미만이다. 더욱 바람직하게는, 상기 폴리프로필렌 조성물의 중량평균 분지도 지수(g)는 0.85 미만이다. 바람직한 실시태양에서, 상기 분지된 폴리프로필렌 생성물은 3.0 미만의 다분산도를 갖는다. 이들 분지화 특성으로 인해, 개선된 용융 강도 및 변형 감소 특성을 갖는 중합체가 생성된다.

바람직한 실시태양에서, 상기 분지된 폴리프로필렌 생성물의 변형 강화 비율은 0.1 내지 0.5 l/s의 변형 속도에서 2.0 초과이다. 보다 바람직하게는, 상기 분지된 폴리프로필렌 생성물의 변형 강화 비율은 0.1 내지 0.5 l/s의 변형 속도에서 4.0 초과이다. 훨씬 더 바람직하게는, 상기 분지된 폴리프로필렌 생성물의 변형 강화 비율은 0.1 내지 0.5 l/s의 변형 속도에서 5.0 초과이다. 가장 바람직하게는, 상기 분지된 폴리프로필렌 생성물의 변형 강화 비율은 0.1 내지 0.5 l/s의 변형 속도에 대해 6.0 초과이다.

"변형 강화 비율"은 2개의 신장성 점도, 즉 최대 점도(파단시)를 기록하는 신장성 점도계를 사용하여 측정된 분자, 및 바움가에르텔과 윈터(Baumgaertel and Winter)의 방법을 사용하여 소 진폭 변형 실험 데이터로부터 산출된 신장성 점도인 분모의 비로서 정의된다. 상기 2개의 신장성 점도를 동일한 실험 조건(즉, 온도, 안정화 등)을 사용하여 측정함은 물론이다.

본 발명의 목적을 위해서, 분지화 정도를 분지된 폴리프로필렌의 중량평균 분지도 지수(g)를 사용하여 측정한다. 분지도 지수(g)는 $g = [Rg]^2 / [Rg]_{lin}^2$ 으로서 정의된다. g 값이 감소함에 따라 분지화가 증가함은 당해분야에 널리 공지되어 있다. “Rg”는 회전 반경을 나타내며 멀티 앵글 레이저 광 산란(MALLS) 장치를 사용하여 측정된다. “[Rg]”은 분지된 중합체 샘플에 대한 회전 반경이고, “[Rg]_{lin}”은 선형 중합체 샘플에 대한 회전 반경이다.

장쇄 분지화는 중합체의 회전 반경이 선형 중합체에 대해 측정된 반경에서 벗어난 경우로 추론된다. 평균 이탈 수준을 하기 개략된 절차를 사용하여 GPC/DRI/-MALLS 데이터로부터 산출하였다. 먼저, GPC/MALLS/DRI 데이터를 사용하여 평균 분자량(M_w , M_z), 및 절대 분자량의 함수로서의 중합체 회전 반경을 측정하였다. 폴리프로필렌 중합체에 대해서, Rg의 MALLS 측정은 100,000 달톤 내지 약 2,000,000 달톤의 범위내에서 특히 감도가 강하다. 이러한 이유로, 상기 범위 밖의 데이터는 버렸다. g의 중량평균 치(Rg^2 (분지된 것)/ Rg^2 (선형)로서 정의됨)를 2,000,000 달톤의 상한 치 까지 시험된 중합체의 특징 M_w 의 범위 내에 있는 데이터 값들로부터 계산하였다. M_w 의 일부 값들이 100,000 달톤 아래에 있는 임의의 경우에 대해서도, 평균 중량을 오직 100,000 달톤 내지 2,000,000 달톤 사이에 있는 값들을 사용하여서만 계산한다.

본 발명의 분지된 폴리프로필렌의 제조 방법은 이미 보고된 분지된 폴리프로필렌보다 덜 복잡하다. 종래 기술의 방법들은 전형적으로 분지된 생성물을 제조하기 위해서 일부 유형의 후-반응기 처리를 요구하였다. 본 발명은 분지된 폴리프로필렌의 제조를 위해 후-반응기 단계를 필요로 하지 않는다. 본 발명의 분지된 폴리프로필렌의 제조에 사용되는 공정 조건들을 하기에 상세히 개시한다.

촉매

본 발명의 분지된 폴리프로필렌의 제조에 유용한 촉매에는 입체특이성 폴리프로필렌을 생산할 수 있는 단일-부위 촉매가 포함된다. 입체특이성 폴리프로필렌이란 이소택틱이거나 신디오택틱인 폴리프로필렌으로서 정의된다. 한편으로, 사용되는 촉매는 어택틱 폴리프로필렌과 같은 명백한 변형체들에 대해서는 비-입체선택성 촉매일 수도 있다. 바람직하게는, 본 발명의 단일-부위 촉매들은 이소택틱 폴리프로필렌을 생산할 수 있다.

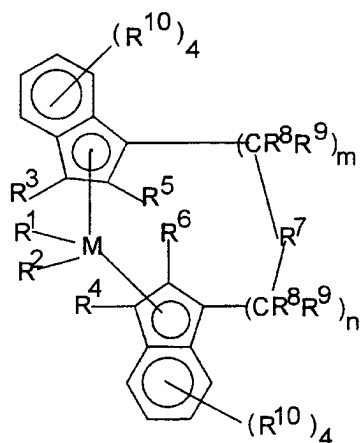
본원에 사용된 "이소택틱 폴리프로필렌"이란 ¹³C-NMR에 의한 분석에 따라 70% 이상의 이소택틱 5가 원소를 갖는 것으로서 정의된다. “고 이소택틱인 폴리프로필렌”이란 ¹³C-NMR에 의한 분석에 따라 90% 이상의 이소택틱 5가 원소를 갖는 것으로서 정의된다. “신디오택틱 폴리프로필렌”이란 ¹³C-NMR에 의한 분석에 따라 70% 이상의 신디오택틱 5가 원소를 갖는 폴리프로필렌으로서 정의된다. 바람직하게는, 본 발명의 폴리프로필렌은 고 이소택틱인 폴리프로필렌이다.

본원에 사용된 “단일 부위”란 용어는 필수적으로 동종 중합체, 즉 좁은 분자량 분포, 및 본 발명의 공단량체가 중합성 폴리프로필렌 거대단량체를 포함하는 경우 균일한 공단량체 혼입을 갖는 중합체를 생산할 수 있는 능력을 지칭한다.

바람직하게는, 메탈로센 촉매를 사용하여 본 발명의 분지된 폴리프로필렌을 제조한다. 본원에 사용된 “메탈로센”이란 일반적으로 화학식 $Cp_mMR_nX_q$ (여기서, C_p 는 치환될 수도 있는 사이클로펜타디에닐 고리, 또는 치환될 수도 있는 그의 유도체이고; M은 4, 5 또는 6 족 전이금속, 예를 들어 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오브, 탄탈, 크롬, 몰리브덴 및 텅스텐이고; R은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 그룹 또는 하이드로카복시 그룹이고; X는 할로젠이고; m은 1 내지 3이고; n은 0 내지 3이고; q는 0 내지 3이고; m+n+q의 합은 상기 전이금속의 산화 상태와 같다)으로 나타내는 화합물들을 지칭한다.

메탈로센의 제조 및 사용 방법은 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 예를 들어 메탈로센은 미국 특허 제 4,530,914; 4,542,199; 4,769,910; 4,808,561; 4,871,705; 4,892,851; 4,933,403; 4,937,299; 5,017,714; 5,057,475; 5,120,867; 5,132,381; 5,155,080; 5,198,401; 5,278,119; 5,304,614; 5,324,800; 5,350,723; 및 5,391,790 호에 상세히 개시되어 있으며, 이들은 각각 본 발명에 참고로 인용되어 있다.

바람직한 메탈로센은 입체적으로 고정되어 있으며 4, 5 또는 6 족 전이금속, 비스사이클로펜타디에닐 유도체, 바람직하게는 하기 일반식을 갖는 비스-인덴일 메탈로센 성분을 포함하는 것들이다:



상기 식에서,

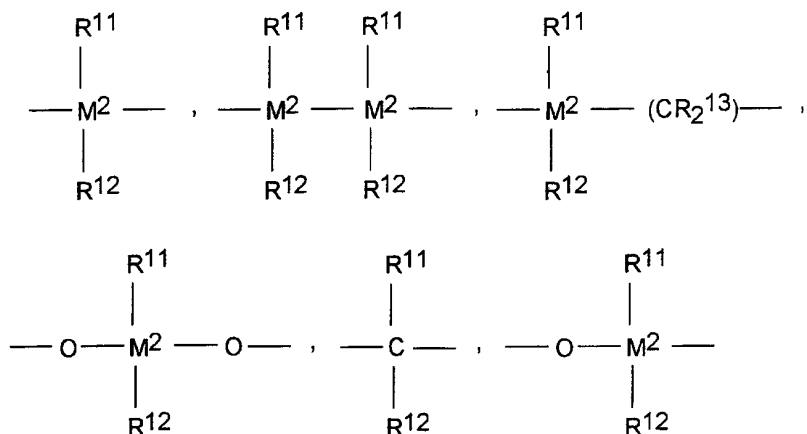
M^1 은 주기율표의 4, 5 또는 6 족 금속, 예를 들어 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오브, 탄탈, 크롬, 몰리브덴 및 텅스텐, 바람직하게는 지르코늄, 하프늄 및 티탄, 가장 바람직하게는 지르코늄 및 하프늄이고;

R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하고, 수소 원자, C_1 - C_{10} 알킬 그룹, 바람직하게는 C_1 - C_3 알킬 그룹, C_1 - C_{10} 알콕시 그룹, 바람직하게는 C_1 - C_3 알콕시 그룹, C_6 - C_{10} 아릴 그룹, 바람직하게는 C_6 - C_8 아릴 그룹, C_6 - C_{10} 아릴옥시 그룹, 바람직하게는 C_6 - C_8 아릴옥시 그룹, C_2 - C_{10} 알케닐 그룹, 바람직하게는 C_2 - C_4 알케닐 그룹, C_7 - C_{40} 아릴알킬 그룹, 바람직하게는 C_7 - C_{10} 아릴알킬 그룹, C_7 - C_{40} 알킬아릴 그룹, 바람직하게는 C_7 - C_{12} 알킬아릴 그룹, C_8 - C_{40} 아릴알케닐 그룹, 바람직하게는 C_8 - C_{12} 아릴알케닐 그룹 및 할로젠 원자, 바람직하게는 염소 중 하나이고;

R^3 및 R^4 는 수소 원자이고;

R^5 및 R^6 는 동일하거나 상이하고, 바람직하게는 동일하며, 수소 원자, 할로젠 원자, 바람직하게는 불소, 염소 또는 브롬 원자, C_1 - C_{10} 알킬 그룹, 바람직하게는 C_1 - C_4 알킬 그룹(할로겐화될 수도 있다), C_6 - C_{10} 아릴 그룹(할로겐화될 수도 있다), 바람직하게는 C_6 - C_8 아릴 그룹, C_2 - C_{10} 알케닐 그룹, 바람직하게는 C_2 - C_4 알케닐 그룹, C_7 - C_{40} 아릴알킬 그룹, 바람직하게는 C_7 - C_{10} 아릴알킬 그룹, C_7 - C_{40} 알킬아릴 그룹, 바람직하게는 C_7 - C_{12} 알킬아릴 그룹, C_8 - C_{40} 아릴알케닐 그룹, 바람직하게는 C_8 - C_{12} 아릴알케닐 그룹, $-NR_2^{15}$, $-SR^{15}$, $-OR^{15}$, $-OSiR_3^{15}$ 및 $-PR_2^{15}$ 라디칼(여기서, R^{15} 는 할로젠 원자, 바람직하게는 염소 원자, C_1 - C_{10} 알킬 그룹, 바람직하게는 C_1 - C_3 알킬 그룹 및 C_6 - C_{10} 아릴 그룹, 바람직하게는 C_6 - C_9 아릴 그룹중 하나이다) 중 하나이고;

R^7 은



$=\text{BR}^{11}$, $=\text{AlR}^{11}$, $-\text{Ge}-$, $-\text{Sn}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $=\text{SO}$, $=\text{SO}_2$, $=\text{NR}^{11}$, $=\text{CO}$, PR^{11} 또는 $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{11}$

[여기서, R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로젠 원자, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 그룹, 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬 그룹, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 플루오로알킬 그룹, 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 플루오로알킬 그룹, $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 아릴 그룹, 바람직하게는 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 아릴 그룹, $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 플루오로아릴 그룹, 바람직하게는 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 플루오로아릴 그룹, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알콕시 그룹, 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알콕시 그룹, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 알케닐 그룹, 바람직하게는 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 알케닐 그룹, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ 아릴알킬 그룹, 바람직하게는 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 아릴알킬 그룹, $\text{C}_8\text{-C}_{40}$ 아릴알케닐 그룹, 바람직하게는 $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ 아릴알케닐 그룹, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ 알킬아릴 그룹, 바람직하게는 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 알킬아릴 그룹이거나, 또는 R^{11} 및 R^{12} , 또는 R^{11} 및 R^{13} 이 이들을 결합시키는 원자들과 함께 고리 시스템을 형성할 수 있고;

M^2 는 규소, 게르마늄 또는 주석, 바람직하게는 규소 또는 게르마늄, 가장 바람직하게는 규소이다]이고;

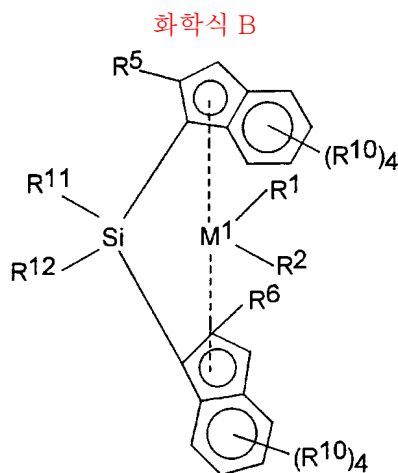
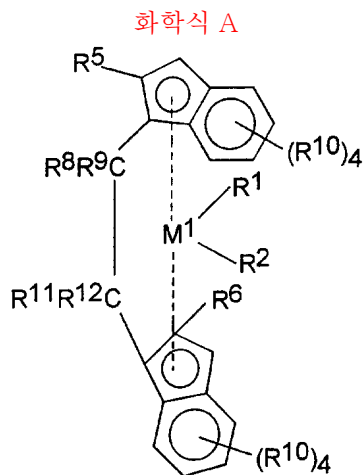
R^8 및 R^9 는 동일하거나 상이하며, 상기 R^{11} 에서 정의한 바와 같고;

m 및 n 은 동일하거나 상이하며, 0, 1 또는 2, 바람직하게는 0 또는 1이고, $m+n$ 은 0, 1 또는 2, 바람직하게는 0 또는 1이고;

라디칼 R^{10} 은 동일하거나 상이하며, 상기 R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 에 대해 나타낸 의미를 갖고, 2개의 인접한 R^{10} 라디칼은 함께 결합하여 고리 시스템, 바람직하게는 탄소수 약 4 내지 6의 고리 시스템을 형성할 수 있다.

알킬은 직쇄 또는 분지쇄 치환체를 지칭한다. 할로젠(할로젠화된)은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 원자, 바람직하게는 불소 또는 염소이다.

특히 바람직한 메탈로센은 하기 화학식 A 및 B의 화합물이다:



상기 식들에서,

M^1 은 Zr 또는 Hf이고,

R^1 및 R^2 는 메틸 또는 염소이고,

R^5 , R^6 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} 및 R^{12} 는 전술한 바와 같다.

키랄 메탈로센을 고 이소택틱인 폴리프로필렌 중합체 및 공중합체의 제조를 위한 라세메이트로서 사용할 수 있다. 순수한 R 또는 S 형을 사용하는 것도 또한 가능하다. 광학적으로 활성인 중합체를 이들 순수한 입체이성체 형태들을 사용하여 제조할 수 있다. 바람직하게는 메탈로센의 메소 형을 제거하여 중심(즉 금속 원자)이 입체규칙적인 중합을 제공하도록 한다. 상기 입체이성체들의 분리는 공지된 문헌의 기법들에 의해 수행될 수 있다. 특별한 생성물들에 대해서, 라세메이트/메소 혼합물을 사용하는 것도 또한 가능하다.

본 발명의 메탈로센 제조 방법은 문헌[*Journal of Organometallic Chem.*, volume 288, (1958), pages 63-67] 및 EP-A-320762에 충분히 개시되어 있으며, 개시된 메탈로센의 제조를 위해서 상기 두 참고문헌들이 본 발명에 인용되어 있다.

일부 바람직한 메탈로센에 대한 비제한적인 예로 하기의 것들이 있다:

디메틸실라닐비스(2-메틸-4-페닐-1-인덴일)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-메틸-4,5-벤조인덴일)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-메틸-4,6-다이소프로필인덴yl)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-에틸-4-페닐-1-인덴yl)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-에틸-4-나프틸-1-인덴yl)ZrCl₂;

페닐(메틸)실라닐비스(2-메틸-4-페닐-1-인덴yl)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-메틸-4-(1-나프틸)-1-인덴yl)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-메틸-4-(2-나프틸)-1-인덴yl)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-메틸-인덴yl)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-메틸-4,5-다이소프로필-1-인덴yl)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2,4,6-트리메틸-1-인덴yl)ZrCl₂;

페닐(메틸)실라닐비스(2-메틸-4,6-다이소프로필-1-인덴yl)ZrCl₂;

1,2-에탄디일비스(2-메틸-4,6-다이소프로필-1-인덴yl)ZrCl₂;

1,2-부탄디일비스(2-메틸-4,6-다이소프로필-1-인덴yl)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-메틸-4-에틸-1-인덴yl)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-메틸-4-이소프로필-1-인덴yl)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-메틸-4-t-부틸-1-인덴yl)ZrCl₂;

페닐(메틸)실라닐비스(2-메틸-4-이소프로필-1-인덴yl)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-에틸-4-메틸-1-인덴yl)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2,4-디메틸-1-인덴yl)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-메틸-4-에틸-1-인덴yl)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-메틸-α-아세나프트-1-인덴yl)ZrCl₂;

페닐(메틸)실라닐비스(2-메틸-4,5-벤조-1-인덴yl)ZrCl₂;

페닐(메틸)실라닐비스(2-메틸-4,5-(메틸벤조)-1-인덴yl)ZrCl₂;

페닐(메틸)실라닐비스(2-메틸-4,5-(테트라메틸벤조)-1-인덴yl)ZrCl₂;

페닐(메틸)실라닐비스(2-메틸-a-아세나프트-1-인데닐)ZrCl₂;

1,2-에탄디일비스(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)ZrCl₂;

1,2-부탄디일비스(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)ZrCl₂;

1,2-에탄디일비스(2,4,7-트리메틸-1-인데닐)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-메틸-1-인데닐)ZrCl₂;

1,2-에탄디일비스(2-메틸-1-인데닐)ZrCl₂;

페닐(메틸)실라닐비스(2-메틸-1-인데닐)ZrCl₂;

디페닐실라닐비스(2-메틸-1-인데닐)ZrCl₂;

1,2-부탄디일비스(2-메틸-1-인데닐)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-메틸-1-인데닐)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-메틸-5-이소부틸-1-인데닐)ZrCl₂;

페닐(메틸)실라닐비스(2-메틸-5-이소부틸-1-인데닐)ZrCl₂;

디메틸실라닐비스(2-메틸-5-t-부틸-1-인데닐)ZrCl₂; 및

디메틸실라닐비스(2,5,6-트리메틸-1-인데닐)ZrCl₂ 등.

일부 바람직한 메탈로센 촉매 성분들은 미국 특허 제 5,149,819, 5,243,001, 5,239,022, 5,296,434 및 5,276,208 호(이들은 모두 본 발명에 참고로 인용되어 있다)에 상세히 개시되어 있다. 또한, 미국 특허 제 5,318,935 호 및 97년 2월 24일자로 출원된 동시 계류중인 미국 특허 출원 제 08/803,687 호의 비스-아미도 및 비스-아릴아미도 전이금속 촉매가 본 발명의 분지된 폴리프로필렌의 제조에 유용할 수 있다.

가장 바람직하게는, 본 발명의 분지된 폴리프로필렌의 제조에 사용되는 촉매는 치환된 디메틸실릴-가교된 비스-인데닐 지르코노센 또는 하프노센, 예를 들어 디메틸실릴 비스(2-메틸-인데닐) ZrCl₂, 디메틸실릴 비스(2-메틸-인데닐) ZrMe₂, 디메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐) ZrCl₂, 디메틸실릴 비스(2-메틸-4-(1-나프틸)-1-인데닐) ZrCl₂, 또는 디메틸실릴 비스(인데닐)하프늄 디메틸이다.

바람직하게는, 본 발명의 신디오택틱 폴리프로필렌의 제조에 사용되는 촉매는 미국 특허 제 4,892,851, 5,155,080 및 5,132,381 호(이들은 본 발명에 참고로 인용되어 있다)에 개시된 것들이다.

“조촉매” 및 “활성화제”란 용어는 상기 정의된 바와 같이 별키한 리간드 전이금속 화합물 또는 메탈로센을 활성화시킬 수 있는 임의의 화합물 또는 성분인 것으로 정의되며 본원에서 호환적으로 사용된다. 알루미늄산을 활성화제로서 사용할 수도 있다. 다양한 알루미늄산의 제조 방법들이 존재하며, 이들의 비제한적인 예가 미국 특허 제 4,665,208, 4,952,540, 5,091,352, 5,206,199, 5,204,419, 4,874,734, 4,924,018, 4,908,463, 4,968,827, 5,308,815, 5,329,032, 5,248,801, 5,235,081, 5,157,137, 5,103,031 호 및 EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594 218 및 WO 94/10180(이

들은 각각 본 발명에 참고로 인용되어 있다)에 개시되어 있다. 가시적으로 등명한 메틸알루미늄옥산을 사용하는 것이 바람직할 수도 있다. 탁하거나 겔화된 알루미늄옥산을 여과하여 등명한 용액을 만들거나, 또는 등명한 알루미늄옥산을 탁한 용액으로부터 경사분리시킬 수 있다.

중성의 메탈로센 화합물을 이온화시키는 중성 또는 이온성 이온화 활성화제, 또는 화합물, 예를 들어 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보론을 사용하는 것은 또한 본 발명의 범위내에 있다. 이러한 이온화 화합물은 활성 양성자, 또는 상기 이온화 화합물의 나머지 이온에 결합되었지만 배위 결합되지는 않았거나, 또는 단지 느슨하게 배위 결합된 일부 다른 양이온을 함유할 수 있다. 활성화제들의 조합, 예를 들어 알루미늄옥산과 이온화 활성화제의 조합(예를 들어 WO 94/07928을 참조한다)이 또한 본 발명에 고려된다.

비-배위성 음이온들에 의해 활성화된 메탈로센 양이온을 포함하는 배위 중합용 이온 촉매들이 EP-A-0 277 003, EP-A-0 277 004 및 미국 특허 제 5,198,401 호 및 WO-A-92/00333(이들은 본 발명에 참고로 인용되어 있다)에 초기의 연구로 개시되어 있다. 이들 문헌은 알킬/하이드라이드 그룹을 전이금속으로부터 제거하여 비-배위성 음이온에 의해 양이온과 전하가 균형을 이루도록 음이온 전구체에 의해 메탈로센(비스Cp 및 모노Cp)을 양자화시키는 바람직한 제조 방법을 교시한다.

“비배위성 음이온”이란 용어는 상기 양이온에 배위 결합되지 않거나 또는 상기 양이온에 단지 약하게 배위 결합되어 중성의 루이스 염기에 의해 치환될 정도로 충분히 불안정한 음이온을 의미한다. “혼화성” 비배위성 음이온은 초기에 형성된 착체가 분해될 때 중성으로 분해되지 않는 음이온이다. 게다가, 상기 음이온은 음이온성 치환체 또는 단편이 상기 음이온으로부터 중성의 4개의 배위 메탈로센 화합물과 중성의 부산물을 형성하도록 상기 치환체 또는 단편을 양이온으로 변경시키지 않을 것이다. 본 발명에 따라 유용한 비배위성 음이온은 혼화성이고, 그의 이온 전하가 +1 상태로 균형을 이룬다는 의미에서 메탈로센 양이온을 안정화시키나, 중합 도중 에틸렌형으로 또는 아세틸렌형으로 불포화된 단량체에 의한 치환을 허용할 정도로 충분히 불안정한 것이다.

활성 양성자를 함유하는 것이 아니라 활성 메탈로센 양이온과 비배위성 음이온 모두를 생성시킬 수 있는 이온화 이온 화합물의 용도가 또한 공지되어 있다. EP-A-0 426 637 및 EP-A-0 573 403(본 발명에 참고로 인용되어 있다)을 참조한다. 이온 촉매의 추가의 제조 방법은 초기에는 중성의 루이스 산이지만 메탈로센 화합물과 이온화 반응시 양이온과 음이온을 형성하는 이온화 음이온 전구체, 예를 들어 트리(펜타플루오로페닐)보론을 사용한다. EP-A-0 520 732(본 발명에 참고로 인용되어 있다)를 참조한다. 부가 중합을 위한 이온 촉매를 또한 전이금속 화합물의 금속 중심을, 음이온 그룹을 금속 산화 그룹과 함께 함유하는 음이온 전구체에 의해 산화시켜 제조할 수도 있다. EP-A-0 495 375(본 발명에 참고로 인용되어 있다)를 참조한다.

금속 리간드가 표준 조건 하에서 이온화 추출할 수 없는 할로젠 잔기(예를 들어 비스사이클로펜타디에닐 지르코늄 디클로라이드)를 포함하는 경우, 이를 유기금속 화합물, 예를 들어 수소화 리튬 또는 알루미늄 또는 알킬, 알킬알루미늄옥산, 그리나르 시약 등과의 공지된 알킬화 반응을 통해 전환시킬 수 있다. 활성화 음이온 화합물의 첨가 전에 또는 첨가와 함께 알킬알루미늄 화합물을 디할로-치환된 메탈로센 화합물과 반응시키는 것을 개시하는 동일반응계 방법에 대해서 EP-A-0 500 944 및 EP-A1-0 570 982(본 발명에 참고로 인용되어 있다)를 참조한다.

지지 물질

본원에 개시된 메탈로센을 다공성 미립자 물질, 예를 들어 활성, 무기 산화물, 무기 염화물 및 수지성 물질, 예를 들어 폴리올레핀 또는 중합체성 화합물을 사용하여 지지시킬 수 있다.

바람직한 지지 물질은 다공성 무기 산화물 물질로서, 원소 주기율표의 2, 3, 4, 5, 13 또는 14 족 금속 산화물들이 포함된다. 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 단독으로 또는 상기 실리카, 알루미나 또는 실리카-알루미나와 함께 사용될 수 있는 다른 무기 산화물들은 마그네시아, 티타니아, 지르코니아 등이다.

바람직하게는, 지지 물질은 약 10 내지 약 700 m²/g 범위의 표면적, 약 0.1 내지 약 4.0 cc/g 범위의 총 기공 부피 및 약 10 내지 약 500 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 다공성 실리카이다. 보다 바람직하게는, 상기 표면적은 약 50 내지 약 500 m²/g 범위이고, 상기 기공 부피는 약 0.5 내지 약 3.5 cc/g 범위이고, 상기 평균 입자 크기는 약 20 내지 약 200 μm 범위이다. 가장 바람직하게는, 상기 표면적은 약 100 내지 약 400 m²/g 범위이고, 상기 기공 부피는 약 0.8 내지 약 3.0 cc/g 범위이고, 상기 평균 입자 크기는 약 30 내지 약 100 μm 범위이다. 전형적인 다공성 지지 물질의 평균 기공 크기는 ≥10 Å이다.

바람직하게는 ≥ 50 Å의 평균 기공 직경, 가장 바람직하게는 약 75 내지 약 350 Å 범위의 평균 기공 크기를 갖는 지지 물질이 사용된다. 상기 실리카를 어디에서든지 약 100 내지 약 800 °C의 온도에서 약 3 내지 약 24 시간 동안 탈수시키는 것이 특히 바람직할 수 있다.

메탈로센, 활성화제 및 지지 물질을 다수의 방식으로 결합시킬 수 있다. 적합한 지지 기법들이 미국 특허 제 4,808,561 호 및 4,701,432 호(각각 본 발명에 참고로 인용되어 있다)에 개시되어 있다. 바람직하게는 미국 특허 제 5,240,894 호 및 WO 94/28034, WO 96/00243 및 WO 96/00245(각각 본 발명에 참고로 인용되어 있다)에 개시된 바와 같이 메탈로센과 활성화제를 결합시키고, 이들의 반응 생성물을 다공성 지지 물질 상에 지지시킨다. 한편으로, 메탈로센을 별도로 예비 활성화시키고, 이어서 지지 물질과 별도로 또는 함께 결합시킬 수 있다. 메탈로센을 별도로 지지시키는 경우, 바람직하게는 상기 메탈로센을 건조시키고, 이어서 중합에 사용하기 전에 분말로서 결합시킨다.

메탈로센과 활성화제를 별도로 미리 접촉시키든지, 또는 메탈로센과 활성화제를 한번에 결합시키든지에 관계없이, 다공성 지지체에 적용되는 반응 용액의 총 부피는 바람직하게는 상기 다공성 지지체의 총 기공 부피의 약 4 배 미만이며, 더욱 바람직하게는 약 3 배 미만, 훨씬 더 바람직하게는 약 1 내지 약 2.5 배 범위이다. 다공성 지지체의 총 기공 부피의 측정 방법은 당해 분야에 잘 공지되어 있다. 바람직한 방법은 문헌[Volume 1, Experimental Methods of Catalyst Research, Academic Press, 1968, pages 67-96]에 개시되어 있다.

메탈로센 양이온과 비배위성 음이온을 포함하는 이온 촉매의 지지 방법들이 WO 91/09882, WO 94/03506, WO 96/04319 및 미국 특허 제 5,643,847 호(본 발명에 참고로 인용되어 있다)에 개시되어 있다. 상기 방법들은 일반적으로 대부분 탈수되고 탈하이드록실화된 통상적인 중합체성 또는 무기 지지체 상에 물리적인 흡착, 또는 루이스 산이 공유 결합되어지고 하이드록시 그룹의 수소를 메탈로센 화합물의 양자화에 이용할 수 있도록 무기 산화물 지지체를 함유하는 실리카 중에 보유된 하이드록시 그룹을 활성화시킬 정도로 충분히 강한 루이스 산인 중성 음이온 전구체를 사용함을 포함한다.

지지된 촉매 시스템을 중합에 직접 사용하거나, 또는 당해 분야에 잘 공지된 방법을 사용하여 예비중합시킬 수도 있다. 예비중합에 대한 상세한 설명이 미국 특허 제 4,923,833 호 및 4,921,825 호, EP 0 279 863 및 EP 0 354 893(각각 본 발명에 참고로 인용되어 있다)에 개시되어 있다.

중합 방법

본 발명의 분지된 폴리프로필렌을 상기 개시된 촉매를 사용하여 기체, 슬러리, 현탁액 또는 액상 또는 고압 오토클레이브 공정을 포함한 임의의 방법으로 제조할 수 있다. 추가로, 상기 반응기 유형들의 다수의 조합, 일련의 반응기 및/또는 다수의 반응 조건들 및/또는 다수의 촉매 구성들을 명료하게 나타낸다.

바람직한 실시태양에서, 본 발명은 프로필렌의 슬러리 또는 액상 중합 방법, 특히 탄화수소가 액체 매질로서 사용되는 슬러리 중합 방법에 관한 것이다.

전형적으로는 기상 중합 방법에서, 반응기 주기의 한 부분인 순환 기체 스트림(달리는 재생 스트림 또는 유동화 매질로서 공지됨)을 중합 열에 의해 반응기에서 가열하는 연속 주기가 사용된다. 상기 재생 스트림은 대개 반응성 조건 하에서 촉매의 존재 하에 유동화 베드를 통해 연속적으로 순환되는 하나 이상의 단량체들을 함유한다. 상기 열은 상기 반응기 외부의 냉각 시스템에 의해 상기 주기의 또 다른 부분에서 제거된다. 상기 재생 스트림을 유동화 베드로부터 회수하여 다시 반응기내로 재순환시킨다. 동시에, 중합체 생성물을 반응기로부터 회수하고 새로운 또는 신선한 단량체를 가하여 중합된 단량체와 대체시킨다(예를 들어 본 발명에 참고로 인용된 미국 특허 제 4,543,399; 4,588,790; 5,028,670; 5,352,749; 5,405,922 및 5,436,304 호를 참조한다).

슬러리 중합 방법은 일반적으로 약 1 내지 약 500 atm, 또는 훨씬 더 높은 범위의 압력 및 -60 내지 약 280 °C 범위의 온도를 사용한다. 슬러리 중합에서, 고체인 미립자 중합체의 현탁액을 액체 또는 초임계 중합 매질 중에서 형성시키고, 여기에 프로필렌 및 공단량체, 및 종종 수소를 촉매와 함께 가한다. 사용되는 매질은 중합 조건 하에서 액체이고 비교적 불활성이어야 한다. 중합 매질에 사용되는 액체는 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제일 수 있다. 예를 들어, 헥산 또는 이소부탄과 같은 알칸 또는 사이클로알칸을 사용할 수 있다. 바람직한 실시태양에서, C_3-C_8 탄화수소가 중합 희석제로서 작용한다.

바람직하게는, 프로필렌 단량체 및 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제는 반응기의 총 함량의 50 중량% 이상을 차지한다. 더욱 바람직하게는, 이들은 반응기의 총 함량의 70% 이상을 차지한다. 훨씬 더 바람직하게는, 프로필렌 단량체 및 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제는 반응기의 총 함량의 80% 이상을 차지한다. 가장 바람직하게는, 이들은 반응기의 총 함량의 90% 이상을 차지한다.

또한, 반응기 중의 프로필렌 단량체 대 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제의 비는 바람직하게는 9.0 미만이다. 더욱 바람직하게는, 상기 비는 3.0 미만이다. 훨씬 더 바람직하게는 상기는 2.0 미만 또는 1.0 미만이다. 또한, 훨씬 더 바람직하게는 반응기 중의 프로필렌 단량체 대 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제의 비는 바람직하게는 0.8 미만이다.

바람직하게는, 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제의 농도는 반응기의 총 함량의 25 중량% 이상이다. 더욱 바람직하게는, 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제는 반응기의 총 함량의 30 중량% 이상을 차지한다. 가장 바람직하게는, 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제는 반응기의 총 함량의 40 중량% 이상을 차지한다.

바람직하게는, 중합을 약 40 내지 약 120 °C 범위의 온도에서 약 200 내지 약 7,000 kPa 범위의 압력을 사용하여 수행한다. 더욱 바람직하게는, 중합을 약 50 내지 약 100 °C 범위의 온도에서 수행한다. 가장 바람직하게는, 중합을 60 내지 90 °C 범위의 온도에서 수행한다.

바람직한 실시태양에서, 프로필렌 단량체는 중합 반응기의 총 함량의 25 중량% 미만이다. 더욱 바람직하게는, 프로필렌 단량체는 중합 반응기의 총 함량의 20 중량% 미만, 훨씬 더 바람직하게는 15 중량% 미만이다. 가장 바람직하게는 프로필렌 단량체는 중합 반응기의 총 함량의 10 중량% 미만이다.

중합을 배치식, 반-배치식 또는 연속식으로 수행할 수 있으며, 전체 중합을 하나의 반응기에서 수행하거나 또는 중합을 일련의 반응기들에서 수행할 수도 있다. 바람직하게는, 중합을 연속식으로 수행한다.

본 발명의 중합에 대한 반응 시간은 촉매 시스템 및 반응 조건들에 따라 변할 것이다.

상기 개시된 온도, 반응시간 및 다른 조건들이 본 발명의 목적에 적합한 폴리프로필렌 중합 조건으로 간주된다.

수소를 목적하는 생성물의 특정 성질 및 사용되는 특정한 메탈로센에 따라 제 1 및/또는 후속 반응기들에 분자량 조절제로서 중합 시스템에 가할 수도 있다. 상이한 수소 반응을 갖는 메탈로센을 사용하는 경우, 수소의 첨가는 상응하게 중합체 생성물의 분자량 분포에 영향을 미칠 것이다. 수소는 또한 분지화 분포에도 영향을 미칠 수 있다.

분지된 폴리프로필렌의 제조를 위해서, 메탈로센의 예비 활성화가 유리할 수 있다. 예를 들어, 메탈로센을 연속적인 액상 반응기에 가하기 전에 알콕옥산으로 예비 활성화시키는 것이, 메탈로센과 활성화제를 2개의 별도의 스트림으로 연속해서 가하는 것보다 높은 활성을 얻은 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 더욱 또한, 촉매 유효성을 극대화시키기 위해서, 예를 들어 활성화된 촉매 조성물의 과도한 노화를 방지하기 위해서 예비접촉 시간을 조절하는 것이 유리할 수 있다.

본 발명을 보다 쉽게 이해할 수 있도록, 하기의 실시예들을 참고하며, 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예

전반적인 내용

중합체 합성을 위해서 3개 유형, 즉 배치, 반-배치 및 연속 유형의 반응기를 사용하였다. 각각에 대한 단량체 공급 및 촉매 제조 공정은 유사하였다. 액체를 눈금화된 관측 유리를 사용하여 반응기들과 공급 탱크들(연속 반응기)에 계량 첨가하였다. 고 순도(>99.5%)의 헥산, 프로판, 이소부탄 및 톨루엔을 먼저 고온에서 질소 중에서 활성화된 염기성 알루미늄에 통과시킨 다음, 고온에서 질소 중에서 활성화된 분자체에 통과시켜 정제하였다. 프로필렌을 활성화된 염기성 알루미늄 및 분자체에 통과시켜 정제하였다. 메틸알루미늄옥산(MAO, 톨루엔 중의 10%)을 스테인레스 강 실린더에 알베마일 인코포레이티드(Albemarle Inc.)로부터 공급받아, 1 l 유리 용기에 분할하여, 주변 온도에서 실험실용 글러브-상자에 보관하였다. 디메틸아닐리늄 테트라키스(퍼플루오로아릴)보레이트 $[DMAH]^+ [(C_6F_5)_4B]^-$ 를 볼더 사이언티픽 캄파니(Boulder Scientific Co., Mead, Colorado)로부터 입수하였다.

프로필렌을 눈금화된 용기를 통해 반응기에 계량 첨가하였다. 반응 매질이 잘-혼합되도록, 750 rpm에서 회전하는 편평한 패들의 교반기를 사용하였다. 중합을 온도 조절용 수 재킷이 장착된 0.5 ℓ(연속식) 또는 2 ℓ(배치식, 반-배치식) 지퍼클레이브(Zipperclave) 반응기에서 수행하였다. 반응기들을 먼저 톨루엔 중에서 120 °C로 가열하여 임의의 중합체 잔사를 용해시킴으로써 세척하고, 이어서 냉각시키고 건조시켰다. 이어서, 반응기를 110 °C에서 재킷 수를 사용하여 가열하고 상기 반응기를 약 30 분의 기간 동안 유동 질소로 퍼징시켰다. 반응 전에, 반응기를 3 회의 질소 가압/배기 주기(100 psi까지)를 사용하여 추가로 퍼징시켰다.

촉매

모든 촉매 제조를 <1.5 ppm H₂O 함량을 갖는 불활성 분위기 하에서 수행하였다. 합성에 사용된 메탈로센은 내부 공급원 으로부터 수득하였다. 디메틸실릴 비스(인테닐) 금속 디메틸 착체를 [DMAH]⁺[(C₆F₅)₄B]⁻로 예비 활성화시키고; 디메틸실릴 비스(인테닐) 금속 디클로라이드 촉매는 MAO로 예비 활성화시켰다. “데이비슨(Davison) 952(600 °C에서 하소된 것)”는 그레이스 데이비슨 인코포레이티드(Grace Davison Inc.)의 상업적인 실리카 지지 제품을 나타내며, 이는 0.8 내지 1.2 밀리몰/실리카 g의 하이드록실 함량을 얻기 위해서 8 내지 24 시간 동안 무수 질소 흐름 하에 600 °C에서 하소된 것이다. 배치 및 반-배치 반응용 촉매를 반응기에 커플링된 스테인레스 강 튜브를 사용하여 한번에 주입하였다. 연속 반응용 촉매는 HPLC 펌프를 사용하여 스테인레스 강 공급 볼베(100 psig로 가압된 것)로부터 반응기에 연속적으로 계량 첨가하였다.

지지되지 않은 촉매(A)를 사용한 배치 중합

중합 반응을 전형적으로는 프로필렌(150 ml)을 함유하는 톨루엔 또는 헥산(300 ml) 중에서 수행하였다. 반응기를 목적하는 온도로 가열하고 5 분간 평형화시켰다. 스케빈저(TIBAL(톨루엔 2 ml 중의 1M 용액 0.5 ml))를 스테인레스 강 튜브를 통해 반응기에 가하였다. 이어서 촉매와 활성화제(톨루엔 중의 3 ml)를 촉매 튜브를 사용하여 주입하였다. 15 분 후에, 반응기를 25 °C로 냉각시키고 배기시켰다. 중합체를 여과에 의해 수거하고, 헥산으로 세척하고, 공기 중에서 12 시간 동안 건조시켰다.

지지된 촉매(B)를 사용한 배치 중합

본 중합 실험을 위한 지지된 촉매 D를 “600 °C에서 하소된 데이비슨 952 실리카”를 사용하여 제조하였다. 질소 퍼징된 건조한 글러브 상자에서, 실리카 394.32 g을 한 덩어리로 만들고, 오버헤드 교반기가 장착된 3-목 4 ℓ 반응기에 넣었다. 무수 톨루엔 2 ℓ를 가하고 혼합물을 격렬하게 교반하였다. N,N-디에틸아닐린 27.6 ml(0.174 몰)을 주사기를 사용하여 가하였다. 트리소(퍼플루오로페닐)보론 85.96 g(0.168 몰)을 고체로서 가하였다. 상기 혼합물을 1 시간 동안 교반하였다. 촉매 D, 디메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐 인테닐)지르코늄 디메틸 5.99 g(0.0102 몰)을 가하고 반응 혼합물을 추가로 2 시간 동안 교반하였다. 용매를 경사분리시키고, 고체를 진공 하에서 밤새 건조시켰다. 수율: 483 g. 촉매 부하는 촉매 g 당 전이 금속 0.02 밀리몰인 것으로 밝혀졌다. 중합을 전형적으로는 프로필렌(27 내지 67 부피%)과 희석제, 예를 들어 헥산, 프로판 및 i-부탄(33 내지 73 부피%)의 혼합물을 사용하여 2 ℓ 지퍼클레이브 반응기에서 수행하였다. 반응기를 셋트 온도로 가열하고 5 분간 평형화시켰다. 스케빈저로, 트리-이소부틸 알루미늄(1 내지 3 ml, 헥산 중의 1M 용액) 또는 트리에틸 알루미늄(1 ml, 톨루엔 중의 1M 용액)을 스테인레스 튜브를 통해 반응기에 충전시켰다. 이어서 지지된 촉매 D(헥산 2 ml 중의 100 내지 200 mg)를 촉매 튜브를 사용하여 주입하였다. 중합을 15 내지 60 분 간 수행 하고, 그 후에 반응기를 25 °C로 냉각시키고 배기시켰다. 중합체를 여과에 의해 수거하고, 헥산으로 세척하고, 밤새 N₂ 퍼지에 의해 건조시키고, 칭량하였다.

반-배치 중합

반-배치 반응은 프로필렌을 HPLC 펌프를 사용하여 서서히(2.5 ml/분 또는 5.0 ml/분) 가함을 제외하고 배치 중합과 유사하였다. 각각의 실험을 톨루엔 1 ℓ, TIBAL 0.5 ml(톨루엔 2 ml 중의 1M 용액 0.5 ml) 및 촉매/MAO를 사용하여 목적하는 온도에서 시작하였다. 프로필렌을 연속적으로 펌핑하면서 실험을 개시하였다. 반응기 압력의 수준 측량에 의해 측정시 10 분 이내에 정상 상태에 도달하였다. 이 시점에서, 프로필렌 소비 속도는 프로필렌 주입 속도와 대략적으로 동일하다.

연속 중합

완전하게 설치된 0.5 l 지퍼클레이브 반응기를 연속 반응 실험에 사용하였다. MAO가 펌프와 공급 라인을 오염시키는 경향으로 인해 $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ -활성화된 촉매를 이들 반응에 사용하였다. 각각의 실험에, HPLC 펌프에 의해 주입/계량 첨가하기 위해서 공급 볼베 내에 부하하기 전에 15 분간 예비 활성화시킨, 톨루엔 100 ml 중의 Hf-SS(1:1.3 몰 $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$) 30 mg을 사용하였다. 헥산과 프로필렌을 18 l 공급 탱크에서 예비 혼합시켰다. 상기 물질들을 첨가한 후에, 공급 탱크를 닫고, 이어서 질소로 200 psig로 가압하였다. 포지티브 이동 펌프를 사용하여 공급물을 반응기에 계량 첨가하고 압력을 반응 온도에서 반응 매질의 발포를 방지하기에 충분할 정도로 상승시켰다. 이와 같이, 액체-풍부 반응을 완수하였다. 반응기 압력을 하부의 역-압력 조절기를 사용하여 조절하였다.

열 및 GPC 분석

중합체의 용융 및 결정화 온도를 10 °C/분의 가열 및 냉각 속도를 사용하여 TA 장치 DSC-912 상에서 측정하였다. 제 2 용융물로부터 용융 온도를 기록하였다. 중합체의 분자량 및 MWD를 워터스(Waters) 150-C ALC/GPC에 의해 측정하였다.

분지화 수준을 GPC/Vis에 의해 측정하고 GPC 자취 중의 각 분자량에서의 g' 으로서 기록하였다. 분지된 구조에 측정된 g' 를 관련시키는 것은, 각각의 분자량에서 각 분지된 구조 집단(단일, 이중, 삼중 분지 등)에 대한 분지 크기의 랜덤한 분포를 추정하는 짐-스톡마이어 이론(Zimm-Stockmayer theory)의 적용을 요한다. 문헌[B.H. Zimm and W.H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 17, 1301(1949)]을 참조한다.

유동학

용융 점탄성 데이터들 180 °C에서 0.1 내지 400 rad/초의 평행 판 진동 변형 방식의 레오메트릭 사이언티픽 RMS-800을 사용하여 얻었다. 중합체를 0.1 내지 0.2 중량%의 BHT로 안정화시킨 후에 압축 성형시키고 유동학적 및 역학적 성질을 평가하였다.

유동학 데이터 분석

보정되지 않은 원 데이터는 인장력 대 시간 $F(t)$ 의 전개이며, 이를 신장 점도치로 전환시켜야 한다. 연신 응력 및 연신 점도를 각각 하기 수식식 1a 및 1b에 의해 얻는다:

$$\text{수식식 1a} \\ \sigma(t) = \frac{F(t)}{S(t)}$$

$$\text{수식식 1b} \\ \eta_E(t) = \frac{\sigma(t)}{\dot{\epsilon}}$$

상기 식에서,

$S(t)$ 는 샘플 단면적이고, ϵ 는 신율이다.

장치에 대한 지정 값 대신에, 상 분석 절차에 의해 나중의 양을 측정하였다. 균등한 신장 조건 하에서, 샘플 길이는 시간에 따라 지수적으로 증가한다. 따라서 등부피 조건(압축할 수 없는 용융물)을 가정하여, $S(t)$ 는 지수적으로 감소한다:

$$\text{수식식 2} \\ S(t) = S_0 \exp(-\dot{\epsilon}t)$$

샘플 너비 $K(t)$ 를 측정하는 것이 보다 편리하다. 단축 변형 하에서, 이를 하기 수식식으로 나타낸다:

수학식 3

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{\dot{\epsilon} t}{2}\right)$$

실험 전체를 통해서, 시간의 함수로서 $[-2 \ln(I(t)/I_0)]$ 의 플롯은 ϵ 와 동일한 기울기의 직선이어야 한다. 정확한 신호를 각 시험에 대해 상기 절차에 따라 측정하였다.

또한, 수학식 1 내지 3을 2개의 하기 기준이 입증된 경우에만 적용하였다:

-최소 변형기 분해능(0.2 cN) 이상의 힘의 값. 이는 때때로 샘플이 회전식 벨트들 사이에서 약간 구부러지는 경우 시험의 출발 시 얻어지지 않는다. 만일 그렇다면, 첫 번째 타당한 힘 측정치를 보정된 시간 원점으로서 취한다. 유사한 문제가 또한 상기 힘이 단면적의 감소에 기인하여 감소되는 경우 오랜 동안 일어날 수도 있다.

-균등한 변형, 즉 넥크-인(neck-in), 및 $[-2 \ln(I(t)/b)]$ 대 시간의 플롯에서 직선으로부터의 이탈.

이들 기준들 중 하나만 통과하지 못하는 경우, 해당하는 $F(t)$ 값은, 전환이 신뢰성이 없으므로, 연신 점도 데이터로 전환시키지 않는다. 두번째 기준이 일반적으로 가장 중요하다.

선형 점탄성 예상

비교를 위해서, 실험 데이터를, 변형 진동 실험에 의해 독립적으로 평가될 수 있는 선형 점탄성 예상치와 함께 플롯팅하는 것이 유용하다. 이들 실험을 레오메트릭 사이언티픽으로부터의 RMS800 또는 SR-500 상에서 수행하였다. 별도의 이완 범위들을 바움가에르텔과 윈터의 방법으로 아이리스(Iris) 소프트웨어를 사용하여 계산하였다. 이어서 일시적인 연신 점도를 상기 변형치의 3 배로서 하기와 같이 계산하였다:

수학식 4

$$\bar{\eta}_E(t) = 3 \sum_i g_i \lambda_i \left(1 - \exp\left(-t/\lambda_i\right)\right)$$

실시예 1 내지 11

배치 반응들을 온도, 프로필렌 농도 및 반응 시간의 범위에 걸쳐 수행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 각각의 변수들은 중합체 분자량 및 Mw/Mn에 대해 상당한 영향을 미친다. 최고의 분자량은 낮은 온도 및 높은 프로필렌 농도에서 촉매 A를 사용하여 얻어졌다. 역으로, 낮은 프로필렌 농도에서의 고온 촉매 B는 최저의 분자량을 제공한다.

실시예 12 내지 21

이소-부탄 및 프로판 슬러리 중의 지지된 메탈로센 촉매를 사용하여 배치 반응을 수행하였다. 이들 실험으로부터의 데이터를 표 2에 나타낸다.

실시예 22 내지 24

반-배치 반응을 매우 낮은 단량체 농도, 높은 촉매 농도 및 중합체성 거대단량체의 축적이 많은 반응들을 통해 분지화를 극대화시키기 위해서 수행하였다. 이들 실험으로부터의 데이터를 표 3에 나타낸다.

실시예 25 내지 30

추가적 반-배치 반응들을 수행하고 핵산을 용매로서 사용하였다. 프로필렌 분압을 50 psi로 조절하였다. 이들 실험으로부터의 데이터를 표 4에 나타낸다. 또한, 이들 실험에서 생성된 다수의 중합체들을 ^{13}C NMR에 의해 분석하였다. 데이터를 표 6에 나타낸다.

실시예 31 내지 51

실험들을 연속 중합 조건을 사용하여 실시하였다. 이들 실험으로부터의 데이터를 표 5에 나타낸다.

[표 1]

분지된 폴리프로필렌 조성물의 배치 반응기 합성

실시예	촉매	반응 시간 (분)	온도 (°C)	공급물 (헥산내)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
1	A	15	50	C3, 15%	162824	306393	518973	1.88
2	A	15	50	C3, 30%	241335	429345	677277	1.78
3	A	15	60	C3, 15%	131257	249857	399416	1.90
4	A	15	70	C3, 15%	98852	174906		1.77
5	A	15	80	C3, 15%	83345	161758	282858	1.94
6	A	15	90	C3, 15%	29828	58112	92557	1.95
7	B	15	50	C3, 15%	92039	154267	233897	1.68
8	B	12	60	C3, 30%	72900	132900	211300	1.82
9	B	30	60	C3, 15%	73900	151100	242200	2.04
10	B	15	90	C3, 15%	24396	46252	72991	1.90
11	C	15	55	C3, 15%	53369	142316	315321	2.67

촉매:

A는 $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ 에 의해 예비 활성화된 디메틸실릴 비스(인데닐)Hf 디메틸이고,

B는 MAO에 의해 예비 활성화된 디메틸실릴 비스(2-메틸-인데닐) ZrCl_2 이고,

C는 MAO에 의해 예비 활성화된 디메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐-인데닐) ZrCl_2 임.

[표 2]

지지된 메탈로센 촉매를 사용하는 분지된 폴리프로필렌 조성물의 배치 반응기 합성

실시예	용매	촉매	반응 시간 (분)	온도 (°C)	공급물	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
12	i-부탄	D	60	70	C3, 33%	119800	289000	552000	2.41
13	i-부탄	D	60	70	C3, 50%	193700	533000	1017000	2.75
14	i-부탄	D	60	70	C3, 67%	190500	475000	895800	2.49
15	i-부탄	D	60	90	C3, 33%	84700	296400	678900	3.50
16	i-부탄	D	60	90	C3, 50%	91100	298200	658300	3.27
17	i-부탄	D	60	90	C3, 67%	108300	336100	712600	3.10
18	프로판	D	60	70	C3, 33%	136800	346300	669300	2.53
19	프로판	D	60	75	C3, 31%	102600	262600	544100	2.56
20	프로판	D	60	75	C3, 50%	105900	314000	628600	2.97
21	프로판	D	60	75	C3, 67%	158800	409200	790000	2.58

D는 실리카 상의 디메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐-인덴일)지르코늄 디메틸임.

[표 3]

분지된 폴리프로필렌 조성물의 반-배치 반응기 합성

실시예	촉매	반응 시간 (분)	온도 (°C)	공급 속도 (mL/분)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
22	B	120	60	2.5	35800	79900	137400	2.23
23	B	50	60	5	42600	86300	137800	2.03
24	B	46	90	5	14900	34100	63300	2.29

[표 4]

분지된 폴리프로필렌 조성물의 반-배치 반응기 합성

실시예	촉매	반응 시간 (분)	온도 (°C)	공급 속도 (mL/분)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
25	C	60	60	3	42459	99331	195199	2.34
26	C	60	60	3	51486	120955	234550	2.35
27	C	60	55	3	55683	119785	216930	2.15
28	C	60	55	3	83687	191352	367319	2.29
29	C	72	50	3	107752	242796	471383	2.25
30	C	90	50	3	142271	294431	540919	2.07

[표 5]

분지된 폴리프로필렌 조성물의 연속 반응기 합성

실시예	촉매	온도 (C)	공급 유량 (g/분)	C3 전환 률 (%)	수율 (g/분)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
31	A	110	19.27	33.7	6.5	5210	15100	24800	2.89
32	A	90	19.27	46.2	8.9	8460	33500	63900	3.96
33	A	70	19.27	49.3	9.5	23000	96400	162000	4.19
34	E	110	19.27	52.4	10.1	2600	4260	6540	1.64
35	E	90	19.27	55.5	10.7	4160	8250	13500	1.98
36	E	70	19.27	56.0	10.8	9410	20000	33500	2.12
37	E	60	19.27	51.3	9.9	22900	44900	71300	1.96
38	E	70	19.27	58.6	11.3	28400	56700	91600	1.99
39	E	70	19.27	66.4	12.8	20100	36600	56900	1.82
40	E	70	19.27	68.5	13.2	13300	27100	43600	2.03
41	E	70	19.27	66.9	12.9	10500	21500	35500	2.04
42	A	70	19.27	31.1	6.0	69000	129200	205900	1.87
43	A	70	19.27	28.0	5.4	77700	144200	230000	1.85
44	A	110	19.27	46.7	9.0	10000	21100	35200	2.11
45	A	90	19.27	51.9	10.0	28200	56500	89500	2.00
46	A	80	19.27	49.8	9.6	47400	89100	139300	1.88
47	A	80	19.27	42.0	8.1	39800	77700	124200	1.95
48	A	80	19.27	31.1	6.0	43400	89500	145100	2.06
49	A	80	19.27	37.4	7.2	45700	85800	135700	1.87
50	A	80	19.27	36.3	7.0	40900	87800	145300	2.14
51	A	80	19.27	40.5	7.8	33100	81000	135400	2.44

촉매:

A는 $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ 에 의해 예비 활성화된 디메틸실릴 비스(인테닐)Hf 디메틸이고,

E는 $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ 에 의해 예비 활성화된 디메틸실릴 비스(2-메틸-1-인테닐)Zr 디메틸임.

[표 6]

분지된 폴리프로필렌 조성물의 ^{13}C NMR 분석

실시예	위치 결함 (단량체 1000개 당)*		입체 결함 (단량체 1000개 당)	평균 메소 연속 길이	[mmmm] 5가 원소 (몰 비율)
	2,1-부가	1,3-부가			
26	2.6	1.6	5.6	102	0.9589
28	3.2	1.1	4.2	117	0.9668
30	3.5	0.4	2.7	151	0.9761

* 보정된 말단 그룹

선행 실험들로부터의 다수의 샘플들을 분지화 수준을 측정하기 위해서 분석하였다. 이들 분석의 결과를 표 7에 나타낸다. 분지도 지수(g)를 하기와 같이 정의한다:

수학식 5

$$g_i = \frac{Rg_i^2 \text{ 분지형}}{Rg_i^2 \text{ 선형}}$$

상기 식에서,

$Rg_i^2 \text{ 분지형}$ 은 분지된 중합체 분획 i의 측정된 제곱 평균 회전 반경이고,

$Rg_i^2 \text{ 선형}$ 은 분지된 중합체 분획 i에 대한 평균 MW와 동일한 분자량의 선형 중합체의 제곱 평균 회전 반경이다. g의 평균치는 하기와 같이 정의된다:

수학식 6

$$g_{avg} = \frac{\sum_i C_i \left(\frac{Rg_i^2 \text{ 분지형}}{Rg_i^2 \text{ 선형}} \right)}{\sum_i C_i}$$

상기 식에서,

C_i 는 전체 중합체 샘플이 용출되는 동안 분획 i를 규칙적인 시간 간격으로 얻는 경우, DRI에 의해 측정된 분획 i의 중합체 농도이다.

$Rg_i^2 \text{ 선형} = [K(Mw)_i^\alpha]^2$ 이고, K 및 α 는 선형의 이소택틱 폴리프로필렌에 대한 측정치이다(여기서, K는 1.419×10^{-2} 이고, α 는 0.5952이다).

[표 7]

분지된 폴리프로필렌 조성물의 분지도 지수(g)

실시에	$g_{avg.(100k-2M)}$	g_{Mw}	$g_{avg.(Mw-2M)}$	g_{Mz}	$g_{avg.(Mz-2M)}$
12 (참조예)	0.98	1.0	0.94	0.95	0.88
13 (참조예)	0.99	0.99	0.93	0.90	0.88
15	0.88	0.92	0.79	0.76	0.70
16	0.90	0.94	0.84	0.82	0.77
17 (참조예)	0.95	0.99	0.91	0.88	0.83
19 (참조예)	0.96	0.98	0.90	0.90	0.82
20 (참조예)	0.96	0.99	0.91	0.91	0.84
21 (참조예)	0.96	0.99	0.91	0.92	0.87
25	0.57	0.65	0.57	0.58	0.52
26	0.66	0.76	0.65	0.67	0.57
28	0.76	0.80	0.72	0.74	0.68
29	0.83	0.89	0.79	0.80	0.73
30	0.85	0.89	0.80	0.81	0.76

실시에 29의 생성물을 그의 변형 강화 양상을 측정하기 위해서 분석하였다. 신장성 점도를 다양한 변형 속도에서 시간에 따라 기록하였다. 또한, 선형 점탄성도를 이들 조건에 대해서 계산하였다. 결과를 표 8 내지 10에 나타낸다.

과단시 분지된 폴리프로필렌 생성물의 신장성 점도 대 선형 점탄성도의 비를 각각의 변형 속도에 대해서 계산할 수 있다. 0.1의 변형 속도에 대해서, 상기 비는 12.82(681,155.5 대 53,118.11)이다. 0.3의 변형 속도에 대해서, 상기 비는 6.97 (291,447.8 대 41,792.18)이다. 1.0의 변형 속도에 대해서, 상기 비는 5.92(167,737.2 대 28,348.96)이다.

[표 8]

0.1 1/s의 변형 속도에서 실시예 29의 생성물에 대한 신장성 점도 및 선형 점탄성도

시간(초)	신장성 점도 (Pa·s)	선형 점탄성도 (Pa·s)
2.139405	27857.8	23326.08
2.444173	29821.6	24480.87
3.190139	34156.13	26879.02
3.644588	36376.28	28121.74
4.163775	38943.15	29391
5.434566	44210.37	31991.62
6.208744	46673.46	33311.4
7.093206	49597.04	34636.31
8.103663	52930.89	35961.84
10.57692	62272.32	38605.47
12.08364	68358.86	39922.51
13.80501	75112.89	41236.18
15.77159	84628.98	42544.93
18.01832	95763.79	43844.88
23.51755	138063.4	46391.18
30.69514	234414.7	48810.52
35.0678	330643.6	49955.75
40.06336	458875.7	51054.48
45.77055	602663	52107.71
52.29077	681155.5	53118.11

[표 9]

0.3 l/s의 변형 속도에서 실시예 29의 생성물에 대한 신장성 점도 및 선형 점탄성도

시간(초)	신장성 점도 (Pa·s)	선형 점탄성도 (Pa·s)
0.1	5808.221	5848.135
0.111712	6235.598	6196.706
0.173984	6109.916	7767.911
0.270966	9590.685	9658.57
0.422009	13908.88	11891.62
0.657246	17712.65	14484.47
0.916291	21278.51	16692.58
1.023611	22561.95	17481.08
1.427052	27068.91	19995.17
1.780915	30263.6	21783.48
2.222524	34253.62	23653.59
3.0985	41388.46	26610.85
4.319729	50515.92	29745.62
5.390882	60247.08	31911.93
7.51562	89720.07	35212.18
9.37925	132895.9	37414.3
11.705	213273.3	39607.96
13.07595	266721.3	40701.46
14.60746	291447.8	41792.18
16.31836	232334.8	42878.63

[표 10]

1.0 l/s의 변형 속도에서 실시예 29의 생성물에 대한 신장성 점도 및 선형 점탄성도

시간(초)	신장성 점도 (Pa·s)	선형 점탄성도 (Pa·s)
0.1	6760.698	5846.135
0.109001	7186.192	6117.951
0.15387	8952.842	7302.079
0.217208	10729.18	8672.645
0.306619	13081.05	10246.9
0.432834	16010.62	12029.82
0.51426	17613.22	13001.82
0.611004	19502.32	14030.9
0.725948	21401.56	15120.43
0.862515	23839.07	16273.03
1.024774	26692.31	17489.3
1.217557	30319.01	18767.17
1.446607	35012.72	20102.59
1.718747	41666.59	21491.02
2.426245	69594.63	24416.27
2.882677	99651.99	25952.61
3.424974	146033	27538.33
3.733258	167737.2	28348.96
4.06929	118947	29170.5
4.435569	8047.642	30001.84

본 발명에 의해 제조된 중합체의 분지화 정도를 나타내기 위해서 도면을 제공한다. 도 1은 실시예 26, 28 및 30에서 제조된 중합체 생성물의 회전 반경(R_g)과 분자량간의 관계를 예시하는 그래프이다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 분지된 폴리프로필렌 중합체는 표준 폴리프로필렌에 비해 개선된 용융 강도 및 변형 감소 특징을 나타낸다. 이에 의해 중합체의 가공적성이 개선된다. 예를 들어 변형 감소가 증대되고 일정한 에너지 투입에 대해 생산량이 많아진다. 이러한 특징들은 취입 성형, 시이트 압출 및 열성형 공정들에서 개선된 가공을 생성시킬 것이다. 예를 들어, 열성형 공정에서, 늘어짐이 감소될 것이고 압출기에서 전력 소모가 낮아질 것이다. 이러한 이유로 인해 적어도 부분적으로, 본 발명의 분지된 폴리프로필렌 중합체들은 다양한 용도, 예를 들어 폴리올레핀 블렌드 및 충돌 공중합체, 포움, 필름, 열성형된 제품 및 섬유들에 유용하다.

또한, 본 발명의 분지된 폴리프로필렌의 생산은 기존의 분지된 폴리프로필렌보다 덜 복잡하다. 종래 기술의 방법들은 전형적으로 분지된 생성물의 제조를 위해서 일부 유형의 후-반응기 처리를 필요로 하였다. 본 발명은 분지된 폴리프로필렌의 제조를 위해서 후-반응기 단계가 필요하지 않다.

본 발명을 예시하기 위해서 몇몇 대표적인 실시태양과 상세한 설명들을 나타내었지만, 본원에 개시된 방법 및 생성물에 대해 다양한 변화들을 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않고 수행할 수 있으며, 상기 범위는 첨부된 청구의 범위로 한정됨은 당해 분야의 숙련가들에게 자명할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

4.0 이하의 다분산도 및 90 °C 초과 용점을 갖고,

중량평균 분지도 지수(g)가 0.95 미만인

분지된 폴리프로필렌 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

분지된 폴리프로필렌의 다분산도가 3.0 이하인 분지된 폴리프로필렌 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

중량평균 분지도 지수(g)가 0.90 미만인 분지된 폴리프로필렌 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

중량평균 분지도 지수(g)가 0.85 미만인 분지된 폴리프로필렌 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

변형 강화 비율이 0.1 내지 0.5 ℓ/s 의 변형 속도에서 2.0 초과인 분지된 폴리프로필렌 조성물.

청구항 6.

(a) 반응기에서, 프로필렌 단량체를, 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제 및 약 40 내지 약 120 $^{\circ}C$ 의 온도에서 입체특이성 폴리프로필렌을 생성시킬 수 있는 하나 이상의 메탈로센 촉매 화합물을 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키는 단계로서, 이때 상기 반응기내에서의 프로필렌 단량체 대 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제의 비가 9.0 미만이고, 상기 프로필렌 단량체 및 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제가 상기 반응기의 전체 함량의 50% 이상을 차지하는 단계; 및

(b) 4.0 이하의 다분산도 및 90 $^{\circ}C$ 초과 용점을 갖고 중량평균 분지도 지수(g)가 0.95 미만인 분지된 폴리프로필렌 조성물을 회수하는 단계를 포함하는,

분지된 폴리프로필렌 조성물의 제조 방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

하나 이상의 메탈로센 촉매 화합물이 이소택틱 폴리프로필렌을 생성시킬 수 있는 방법.

청구항 8.

삭제

청구항 9.

제 7 항에 있어서,

단계 (a)가, 프로필렌 단량체를 알루미늄 산 조촉매 또는 비-배위성 음이온 전구체에 의해 활성화되는 하나 이상의 메탈로센 촉매 화합물과 접촉시키는 방법에 의해 수행되는 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

촉매 조성물이 지지된 방법.

청구항 11.

제 6 항에 있어서,

하나 이상의 메탈로센 촉매 화합물이 치환된 디메틸실릴-가교된 비스-인데닐 지르코노센 및 하프노센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 12.

제 6 항에 있어서,

촉매 조성물이 알루미늄 산 조촉매에 의해 활성화된 치환된 디메틸실릴-가교된 비스-인데닐 지르코노센으로 이루어지는 방법.

청구항 13.

제 11 항에 있어서,

디메틸실릴-가교된 비스-인데닐 지르코노센이 디메틸실릴(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드인 방법.

청구항 14.

제 12 항에 있어서,

디메틸실릴-가교된 비스-인데닐 지르코노센이 디메틸실릴(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸인 방법.

청구항 15.

제 6 항에 있어서,

분지된 폴리프로필렌의 다분산도가 3.0 이하인 방법.

청구항 16.

제 6 항에 있어서,

단계 (a)가, 프로필렌 단량체 및 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제가 반응기의 전체 함량의 80 중량% 이상을 차지하는 방법에 의해 수행되는 방법.

청구항 17.

제 6 항에 있어서,

단계 (a)가, 프로필렌 단량체 및 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제가 반응기의 전체 함량의 90% 이상을 차지하는 방법에 의해 수행되는 방법.

청구항 18.

제 6 항에 있어서,

단계 (a)에서 프로필렌 단량체를 50 내지 100 °C의 온도에서 접촉시키는 방법.

청구항 19.

제 6 항에 있어서,

단계 (a)에서 프로필렌 단량체를 60 내지 90 °C의 온도에서 접촉시키는 방법.

청구항 20.

제 6 항에 있어서,

반응기내에서의 프로필렌 단량체 대 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제의 비가 3.0 미만인 방법.

청구항 21.

제 6 항에 있어서,

반응기내에서의 프로필렌 단량체 대 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제의 비가 1.0 미만인 방법.

청구항 22.

제 6 항에 있어서,

반응기내에서의 프로필렌 단량체 대 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제의 비가 0.8 미만인 방법.

청구항 23.

제 6 항에 있어서,

연속적인 방법.

청구항 24.

(a) 반응기내에서, 프로필렌 단량체를, 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제 및 약 40 내지 약 120 °C의 온도에서 입체특이성 폴리프로필렌을 생성시킬 수 있는 하나 이상의 메탈로센 촉매 화합물을 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키는 단계로서, 이때 상기 반응기내에서의 프로필렌 단량체 대 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제의 비가 9.0 미만이고, 상기 프로필렌 단량체 및 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제가 상기 반응기의 전체 함량의 50 중량% 이상을 차지하는 단계; 및

(b) 4.0 이하의 다분산도 및 90 °C 초과와 융점을 갖고 중량평균 분지도 지수(g)가 0.95 미만인 분지된 폴리프로필렌 조성물을 회수하는 단계를 포함하는 방법

에 의해 제조된 분지된 폴리프로필렌 조성물.

청구항 25.

제 24 항에 있어서,

단계 (a)에서 프로필렌 단량체를 50 내지 100 °C의 온도에서 접촉시키는 방법에 의해 제조된, 분지된 폴리프로필렌 조성물.

청구항 26.

제 24 항에 있어서,

하나 이상의 메탈로센 촉매 화합물이 치환된 디메틸실릴 가교된 비스-인덴일 지르코노센 및 하프노센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법에 의해 제조된, 분지된 폴리프로필렌 조성물.

청구항 27.

제 24 항에 있어서,

반응기내에서의 프로필렌 단량체 대 불활성 탄화수소 용매 또는 희석제의 비가 1.0 미만인 방법에 의해 제조된, 분지된 폴리프로필렌 조성물.

청구항 28.

제 24 항의 분지된 폴리프로필렌 조성물을 포함하는 폴리올레핀 블렌드.

도면

도면1

