(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
C08F 4/22

(45) 공고일자 2000년10월16일
(11) 등록번호 10-0269055
(24) 등록일자 2000년07월19일

(21) 출원번호 10-1993-0000792
(22) 출원일자 1993년01월21일
(65) 공개번호 특1993-0016444
(43) 공개일자 1993년08월26일
(30) 우선권주장 P4201850.1 1992년01월24일 독일(DE)

(73) 특허권자 훽스트 악티엔게젤샤프트
독일 데-65926 프랑크프루트 암 마인
(72) 발명자 한스프리드리히헤르만
독일연방공화국데-6100다름슈타트임슈타인펠트3
베른트바흐만
독일연방공화국데-6239엡슈타인/타우누스크로이첵크4
볼커돌레
독일연방공화국데-6233켈크하임(타우누스)핫터스하이머슈트라쎄15
발터스파렉크
독일연방공화국데-6237리더바흐슐츠바허슈트라쎄63
(74) 대리인 이병호

심사관 : 백영란

(54) 올레핀중합용촉매및이의제조방법

요약

본 발명은 지방족 및 방향족 탄화수소 속에서 불용성인 알루미녹산과 하나 이상의 메탈로센의 반응 생성물을 포함하는 올레핀 중합용 불균일 촉매에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

올레핀 중합용 촉매, 이의 제조방법 및 이의 용도

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 올레핀 중합에서 유리하게 사용되는 불균일(불용성) 촉매에 관한 것이다.

메탈로센 형태의 전이금속 성분 및 조촉매 성분을 포함하는 균일 촉매 시스템, 즉 활성이 높고 분자량 분포가 좁은 중합체 또는 공중합체를 제공하는, 알루미 녹산 형태(일반적으로 메틸알루미녹산)의 올라고머성 알루미늄 화합물의 도움으로 폴리올레핀을 제조하는 방법이 공지되어 있다[참조 : EP/A-69 951].

중합체가 고체형태로서 형성되는 공정에서 이러한 가용성(균일) 메탈로센/메틸알루미촉산 촉매 시스템의 최대 단점은 반응기 벽 및 교반기에 두꺼운 침착물이 형성된다는 점이다. 메탈로센 또는 알루미녹산, 아니면 이들 둘 다가 현탁 메질에 용해되는 경우, 중합체 입자의 응집에 의해 상기한 침착물들이 항상 형성된다[참조 : Polymer Comnun.(1991) 32, 58]. 반응기 시스템 내의 이러한 형태의 침착물은 규칙적으로 제거하여야만 하는데, 이는 이들이 빠른 속도로 상당한 두께를 형성하여 매우 단단해지고 냉각 매질을 이용한 열교환에 방해가 되기 때문이다.

반응기 내에 침착물이 형성되는 것을 막기 위하여, 조촉매로서 작용하는 메탈로센 및/또는 알루미늄 화합물이 무기 지지물질에 고정된 지지 촉매 시스템이 제안되었다[참조 : EP-A-206 794]. 형성된 중합 생성물 속에 존재하는 지지물질을 추가로 사용하는 이외에도, 이들 시스템은 현탁중합의 경우 특히, 반응기 침착물이 계속해서 형성된다는 점에서 불리하다.

불용성 아루미녹산 생성물은 이미 문헌에 기재되어 있으나, 중합 반응에서는 사용된 바가 없다[참조 : J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 3173].

EP 데-A-363 029에는 가용성 메탈로센 및 임의의 추가 가용성 알루미늄 화합물과 함께 중합 촉매 시스템으로서 사용되며 용해도가 낮은 메틸알루미녹산이 기재되어 있다.

현탁중합 또는 괴상 중합 반응에서 이러한 촉매 시스템을 사용하면 반응기에 침착물이 계속해서 형성된다.

가용성 메탈로센/메틸 알루미녹산 시스템을 사용하는 중합 반응의 또 다른 단점으로는 벌크 밀도가 불량한 중합체 분말이 생성되며, 때로는 높은 비율의 미세 입자(< 100㎛)가 형성된다는 점이다. 벌크 밀도가 불량하면 반응기로부터 중합체를 회수하는 비용이 많이 들고 복잡한 건조 공정을 거쳐야 하며, 또한 중합

반응기의 용적이 감소되며; 미세 입자의 비율이 높아지면 중합체의 추가 가공의 각종 공정 단계에서 특히 불리하다.

균일 메탈로센 촉매 시스템을 사용하는 중합 반응의 경우 촉매 가격의 상당 부분은 메틸 알루미녹산(MAO)에 기인하거나 물 및 트리메틸알루미늄으로부터 이를 제조하는데에 기인한다. 가용성 MAO의 수율은, 특히, 불용성 메틸알루미늄의 형성에 의해 감소되며, 목적하는 MAO 올리고머화 반응도에 따라 최대 10중량% 또는 그 이상이다. 그러므로, 불용성 MAO 부산물 또한 산업적으로 이용하는 것이 바람직하다.

따라서, 당해 목적은 선행 기술에서 공지된 단점을 피하는 중합방법 또는 촉매 시스템을 발견하고자 하는 것이다.

놀랍게도, 특정 올리고머성 알루미녹산을 포함하는 알루미늄 화합물(A)과 메탈로센(B)를 반응시킴으로써 반응기에 침착물이 생성되는 것을 완벽하게 방지하는 고활성 중합 촉매가 제공되는 것이 밝혀졌다.

그러므로, 본 발명은 지방족 및 방향족 탄화수소 속에서 불용성인 알루미녹산과 하나 이상의 메탈로센과의 반응 생성물을 포함하는, 올레핀 중합반응에 사용되는 촉매에 관한 것이다.

형성된 촉매는 고체이고 벤젠 또는 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소(불균일 촉매)중에서도 마찬가지로 헥센 또는 디젤유(비점: 100 내지 120℃)와 같은 지방족 탄화수소중에서 불용성이다.

본 발명에 따라 사용되는 알루미녹산은 위에서 언급한 용매중에서 역시 불용성인 고체 물질이다. 고체, 불용성 알루미녹산은 유기 알루미늄 화합물 $A1R_3$ 및 물로부터 톨루엔 가용성 알루미녹산의 제조시 부산물로서 형성된다. 화합물 $A1R_3$에서, R 라디칼은 동일하거나 상이하며, 바람직하게는 동일하고, C_1-C_6-알킬, C_6-C_{10}아릴 또는 벤질이다. 특히, R은 메틸 그룹이다.

이러한 톨루엔에 용해되는 올리고머성 알루미녹산의 제조방법은 문헌으로부터 공지된 각종 방법으로 수행될 수 있다[참조: Polyhedron 9, 1990, 429].

$A1R_3$이 직접 (유리) 물과 반응하는 공정에서 부산물로서 형성되는 불용성 알루미녹산이 바람직하다. 반응시 필요한 물이$A1R_3$과 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$의 반응시 결정수와 같이 흡착 또는 흡수된 물의 형태로 제공된다면, 부산물에 의해 형성된 불용성 알루미녹산은 금속염(예: $CuSO_4$)이나 기타 불활성 물질에 의해 오염된다. 하지만 원칙상, 이런 형태의 부산물 또한 본 발명에 따라 사용될 수 있다.

$A1R_3$과 물로부터 가용성 올리고머 알루미녹산을 제조하는 방법은 DE-A 4 004 477에 기재되어 있다. 여기서 생성된 부산물을 본 발명에 따른 불용성 알루미녹산으로서 사용하면 바람직하다.

DE-A 4 004 477에 기술되어 있는 방법은 반응의 화학양론적 관계를 변화(첨가하는 물의 양을 증가)시킴으로써 변형시킬 수 있으며, 이런 방식으로 불용성, 고체 알루미녹산이 대부분을 차지하거나 유일한 반응 생성물이 된다.

본 발명에 따른 알루미녹산 또한 EP-A-363 029에 기술되어 있는 방법으로 제조할 수 있다.

본 발명에 따른 알루미녹산의 정확한 구조는 공지되어 있지 않다. 이들은 조성이 상이한 화합물의 혼합물일 수 있다. 바람직하게 사용되는 알루미녹산의 실험식은 $A1O_aR_b$(여기서, a는 0.5 내지 1.3이고, b는 0.5 내지 2이다)이다. R 라디칼은 동일하거나 상이하며, 바람직하게는 동일이고, C_1-C_6-알킬, C_6-C_{10}-아릴 또는 벤질이다. R은 C_1-C_4-알킬(특히, 메틸)이 바람직하다. 즉 불용성 메틸 알루미녹산이 특히 바람직하다.

그러나, 알루미녹산이 본 발명의 목적에 적합한지의 여부는 이의 실험식에 의해서 보다는 이것이 특히 톨루엔 및 벤젠에 불용성인지에 따라 결정된다.

이제까지 중합반응에서 조촉매로서 사용된 알루미녹산은 적어도 톨루엔 속에서는 용해되며, 바람직하게는 기타 탄화수소 속에서도 용해되었다.

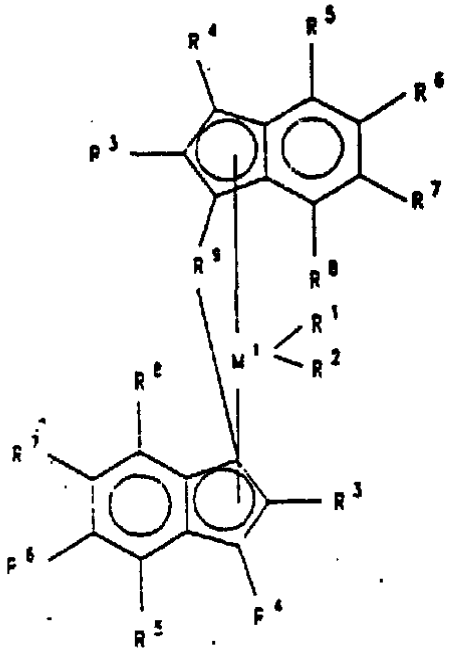
본 발명에 따른 촉매 제조시 제2의 출발 화합물은 메탈로센 형태의 전이 금속 화합물이다. 상기 알루미녹산과 반응하는 메탈로센이 바람직하다.

반응물로서 여러 가지 메탈로센 또는 각종 알루미녹산을 사용할 수도 있다. 여러 가지 메탈로센을 사용하여 생성된 촉매는 소위 반응기 혼합물을 제조하는 데 특히 적합하다.

원칙상, 구조나 조성에 상관없이 어떠한 메탈로센도 사용할 수 있다. 메탈로센은 브릿지될 수도 있고 브릿지되지 않을 수도 있으며, 동일하거나 상이한 리간드를 가진다. 이들은, 예를 들면, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나늄, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴 또는 텅스텐과 같은 주기율표의 IVb족, Vb족, 또는 VIb족 금속의 화합물이며, 이 중에서도 지르코늄, 하프늄 또는 티탄의 화합물이 바람직하고, 특히 지르코늄의 화합물이 바람직하다.

이러한 메탈로센은 공지되어 있으며, 예를 들면, 다음 문헌에 기재되어 있다: EP-A-336 127, EP-A-336 128, EP-A-387 690, EP-A-387 691, EP-A-302 424, EP-A-129 368, EP-A-320 762, EP-A-284 707, EP-A-316 155, EP-A-351 392, US-A-5, 017, 714 및 J. Organomet. Chem., 342(1988) 21.

리간드로서 인데닐 유도체를 포함하는 메탈로센(특히, 지르코노센)이 특히 흥미롭다. 다음 일반식(I)의 화합물이 바람직하다.



(I)

상기 식에서

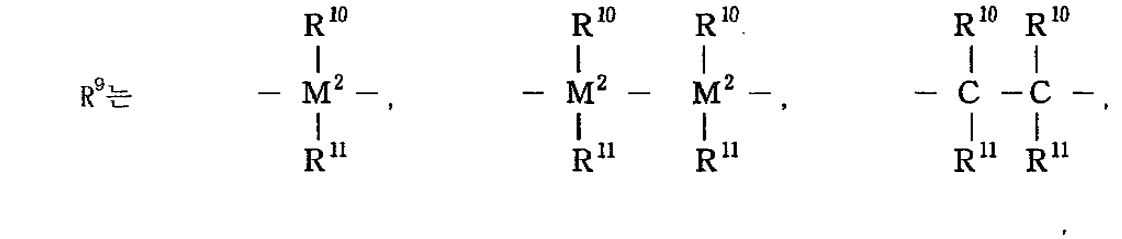
M^1은 주기율표의 IVb, Vb 또는VIb족 금속이고,

R^1 및 R^2는 동일하거나 상이하고 수소원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹, C_1-C_{10}-알콕시 그룹, C_6-C_{10}-아릴 그룹, C_6-C_{10}-아릴옥시 그룹, C_2-C_{10}-알케닐 그룹, C_7-C_{40}-알킬아릴 그룹, C_7-C_{40}-알킬아릴그룹, C_8-C_{40}-아릴알케닐 그룹, OH 그룹 또는 할로겐 원자이며,

R^3 라디칼은 동일하거나 상이하고 수소원자, 할로겐 원자, 헬로겐화 될 수 있는 C_1-C_{10}-알킬 그룹, C_6-C_{10}-아릴 그룹, $-NR_2$-, -SR, $-OSiR_3$, $-SiR_3$ 또는 $-PR_2$ 라디칼(여기서, R은 할로겐 원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹 또는 C_6-C_{10}-아릴 그룹이다)이며,

R^4 내지 R^8은 R^3에 대해 정의한 바와 같거나, 인접한 라디칼 R^4 내지 R^8은 이들과 결합한 원자와 함께 방향족 또는 지방족 환을 형성하고,

R^9는

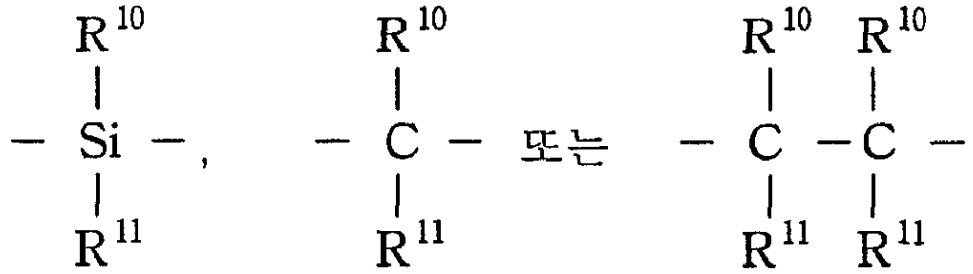


=AIR^{10}, -Ge-, -Sn-, -S-, $=SO_2$, $=NR^{10}$, =CO, $=PR^{10}$ 또는 $=P(O)R^{10}$(여기서, R^{10} 및 R^{11}은 동일하거나 상이하고 수소원자, 할로겐 원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹, C_1-C_{10}-플루오로알킬 그룹, C_6-C_{10}-알릴 그룹, C_6-C_{10}-플루오로아릴 그룹, C_1-C_{10}-알콕시 그룹, C_2-C_{10}-알케닐 그룹, C_7-C_{40}-아릴알킬 그룹, C_8-C_{40}-아릴알케닐 그룹 또는 C_7-C_{14}-알킬아릴 그룹이거나, R^{10}과 R^{11}은, 각각의 경우, 이들과 결합하고 있는 원자와 함께 환을 형성하며, M^2는 규소, 게르마늄 또는 주석이다)이다.

일반식(1)의 화합물에 상응하는 4,5,6,7-테트라하이드로인데닐 동족체 역시 중요하다.

일반식(1)에서, 바람직하게는 M^1은 지르코늄이고, R^1 및 R^2는 동일하며 메틸 또는 염소, 특히 염소이며, R^3

내지 R^8은 수소 또는 C^1-C^4-알킬이고, R^9는



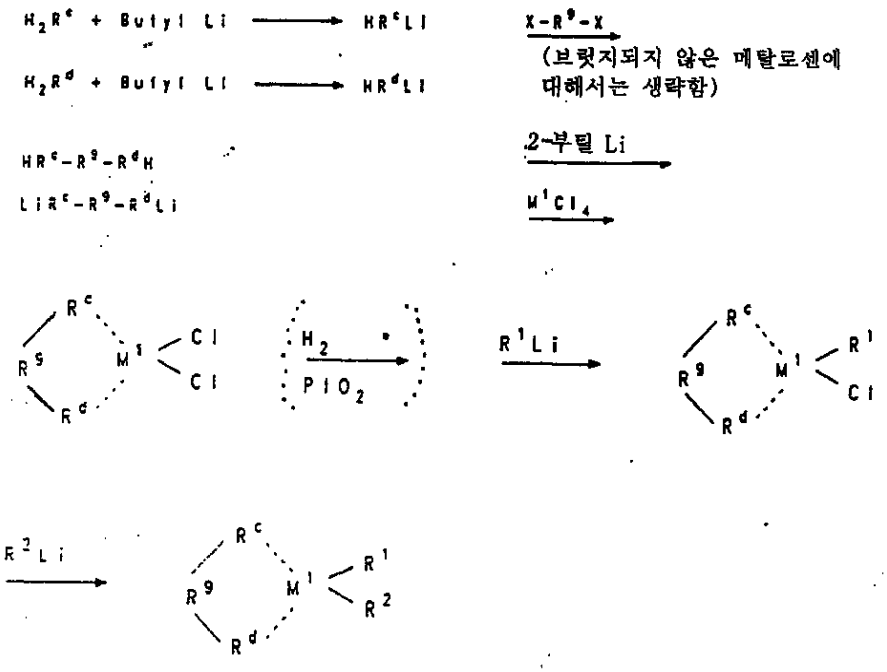
(여기서, 이 R^{10} R^{11}은 동일하거나 상이하며 C_1-C_4-알킬 또는 C_6-C_{10}-아릴이다)이다. 특히 R^{10} 및 R^{11}은 동일하거나 상이하고 메틸 또는 페닐이다.

일반식(1)의 인데닐 또는 테트라하이드로인데닐 리간드는 2-, 2,4-, 4,7-, 2,6-, 2,4,6-, 2,5,6-, 2,4,5,6- 또는 2,4,5,6,7-, 특히 2,4,6-위치에서 치환되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 메틸, 에틸 Ehss 이소프로필과 같은 C_1-C_4-알킬 그룹에 의해 치환되는 것이 바람직하다. 2-위치는 메틸에 의해 치환되는 것이 바람직하다.

일반식(1)에서 인데닐 라디칼(R^5 및 R^6)의 4-위치 및 5-위치의 치환체가 이들과 결합하고 있는 원자와 함께 벤젠 환을 형성하는 화합물이 특히 중요하다. 이렇게 융합된 환 시스템은 R^3 내지 R^8에 대해 정의한 바와 같이 라디칼에 의해 치환될 수 있다. 일반식(1)의 화합물의 한 예가 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드이다.

일반식(1)의 메탈로센은 입체 규칙성이 높은 고분자량 폴리올레핀을 제조하는 데 특히 적합하다.

일반식(1)의 메탈로센 및 상기한 문헌에 기재된 메탈로센은, 예를 들면, 아래의 반응도식에 따라 제조될 수 있다.



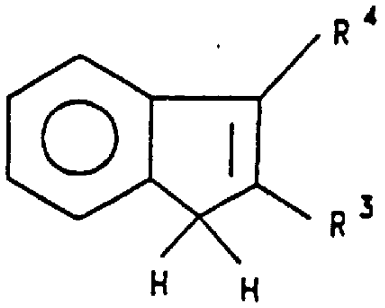
X=Cl, BRr, I 또는 O-토실; H_2R^c H_2R^d=리간드, 예를 들면, (치환된)인덴, * 예를 들어 인데닐 리간드가 테트라하이드로인데닐 리간드로 전환되는 경우, 추가의 수소화 단계

제조방법은 문헌 및 문헌에 기재된 메탈로센에 관해 언급한 자료로부터 원칙적으로 공지되어 있다[참조:Journal of Organometallic Chem. 288(1985) 63-67, EP-A-320 762].

화합물(I)을 제조하는 데 사용되는 출발물질은 다양하게 치환된 인덴(H_2R^c 및 H_2R^d; 참조-위의 반응도식)이다. 이러한 인데 유도체 중의 일부는 공지되어 있으며 시판되고 있다.

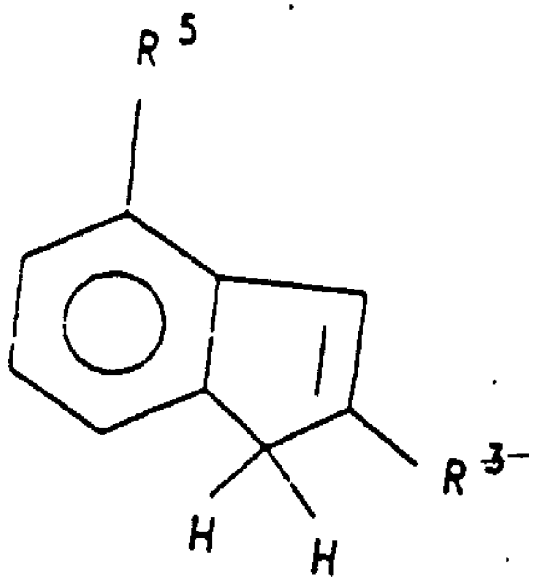
특정하게 치환된 인덴은 아래에 나타낸 방법으로 제조할 수 있다.

a) H_2R^c 및 H_2R^d =



이러한 합성방법은 문헌에 기재된 바와 같이 또는 이와 유사하게 수행한다[참조:J. Org. Chem.. 49(1984) 4226-4237. J. Chem. Soc., Perkin II, 1981, 403-408, J. Am. Chem. Soc., 106(1984) 6702, J. Am. Chem. Soc., 65(1943) 567, J. Med. Chem., 30(1987) 1303-1308. Chem. Ber. 85(1952) 78-85].

b) H_2R^c 및 H_2R^d=



출발물질로서 사용되는 2,4-치환된 인덴 H_2R^c 및 H_2R^d의 제조방법은 2가지의 상이한 경로에 의해 성취될 수 있다.

b1) 사용되는 출발물질은 아래의 반응도식에 나타낸 일반식의 케토-알데히드이며, 이의 제조방법은 공지되어 있다[참조:Synthesis 1985, 1058].

당해 케토-알데히드와 사이클로펜타디엔과의 반응은 염기 존재하에 불활성용매 속에서 수행된다. 메탄올, 에탄올 또는 3급 부탄올과 같은 알콜이 바람직하며, 특히 메탄올이 바람직하다.

사용되는 염기는 그 범위가 광범위하다. 언급할 수 있는 예로서는 알칼리 또는 알칼리 토금속 하이드록사이드, 알칼리 및 알칼리토금속 알콕사이드(예:나트륨 메톡사이더, 나트륨 에톡사이드 및 나트륨 3급 부톡사이드), 아미드(예:리튬디이소 프로필아미드) 및 아민이 있다. 나트륨 에톡사이드, 칼륨 3급 부톡사이드 및 칼륨 하이드록사이드가 바람직하다.

사용되는 염기를 포함해서, 출발 화합물 간의 몰비는 광범위하게 변화될 수 있다. 케토 알데히드: 사이클로펜타디엔: 염기의 바람직한 몰비는 1:1 내지 1.5:2 내지 3이고, 특히 바람직하게는 1:1.1:2.5이다.

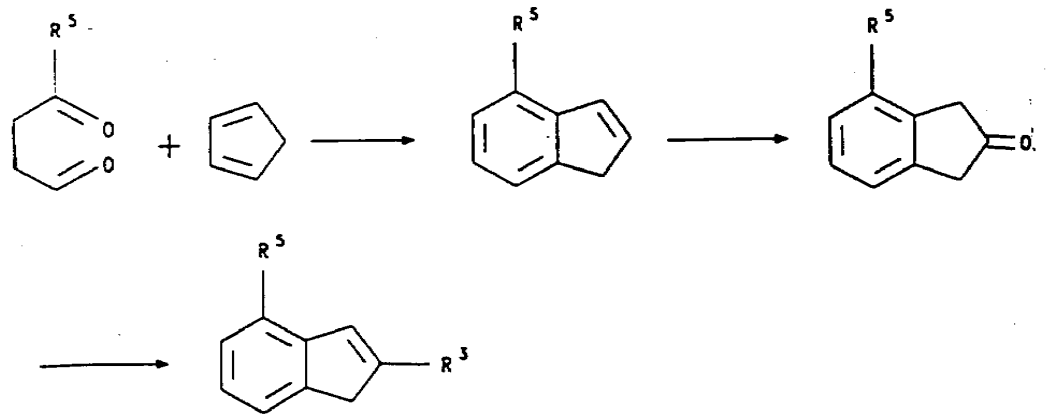
반응온도는 -40 내지 100℃가 바람직하고, 특히 0 내지 25℃가 바람직하다.

반응시간은 일반적으로 10분 내지 100시간 사이로 변화시킬 수 있으며, 1시간 내지 30시간이 바람직하다.

2-위치에 있는 치환체는, 4-일치환된 인데이 일반적인 공정[Organic Synthesis, Coll. Vol. V, 1973, 3647]에 의해 4-일치환된 2-인다논으로 전환된 후에 그리냐드 반응에 의해 도입될 수 있다. 이어서, 물을 제거하면 2,4-치환된 인덴이 수득된다.

2,4-치환된 인덴은 이중 결합된 이성체 형태로 제조되며, 이는 상응하는 메탈로센 착물의 합성에 직접 사

용될 수 있다.



b2) 기타 가능하고 유리한 방법은 아래의 도식에 따라 수행된다:

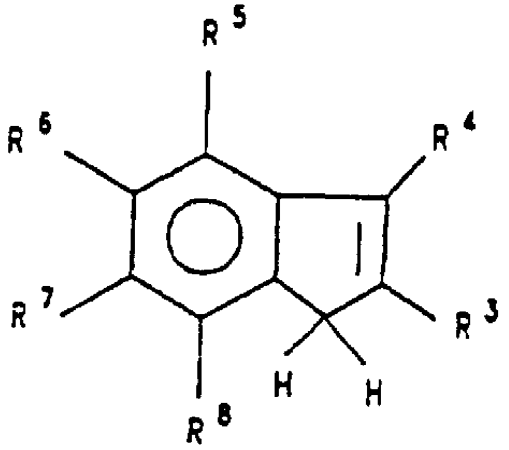
2-치환된 벤질 할라이드를 적합하게 치환된 말론산 디에스테르와 문헌에 공지된 방법과 유사한 방법으로 반응시켜 이치환된 말론산 디에스테르를 수득한다[참조: J. Org. Chem. 1958, 23, 1437].

통상적인 방법에 의해 당해 디에스테르를 가수분해 및 탈카복실화시키면 이치환된 프로피온산 유도체가 수득된다.

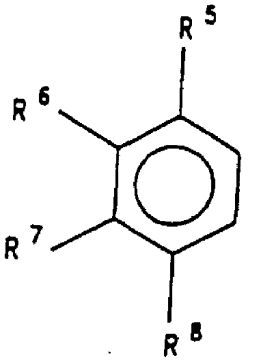
2,4-이치환된 1-인다논을 수득하기 위한 폐환 반응은 카복실산을 카복실산 클로라이드로 전환시킨 후 통상적인 방법(프리이텔-크라프트 반응)으로 수행된다.

공지된 방법에 의해 케톤을 환원시킨 다음 물을 제거하면 2,4-이치환된 인덴이 수득된다.

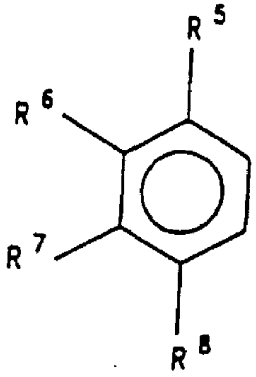
c) H_2R^c 및 H_2R^d =



화합물 H_2R^c 및 H_2R^d는 일반식(11)의 화합물과 일반식(III)의 화합물 또는 이의 무수물을 프리이델 크라프트 촉매의 존재하에 반응시킴으로써 제조한다.



(II)

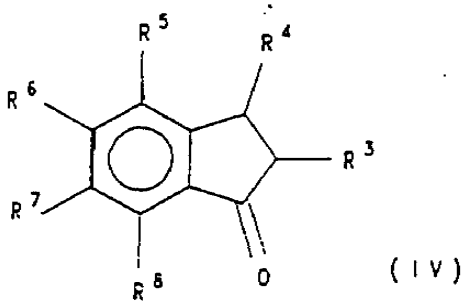


(II)

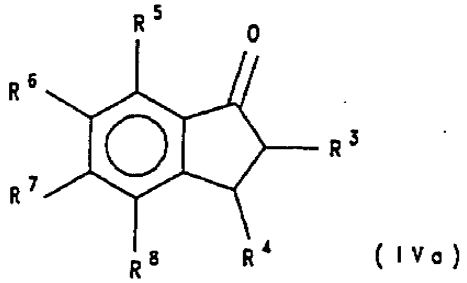
상기 식에서,

X^1 및 X^2는, 예를 들면, 할로겐, 하이드록실 그룹 또는 토실 그룹, 특히 브롬 또는 염소와 같이 친핵성 이탈 그룹이다.

이들은 인다논(IV) 또는 (IVa)을 제공한다.

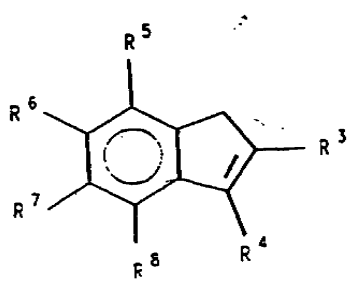


(IV)

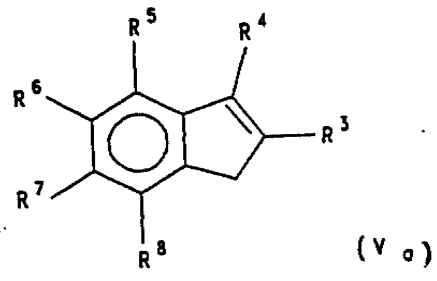


(IVa)

상기 인다논은 방향족 환의 치환 방식에 따라 일반식(IV) 및 (IVa) 2개의 구조이성체로서 형성된다. 이들은 단일 형태로서 또는 혼합물로서, $NaBH_4$ 또는 $LiAlH_4$와 같은 환원제를 사용하여 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 상응하는 인다놀로 환원될 수 있으며, 이어서 탈수시키면, 황산, 옥살산 또는 p-톨루엔설폰산과 같은 산에 의해서나 다르게는 황산마그네슘, 황산나트륨, 산화알루미늄, 실리카 겔 또는 분자체와 같은 탈수소화 물질로 처리함으로써 일반식(V) 또는 (Va)(H_2R^c/H_2R^d)의 인덴이 수득된다[참조:Bull, Soc. Chim. Fr. 11(1973) 3092; Organomet. 9(1990) 3098].



(V)



(Va)

적합한 프리이델 크라프트 촉매의 예로서는 $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, BF_3, $TiCl_4$, $ZnCl_2$, H_2SO_4, 다인산, H_3PO_4 또는 $AlCl_3$/NaCl 용융물이 있고, 특히 $AlCl_3$이 바람직하다.

일반식(II) 및 (III)의 출발화합물은 공지되어 있으며, 시판되고 있거나 또는 문헌에 공지된 방법으로 제조 가능하다.

당해 반응은 불활성 용매 속에서 수행한다. 메틸렌 클로라이드 또는 CS_2가 바람직하다. 출발 성분이 액체인 경우, 용매를 사용할 필요가 없다.

프리이델 크라프트 촉매를 포함해서, 출발 화합물간의 몰비는 광범위하게 변화될 수 있다. 화합물(II):화합물(III):촉매의 몰비는 바람직하게는 1:0.5 내지 1.5:1 내지 5, 특히 1:1:2.5 내지 3이다.

반응온도는 0 내지 130℃가 바람직하고,특히 25 내지 80℃가 바람직하다.

반응시간은 일반적으로 30분 내지 100시간 사이로 변하며, 2 내지 30시간이 바람직하다.

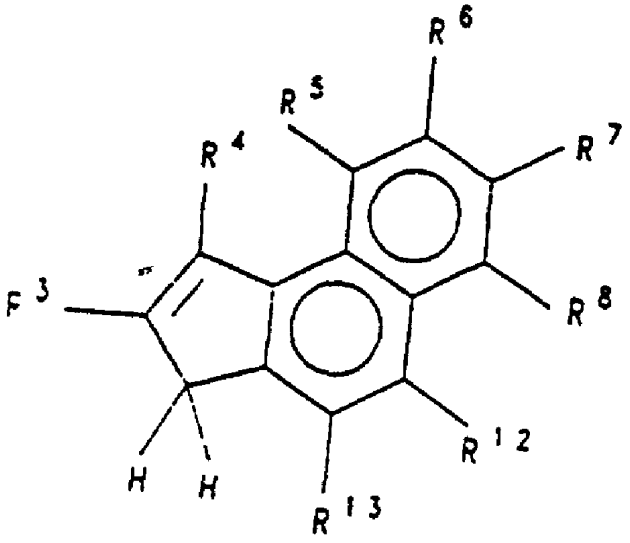
바람직한 방법에서, 프리이델 크라프트 촉매를 화합물(II) 및 화합물(III)의 혼합물 속으로 계량하여 가한다. 가하는 순서를 바꾸는 것 또한 가능하다.

일반식(IV) 및 (IVa)의 인다논은 증류, 컬럼 크로마토 그래피 또는 결정화에 의해 정제할 수 있다.

치환된 인덴은 이중 결합 이성체(V/Va)로서 형성될 수 있다. 이들을 증류, 컬럼 크로마토그래피 또는 결정화에 의한 부산물로부터 정제할 수 있다.

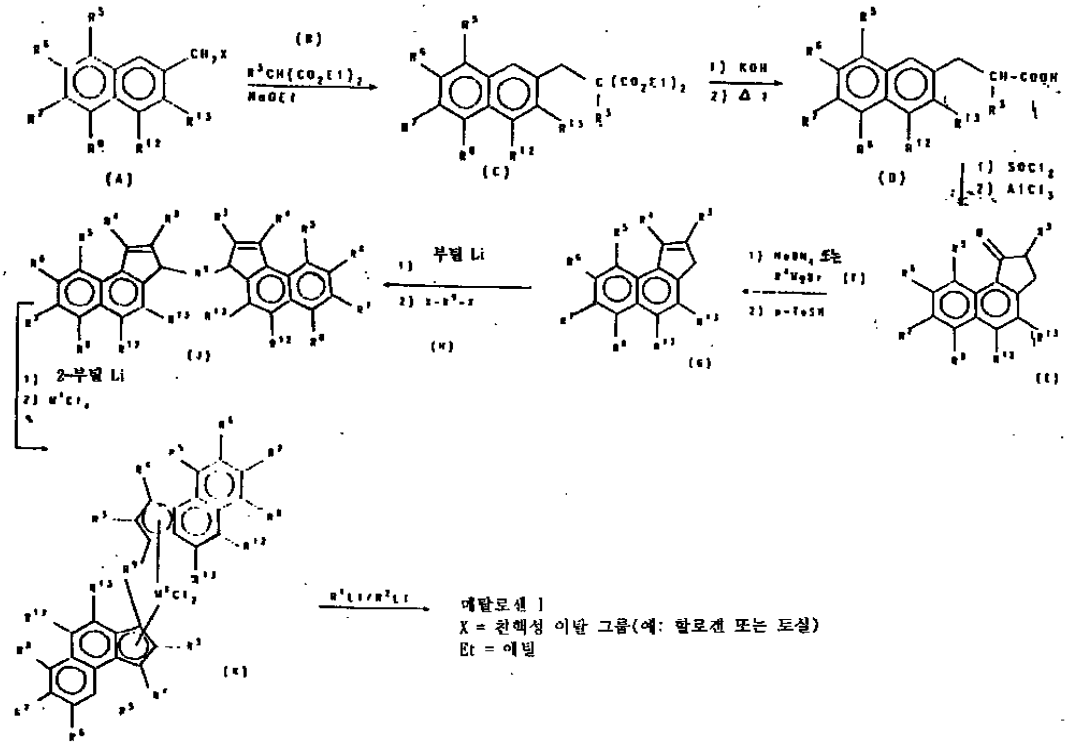
일반식(V) 및 (Va)의 인덴(이는 이성체의 혼합물 형태로 사용할 수 있다)으로부터 출발하여, 도시한 반응 도식에 따라서 문헌으로부터 공지된 방법으로 메탈로센(I)을 제조한다[참조:AU-A-31 478/89, J. Organomet. Chem. 342(1988) 21 및 EP-A-284 707].

d) H_2R^c 및 H_2R^d=



[여기서, R^{12} 및 R^{13}은 R^4 내지 R^8에 대해 정의한 바와 같다.]

이러한 벤조 융합된 인덴을 제조하고, 아래의 반응도식에 나타낸 바와 같이 메탈로센(I)으로 추가로 전환시킨다.



일반식(A)의 나프탈렌 유도체는 시판되거나 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 제조 가능하다[참조: "Friedel Crafts and Related Reactions", Wiley, New York, 1964, Vol. II, pp. 659-766, Bull, Soc. Chim. Belges, 58(14949) 87, J. Amer. Chem. Soc. 89(1967) 2411].

일반식(C)의 화합물로의 전환은, 예를 들면, 나트륨 에톡사이드의 에탄올성용액 속에서와 같은 염기성 조건하에서 일반식(B)의 치환된 말론산 에스테르와 반응시킴으로써 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 수행된다[참조: J. Org. Chem. 23(1958) 1441, J. Am. Chem. Soc. 70(1948) 3569].

일반식(C)의 화합물을 수산화칼륨 또는 수산화나트륨과 같은 알칼리 금속 하이드록사이드를 사용하여 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 가수분해하고, 생성된 디카복실산을 열분해시키는, 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 탈카복실화시키면 일반식(D)의 화합물이 수득된다[참조: J. Org, Chem. 23(1958) 1441, J. Am. Chem. Soc. 70(1948) 3569].

일반식(E)의 치환된 벤조인다논을 제공하기 위한 폐환 반응은, 염소화제(예:$SOCL_2$)와 반응시켜 상응하는 산 클로라이드를 수득한 다음 불활성 용매 중의 프리이델-크라프트 촉매(예: 메틸렌 클로라이드 또는 CS_2 중의 $AlCl_3$ 또는 다인산)를 사용하여 폐환 반응시킴으로써, 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 수행한다[참조:Organometallics 9(1990) 3098, Bull. Soc. Chim. Fr. 3(1967). J. Org Chem. 49(1984) 4226].

일반식(G)의 벤조인덴 유도체로의 전환은, 불활성 용매(예: 디에틸에테르 또는 THF)중에서 수소화붕소나트륨 또는 수소화알루미늄리튬을 사용하여 환원시키거나, 일반식(F)의 알킬화제를 사용하거나 알킬리튬 화합물을 사용하여 알킬화시킴으로써 상응하는 알콜을 수득한 다음, 생성된 알콜을, 예를 들면, p-톨루엔 설폰산 또는 옥살산을 사용하여 산성 조건하에서 또는 황산마그네슘 또는 분자체와 같은 탈수 물질과 반응시킴으로써 탈수화시키는, 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 수행한다[참조: Organometallics 9(1990) 3098, Acta Chem. Scand. B 30(1976) 527, J. Amer. chem. soc. 65(1943) 567].

일반식(G)의 벤조인덴 유도체는 치환된 나프탈렌으로부터 출발하는 4개의 합성 단계에서 또 다른 합성 경로에 의해서도 합성될 수 있지만, 이에 대해서 본 명세서에서 상세하게 설명하지는 않겠다[참조: Bull. Soc. chim. Fr. 3(1967) 988].

일반식(J)의 릴간드 시스템의 제조방법 및 일반식(K)의 브릿지된 키랄 메탈로센으로의 전환 방법 및 바람직한 라세미체의 분리 방법이 원칙적으로 공지되어 있다[참조: AU-A-31 478/89, J. Organomet. Chem. 342(1988) 21, EP 0 284 707 및 EP 0 320 762]. 궁극적으로 일반식(G)의 벤조인데 유도체는 불활성 용매 속에서 강염기(예: 부틸리튬)를 사용하여 탈양성자화시키고 일반식(H)의 시약과 반응시켜 일반식(J)의 리간드 시스템을 제공한다. 이어서,생성물을 불활성 용매중의 2당량의 강염기(예: 부틸리튬)를 사용하여 탈양성자화시킨 다음 적합한 용매중에서 상응하는 사할로겐화 금속(예: 사염소화 지르코늄)와 반응시킨다. 적합한 용매로서는 지방족 및 방향족 용매(예: 헥산 및 톨루엔), 에테르성 용매(예: 테트라하이드로푸란 및 디에틸에테르) 및 할로겐화 탄화수소(예: 메틸렌 클로라이드)가 있다. 라세미 형태 및 메소 형태는 적합한 용매를 사용하는 추출 또는 재결정화에 의해 분리한다.

일반식(I)의 메탈로센을 제공하는 유도체 생성 반응은, 예를 들면, 알킬화제(예: 메틸 리튬)와 반응시키는, 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 수행할 수 있다[참조: Organometallics 9(1990) 1539, J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 6263 및 EP 0 277 004].

본 발명에 따라 사용되는 메탈로센 중에서 언급될 수 있는 예로서는 아래와 같은 화합물들이 있다.

비스사이클로펜타디에닐지르코늄 디클로라이드,

비스사이클로펜타디에닐디메틸지르코늄,

비스사이클로펜타디에닐디페닐지르코늄

비스사이클로펜타디에닐디벤질지르코늄,

비스사이클로펜타디에닐비스트리메틸실릴지르코늄,

비스(메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

비스(1,2-디메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

비스(1,3-디메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

비스(1,2,4-트리메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

비스(1,2,3-트리메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

비스(펜타메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

비스인데닐지르코늄 디클로라이드,

디페닐메틸렌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실릴(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

이소프로필리덴(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실릴비스-1-테트라하이드로인데닐지르코늄 디클로라이드,

디메틸실릴비스-1-(2-메틸테트라하이드로인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실릴비스-1-(2,3,5-트리메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실릴비스-1(2,4-디메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실릴비스-1-인데닐지르코늄 디클로라이드,

디메틸실릴비스-1-인데닐지르코늄디메틸,

디메틸게르밀비스-1-인데닐지르코늄 디클로라이드,

디메틸실릴비스-1-(2-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실릴비스-1-(2-메틸-4-이소프로필인데닐)지르코늄 디클로라이드,

페닐메틸실릴비스-1-(2-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실릴비스-1-(2-메틸-4-에틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

에틸렌비스-1-(4,7-디메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

페닐(메틸)실릴비스-1-인데닐지르코늄 디클로라이드,

페닐(비닐)실릴비스-1-인데닐지르코늄 디클로라이드,

디페닐실릴비스-1-인데닐지르코늄 디클로라이드,

디메틸실릴비스(1-(2-메틸-4-3급-부틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

메틸페닐실릴비스(1-(2-메틸-4-이소프로필인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실릴비스(1-(2-에틸-4-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실릴비스(1-(2,4-디메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실릴비스(1-(2-메틸-4-에틸인데닐)디메틸지르코늄,

디메틸실릴비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실릴비스(2,4,6-트리메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

메틸페닐실릴비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디클로라이드, 1,2-에탄디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐) 지르코늄 디클로라이드 및 디메틸실릴비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드.

본 발명에 따른 촉매의 제조시, 키랄 메탈로센은 라세미체로 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 순수한 R 또는 S 형태로서 사용하는 것도 가능하다. 이러한 순수 입체 이성체 형태를 사용하여, 광학 활성 중합체를 제조할 수 있다. 그러나, 메탈로센의 메소 형태는 제거되어야만 하는데, 이는 이들 화합물 내의 중합 활성중심(금속원자)이 중심 금속의 거울상 대칭으로 인해 더 이상 키랄 상태가 아니므로 입체성이 높은 중합체를 형성할 수 없기 때문이다. 메소 형태가 제거되지 않는다면, 아이소탁틱 및 신디오탁틱 중합체 이외에도 아탁틱 중합체가 형성된다. 특정의 용품(예: 연질 성형품)에서나 폴리에틸렌류의 제조시, 이는 전체적으로 바람직할 수 있다.

추가로, 본 발명은 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 이는 알루미늄 화합물(불용성 알루미녹산)과 메탈로센을 반응시킴으로써 -10 내지 +120℃, 바람직하게는 20℃에서 수행한다. 불활성 현탁제(예: 톨루엔, n-데칸, 헥산, 디젤유 또는 디클로로메탄)중의 1 내지 40중량%, 바람직하게는 15 내지 20중량%의 현탁액으

로서의 불용성 알루미늄 화합물을 고체 메탈로센 또는 불활성 용매(예: 톨루엔, 헥산 또는 디클로로메탄(중의 메탈로센의 농축액과 혼합시키거나, 미세 분말 형태의 알루미늄 화합물을 불활성 용매(예: 톨루엔, 헥산 또는 디클로로메탄)중의 메탈로센의 용액과 혼합시킨다. 반응은, 예를 들면, 교반에 의해 격렬하게 혼합시키면서 수행한다.

Al:M^1(메탈로센의 중심 금속) 몰비는 바람직하게는 100:1 내지 10000:1, 특히 바람직하게는 100:1 내지 2000:1이다. 그러나, 이외의 다른 Al:M^1 비율(알루미늄 화합물:메탈로센) 또는 가능하며 본 발명에 포함된다.

반응 시간은 불활성 조건하에서 일반적으로 5 내지 120분, 바람직하게는 10 내지 30분이다.

촉매의 제조 반응이 일어나는 동안, 특히 메탈로센이 사용되는 경우, 반응 혼합물의 색변화는 가시영역에서의 최대 흡수시 일어나며, 뒤이어 반응이 진행되는 동안에도 색이 변화된다.

반응이 완결되면, 상층액을 여과하거나 경사시킴으로써 분리해내고, 잔류 고체를 톨루엔, n-데칸, 헥산, 디젤유 또는 디클로로메탄과 같은 불활성 현탁제로 바람직하게는 1 내지 5회 세척한다. 이러한 세척 과정(추출)을 통해서, 형성된 촉매중의 가용성 성분, 특히 반응하지 않은 가용성 메탈로센을 제거한다.

가압 여과기에서 전체 공정을 수행하는 것이 필수적인 것은 아니지만 유리하며, 또한 고체를 세척할 때 각종 불활성 용매를 사용할 수도 있다. 여과물 및 세척액체는 이전에 사용된 메탈로센에 관계없이 무색이다.

이러한 방법으로 제조된 촉매를 진공 건조시키고 분말로서 제현탁시키거나 여전히 용매를 함유하게 할 수 있으며, 불활성 현탁제(예: 톨루엔, 헥산, 디젤유 또는 디클로로메탄)중의 현탁액으로서 중합 시스템에 계량하여 가한다.

그러므로, 본 발명에 따른 올레핀 주합 촉매는 중합 반응기 외부에서 별개 과정으로 제조한다.

추가로, 본 발명은 일반식 R^a-CH=CH-R^b 올레핀(여기서, R^a 및 R^b는 동일하거나 상이하며 수소원자 또는 탄소수 1 내지 14의 탄화수소 라디칼이거나, R^a 및 R^b는 결합하고 있는 원자와 함께 환을 형성한다)을 본 발명에 따른 반응 생성물인 촉매의 존재하에 용액, 현탁액 또는 기상으로 0.5 내지 100 bar의 압력 및 -60 내지 200℃의 온도에서 중합시키거나 공중합시킴으로써 올레핀 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 이러한 중합 및 공중합은 -60 내지 200℃, 바람직하게는 30 내지 80℃, 특히 바람직하게는 50 내지 80℃에서, 하나 이상의 단계로, 연속공정 또는 벳치 공정으로, 용액, 현탁액 또는 기상으로 공지된 방법에 의해 수행된다. 중합 또는 공중합은 일반식 R^a-CH=CH-R^b의 올레핀에 대해 수행한다. 상기식에서, R^a 및 R^b는 동일하거나 상이하며 수소원자 또는 탄소수 1 내지 14의 알킬 라디칼이다. 그러나, R^a 및 R_b는 이들이 결합하고 있는 탄소원자와 함께 환을 형성할 수도 있다. 이러한 올레핀의 예로서는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부틸렌, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 노르보르넨, 노르보나디엔 및 1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌(DMON)이 있다. 특히, 프로필렌 및 에틸랜이 중합되거나 공중합된다.

필요한 경우, 분자량 조절제 및/또는 활성 증진제로서 수소가 첨가된다. 중합 시스템 속의 전체 압력은 0.5 내지 100bar이다. 중합은 산업적으로 특히 적합한 5 내지 64bar 범위의 압력에서 수행하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 촉매는, 전이금속을 기준으로 하여, 용매 dm^3당 또는 반응용적 dm^3당 전이금속 10^{-3} 내지 10^{-8}mol, 바람직하게는 10^{-4} 내지 10^{-7}mol의 농도로 사용하는 것이 바람직하다.

중합을 현탁액 또는 용액 속에서 수행하는 경우, 지글러 저압 공정에서 통상적인 불활성 용매를 사용한다. 예를 들면, 당해 공정은 지방족 또는 지환족 탄화수소중에서 수행되며; 이의 언급될 수 있는 예로서는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄, 사이클로헥산 및 메틸사이클로헥산이 있다.

추가로, 벤진 또는 수소화 디젤유 분획이 사용될 수 있다. 또한, 톨루엔도 사용될 수 있다. 중합은 액체 단량체중에서 수행하는 것이 바람직하다.

불활성 용매가 사용된다면, 단량체를 기체 또는 액체 형태로 계량하여 가한다.

본 발명에 따라 사용되는 촉매 시스템은 중합활성이 반응시간에 따라 다소 강하되기 때문에, 중합은 바람직한 기간 내에 수행되어야 한다.

촉매가 반응기 내에 도입되기 전에, 중합 시스템이 불활성 상태가 되도록 하기 위하여(예를 들면, 올레핀 내에 존재하는 촉매독을 제거하기 위하여), 예를 들면, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄 또는 이소프레닐알루미늄과 같은 기타 알루미늄 화합물을 반응기 내용물 kg당 Al 1 내지 0.001mmol의 농도로 중합 시스템에 가하고; 추가의 알킬알루미늄 화합물의 총량이, 촉매 속에 존재하는 Al의 양을 기준으로 하여, 최대 10몰%의 Al, 바람직하게는 최대 1몰%의 Al을 함유해야 한다.

그러나, 중합시 촉매 작용을 위해 추가로 다른 물질을 사용하는 것은 원칙적으로 불필요하다. 즉, 본 발명에 따른 촉매는 올레핀 중합을 위한 유일한 촉매로서 사용할 수 있고, 이것이 바람직하다.

또한, 형성된 중합체의 분자량은 중합온도의 변화, 주기 변화 또는 다단계 공정에 의해 영향을 받거나, 여러 가지 메탈로센의 사용에 의해 영향을 받음으로써 분포도가 넓은 중합체를 제공할 수 있다.

추가로, 본 발명에 따른 고체 촉매에 의해 수득된 중합체의 분자량은 사용된 메탈로센의 유형, 알루미늄 화합물 및 Al/M^1 비율에 의해 결정된다.

본 발명에 따른 바업(본 발명에 따른 촉매)은 우선 중합시 바람직하지 못한 반응기 침착물이 방지된다는 사실이 특징이다. 당해 공정의 또 다른 이점은 중합체 분자량이 바람직한 방이다. 영향을 받는다는 점이

다. 특히 프로펜 중합반응시, 중합체의 분자량은 본 발명에 따른 촉매를 사용함으로써, 선행 기술에 의한 시스템(즉, 동일한 메탈로센과 가용성 알루미녹산을 포함하는 대조용 시스템)과 비교해 볼 때, 현저히 변화된다. 그러므로, 수득된 중합체의 분자량은 대조용 시스템에서 낮은 분자량을 형성시키는 메탈로센에 대해 증가되고, 대조용 시스템에서 높은 분자량을 형성시키는 메탈로센에 대해 감소된다.

추가로, 제조된 중합체 분말의 입자 형태가 현저히 향상된다. 입자 직경 분포가 좁아지는 한편, 동시에 1500㎛ 이상의 굵은 성분 및 100㎛ 이하의 미세 성분은 없어진다.

아래의 실시예에서 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 한다:

모든 유리 장치를 진공 가열하고 아르곤으로 세척한다. 모든 과정은 수분 및 산소를 배출시킨 슈렝크 용기(schlenk vessel)속에서 수행한다. 사용되는 용매는 아르곤하에 Na/K 합금물에서 모두 새롭게 증류된 것으로, 슈렝크 용기에 저장한다.

알루미녹산중의 Al/CH_3 비는, H_2SO_4를 사용하여 샘플을 분해하고 표준 조건하에서 생성된 가수분해 기체의 용적을 측정하고 슈바르젠바하법(Schwarzenbachmethold)에 의해 용해된 샘플중의 알루미늄을 착적정함으로써 측정한다.

중합체의 융점은 두 번째 용융에 대한 DSC 측정으로부터 수득한다(10° /min).

아래에서 P-MAO로서 나타낸, 불용성 알루미늄 화합물(메틸알루미녹산)을 실험한 결과, 알루미늄 측정에 따라 톨루엔 ml 당 Al 86mg을 함유하는, 약 17중량% 농도의 현탁액이 제조된다. 아래에 사용되는, 이들 뱃치를 분석한 결과, Al:CH_3의 몰비는 1:0.97이다.

톨루엔 가용성 메틸알루미녹산을 비교 실시예에서 10% 농도의 톨루엔 용액으로서 사용하며, 이는 알루미늄 측정 결과 ml당 36mg의 Al을 함유한다. 벤젠에서의 빙점 강하에 따른 평균 올리고머화도 n은 20이다. 톨루엔 가용성 메틸알루미녹산에 대해 측정한 결과, Al:CH_3 비는 1:1.55이다.

[실시예1]

톨루엔중의 P-MAO의 현탁액 8.7ml를 아르곤하에서 G3 슈렝크 프릿으로 도입시킨 다음 여과한다. 잔류 고체를 방향족이 없는 불활성 디젤유(비점 100 내지 120℃) 속에서 재현탁시킨다. 무수 톨루엔중의 지르코노센 디클로라이드(비스사이클로펜타디엔일지르코늄 디클로라이드)의 1/500M 용액 0.5ml를 상기 현탁액에 계량하여 가하고, 혼합물을 1/4시간 동안 30℃에서 교반한다. 이어서, 상기 혼합물을 여과하고, 잔류 고체를 디젤유 20ml로 세척한 다음 중합시키기위해 디젤유 20ml 속에서 재현탁시킨다.

[중합반응]

무수 1.5dm^3 교반 반응기에 질소를 공급해서 산소를 제거하고 불활성 디젤유 0.9dm3(비점 100 내지 120℃)을 충전시킨다. 반응기에 에틸렌을 공급하고, 70℃까지 가열한 후 이 온도를 유지시키며, 추가의 활성제 도입없이, 에틸렌 압 7bar에서 촉매 현탁액을 계량하여 가한다. 2시간 후, 반응기 내의 압력을 낮추고, 중합체를 현탁액으로부터 여과하며, 12시간 동안 진공 건조 장치에서 건조시키면, 점도가 40㎤/g이고 벌크 밀도가 0.120kg/dm^3인 폴리에틸렌 49.5g이 수득된다. 반응기를 조사한 결과, 반응기 벽이나 교반기에 어떠한 침착물도 발견되지 않았다.

[비교실시예1]

사용되는 촉매가 톨루엔중의 10중량% 농도의 메틸알루미녹산(Al 12mmol) 용액에 용해시킨 지르코노센 디클로라이드 0.029mg이라는 점만 제외하고, 실시예 1의 중합 과정을 반복해서 실시한다. 이외는 동일한 조건하에서, 점도가 380㎤/g이고 벌크 밀도가 0.060kg/㎤인 폴리에틸렌 40g이 수득된다. 반응기를 열어보면, 1mm 두께의 침착물이 모든 반응기 벽과 교반기에서 발견된다.

[비교실시예2]

P-MAO의 경우에 상층액이었던 톨루엔 용액 40ml를 10중량% 농도의 메틸알루미녹산 용액 대신에 사용하는 점만 제외하고는 비교실시예 1의 중합 과정을 반복한다. 그외에는 동일한 조건임에도 불구하고, 중합반응이 일어나지 않는다.

[실시예2]

디젤유(비점: 100 내지 120℃) 대신에 무수 헥산으로 세척한다는 점만 제외하고는 실시예 1의 촉매 제조 방법을 반복한다. 이어서, 촉매를 10-3mbar, 30℃에서 2시간 동안 건조시키면 자유 유동 분말 1.50g이 수득된다. 분석 결과, Al 44.4 중량% 및 Zr 49ppm이 검출된다.

무수 촉매 1400mg을 폴리스티렌 분말 80g과 교반시키면서 혼합하고, 패들 교반기가 장착된 1.5dm^3 반응기에서 70℃, 7bar에서 2시간 동안 에틸렌을 중합시킨다. 반응기 내의 압력을 낮춘 후, 분말 122g을 제거하고 비등 톨루엔으로 추출한 다음 점도가 455㎤/g인 폴리에틸렌 42g을 수득한다.

[실시예 3]

P-MAO의 현탁액 20ml를 아르곤하에서 G3 슈렝크 프릿에 도입한 다음 여과한다. 잔류 고체를 방향족이 없는 불활성 디젤유(비점: 100 내지 120℃) 40ml 속에서 재현탁시킨다. rac-디메틸실릴비스-1-(2-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드 5mg을 소량의 톨루엔에 용해시키고 아르곤하에서 계량하여 가한다. 15분 후, 용액을 여과하고, 고체는 디젤유로 세척시킨 다음 디젤유 20ml 속에서 재현탁시킨다.

[중합반응]

질소가 공급된 16dm^3 무수 반응기에 프로필렌 10dm^3을 충전시키고, 30℃에서 유지한다. 15분 후, 가압계를

통해 촉매 현탁액을 계량하여 가하며, 이때 추가로 활성제를 가하지 않는다. 당해 중합반응에서는, 반응기 내부 온도를 분당 10° 씩 가열함으로써, 중합온도 70℃로 증가시킨 후 냉각시켜서 이 온도를 유지시킨다. 중합시간 1시간 후, 이소프로판올을 가하여 중합반응을 종결하고, 반응기내 압력을 낮춘 다음 반응기를 열어본다. 반응기 벽 및 교반기에는 침착물이 전혀 없다. 생성물을 진공 건조시키면 정도가 154㎤/g이고 융점(DSC)이 143.1℃인 자유 유동 폴리프로필렌 분말 0.37kg이 수득된다. 스크린 분석에 의해 측정한 평균 입자 직경 d_{50}은 450㎛이다.

[비교실시예 3]

촉매를 제조하기 위해, rac-디메틸실릴비스-1-(2-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드 5.2mg을 메틸알루미녹산의 톨루엔 용액 20㎤(Al 27mmol에 상응)에 용해시킨 다음 15분 동안 방치하여 예비 활성화한다[참조:EP-A 302 424].

병행해서, 16dm^3 무수 반응기에 질소를 공급하고 10dm^3 액체 프로펜으로 충전시킨다. 메틸알루미녹산의 톨루엔 용액 30㎤(Al 40mmol에 상응)을 상기 반응기에 도입한 후, 이를 15분 동안 30℃에서 교반한다. 이어서, 촉매 용액을 반응기 내로 도입하고, 중합 시스템을 70℃의 중합온도 T로 가열(10℃/min)한 다음 냉각시켜서 1시간 동안 이 온도로 유지되도록 한다. 이소프로판올 5ml를 가함으로써 중합반응이 종결되면, 반응기로부터 압력을 빼내고 반응기를 열어본다. 3mm 두께의 연속 침착물이 형성되어 있다. 생성물을 진공 건조시키면 점도가 151㎤/g이고 융점(DSC)이 145℃인 폴리프로필렌 1.3kg이 수득된다. 스크린 분석에 의해 측정된 평균 입자 직경 d_{50}은 350㎛이다.

[실시예4]

사용되는 메탈로센이 rac-디메틸실릴비스-1-(2-에틸-4-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드라는 점만 제외하고 실시예 3에서 기술한 바와 같은 과정을 수행한다. 반응기의 벽이나 교반기에서 어떠한 침착물도 발견되지 않았다. 생성물을 진공 건조시키면 점도가 184㎤/g이고 Mw이 1.91×10^5g/mol이며 M_w/M_n이 2.3이고 융점(DSC)이 142.0℃인 자유 유동 폴리프로필렌 분말 0.33kg이 수득된다. 스크린 분석에 의해 측정된 평균 입자 직경 d_{50}은 650㎛이고 미세 입자(<100㎛)의 비율은 0.5중량%이다.

[비교실시예4]

사용되는 메탈로센이 rac-디메틸실릴비스-1-(2-메틸-4-에틸인데닐)지르코늄 디클로라이드라는 점만 제외하고는 비교 실시예 3에서 기술한 바와 같은 과정을 수행한다. 중합 후, 1mm 두께의 연속 침착물이 형성된다. 생성물을 진공건조시키면 점도가 113㎤/g이고 Mw이 1.02×10^5g/mol이며 M_w/M_n이 2.2이고 융점(DSC)이 145.1.0℃인 폴리프로필렌 1.1kg이 수득된다. 스크린 분석에 의해 측정된 평균 입자 직경 d_{50}은 3000㎛이고, 미세 입자(<100㎛)의 비율은 1.2중량%이다.

[실시예5]

사용되는 메탈로센이 rac-디메틸실릴비스-1-(2-메틸-4-i-프로필인데닐)지르코늄 디클로라이드 5.0mg이란 점만 제외하고는 실시예 3에서 기술한 바와 같이 진행한다. 반응기의 벽 및 교반기에 침착물이 형성되지 않았다. 생성물을 진공 건조시키면 점도가 223㎤/g이고 Mw이 2.55×10^5g/mol이며 Mw/Mn이 2.5이고 융점(DSC)이 146.3℃인 자유 유동 폴리프로필렌 분말 0.32kg이 수득된다. 스크린 분석에 의해 측정된 평균 입자 직경 d_{50}은 650㎛이고 미세 입자(<100㎛)의 비율은 0.5중량%이다.

[비교실시예5]

사용되는 메탈로센이 rac-디메틸실릴비스-1-(2-메틸-4-i-프로필인데닐)지르코늄 디클로라이드 3.3mg을 사용하는 점만 제외하고 비교실시예 3에서 기술한 바와 같이 진행한다. 중합 후 1mm 두께의 연속 침착물이 형성된다, 생성물을 진공 건조시키면 점도가 165㎤/g이고 M_w이 1.45×10^5g/mol이며 M_w/M_n이 2.2이고 융점(DSC)이 149.6℃인 폴리프로필렌 1.4g이 수득된다. 스크린 분석에 의해 측정된 평균 입자 직경 d_{50}은 3000㎛이고 미세입자(<100㎛)의 비율은 2.2중량%이다.

[실시예6]

사용되는 메탈로센이 디페닐메틸렌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 30.4mg인 점만 제외하고는 실시예 3에서 기술한 바와 같이 진행한다. 중합반응은 상기한 바와 같이 수행하지만, 단 중합온도 T는 50℃이다. 반응기의 벽 및 교반기에는 침착물이 형성되지 않았다. 생성물을 진공 농축시키면 점도가 334㎤/g이고 M_w이 3.13×10^5g/mol이며 M_w/M_n이 2.2이고 융점(DSC)이 119.5℃인 자유 유동 신디오탁틱 폴리프로필렌 분말 0.31kg이 수득된다. 스크린 분석에 의해 측정된 평균 입자 직경 d_{50}은 250㎛이다.

[비교실시예6]

메탈로센이 디페닐메틸렌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 9.4mg을 사용하는 점만 제외하고는 비교실시예 3에서 기술한 바와 같이 진행한다. 중합 후, 2mm 두께의 연속 침착물이 형성되었다. 생성물을 진공 건조시키면 점도가 502㎤/g이고 M_w이 4.97×10^5g/mol이며 M_w/M_n이 2.2이고 융점(DSC)이 134.1℃인 신디오탁틱 폴리프로필렌 0.2kg이 수득된다. 스크린 분석에 의해 측정된 평균 입자 직경 d_{50}은 2500㎛이다.

불용성 MAO(P-MAO)의 제조예

[실시예7]

고체 성분(P-MAO)을 불활성 조건하에서 침전 및 여과에 의해, 쉐링/베르그카멘으로부터 수득한, 톨루엔중의 10중량% 농도의 MAO 용액 5000ml로부터 제거한다. 이들 고체 함량은 뱃치에 따라 변화하는데 이는, 고체 성분이 여과됨에 따라 바람직하지 못하게도 자주 제거되어 손실되기 때문이다. 이러한 뱃치의 고체 함량은, 용액의 MAO 함량을 기준으로 하여, P-MAO 7중량%로 계산된다. 잔류 고체를 톨루엔 100ml로 2회 세척하고 헥산 100ml로 1회 세척한다. 이어서, 고체를 진공건조시켜 일정 중량으로 만들면 분말 형태의 P-MAO 35g이 수득된다. 고체중의 알루미늄 함량을 측정한 결과, 고체중의 Al 함량은 44.9중량%이고 Al:CH_3 몰비는 1:0.95이다.

건조된 P-MAO 8.88g을 톨루엔 50ml에 현탁시키고, 톨루엔 50ml에 용해시킨 rac-디메틸실릴비스-1-(2-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드 79mg을 교반시키면서 서서히 적가한다. 이어서, 현탁액을 1시간 동안 80℃에서 교반한다. 현탁액을 실온에서 여과하고 헥산으로 세척한다. 여과물은 무색이다. 진공건조시키면 분홍색 자유 유동 분말이 수득된다.

[중합반응]

질소가 공급된 16dm^3 무수 반응기에 프로필렌 10dm^3 을 충전시키고 30℃에서 유지한다. 디젤유중의 20% 농도의 트리이소부틸알루미늄(TIBA) 용액 24mmol을 가압 록을 통해 계량하여 가함으로써 시스템이 불활성이 되도록 한다. 15분 후, 헥산 50ml에 현탁시킨 건조된 촉매 0.84g을 가압 록을 통해 계량하여 가한다. 중합반응에 관해 언급해 보면, 반응기 내부 온도는 추가로 열을 공급(10℃/분)함으로써 중합온도를 70℃로 증가시킨 다음 냉각시켜 이 온도를 유지하도록 조절한다. 중합시간 1시간이 경과한 후 이소프로판올을 가함으로써 중합반응을 종결시키고, 반응기내의 압력을 낮추고 반응기를 열어본다. 반응기 벽과 교반기에 침착물이 전혀 형성되지 않았다. 생성물을 진공 건조시키면 점도가 187㎤/g이고 융점(DSC)이 147.3℃인 유동 프로필렌 분말 0.25kg이 수득된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

톨루엔에 불용성이고 톨루엔 가용성 알루미녹산의 제조시 분산물로서 수득되며, 상기 부산물이 토루엔 가용성 알루미녹산으로부터 분리되는 알루미녹산과 하나 이상의 메탈로센과의 반응 생성물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 알루미녹산의 실험식이 AlO_aR_b(여기서, a는 0.5 내지 1.3이고, b는 0.5 내지 2이며, R은 동일하거나 상이하고 C_1-C_6- 알킬, C_6-C_{10}-아릴 또는 벤질이다)인 촉매.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 알루미녹산이 C_1-C_4-알킬 알루미녹산인 촉매.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 알루미녹산이 메틸알루미녹산인 촉매.

청구항 5

제1항 또는 제2항에서, 메탈로센을 사용하여 제조된 촉매.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 메탈로센이 지르코노센인 촉매.

청구항 7

톨루엔에 불용성이고 톨루엔 가용성 알루미녹산의 제조시 부산물로서 수득되며, 상기 부산물이 톨루엔 가용성 알루미녹산으로부터 분리되는 알루미녹산을 하나 이상의 메탈로센과 반응시킴을 포함하여, 제1항에서 청구한 촉매를 제조하는 방법.

청구항 8

일반식 R^a-CH=CH-R^b의 올레핀(여기서, R^a 및 R^b는 동일하거나 상이하고 수소원자 또는 탄소수 1 내지 14의 탄화수소 라디칼이거나, 이들이 결합하고 있는 원자와 함께 환을 형성할 수 있다)을 촉매의 존재하에 용액, 현탁액 또는 기상으로 -60 내지 200℃의 온도 및0.5 내지 100bar의 압력하에 중합시키거나 공중합시켜 올레핀 중합체를 제조하는 방법에 있어서, 제1항에서 청구한 촉매를 사용함을 포함하는 방법.