(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08F 4/64
C08F 10/00

(45) 공고일자 2002년06월20일
(11) 등록번호 10-0324291
(24) 등록일자 2002년01월30일

(21) 출원번호 10-1994-0011814
(22) 출원일자 1994년05월30일

(65) 공개번호 특1995-0000735
(43) 공개일자 1995년01월03일

(30) 우선권주장 93-135894 1993년06월07일 일본(JP)

(73) 특허권자
도소 가부시키가이샤
가지와라 야스시
일본국 야마구치켄 신난요시 가이세이쵸 4560반지

(72) 발명자
이나또미께이
일본국미에껭욧가이찌시하즈나까1죠메6-17
이나하라끼요시
일본국미에껭욧가이찌시하즈오쯔129
야노아끼히로
일본국미에껭욧가이찌시베쯔메이3죠메4-1
사또모리히꼬
일본국미에껭욧가이찌시하즈오쯔129

(74) 대리인
송재련
한규환

심사관 : 김장강

(54) 올레핀중합용촉매및올레핀중합방법

요약

본 발명은, 물성이 뛰어나면서 입자상인 폴리올레핀을 효율좋게 제조하는 촉매를 제공한다.

본 발명에 의하면 다음 일반식(1)으로 표시되는 메탈로센 화합물,

Cp_2MX_2 (1)

(단, 상기식에서, Cp는 각기 독립하여 치환 또는 비치환된 시클로펜타디에닐, 인데닐 또는 플루오레닐기이고, Cp는 서로 결합할 수 있으며, M은 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이고, X는 각기 독립하여 할로겐, 알콕시기, 아미노기 또는 아미드기 이다)

다음 일반식(2)으로 표시되는 이온화 이온성 화합물,

$[C^+][A^-]$ (2)

(단, 상기식에서, $[C^+]$는 양이온이고, $[A^-]$는 음이온이다)

다음 일반식(3)으로 표시되는 유기 금속화합물,

$M'R_s$ (3)

(단,상기식에서, M'은 상기 메탈로센 화합물의 M-X와, 반응성을 갖는 M'-R 결합을 형성할 수 있는 금속이고, R은 탄화수소기, 할로겐, 수소, 아미노, 알콕시 또는 아릴기이고, R은 각기 동일하거나 또는 상이하여도 좋으며, 그리고 적어도 하나의 R은 탄화수소기이다)

및 표면 히드록시기의 일부 또는 전부가 할로겐으로 치환된 무기 산화물을 접촉시켜 얻은 올레핀 중합용 촉매가 제공된다.

본 발명의 촉매는 메탈로센 화합물, 이온화 이온성 화합물, 유기 금속화합물 및 표면 히드록시기의 일부 또는 전부가 할로겐으로 치환된 무기 산화물을 접촉시켜 얻는 올레핀 중합용 촉매이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 메탈로센 화합물, 이온화 이온성 화합물, 유기 금속화합물 및 표면 히드록시기를 할로겐으로 치환한 무기 산화물로 이루어진 올레핀 중합용 촉매 그리고 이를 사용한 올레핀 중합방법에 관한 것이다.

일본국 특개평 3-197513호 공보에는 메탈로센 화합물과 유기 알루미늄화합물을 올레핀 중합용 촉매로 사용하여 에틸렌 중합을 행하는 것이 개시되어 있고, 일본국 특개평 3-290408호 공보에는 지르코노센 화합물과 유기 알루미늄화합물 및 유기 마그네슘 화합물을 사용하여 폴리에틸렌 또는 에틸렌 공중합체를 얻는 것이 개시되어 있다. 또, 메탈로센과 메틸 알루미녹산을 사용한 촉매가 프로필렌을 포함한 올레핀 중합체를 제조하는 경우에 높은 활성을 나타낸다는 것이 카민스키 등의 일본국 특개소 58-19309호 공보등에 개시되어 있다. 또한, 메탈로센 및 메틸 알루미녹산중의 어느 한편 또는 양쪽의 촉매성분을 실리카 등의 무기 산화물 담체에 담지한 촉매를 사용하여 현탁액 또는 기체상에서 올레핀 중합을 행하려는 시도가 일본국 특개소 63-51407호 공보등에 개시되어 있다. 그러나, 이들 촉매계를 사용하여 공업적으로 유용한 물성을 나타내는 중합체를 제조하기 위해서는 비교적 고가인 메틸 알루미녹산을 다량으로 사용하는 것이 필요하다. 이로 인해, 원가의 문제나 중합체중에 다량의 알루미늄이 잔존하는 문제등이 있었다.

최근, 이온성 메탈로센 촉매에 유기 알루미늄화합물을 첨가한 것으로, 프로필렌을 포함한 올레핀 중합에서 고활성을 나타내는 촉매가 일본국 특개평 3-124706호 공보, 동특개평 3-207704호 공보에 개시되어 있다. 상기 명세서에서, 주촉매인 이온성 메탈로센 촉매는, 메탈로센 화합물의 염화물을 메틸리튬, 또는 메틸마그네슘클로라이드 등의 메틸화 시약과 반응시켜 메탈로센 화합물의 메틸유도체를 얻고, 다시 이 메틸유도체와 이온화 이온성 화합물을 반응시켜 제조하지 않으면 안되는것이 개시되어 있다. 그러나, 여기에 개시된 메탈로센 화합물의 메틸유도체나 이온화 메탈로센 촉매는 대개는 불안정하고, 기술적으로는 고도이면서 복잡한 다단계 공정을 거쳐야만 합성할 수 있다. 이 때문에 촉매의 순도,

조제의 재현성, 보관, 중합 용기로 이송할 경우 활성을 잃게되는 등의 많은 문제가 있다.

또한, 상기 이온성 화합물을 실리카 등의 무기 산화물 담체에 담지시킨 촉매를 사용하여 현탁액 또는 기체상에서 올레핀중합을 행하려는 시도가 일본국 특개평 3-234709호 공보에 개시되어 있다. 그러나, 이 촉매계는 활성이 충분하지 않고 메탈로센 화합물의 메틸 유도체나 이온성 메탈로센 화합물과 같은 불안정한 화합물을 제조할 경우, 기술적으로 고도이면서 복잡한 다단계 공정을 거쳐야만 합성할 수 있는 문제가 있다.

한편, 할로겐화 메탈로센 화합물을 유기 금속화합물로 처리한 반응물과, 할로겐화 메탈로센 화합물과 유기 금속화합물의 반응물과 반응시키면 안정한 음이온이 생성되는 화합물을 접촉시켜 얻어지는 촉매를 사용하여 프로필렌 중합을 행하려는 시도가 WO 92/01723 공보에 개시되어 있다. 그러나, 상기 명세서에 기재되어 있는 촉매계의 활성은 충분하지 않고 더욱 고활성이 요구된다.

본 발명은 상기한 과제를 해결하기 위한 것으로, 메탈로센 화합물, 다른 화합물의 이온화를 일으킬 수 있는, 이온화 이온성 화합물, 유기 금속화합물 및 표면 히드록시기를 할로겐화한 무기 산화물을 접촉시킴으로써 얻어지는 올레핀 중합에 적합한 촉매계를 제공하려는 것이 목적이다. 또한, 상기 올레핀 중합용 촉매를 사용한 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명자들은 상기한 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 메탈로센 화합물, 이온화 이온성 화합물, 유기 금속화합물 및 무기 산화물을 접촉시켜서 얻어지는 촉매에 있어서, 무기 산화물의 표면 히드록시기의 일부 또는 전부를 할로겐으로 치환한 촉매를 사용하여 올레핀을 중합함으로써 물성이 뛰어나면서 입자상인 폴리올레핀을 효율좋게 제조할 수 있다는 것을 알아내어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명은 다음 일반식(1)으로 표시되는 메탈로센 화합물,

Cp_2MX_2 (1)

(상기식에서, Cp는 각기 독립하여 치환 또는 비치환된 시클로펜타디에닐, 인데닐 또는 플루오레닐기이고, Cp는 서로 결합할 수 있으며, M은 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이고, X는 각기 독립하여 할로겐, 알콕시기, 아미노기 또는 아미드기 이다)

다음 일반식(2)으로 표시되는 이온화 이온성 화합물,

$[C^+][A^-]$ (2)

(상기식에서, $[C^+]$는 양이온 예를 들면, 알칼리 금속, 알칼리 토류금속등의 무기양이온 또는 유기양이온이고, $[A^-]$는 음이온이다)

다음 일반식(3)으로 표시되는 유기 금속화합물,

$M'R_3$ (3)

(상기식에서, M'은 상기 메탈로센 화합물의 M-X와, 반응성을 갖는 M'-R결합을 형성할 수 있는 금속이고, R은 탄화수소기, 할로겐, 수소, 아미노, 알콕시 또는 아릴기이고, R은 각기 동일하거나 또는 상이하여도 좋으며, 그리고 적어도 하나의 R은 탄화수소기이다)

및 표면 히도록시기의 일부 또는 전부가 할로겐으로 치환된 무기 산화물을 접촉시켜 얻은 올레핀 중합용 촉매, 그리고 이 촉매 존재하에서 올레핀을 중합시키는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

이하 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명에서 사용되는 촉매성분 중 메탈로센 화합물은 일반식(1)로 표시되는 것이다. 이중 M은 티탄, 지르코늄 또는 하프늄 금속이다. 또, X는 각기 독립하여 할로겐, 알콕시기, 아미노기, 아미드기를 나타낸다.

구체적인 예로, X가 염소인 경우는

비스(시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

비스(시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

비스(메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

비스(메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

비스(메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

비스(부틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

비스(부틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

비스(부틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

에틸렌비스(인데닐)티탄디클로라이드,

에틸렌비스(인데닐)지르코늄디클로라이드,

에틸렌비스(인데닐)하프늄디클로라이드,

이소프로필리덴(시클로펜타디에닐-1-플루오레닐)티탄디클로라이드,

이소프로필리덴(시클로펜타디에닐-1-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

이소프로필리덴(시클로펜타디에닐-1-플루오레닐)하프늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2,4,5-트리메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(3-메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(4-t-부틸, 2-메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(인데닐)티탄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2,4,5-트리메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(3-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(4-t-부틸, 2-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(인데닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2,4,5-트리메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

다메틸실란디일비스(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(3-메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(4-t-부틸, 2-메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(인데닐)하프늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(2,4,5-트리메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(3-메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(4-t-부틸, 2-메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(인데닐)티탄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(2,4,5-트리메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(3-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(4-t-부틸, 2-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(인데닐)지르코늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(2,4,5-트리메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(3-메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(4-t-부틸, 2-메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(인데닐)하프늄디클로라이드 등을 들수 있으며, 특히 이들 중에서 활성이 양호한 것으로는,

디메틸실란디일비스(2,4,5-트리메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

더메틸실란디일비스(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(3-메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(4-t-부틸, 2-메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(인데닐)티탄디클로라이드,

디메릴실란디일비스(2,4,5-트리메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(3-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(4-t-부틸, 2-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(인데닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2,4,5-트리메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(3-메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(4-t-부틸, 2-메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

디메틸실란디일비스(인데닐)하프늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(2,4,5-트리메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(3-메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(4-t-부틸, 2-메틸시클로펜타디에닐)티탄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(인데닐)티탄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(2,4,5-트리메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(3-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(4-t-부틸, 2-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(인데닐)지르코늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(2,4,5-트리메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(3-메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(4-t-부틸, 2-메틸시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드,

디페닐실란디일비스(인데닐)하프늄디클로라이드가 바람직하다.

또한, X가 염소 이외의 것인 경우에도 X가 염소인 경우에 준한 화합물을 들수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

본 발명에서 사용되는 이온화 이온성 화합물은 일반식(2)로 표시된다. 이중 $[C^+]$는 양이온이고, 구체적으로는, 활성 양자(proton)를 함유하는 것으로 트리메틸암모늄, 트리에틸암모늄, 트리프로필암모늄, 트리부틸암모늄, N,N-디메틸아닐리늄, N,N-디에틸아닐리늄, N,N-2,4,5-펜타메틸아닐리늄, 트리페닐포스포늄, 트리(o-톨릴)포스포늄, 트리(p-톨릴)포스포늄, 트리(메시틸)포스포늄, 옥소늄 등의 브뢴스테드산, 또는 활성양자를 함유하지 않은 카르보늄 또는 술포늄 양이온의 예로는 트리페닐카르베늄, 트로필륨 이온 등의 화합물을 들수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

또한 $[A^-]$는 음이온이고, 특별히 한정되지는 않지만 $[AIR_4^-]$, $[BR_4^-]$, $[PR_6^-]$ 또는 $[ClO_4^-]$로 예시되는 화합물이고, 구체적으로는 테트라페닐보레이트, 테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라(o-플루오로페닐)보레이트, 테트라(p-플루오로페닐)보레이트, 테트라(m-플루오로페닐)보레이트, 테트라(3,5-디플루오로페닐)보레이트, 테트라(2,5-디플루오로페닐)보레이트, 테트라(2,6-디플루오로페닐)보레이트, 테트라(o-톨릴)보레이트, 테트라(p-톨릴)보레이트, 테트라(3,5-디메틸페닐)보레이트, 테트라(2,5-디메틸페닐)보레이트, 옥타데카보레이트, 도데카보레이트, 1-카르바운데카보레이트, 1-카르바도데카보레이트 등을 들수 있다.

PR_6^- 음이온의 예로는 트리(n-부틸) 암모늄 헥사플루오로포스페이트, N,N-디메틸아닐리늄 헥사플루오로포스페이트, 나트륨 헥사플루오로 포스페이트 및 비스(시클로펜타디엔일)페로세늄 헥사플루오로포스페이트와 같은 헥사플루오로포스페이트가 포함된다. 할레이트의 예로는 트리(n-부틸)암모늄 퍼클로레이트, N,N-디메틸아닐리늄 퍼클로레이트, 나트륨 퍼클로레이트 및 비스(시클로펜타디엔일)-페로세늄 퍼클로레이트와 같은 퍼클로레이트가 포함된다.

이온화 이온성 화합물은 구체적으로 디메틸아닐리늄테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 트리페닐카르베늄테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 트로피늄테트라키스펜타플루오로페닐보레이트 등을 들수 있으나 이들에만 한정되는 것은 아니다.

본 발명에 사용되는 유기 금속화합물은 일반식(3)으로 표시되며, 이중 M'은 상기한 메탈로센 화합물의 M-X와, 반응성을 가지는 M'-R결합을 형성할 수 있는 금속이고, 구체적으로는 알칼리금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 알루미늄, 규소, 게르마늄 등이다. 또한, R은 각기 동일하거나 상이해도 좋으며, 탄화수소기, 수소, 할로겐, 아미노, 알콕시기 또는 아릴기이고, 이들중 적어도 하나는 탄화수소기이다.

M'가 알루미늄인 경우, 구체적인 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리(n-프로필)알루미늄, 트리(이소프로필)알루미늄, 트리(n-부틸)알루미늄, 트리(이소부틸)알루미늄, 트리(t-부틸)알루미늄, 트리아밀알루미늄, 디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디이소부틸알루미늄클로라이드, 디(t-부틸)알루미늄클로라이드, 디아밀알루미늄클로라이드, 메틸알루미늄클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 이소부틸알루미늄디클로라이드, t-부틸알루미늄디클로라이드, 아밀알루미늄디클로라이드 등을 들수 있으나 이들에만 한정되는 것은 아니다.

본 발명에서 사용되는 무기 산화물로는, 바람직하게는 평균 입경이 1 300㎛, 더욱 바람직하게는 10 100㎛ 범위에 있는 다공질이면서 미립자상인 화합물이 사용된다. 구체적으로는 실리콘, 알루미늄, 마그네슘 등의 전형원소의 산화물, 티탄, 지르콘 등의 전이금속원소의 산화물및 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아 등의 복합화합물 등을 들수 있다. 이들 무기 고체화합물은 통상 불순물로서, Na_2O, K_2CO_3, $BaSO_4$등의 알칼리 금속이나 알칼리 토금속의 염류가 함유되어 있다. 상기한 다공질이면서 미립자상인 무기 고체화합물은 불순물을 함유한 상태로 사용할 수 있으나, 미리 불순물을 제거한 무기 고체화합물을 사용할 수도 있다. 이와 같은 다공질이면서 미립자상인 무기 고체화합물은 그 종류 및 제조방법에 따라 성질이 다르지만, 본 발명은 바람직하게는 비표면적이 10 1000㎡/g, 특별히 바람직하게는 50 800㎡/g, 미세공극용적이 0.1 3cc/g인 것을 사용한다(질소분위기중에서 BET법으로 측정).

이들 무기 산화물의 히드록시기를 할로겐으로 치환하는 방법으로는, 예를 들어, 표면 히드록시기와 교환 가능한 할로겐을 갖는 반응제와 반응시키는 방법을 들수 있다. 이러한 반응제로는 불소, 염소, 브롬, 요오드 등의 할로겐, 불화수소, 염화수소, 브롬화수소, 요오드화수소 등의 할로겐화수소, 포스겐, 염화티오닐, 불화암모늄, 염화암모늄, 요오드화암모늄 등의 할로겐 함유 화합물 등이나 이들에만 한정되는 것은 아니다.

이들 히드록시기의 일부 또는 전부를 할로겐으로 치환한 무기 산화물은 필요에 따라 100 1000℃, 바람직하게는 300 900℃에서 감압하에 또는 기체 유통하에 열처리한 것을 사용한다. 또한 그 무기 산화물은 다른 촉매 성분과 접촉하기 전에, 미리 금속 화합물과 접촉시킬 수도 있다. 여기에 사용되는 금속화합물로는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 유기 금속화합물을 들수 있다. 특히 바람직하게는 유기알루미늄화합물이 사용된다. 이 무기 산화물을 상기한 금속 산화물과 접촉시키는 방법은 특별히 한정되지는 않지만, 산화물은 불용성이면서 금속 산화물은 가용성인 유기용매 중에 현학상태에서 접촉시키는 방법, 쌍방이 가용성인 유기용매 중에서 접촉시키는 방법 및 실질적인 용매가 없는 상태에서 볼밀 등에서 접촉시키는 방법등을 들수 있다.

본 발명에서 촉매성분을 접촉시키는 방법은 특별히 한정되지는, 않지만, 메탈로센 화합물, 이온화 이온성 화합물 및 유기 금속화합물 중 1 종류의 화합물 또는 2종류 이상의 화합물을, 표면 히드록시기를 할로겐으로 치환한 무기 산화물에 담지시키는 방법이 바람직하다. 담지시키는 방법은, 예를 들어, 적당한 용매중에서 함침 담지반응, 볼밀에 의한 분쇄혼합법, 진공하에서의 기체상법 등을 들 수 있다. 2종류 이상의 화합물을 동시에 담지시키는 경우에는, 1종류의 화합물을 상기한 담지방법에 따라 담지한 후에, 다른 화합물을 담지할 수 있고, 또 여러종류의 성분을 동시에 담지할 수도 있다. 또한, 예비 중합시켜 각 촉매성분을 고정화하는 방법도 있다.

본 발명의 촉매를 조제함에 있어서 사용되는 메탈로센 화합물과 이온화 이온성 화합물의 몰비는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 메탈로센 화합물 대 이온화 이온성 화합물의 몰비가 1:0.01 1:1000 범위이고, 특히 바람직하게는 1:0.2 1:100인 범위일 수 있다. 또한, 사용되는 유기 금속화합물의 양은 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 메탈로센 화합물 대 유기 금속화합물의 몰비가 1:0.1-1:10000인 범위일 수 있다.

본 발명에서 중합반응에 사용되는 올레핀으로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등의 α-올레핀, 부타디엔, 1,4-헥사디엔 등의 공액 및 비공액 디엔, 스티렌, 시클로부텐 등의 환상 올레핀이고, 이들중 2종 이상의 혼합성분을 중합할 수도 있다.

본 발명에서 올레핀 중합은 액체상이나 기체상에서 행할 수 있다. 또한 중합을 액체상에서 행할 경우, 용매로는 일반적으로 사용하는 유기용제라면 어느 것이나 좋고, 구체적으로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 펜탄, 헥산, 염화메틸렌 등 또는 올레핀 자체를 용매로서 사용할 수도 있다. 또한, 중합온도는 특별한 제한은 없으나 -100 230℃인 범위에서 행하는 것이 바람직하다.

이하 실시예로 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

또한 입체 규칙성의 지표인 크실렌 가용분(이하 "Xy"라 칭한다)은 다음과 같이 측정한다. 즉,중합체 4g을 크실렌 200㎖에 용해시킨 후, 25℃의 항온조에서 1시간 방치하고, 석출물을 여과한 다음, 여액을 회수하고, 크실렌을 증발시킨 후, 다시 진공 건조시켜 크실렌 가용분을 회수하고, 원래의 시료에 대한 백분율을 구한다.

실시예 1

중합조작, 반응 및 용매 정제는 모두 불활성 가스 분위기하에서 행하였다. 또한, 반응에 사용되는 용매 등은 전부 미리 공지된 방법으로 정제, 건조 및/또는 탈산소시킨 것을 사용하였다. 반응에 사용한 화합물은 공지된 방법에 의해 합성, 동정한 것을 사용하였다.

[고체 촉매성분의 조제]

300㎖ 용량의 유리제 용기에 NH_4F에 의해 불소 처리된 γ-알루미나(900℃, 6시간 소성) 5.0g, 트리메틸알루미늄의 톨루엔 용액(20중량%)10.4㎖ 및 톨루엔 50㎖을 가해, 실온에서 1시간 동안 접촉시켰다. 다시, 80℃로 가열하여 1시간 동안 계속 접촉시킨 후, 경사분리를 행하였다. 얻어진 고체를 톨루엔으로 세정하였다. 이때, 세정액 중에 미반응된 트리메틸알루미늄이 확인되지 않을 때까지 세정을 행하였다.

300㎖ 용량의 유리제 용기에 상기 불소 처리된 알루미나 2.0g, 에틸렌비스인데닐지르코늄디클로라이드 37mg, $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ 340 mg, 트리에틸알루미늄 81mg 및 톨루엔 100㎖을 가해, 실온에서 60분 반응시켰다. 경사분리한 후,톨루엔 80㎖으로 세정하였다. 얻은 고체를 감압 건조시켜, 고체 촉매성분을 얻었다. 고체 촉매성분중에는 Zr이 0.5중량%, B가 0.1중량% 함유되어 있었다.

[프로필렌 중합]

2ℓ 용량의 오토클레이브에 톨루엔 500㎖와 트리이소부틸알루미늄0.15밀리몰을 가해 10분간 교반하였다. 이 용액에 상기 [고체 촉매성분의 조제]에서 얻은 고체 촉매성분 32mg과 트리이소부틸알루미늄 0.15밀리몰을 20㎖의 톨루엔 용액으로서 오토클레이브에 넣었다. 다시 프로필렌 1000㎖을 넣고 80℃에서 30분간 중합하였다.

이결과, 36g의 폴리프로필렌을 얻었다(중합활성은 44kg/밀리몰 Zr · hr에 상당한다). 또, Xy는 14.8%, 융점은 127℃, 융해열은 87J/g 이었다.

비교예 1

[고체 촉매성분의 조제]

실시예1의 [고체 촉매성분의 제조]에 있어서, NH_4F에 의해 불소 처리된 알루미나 대신에 γ-알루미나(900℃, 6시간 소성)을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예1과 같은 방법으로 촉매를 제조하였다. 고체 촉매성분중에는 Zr이 0.3중량%, B가 0.2중량% 함유되어 있었다.

[프로필렌 중합]

2ℓ 용량의 오토클레이브에 톨루엔 500㎖와 트리이소부틸알루미늄 0.15밀리몰을 가해 10분간 교반하였다. 이 용액에 상기 [고체 촉매성분의 조제]에서 얻은 고체 촉매성분 28mg과 트리이소부틸알루미늄 0.15밀리몰을 톨루엔 20㎖ 중에 용해시킨 용액을 오토클레이브에 넣었다. 다시 프로필렌 1000㎖을 넣고 80℃에서 30분간 중합하였다.

이결과, 8.3g의 폴리프로필렌을 얻었다(중합활성은 21kg/밀리몰 Zr · hr에 상당한다). 또, Xy는 11.3%, 융점은 127℃, 융해열은 93J/g 이었다.

실시예 2

[에틸렌 중합]

2ℓ 용량의 오토클레이브에 톨루엔 500㎖와 트리이소부틸알루미늄 0.75밀리몰을 가해 10분간 교반하였다. 이 용액에 실시예1의 [고체 촉매성분의 조제]에서 얻은 고체 촉매성분 30mg과 트리이소부틸알루미늄 0.15밀리몰을 톨루엔 20㎖ 중에 용해시킨 용액을 오토클레이브에 넣고, 에틸렌에 의해 오토클레이브 내를 4kg/㎠G로 유지한 채로 80℃에서 30분간 중합하였다.

이결과, 61g의 폴리에틸렌을 얻었다(중합활성은 79kg/밀리를 Zr · hr에 상당한다).

비교예 2

[에틸렌 중합]

2ℓ 용량의 오토클레이브에 톨루엔 500㎖를 가하고, 여기에 트리이소부틸알루미늄 0.75밀리몰을 가해 10분간 교반하였다. 이 용액에 비교예1의 [고체 촉매성분의 조제]에서 얻은 고체 촉매성분 28mg과 트리이소부틸알루미늄 0.15밀리몰을 톨루엔 20㎖ 중에 용해시킨 용액을 오토클레이브에 넣고, 에틸렌에 의해 오토클레이브 내를 4kg/㎠G로 유지한채로 80℃에서 30분간 중합하였다.

이결과, 23g의 폴리에틸렌을 얻었다(중합활성은 59kg/밀리몰 Zr·hr에 상당한다).

실시예 3

[고체 촉매성분의 조제]

실시예1의 [고체 촉매성분의 조제]에 있어서, 에틸렌비스인데닐지르코늄디클로라이드 대신에 디메틸실란디일비스[2,4-디메틸시클로펜타디엔일]지르코늄디글로라이드를 사용하는 것을 제외하고는 실시예1과 같은 방법으로 촉매를 조제하였다. 고체 촉매성분중에는 Zr이 0.4중 량%, B가 0.1중량% 함유되어 있었다.

[프로필렌 중합]

2ℓ 용량의 오토클레이브에 톨루엔 500㎖와 트리이소부틸알루미늄 0.15밀리몰을 가해 10분간 교반하였다. 이 용액에 상기 [고체 촉매성분의 조제]에서 얻은 고체 촉매성분 16mg과 트리이소부틸알루미늄 0.15밀리몰을 톨루엔 20㎖중에 용해시킨 용액을 오토클레이브에 넣었다. 다시 프로필렌 1000㎖을 넣고 60℃에서 30분간 중합하였다.

이결과, 460g의 폴리프로필렌을 얻었다(중합활성은 1300kg/밀리몰 Zr·hr에 상당한다). 또, Xy는 2.2%, 총점은 150℃, 융해열은 130J/g 이었다.

비교예 3

[프로필렌 중합]

2ℓ 용량의 오토클레이브에 틀루엔 500㎖와 트리이소부틸알루미늄 0.30밀리몰 및 디메틸실란디일비스[2,4-디메틸시클로펜타디에닐]지르코늄디클로라이드 0.16mg을 가하였다. 다시 $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ 1.6mg을 톨루엔 10㎖ 중에 용해시킨 용액을 오토클레이브에 가하였다. 이 용액을 몇분간 교반한 후, 오토클레이브에 프로필렌 1000㎖을 가해 60℃에서 30분간 중합하였다.

이 결과, 39g의 폴리프로필렌을 얻었다(중합활성은 195kg/밀리몰 Zr·hr에 상당한다). 또, Xy는 1.3%, 융점은 152℃, 융해열은 124J/g 이었다.

실시예 4

[에틸렌 중합]

2ℓ 용량의 오토클레이브에 톨루엔 500㎖와 트리이소부틸알루미늄 0.75밀리몰을 가해 10분간 교반하였다. 이 용액에 실시예3의 [고체 촉매성분의 조제]로 얻은 고체 촉매성분 28mg과 트리이소부틸알루미늄 0.15밀리몰을 톨루엔 20㎖ 중에 용해시킨 용액을 오토클레이브에 넣고, 에틸렌에 의해 오토클레이브 내를 4kg/㎠G로 유지한 채로 80℃에서 30분간 중합하였다.

이결과, 34g의 폴리에틸렌을 얻었다(중합활성은 76kg/밀리몰 Zr·hr에 상당한다).

본 발명에 의하면, 메탈로센 화합물, 이온화 이온성 화합물, 유기금속화합물, 표면 히드록시기의 일부 또는 전부를 할로겐으로 치환한 무기 산화물을 접촉시켜 얻은 촉매는 우수한 물성을 갖는 폴리올레핀을 효율좋게 정돈된 분말 형태로 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

메탈로센 화합물, 이온화 이온성 화합물, 유기금속 화합물 및 무기산화물을 포함하여 이루어진 올레핀 중합용 촉매에 있어서,

상기한 무기 산화물은 일부 또는 전부가 할로겐 원자로 치환된 히드록실기 또는 산화물을 갖는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기한 메탈로센 화합물이 다음 일반식(1)로 표시되는 것임을 특징으로 하는 촉매.

$$Cp_2MX_2 \quad (1)$$

(단, 상기식에서, Cp는 각기 독립하여 치환 또는 비치환된 시클로펜타디에닐, 인데닐 또는 플루오레닐기이고, Cp는 서로 결합할 수 있으며, M은 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이고, X는 각기 독립하여 할로겐, 알콕시기, 아미노기 또는 아미드기 이다)

청구항 3.

제1항 또는 제 2항에 있어서,

상기한 이온화 이온성 화합물이 다음 일반식(2)으로 표시되는 것임을 특징으로 하는 촉매.

$$[C^+][A^-] \quad (2)$$

(단, 상기식에서, $[C^+]$는 양이온이고, $[A^-]$는 음이온이다)

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기한 유기 금속화합물이 다음 일반식(3)으로 표시되는 것임을 특징으로 하는 촉매.

$$M'R_3 \quad (3)$$

(단, 상기식에서, M'은 상기 메탈로센 화합물의 M-X 결합에 반응성을 갖는 M'-R 결합을 형성할 수 있는 금속이고, R은 각기 탄화수소기, 할로겐, 수소, 아미노기, 알콕시기 또는 아릴기이고, 적어도 하나의 R은 탄화수소기이다).

청구항 5.

제3항에 있어서,

상기한 유기 금속화합물이 다음 일반식(3)으로 표시되는 것임을 특징으로 하는 촉매.

$M'R_3$ (3)

(단, 상기식에서, M'은 상기 메탈로센 화합물의 H-X 결합에 반응성을 갖는 M'-R 결합을 형성할 수 있는 금속이고, R은 각기 탄화수소기, 할로겐, 수소, 아미노기, 알콕시기 또는 아릴기이고, 적어도 하나의 R은 탄화수소기이다).

청구항 6.

올레핀 중합용 촉매를 제조하는 방법에 있어서,

다음 일반식(1)로 표시되는 메탈로센 화합물

Cp_2MX_2 (1)

(단,상기식에서, Cp는 각기 독립하여 치환 또는 비치환된 시클로펜타디에닐, 인데닐 또는 플루오레닐기이고, Cp는 서로 결합할 수 있으며, M은 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이고, X는 각기 독립하여 할로겐, 알콕시기, 아미노기 또는 아미드기 이다),

다음 일반식(2)으로 표시되는 이온화 이온성 화합물

$[C^+][A^-]$ (2)

(단, 상기식에서, $[C^+]$는 양이온이고, $[A^-]$는 음이온이다),

다음 일반식(3)으로 표시되는 유기 금속화합물

$M'R_3$ (3)

(단, 상기식에서, M'은 상기 메탈로센 화합물의 M-X 결합에 반응성을 갖는 M'-R 결합을 형성할 수 있는 금속이고, R은 각기 탄화수소기, 할로겐, 수소, 아미노기, 알콕시기 또는 아릴기이고, 적어도 하나의 R은 탄화수소기이다)

및 표면 히드록시기의 일부 또는 전부가 할로겐으로 치환된 무기 산화물을 함께 접촉시키는 것을 포함하여 이루어진 촉매의 제조방법.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 기재된 올레핀 중합용 촉매 존재하에서 올레핀을 중합하는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합방법.

청구항 8.

제3항에 기재된 올레핀 중합용 촉매 존재하에서 올레핀을 중합하는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합방법.

청구항 9.

제4항에 기재된 올레핀 중합용 촉매 존재하에서 올레핀을 중합하는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합방법.

청구항 10.

제5항에 기재된 올레핀 중합용 촉매 존재하에서 올레핀을 중합하는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합방법.

청구항 11.

제6항의 방법으로 제조된 올레핀 중합용 촉매 존재하에서 올레핀을 중합하는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합방법.