

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C08F 4/642

(45) 공고일자 2005년03월08일
(11) 등록번호 10-0470577
(24) 등록일자 2005년01월28일

(21) 출원번호	10-2001-7000081	(65) 공개번호	10-2001-0083088
(22) 출원일자	2001년01월04일	(43) 공개일자	2001년08월31일
번역문 제출일자	2001년01월04일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/014214	(87) 국제공개번호	WO 2000/02931
국제출원일자	1999년06월23일	국제공개일자	2000년01월20일

국내특허 : 오스트레일리아, 브라질, 캐나다, 중국, 체코, 이스라엘, 일본, 대한민국, 멕시코, 노르웨이, 슬로바키아, 터키, 미국, 폴란드, 싱가포르, 남아프리카, 인도네시아, 인도, 러시아, 벨라루스,

(81) 지정국 EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

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

(30) 우선권주장 09/113,216 1998년07월10일 미국(US)

(73) 특허권자 유니베이션 테크놀로지스, 엘엘씨
미국 텍사스 77056 휴스턴 슈트 1950 산 펠리페 5555

(72) 발명자 아가피오우, 아가피오스, 키리아코스
미국 77346 텍사스주 험블세븐턴 쓰그린코트 19911

쿠오, 치-아이
미국 77346 텍사스주 험블클러스터오우크스드라이브 19410

글로우즈브스키, 데이비드, 마이클
미국 77521 텍사스주 베이타운론오우크 7407

엑커맨, 스티븐, 켄트
미국 77521 텍사스주 베이타운첸들러 303

(74) 대리인 장수길
김영

심사관 : 홍성란

(54) 촉매 조성물, 그의 제조 방법 및 중합반응 공정에서의 용도

명세서

기술분야

본 발명은 촉매 조성물 및 그의 제조 방법과 올레핀 중합반응 공정에서의 그의 사용 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템 및(또는) 통상적인 유형의 전이 금속 촉매 시스템, 및 카르복실산 금속 염의 촉매 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

중합 및 촉매 공정에서의 진전은 넓은 다양한 우수한 제품 및 응용품에 유용한 물리 화학적 특성이 개선된 많은 새로운 중합체를 생산할 수 있도록 하였다. 새로운 촉매의 개발과 함께, 특정 중합체를 제조하기 위한 중합반응 유형(용액, 슬러리, 고압 또는 기체상)의 선택이 크게 확장되었다. 또한, 중합반응 기술에서의 진전으로 더욱 효과적이고, 높은 생산성의 경제적으로 향상된 공정이 제공된다. 특히, 예시적인 이들 진전은 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템을 이용한 기술의 개발이다. 폴리올레핀 산업에서의 이들 기술적인 진전에 관계없이 일반적인 문제 뿐만 아니라 공정의 작업성과 관련된 새로운 문제가 여전히 존재한다. 예를 들면, 기체상 또는 슬러리 공정의 오염 경향 및(또는) 박막화가 문제로 남아있다.

예를 들면, 연속 슬러리 공정에서 열 전달 표면으로 작용하는 반응기 벽의 오염은 많은 작업상의 문제를 초래할 수 있다. 중합 반응 동안의 불량한 열 전달은 반응기 벽에 중합체 입자의 부착을 초래할 수 있다. 이들 중합체 입자는 벽상에서 계속 중합하여 반응기의 조기 조업정지를 초래할 수 있다. 또한, 반응기 조건에 따라, 중합체 일부가 반응기 회석액에 용해되어 예를 들면 금속 열교환 표면부에 재퇴적될 수 있다.

통상의 연속 기체상 공정에서, 중합 반응에 의해 공정중 생성된 열의 제거를 포함하여 여러 이유로 재순환 시스템이 사용된다. 연속 기체상 공정에서 오염, 박막화 및(또는) 정전기 생성은 다양한 반응기 시스템의 작업을 효과없이 만들 수 있다. 예를 들면, 재순환 시스템의 냉각 기작, 공정 제어에 위한 온도 탐식자 및, 작용한다면 분배판이 반응기의 조기 조업정지를 초래할 수 있다.

다양한 공정 작업상의 문제에 대한 증거 및 해결책이 당분야의 많은 문헌에서 제기되었다. 예를 들면, 공정에 예를 들면, 물, 알콜, 케톤 및(또는) 무기 화학 첨가제를 도입하여 중합반응 공정에서의 정전기 생성을 감소시키는 기술을 설명하고 있는 미국특허 제4,792,592호, 제4,803,251호, 제4,855,370호 및 제5,391,657호; 불활성 탄화수소를 반응기에 첨가하여 박막화를 초래할 수 있는 미립자의 억제에 대해 설명하는 1997년 4월 24일 공개된 PCT 공개 WO97/14721호; 유동상 베드 기체상 반응기에 사용하기 위한 새로운 유형의 분배판을 설명하는 미국특허 제5,627,243호; 반응기로의 스캐빈저 도입의 회피를 논의한 PCT 공개 WO96/08520호; 음극을 사용하여 박막화를 감소시키는 것에 대하여 설명하는 미국특허 제5,461,123호; 응집물을 감소시키기 위하여 반응기에 활성 지연제를 도입하는 것에 대해 설명하는 미국특허 제5,066,736호 및 유럽 특허 EP-A1 0549 252호; 오염을 피하고, 중합체 품질을 향상시키기 위하여 상기 베드 위로 반응기에 직접 구성 단량체를 공급하는 것에 관한 미국특허 제5,610,244호; 분배판 오염을 감소시키고, 겔없는 중합체를 생성하기 위한 올리고머 제거 시스템을 포함하는 것에 대해 설명하는 미국특허 제5,126,414호; 박막화 및 응집물의 양을 감소시키기 위하여 반응기에 정전방지제를 도입하는 것에 대해 설명하는 1991년 10월 23일 공개된 유럽 특허 EP-A1 0 453 116호; 오염을 감소시키기 위하여 반응기에 표면 활성 화합물인 퍼플루오로카본기를 첨가하는 것에 대해 설명하는 미국특허 제4,012,574호; 반응기의 중합 대역에 액체 담체와 함께 정전방지제의 첨가에 대해 설명하는 미국특허 제5,026,795호; 통상의 지글러-나타 티타늄/마그네슘 지지된 촉매 시스템을 사용하며, 여기서 오염을 방지하기 위하여 반응기에 직접 선택된 정전방지제를 첨가하는 것에 대해 설명하는 미국특허 제5,410,002호; 정전방지제와 함께 통상의 지글러-나타 티타늄 촉매의 반응 산물로 초 고분자량의 에틸렌 중합체를 제조하는 것에 대해 설명하는 미국특허 제5,034,480호 및 제5,034,481호; 탄화수소 액체 매질 중의 티타늄/알루미늄 유기금속 촉매를 사용하는 에틸렌 중합반응 공정에서 물의 양에 따라 달라지는 양의 카르복실산을 도입하는 것에 대해 설명하는 미국특허 제3,082,198호; 및 통상의 지글러-나타 유형 또는 필립스 유형의 촉매 및 300 이상의 분자량을 갖는 유기산의 다가 금속염을 사용하여 비극성의 탄화수소 회석제를 사용하는 슬러리 공정을 설명하는 미국특허 제3,919,185호가 있다.

중합 장비를 피복하는, 예를 들면 미국특허 제4,532,311호 및 제4,876,320호에서 설명된 것처럼, 크롬 화합물을 사용한 반응기 벽의 처리; 공정에 다양한 제제를 투입하는 것을 포함하여 작업성을 개선하기 위한 다양한 다른 공지된 방법이 있으며, 예를 들면 1997년 12월 11일 공개된 PCT 공개 WO97/46599호는 비지시된 가용성의 메탈로센 유형의 촉매 시스템을 중합 반응기의 회박 대역에 공급하고, 반응기에 오염방지제 및 정전방지제를 투입하고, 중합반응 속도, 특히 개시시의 속도를 조절하고 반응기 고안을 재구축하는 것을 설명하고 있다.

이외에, 당 분야에서 공정 작업성을 개선하기 위하여 상이한 방식으로 촉매 시스템을 제조하여 촉매 시스템을 변형하는 것에 대한 논의가 있다. 예를 들면, 당 분야의 방법에는 촉매 시스템 성분을 특정한 순서로 배합하거나, 다양한 촉매 시스템의 성분 비를 조절하거나, 촉매 시스템의 성분을 배합할 때의 접촉시간 및(또는) 온도를 달리하거나, 또는 단순히 다양한 화합물을 촉매 시스템에 첨가하는 것이 포함된다. 이들 기술 또는 이들의 조합은 문헌에서 논의된다. 당 분야에서 특히 감소된 오염 경향 및 우수한 작업성을 갖는 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템, 더욱 특별하게는 지지된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템을 제조하는 절차 및 방법이 설명된다. 이들 예에는 지지된 촉매 시스템의 일 성분으로서 기체, 슬러리 또는 액체 풀의 중합반응 공정에서 오염 및 박막화를 감소시키기 위한 정전방지제를 설명하고 있는 1996년 4월 26일 공개된 WO96/11961; 정전방지제의 존재하에서 메탈로센 촉매 또는 통상의 지글러-나타 촉매의 예비중합에 관한 것인 미국특허 제5,283,278호; 초기 침적에 의하여 촉매를 형성하기 위한 특정 기술을 설명하고 있는 미국특허 제5,332,706호 및 제5,473,028호; 지지체에 대한 비배위 음이온 활성화제의 화학적 결합을 설명하는 미국특허 제5,427,991호 및 제5,643,847호; 중합체 결합된 메탈로센 유형의 촉매 시스템을 설명하는 미국특허 제5,492,975호; 올레핀 및 불포화 실란의 공중합체 상에 메탈로센 유형의 촉매를 지지시키는 것을 설명하는 미국특허 제5,661,095호; 메탈로센 유형의 촉매 자체를 형성한 후에 무기 및 유기 불순물을 제거하는 것을 교시하고 있는 1997년 2월 20일 공개된 PCT 공개 WO97/06186호; 쉽게 지지가능한 금속 착물을 설명하는 1997년 5월 1일 공개된 PCT 공개 WO97/15602호; 하나 이상의 말단 이중결합을 갖는 불포화 유기 화합물의 존재하에서 지지된 전이 금속 화합물의 형성에 관한 것인 1997년 7월 31일 공개된 PCT 공개 WO97/27224호; 및 질소 함유 정전방지제의 존재하에서 중합반응 공정에 메탈로센 촉매 및 활성 조촉매를 사용하는 것을 설명하는 유럽특허 EP-A2 811 638이 포함된다.

이들 모든 가능한 해결책이 오염 및 박막화를 어느 정도 감소시킬 수 있지만, 몇몇은 사용하기에 너무 값이 비싸고(거나) 연속상 공정, 특히 상업적인 또는 대규모의 공정에 성공적으로 작용하기에 충분한 수준으로 오염 및 박막화를 감소시킬 수 없다.

따라서, 향상된 반응기 작업성을 가지며, 연속적으로 작업할 수 있으며 동시에 신규한 향상된 중합체를 생산할 수 있는 중합반응 공정을 갖는 것이 이로운 것이다. 또한, 더욱 안정한 촉매 생산성, 감소된 오염/박막화 경향 및 증가된 작업 기간을 갖는 연속적으로 작업되는 중합반응 공정을 갖는 것이 크게 이로운 것이다.

<발명의 요약>

본 발명은 신규하고 개선된 촉매 조성물을 제조하는 방법 및 중합반응 공정에서의 그의 사용 방법을 제공한다. 본 방법은 촉매 시스템, 바람직하게는 지지된 촉매 시스템을 카르복실산 금속 염과 배합하고, 접촉하고, 블렌딩하고(거나) 혼합하는 단계를 포함한다. 한 구현예에서, 촉매 시스템은 통상적인 유형의 전이 금속 촉매 화합물을 포함한다. 가장 바람직한 구현예에서, 본 촉매 시스템은 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물을 포함한다. 촉매 시스템 및 카르복실산 금속 염의 배합은 임의의 올레핀 중합반응 공정에 유용하다. 바람직한 중합반응 공정은 기체상 또는 슬러리상 공정이며, 가장 바람직하게는 기체상 공정이다.

본 발명은 한 구현예로 중합반응 촉매를 하나 이상의 카르복실산 금속 염과 배합하고, 접촉하고, 블렌딩하고(거나) 혼합하는 것을 포함하는 올레핀의 중합반응에 유용한 촉매 조성물의 제조 방법을 포함한다. 한 구현예에서, 중합반응 촉매는 통상적인 유형의 전이금속 중합반응 촉매, 더욱 바람직하게는 지지된 통상적인 유형의 전이 금속 중합반응 촉매이다. 가장 바람직한 구현예에서, 중합반응 촉매는 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매, 가장 바람직하게는 지지된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 중합반응 촉매이다.

한 바람직한 구현예에서, 본 발명은 촉매 화합물, 바람직하게는 통상적인 유형의 전이금속 촉매 화합물, 더욱 바람직하게는 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물, 활성화제 및(또는) 조촉매, 담체, 및 카르복실산 금속 염을 포함하는 촉매 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 가장 바람직한 구현예에서, 카르복실산 금속 염은 담체를 포함하는 지지된 촉매 시스템 또는 중합반응 촉매와 함께 블렌딩된, 바람직하게는 건식 블렌딩, 가장 바람직하게는 요동 건식 블렌딩 또는 유동화된다. 이러한 가장 바람직한 구현예에서, 중합반응 촉매는 하나 이상의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물, 활성화제 및 담체를 포함한다.

또 다른 구현예에서, 본 발명은 중합반응 촉매 및 카르복실산 금속 염을 포함하는 촉매 조성물의 존재하에서 올레핀을 중합하는 방법에 관한 것으로, 바람직하게는 중합반응 촉매는 담체, 더욱 바람직하게는 중합반응 촉매는 통상적인 유형의 촉매 화합물 및(또는) 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물의 하나 이상의 배합물을 포함한다.

본 발명의 촉매 조성물을 제조하기 위한 바람직한 방법에서, 본 방법은 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물, 활성화제 및 담체를 배합하여 지지된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템을 형성하는 단계 및 지지된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물을 카르복실산 금속 염과 접촉하는 단계를 포함한다. 가장 바람직한 구현예에서, 지지된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템 및 카르복실산 금속 염은 실질적으로 건식 상태 또는 건조된 상태이다.

한 구현예에서 본 발명은 하나 이상의 카르복실산 금속 염과 배합되거나, 접촉되거나, 블렌딩되거나 또는 혼합된 중합반응 촉매의 존재하에서 올레핀을 중합하는 방법을 제공한다.

발명의 상세한 설명

<서론>

본 발명은 촉매 조성물의 제조 방법 및 촉매 조성물 그 자체에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 촉매 조성물을 사용하는 개선된 작업성 및 산물 생산성을 갖는 중합반응 방법에 관한 것이다. 놀랍게도 카르복실산 금속 염을 촉매 시스템과 배합하여 사용함으로써 실질적으로 개선된 중합반응 방법이 초래됨을 발견하였다. 촉매 시스템이 담체에 지지될 때, 특히 촉매 시스템이 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템을 포함하는 경우, 더욱이 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템이 매우 활성이고(거나) 고도의 공단량체의 도입인 경우에 특히 놀랍다.

어떤 이론에 한정되는 것을 의도하지 않지만, 이들 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매는 더 박막화 및(또는) 오염화하는 경향이 있는 것으로 생각된다. 매우 높은 활성의 촉매가 성장하는 중합체 입자에 매우 국소적인 열을 생성할 수 있는 것으로 생각된다. 이들 극단적인 조건이 박막화 및(또는) 오염의 수준을 증가시키는 것으로 이론화되었다. 또한, 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매에 의하여 제조된 중합체는 매우 강성의 중합체 시트를 형성하는 것으로 가정된다. 따라서, 반응기에 형성될 수 있는 임의의 이들 시트를 파괴하고 절단하는 것은 어렵다.

더욱이, 중합반응 촉매 및 카르복실산 금속 염 배합물을 사용하여 개선된 작업성으로 중합반응 공정에서 분획 용융 지수 및 고밀도 중합체가 생산될 수 있다는 것을 예견하기는 매우 어려웠다. 이러한 발견은 공정 작업성 관점에서 이들 유형의 중합체를 제조하기 어렵다는 점이 중합체 산업에서 잘 알려져 있다는 점에서 특히 중요하다.

카르복실산 금속 염과의 배합물로 하기 설명된 중합반응 촉매를 사용함으로써 공정 작업성에서의 실질적인 개선, 박막화 및 오염의 현저한 감소, 촉매 성능의 개선, 중합체의 물리적 특성에 불리한 영향없이 더 우수한 중합체 입자 형태, 및 더 넓은 범위의 중합체를 제조할 수 있는 능력을 도출할 수 있다.

<촉매 성분 및 촉매 시스템>

통상적인 유형의 전이금속 촉매를 포함하여 모든 중합반응 촉매가 본 발명의 중합반응 공정에 사용하기에 적합하다. 그러나, 벌키 리간드 및(또는) 가교된 벌키 리간드의 메탈로센 유형의 촉매를 사용하는 공정이 특히 바람직하다. 본 발명에 유용한 다양한 중합반응 촉매의 비제한적인 논의가 하기에 주어진다.

통상적인 유형의 전이금속 촉매

통상적인 유형의 전이금속 촉매는 당 분야에 공지된 전통적인 지글러-나타 촉매 및 필립 유형의 크롬 촉매이다. 통상적인 유형의 전이금속 촉매의 예는 미국특허 제4,115,639호, 제4,077,904호, 제4,482,687호, 제4,564,605호, 제4,721,763호, 제4,879,359호 및 제4,960,741호에서 논의되며, 이들 전체가 본원에 참고로 도입된다. 본 발명에 사용될 수 있는 통상적인 유형의 전이금속 촉매에는 원소 주기율표의 III족 내지 VIII족, 바람직하게는 IVB족 내지 VIB족의 전이 금속 화합물이 포함된다.

이들 통상적인 유형의 전이금속 촉매는 식 MR_x (여기서, M은 IIIB족 내지 VIII족, 바람직하게는 IVB족, 더욱 바람직하게는 티타늄이고, R은 할로젠 또는 히드로카르빌옥시기이며, x는 금속 M의 원자가임)로 표시될 수 있다. R의 비제한적인 예에는 알콕시, 페녹시, 브롬화물, 염화물, 및 불화물이 포함된다. M이 티타늄인 통상적인 유형의 전이금속 촉매의 비제한적인 예에는 $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ 및 $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ 이 포함된다.

본 발명에 유용한 마그네슘/티타늄 전자-공여 착물을 기재로 한 통상적인 유형의 전이금속 촉매는 예를 들면 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 미국특허 제4,302,565호 및 제4,302,566호에 설명되어 있다. $MgTiCl_6$ (에틸 아세테이트)₄ 유도체가 특히 바람직하다. 본원에 참고로 도입되는 영국 특허출원 제2,105,355호는 다양한 통상적인 유형의 바나듐 촉매 화합물을 설명한다. 통상적인 유형의 바나듐 촉매 화합물의 비제한적인 예에는 $VOCl_3$, $VOCl_2(OBu)$ (여기서, Bu는 부틸임) 및 $VO(OC_2H_5)_3$ 과 같은 바나딜 트리할리드, 알콕시 할리드 및 알콕시드; VCl_4 및 $VCl_3(OBu)$ 와 같은 바나듐 테트라할리드 및 바나듐 알콕시 할리드; $V(AcAc)_3$ 및 $VOCl_2(AcAc)$ (여기서, AcAc는 아세틸 아세토네이트임)과 같은 바나듐 및 바나딜 아세틸 아세토네이트 및 클로로아세틸 아세토네이트가 포함된다. 바람직한 통상적인 유형의 바나듐 촉매 화합물은 $VOCl_3$, VCl_4 및 $VOCl_2-OR$ (여기서, R은 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 에틸, 페닐, 이소프로필, 부틸, 프로필, n-부틸, 이소-부틸, 3급 부틸, 헥실, 시클로헥실, 나프틸 등과 같은 C₁ 내지 C₁₀의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼임) 및 바나듐 아세틸 아세토네이트이다.

본 발명에 사용하기에 적합한, 종종 필립 유형의 촉매로 언급되는 통상적인 유형의 크롬 촉매 화합물에는 CrO_3 , 크로모센, 실릴 크로메이트, 크롬일 클로라이드 (CrO_2Cl_2), 크롬-2-에틸-헥사노에이트, 크롬 아세틸 아세토네이트 ($Cr(AcAc)_3$) 등이 포함된다. 비제한적인 예가 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 미국특허 제2,285,721호, 제3,242,099호 및 제3,231,550호에서 설명된다.

본 발명에 사용하기에 적합한 다른 통상적인 유형의 전이금속 촉매 화합물 및 촉매 시스템은 미국특허 제4,124,532호, 제4,302,565호, 제4,302,566호 및 제5,763,723호와 공개된 유럽특허 EP-A2 0 416 815 및 EP-A1 0 420 436호에 설명되어 있으며, 이들 전부가 본원에 참고로 도입된다. 또한, 본 발명의 통상적인 유형의 전이금속 촉매는 일반식 $M^tM^uX_nY_uE$ [여기서, M'는 Mg, Mn 및(또는) Ca이고, t는 0.5 내지 2의 수이며, M"는 전이금속 Ti, V 및(또는) Zr이고, X는 할로젠, 바람직하게는 Cl, Br 또는 I이고, Y는 동일하거나 상이할 수 있으며 할로젠 단독 또는 산소, -NR₂, -OR, -SR, -COOR 또는 -OSOOR (여기서, R은 히드로카르빌 라디칼, 특히 알킬, 아릴, 시클로알킬 또는 아릴알킬 라디칼임), M'의 원자수를 만족하는 양의 아세틸 아세토네이트 음이온과의 조합이며, u는 0.5 내지 20의 수이고, E는 (a) 유기 카복실산의 에스테르, (b) 알콜, (c) 에테르, (d) 아민, (e) 카본산의 에스테르, (f) 니트릴, (g) 포스포르아מיד, (h) 인산 및 아인산의 에스테르, 및 (j) 인 옥시-클로라이드로 이루어지는 유형의 화합물에서 선택된 전자 공여 화합물임을 가질 수 있다. 상기 식을 만족시키는 착물의 비제한적인 예에는 $MgTiCl_5 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$, $Mg_3Ti_2Cl_{12} \cdot 7CH_3COOC_2H_5$, $MgTiCl_5 \cdot 6C_2H_5OH$, $MgTiCl_5 \cdot 100CH_3OH$, $MgTiCl_5 \cdot$ 테트라히드로푸란, $MgTi_2Cl_{12} \cdot 7C_6H_5CN$, $Mg_3Ti_2Cl_{12} \cdot 6C_6H_5COOC_2H_5$, $MgTiCl_6 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$, $MgTiCl_6 \cdot 6C_5H_5N$, $MgTiCl_5(OCH_3) \cdot 2CH_3COOC_2H_5$, $MgTiCl_5N(C_6H_5)_2 \cdot 3CH_3COOC_2H_5$, $MgTiBr_2Cl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$, $MnTiCl_5 \cdot 4C_2H_5OH$, $Mg_3V_2Cl_{12} \cdot 7CH_3COOC_2H_5$, $MgZrCl_6 \cdot 4$ 테트라히드로푸란이 포함된다. 다른 촉매에는 $AlCl_3$ 과 같은 양이온 촉매와 당 분야에 공지된 다른 코발트 및 철 촉매가 포함된다.

전형적으로, 몇몇 통상적인 유형의 크롬 촉매 화합물을 제외하고는 이들 통상적인 유형의 전이금속 촉매 화합물은 하기 설명되는 하나 이상의 통상적인 유형의 조촉매로 활성화된다.

통상적인 유형의 조촉매

상기 통상적인 유형의 전이금속 촉매 화합물에 대한 통상적인 유형의 조촉매는 식 $M^3M^4 \sqrt{X^2} R^3_{b-c}$ (여기서, M³은 원소 주기율표의 IA, IIA, IIB 및 IIIA족의 금속이고, M⁴는 원소 주기율표의 IA족의 금속이고, v는 0 내지 1의 수이며, X² 각각은 임의의 할로젠이고, c는 0 내지 3의 수이며, R³ 각각은 일가의 탄화수소 라디칼 또는 수소이고, b는 1 내지 4의 수이며, b-c는 1 이상임)로 나타낼 수 있다. 상기 통상적인 유형의 전이금속 촉매에 대한 다른 통상적인 유형의 유기 금속 조촉매 화합물은 식 $M^3R^3_k$ (여기서, M³은 리튬, 나트륨, 베릴륨, 바륨, 붕소, 알루미늄, 아연, 카드뮴, 및 갈륨과 같은 IA, IIA, IIB 또는 IIIA족 금속이며, k는 일반적으로 M³이 속하는 특정 족에 따라 달라지는 M³의 원자가에 따라 1, 2 또는 3이며, R³ 각각은 임의의 1가의 탄화수소 라디칼일 수 있음)을 갖는다.

상기 설명된 통상적인 유형의 촉매 화합물에 유용한 IA, IIA 및 IIIA족의 통상적인 유형의 유기금속 조촉매 화합물의 비제한적인 예에는 메틸리튬, 부틸리튬, 디헥실수은, 부틸마그네슘, 디에틸카드뮴, 벤질칼륨, 디에틸아연, 트리-n-부틸알루미늄, 디이소부틸 에틸붕소, 디에틸카드뮴, 디-n-부틸아연 및 트리-n-아밀붕소, 및 특히 트리-헥실-알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리메틸알루미늄 및 트리-이소부틸알루미늄과 같은 알루미늄 알킬이 포함된다. 다른 통상적인 유형의 조촉매 화합물에는 IIA족 금속의 모노-유기할로겐화물 및 수소화물, 및 IIIA족 금속의 모노- 또는 디-유기할로겐화물 및 수소화물이 포함된다. 이러한 통상적인 유형의 조촉매 화합물의 비제한적인 예에는 디-이소부틸알루미늄 브로마이드, 이소부틸붕소 디클로라이드, 메틸 마그네슘 클로라이드, 에틸메틸리튬 클로라이드, 에틸칼슘 브로마이드, 디이소부틸 알루미늄 수소화물, 메틸카드뮴 수소화물, 디에틸붕소 수소화물, 헥실베릴륨 수소화물, 디프로필붕소 수소화물, 옥틸마그네슘 수소화물, 부틸아연 수소화물, 디알로로붕소 수소화물, 디-브로모-알루미늄 수소화물 및 브로모카드뮴 수소화물이 포함된다. 통상적인 유형의 유기금속 조촉매 화합물은 당 분야에 공지되어 있으며, 이들 화합물에 대한 더욱 완전한 설명은 미국특허 제3,221,002호 및 제5,093,415호에 있으며, 이들 전체가 본원에 참고로 도입된다.

본 특허 명세서 및 첨부된 특허청구의 범위의 목적상, 통상적인 유형의 전이금속 촉매 화합물은 하기 설명된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물을 배제한다. 본 특허 명세서 및 첨부된 특허청구의 범위의 목적상, 용어 "조촉매"는 통상적인 유형의 조촉매 또는 통상적인 유형의 유기금속 조촉매 화합물을 의미한다. 본 발명의 카복실산 금속 염과 배합하여 사용하기 위한 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물 및 촉매 시스템은 하기에서 설명된다.

벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물

일반적으로, 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물에는 시클로펜타디에닐 유형의 구조 또는 펜타디엔, 시클로옥타데트라엔딜 및 이미드와 같은 다른 유사한 기능 구조를 포함하는 하나 이상의 벌키 리간드를 갖는 하프 및 전체 샌드위치 화합물이 포함된다. 통상적인 벌키 리간드 메탈로센 유형의 화합물은 일반적으로 원소 주기율표의 3 내지 8족, 바람직하게는 4, 5 또는 6족으로부터 선택되거나, 또는 란타넘족 및 악티늄족으로부터 선택된 전이금속과 조합하여 전이금속 원자에 n-5 결합할 수 있는 하나 이상의 리간드, 일반적으로 시클로펜타디에닐 유도된 리간드 또는 잔기를 함유하는 것으로 설명된다. 이들 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물 및 촉매 시스템은 예를 들면, 미국특허 제4,530,914호, 제4,871,705호, 제4,937,299호, 제5,017,714호, 제5,055,438호, 제5,096,867호, 제5,120,867호, 제5,124,418호, 제5,198,401호, 제5,210,352호, 제5,229,478호, 제5,264,405호, 제5,278,264호, 제5,278,119호, 제5,304,614호, 제5,324,800호, 제5,347,025호, 제5,350,723호, 제5,384,299호, 제5,391,790호, 제5,391,789호, 제5,399,636호, 제5,408,017호, 제5,491,207호, 제5,455,366호, 제5,534,473호, 제5,539,124호, 제5,554,775호, 제5,621,126호, 제5,684,098호, 제5,693,730호, 제5,698,634호, 제5,710,297호, 제5,712,354호, 제5,714,427호, 제5,714,555호, 제5,728,641호, 제5,728,839호, 제5,753,577호, 제5,767,209호, 제5,770,753호 및 제5,770,664호에 설명되어 있으며, 이들 전체가 본원에 참고로 도입된다. 또한, 유럽 특허 EP-A-0 591 756호, EP-A-0 520 732호, EP-A-0 426 436호, EP-B1 0 485 822호, EP-B1 0 485 823호, EP-A2-0 743 324호 및 EP-B1 0 518 092호와 PCT 공개 WO91/04257, WO92/00333, WO93/08221, WO93/08199, WO94/01471, WO96/20233, WO97/15582, WO97/19959, WO97/46567, WO98/01455, WO98/06759 및 WO98/011144에 개시된 내용 모두가 통상적인 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물 및 촉매 시스템을 설명하기 위한 목적으로 본원에 참고로 도입된다.

본 발명의 한 구현예로 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물은 하기 화학식 I로 표시된다.



여기서, M은 원소 주기율표의 금속으로, 3족 내지 10족의 금속, 바람직하게는 4, 5 또는 6족의 전이금속 또는 란타넘족 또는 악티늄족 금속일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 M은 4족의 전이금속, 더 더욱 바람직하게는 지르코늄, 하프늄 또는 티타늄이다. L^A 및 L^B는 시클로펜타디에닐 유도된 리간드 또는 치환된 시클로펜타디에닐 유도된 리간드 또는 헤테로원자 치환된 또는 헤테로원자 함유 시클로펜타디에닐 유도된 리간드, 또는 히드로카르빌 치환된 시클로펜타디에닐 유도된 리간드, 또는 인데닐 리간드, 벤즈인데닐 리간드, 플루오레닐 리간드, 옥타히드로플루오레닐 리간드, 시클로옥타데트라엔딜 리간드, 아제닐 리간드 및 보라벤젠 리간드, 등과 같은 잔기를 포함하는 벌키 리간드 또는 그의 수소화된 형태를 포함한다. 또한, L^A 및 L^B는 M에 대하여 n-5 결합할 수 있는 다른 리간드 구조로, 예를 들면, 시클릭 구조, 예를 들면 헤테로시클로펜타디에닐 보조 리간드를 형성할 수 있는 탄소원자와 조합하여 하나 이상의 헤테로원자, 예를 들면 질소, 규소, 붕소, 게르마늄, 및 인을 포함한다. 더욱이, L^A 및 L^B 각각은 벌키 아미드, 포스파이드, 알콕시드, 아릴옥시드, 이미드, 카르보라이드, 보롤리드, 포르피린, 프탈로시아닌, 코린 및 기타 폴리아조마크로시클을 포함하나 이들에 제한되지 않는 다른 유형의 벌키 리간드일 수 있다. L^A 및 L^B는 각각 M에 대하여 π-결합된 동일하거나 상이한 유형의 벌키 리간드일 수 있다.

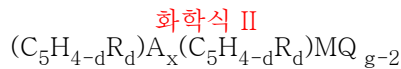
L^A 및 L^B 각각은 치환체 R의 조합으로 치환될 수 있다. 치환체 R 기의 비제한적인 예에는 수소, 또는 탄소수 1 내지 30의 선형, 분지쇄의 알킬 라디칼 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴 라디칼, 또는 이들의 조합이거나, 또는 더 치환될 수 있는 50 이하의 비수소원자를 갖는 다른 치환체일 수 있다. 알킬 치환체 R의 비제한적인 예에는 모든 이성질체, 예를 들면 3급 부틸, 이소-프로필 등을 포함하여 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 벤질 또는 페닐기, 할로젠 등이 포함된다. 다른 히드로카르빌 라디칼에는 트리메틸실릴, 트리메틸게르밀, 메틸디에틸실릴 등을 포함하는 플루오로메틸, 플루오로에틸, 디플루오로에틸, 요오도프로필, 브로모헥실, 클로로벤질, 및 히드로카르빌 치환된 유기메탈로이드 라디칼, 및 트리스(트리플루오로메틸)-실릴, 메틸-비스(디플루오로메틸)실릴, 브로모메틸디메틸게르밀 등을 포함하는 할로카르빌 치환된 유기메탈로이드 라디칼, 및 예를 들면 디메틸붕소를 포함하는 이치환된 붕소 라디칼, 및 디메틸아민, 디메틸포스핀, 디페닐아민, 메틸페닐포스핀, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 페녹시, 메틸술폰피드 및 에틸술폰피드를 포함하는 칼코겐 라디칼을 포함하는 이치환된 닉토겐 라디칼이 포함된다. 비-수소 치환체 R에는 예를 들면 부트-3-에닐, 2-비닐 또는 헥센-1과 같은 비닐-말단 리간드를 포

함하는 올레핀계 불포화 치환체와 같은 올레핀을 포함하여 탄소원자, 규소, 질소, 인, 산소, 주석, 게르마늄 등이 포함된다. 또한, 둘 이상의 R기, 바람직하게는 두 인접한 R기가 연결되어 탄소, 질소, 산소, 인, 규소, 게르마늄, 붕소 또는 그의 조합에서 선택된 4 내지 30의 원자를 갖는 고리 구조를 형성한다. 또한, 1-부타닐과 같은 R기는 금속 M에 시그마 결합된 탄소를 형성할 수 있다.

다른 리간드가 이탈기 Q와 같은 전이 금속에 결합할 수 있다. Q는 독립적으로 M에 시그마 결합을 갖는 음이온성 불안정 리간드일 수 있다. Q의 비제한적인 예에는 아민, 포스핀, 에테르, 카르복실레이트, 디엔, 탄소수 1 내지 20의 히드로카르빌 라디칼, 수소화물 또는 할로젠 등, 및 이들의 조합과 같은 약 염기가 포함된다. Q 라디칼의 다른 예에는 상기 R에 대하여 설명된 치환체가 포함되며, 시클로헥실, 헵틸, 톨릴, 트리플루오로메틸, 테트라메틸렌 및 펜타메틸렌, 메틸리덴, 메틸옥시, 에틸옥시, 프로폭시, 페녹시, 비스(N-메틸아닐리드), 디메틸아미드, 디메틸포스파이드 라디칼 등이 포함된다.

이외에, 본 발명의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물은 L^A 및 L^B 가 가교기 A에 의해 서로 가교된 것이다. 이들 가교된 화합물은 가교된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물로서 공지되어 있다. 가교기 A의 비제한적인 예에는 탄소, 산소, 질소, 규소, 게르마늄 및 주석과 같은 하나 이상의 14족 원자, 바람직하게는 탄소, 규소 및 게르마늄, 가장 바람직하게는 규소의 가교 라디칼이 포함된다. 가교기 A의 다른 비제한적인 예에는 디메틸실릴, 디에틸실릴, 메틸에틸실릴, 트리플루오로메틸부틸실릴, 비스(트리플루오로메틸)실릴, 디-n-부틸실릴, 실릴시클로부틸, 디-i-프로필실릴, 디-시클로헥실실릴, 디-페닐실릴, 시클로헥실페닐실릴, t-부틸시클로헥실실릴, 디-t-부틸페닐실릴, 디(p-톨릴)실릴, 디메틸게르밀, 디에틸게르밀, 메틸렌, 디메틸메틸렌, 디페닐메틸렌, 에틸렌, 1,2-디메틸에틸렌, 1,2-디페닐에틸렌, 1,1,2,2-테트라메틸에틸렌, 디메틸메틸렌디메틸실릴, 메틸렌디페닐게르밀, 메틸아민, 페닐아민, 시클로헥실아민, 메틸포스핀, 페닐포스핀, 시클로헥실포스핀 등이 포함된다.

또 다른 구현예에서, 본 발명의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물은 하기 화학식 II로 표시된다.



여기서, M은 4, 5, 6족 전이금속이고, $(\text{C}_5\text{H}_{4-d}\text{R}_d)_x$ 은 M에 결합된 비치환된 또는 치환된 시클로펜타디에닐 유도된 벌키 리간드이고, 각 R은 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 또는 50 이하의 비수소원자를 함유하는 치환기, 또는 탄소수 1 내지 30의 치환된 또는 비치환된 히드로카르빌 또는 이들의 조합이거나, 또는 둘 이상의 탄소원자가 서로 연결되어 탄소수 4 내지 30의 치환된 또는 비치환된 고리 또는 고리 시스템의 부분을 형성하며, A는 두 $(\text{C}_5\text{H}_{4-d}\text{R}_d)_x$ 고리를 가교하는 탄소, 게르마늄, 규소, 주석, 인 또는 질소원자 하나 이상의 또는 그 조합을 함유하는 라디칼이며, 더욱 특별하게는 A의 비제한적인 예는 $\text{R}'_2\text{C}$, $\text{R}'_2\text{Si}$, $\text{R}'_2\text{SiR}'_2\text{Si}$, $\text{R}'_2\text{SiR}'_2\text{C}$, $\text{R}'_2\text{Ge}$, $\text{R}'_2\text{Ge}$, $\text{R}'_2\text{SiR}'_2\text{Ge}$, $\text{R}'_2\text{GeR}'_2\text{C}$, $\text{R}'\text{N}$, $\text{R}'\text{P}$, $\text{R}'_2\text{CR}'\text{N}$, $\text{R}'_2\text{CR}'\text{P}$, $\text{R}'_2\text{SiR}'\text{N}$, $\text{R}'_2\text{SiR}'\text{P}$, $\text{R}'_2\text{GeR}'\text{N}$, $\text{R}'_2\text{GeR}'\text{P}$ (여기서, R'은 독립적으로 수소화물, C_{1-30} 의 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌, 할로카르빌, 치환된 할로카르빌, 히드로카르빌-치환된 유기메탈로이드, 할로카르빌 치환된 유기메탈로이드, 이치환된 붕소, 이치환된 니토젠, 치환된 칼코젠 또는 할로젠인 라디칼 기입)이고, 각 Q는 동일하거나 상이하며, 수소화물, 탄소수 1 내지 30의 치환된 또는 비치환된 선형, 고리, 또는 분지된 히드로카르빌, 할로젠, 알콕시드, 아릴옥시드, 아미드, 포스파이드, 또는 임의의 다른 1가의 음이온성 리간드 또는 이들의 조합이며, 또한 두 Q는 함께 알킬리덴 리간드 또는 시클로금속화 히드로카르빌 리간드 또는 다른 2가의 음이온성 킬레이팅 리간드를 형성할 수 있고, 여기서 g는 M의 앞선 산화 상태에 해당하는 정수이며, d는 0, 1, 2, 3 또는 4에서 선택되는 정수이고, 치환 정도를 나타내며, x는 0 내지 1의 정수이다.

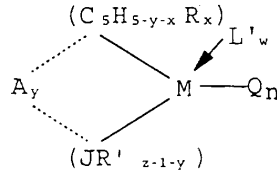
한 구현예에서, 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물은 화학식 I 및 II의 벌키 리간드 L^A , L^B , $(\text{C}_5\text{H}_{4-d}\text{R}_d)_x$ 상의 R 치환체가 벌키 리간드 상에서 동일하거나 상이한 치환체의 수로 치환된 것이다.

바람직한 구현예에서, 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매는 x가 1인 화학식 II로 표시된다.

본 발명에 유용한 다른 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물에는 가교된 모노-벌키 리간드 헤테로원자를 함유하는 메탈로센 유형의 화합물이 포함된다. 이러한 유형의 촉매 및 촉매 시스템은 예를 들면 PCT 공개 WO92/00333, WO94/07928, WO91/04257, WO94/03506, WO96/00244 및 WO97/15602 및 미국특허 제5,057,475호, 제5,096,867호, 제5,055,438호, 제5,198,401호, 제5,227,440호 및 제5,264,405호 및 유럽 특허 EP-A0 420 436에서 설명되며, 이들 모두가 본원에 참고로 도입된다. 본 발명에 유용한 다른 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매에는 미국특허 제5,064,802호, 제5,145,819호, 제5,149,819호, 제5,243,001호, 제5,239,022호, 제5,276,208호, 제5,296,434호, 제5,321,106호, 제5,329,031호, 제5,304,614호, 제5,677,401호 및 제5,723,398호 및 PCT 공개 WO93/08221, WO93/08199, WO95/07140, WO98/11144 및 유럽 특허 EP-A-0 578 838, EP-A-0 638 595, EP-B-0 513 380 및 EP-A1-0 816 372에 설명된 것이 포함될 수 있으며, 이들 모두가 본원에 참고로 도입된다.

본 발명의 또 다른 구현예에서, 본 발명에 유용한 가교된 모노-벌키 리간드 헤테로원자 함유 메탈로센 유형의 촉매 화합물은 하기 화학식 3으로 표시된다.

화학식 III



식중,

M은 Ti, Zr 또는 Hf이고;

(C₅H_{5-y-x}R_x)는 0 내지 5의 치환체 R로 치환된 시클로펜타디에닐 고리 또는 고리 시스템이고, x는 치환도를 나타내는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이며, 각 치환체 R은 독립적으로 C₁-C₂₀ 히드록아르빌 라디칼, 치환된 C₁-C₂₀ 히드록아르빌 라디칼 (여기서, 하나 이상의 수소원자가 할로젠 원자로 치환됨), C₁-C₂₀ 히드록아르빌 치환된 메탈로이드 라디칼 (여기서, 메탈로이드는 원소 주기율표의 14족에서 선택됨) 및 할로젠 라디칼로 이루어지는 군에서 선택되거나, 또는 (C₅H_{5-y-x}R_x)는 두 개의 인접한 R기가 연결되어 C₄-C₂₀ 고리를 형성하여 인데닐, 테트라히드로인데닐, 플루오레닐 또는 옥타히드로플루오레닐과 같은 포화 또는 불포화 폴리시클릭 시클로펜타디에닐 리간드를 생성하는 시클로펜타디에닐 고리이고;

(JR'^{z-1-y})는 헤테로원자 리간드 (여기서, J는 3 배위 수를 갖는 원소 주기율표의 15족의 원소 또는 2 배위 수를 갖는 16족의 원소, 바람직하게는 질소, 인, 산소 또는 황이며, 질소가 바람직하고, 각 R'는 독립적으로 C₁-C₂₀ 히드록아르빌 라디칼 (여기서, 하나 이상의 수소원자가 할로젠 원자로 치환됨)로 이루어지는 군에서 선택되고, y는 0 또는 1이고, z는 원소 J의 배위 수이며;

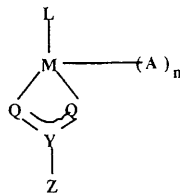
각 Q는 독립적으로 할로젠, 수소화물, 또는 치환된 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 히드록아르빌, 알콕시드, 아릴옥시드, 아미드 또는 포스파이드와 같은 임의의 1가 음이온성 리간드로, 단 두 Q가 알킬리덴, 시클로금속화 히드록아르빌 또는 임의의 다른 2가의 음이온성 킬레이팅 리간드일 수 있으며, n은 0, 1 또는 2 일 수 있고;

A는 15족 또는 14족 원소를 함유하는 공유 가교기로 예를 들면, 디알킬, 알킬아릴 또는 디아릴 규소 또는 게르마늄 라디칼, 알킬 또는 아릴 포스핀 또는 아민 라디칼, 또는 메틸렌, 에틸렌 등과 같은 히드록아르빌 라디칼이나, 이에 제한되지 않으며;

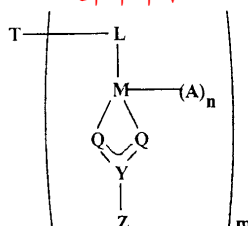
L'는 디에틸에테르, 테트라에틸암모늄 클로라이드, 테트라히드로푸란, 디메틸아닐린, 아닐린, 트리메틸포스핀, n-부틸아민, 등과 같은 루이스 염기이고, w는 0 내지 3의 수이다. 부가적으로 L'는 임의의 R, R' 또는 Q에 결합될 수 있으며, n은 0, 1, 2 또는 3이다.

또 다른 구현예에서, 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물은 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 미국특허 제 5,527,752호 및 제 5,747,406호 및 유럽 특허 EP-B1-0 735 057에서 설명된 것과 같은 전이 금속의 착물, 치환된 또는 비치환된 파이-결합된 리간드 및 하나 이상의 헤테로알릴 잔기이다. 바람직하게는 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물인 모노시클로알카디에닐 촉매 화합물은 하기 화학식 IV 또는 V 중 하나로 표시될 수 있다.

화학식 IV



화학식 V



식중, M은 4, 5 또는 6족의 전이금속, 바람직하게는 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄, 가장 바람직하게는 지르코늄 또는 하프늄이고,

L은 M에 배위된 치환 또는 비치환의 파이-결합된 리간드로, 바람직하게는 시클로알카디에닐 벌키 리간드, 예를 들면 선택적으로 탄소수 1 내지 20의 하나 이상의 히드로카르빌 치환기를 갖는 시클로펜타디에닐, 인데닐 또는 플루오레닐 벌키 리간드이며,

Q 각각은 독립적으로 -O-, -NR-, -CR₂- 및 -S-로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게는 산소이며,

Y는 C 또는 S, 바람직하게는 탄소이고,

Z은 -OR-, -NR₂-, -CR₃-, -SR-, -SiR₃-, -PR₂-, -H, 및 치환된 또는 비치환된 아틸기로 이루어지는 군에서 선택되며, 단 Q가 -NR-이면, Z은 -OR-, -NR₂-, -SR-, -SiR₃-, -PR₂- 및 -H로 이루어지는 군에서 선택되고, 바람직하게는 Z은 -OR-, CR₃-, 및 NR₂로 이루어지는 군에서 선택되며,

n은 1 또는 2, 바람직하게는 1이고,

A는 n이 2이면 1가의 음이온기이고, n이 1이면 2가의 음이온기이며, 바람직하게는 A는 카르바메이트, 카르복실레이트, 또는 Q, Y 및 Z의 조합으로 설명되는 다른 헤테로알릴 잔기이며,

R 각각은 독립적으로 탄소, 규소, 질소, 산소 및(또는) 인을 함유하는 기로, 하나 이상의 R기는 L 치환체에 부착될 수 있으며, 바람직하게는 R은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 가장 바람직하게는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기이며, 하나 이상이 L 치환체에 부착되고,

T는 탄소 또는 헤테로원자, 게르마늄, 규소 및 알킬 포스핀으로 선택적으로 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 및 아릴렌으로 이루어지는 군에서 선택된 가교기이고,

m은 2 내지 7, 바람직하게는 2 내지 6, 가장 바람직하게는 2 또는 3이다.

화학식 IV 및 V에서, Q, Y 및 Z에 의하여 형성된 지지 치환체는 시클로펜타디에닐 리간드와 유사하게 그 높은 극성에 따른 전기 효과를 발휘하는 일대전된 다중자리 리간드이다. 본 발명의 가장 바람직한 구현예에서, 이치환된 카르바메이트 및 카르복실레이트가 사용된다. 이들 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물의 비제한적인 예에는 인데닐 지르코늄 트리스(디에틸카르바메이트), 인데닐 지르코늄 트리스(트리메틸아세테이트), 인데닐 지르코늄 트리스(p-톨루에이트), 인데닐 지르코늄 트리스(벤조에이트), (1-메틸인데닐)지르코늄 트리스(트리메틸아세테이트), (2-메틸인데닐) 지르코늄 트리스(디에틸카르바메이트), (메틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 트리스(트리메틸아세테이트), 시클로펜타디에닐 트리스(트리메틸아세테이트), 테트라히드로인데닐 지르코늄 트리스(트리메틸아세테이트), 및 (펜타메틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 트리스(벤조에이트)가 포함된다. 바람직한 예는 인데닐 지르코늄 트리스(디에틸카르바메이트), 인데닐 지르코늄 트리스(트리메틸아세테이트) 및 (메틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 트리스(트리메틸아세테이트)이다.

본 발명의 또 다른 구현예에서, 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물은 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 WO96/33202, WO99/01481 및 WO98/42664 및 미국특허 제5,637,660호에 설명된 것과 같이 피리딘 또는 퀴놀린 잔기를 함유하는 두자리 리간드를 기재로 하는 전이 금속 촉매로 알려진 질소 함유 헤테로시클릭 리간드 착물이다.

본 발명의 범위 내의 한 구현예에서, 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 존슨 등의 문헌 ("New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins", J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415 및 "Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts", J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267-268) 및 1996년 8월 1일 공개된 WO96/23010에서 설명된 Ni²⁺ 및 Pd²⁺의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물 착물이 본 발명의 공정에 사용하기 위하여 카르복실산 금속 염과 배합될 수 있다. 이들 착물은 디알킬 에테르 부가생성물, 또는 통상적인 유형의 조촉매 또는 하기에서 설명되는 본 발명의 활성화제에 의해 양이온 상태로 활성화될 수 있는 설명된 디할로겐화물 착물의 알킬 반응 생성물일 수 있다.

또한, 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물로서 본원에 참고로 도입되는 PCT 공개 WO96/23010 및 WO97/48735 및 존슨 등의 문헌 (Chem. Comm., pp. 849-850 (1998))에 개시된 8족 내지 10족의 금속 화합물에 대한 디이민 기재 리간드가 포함된다.

다른 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매는 본원에 참고로 도입되는 유럽 특허 EP-A2-0 816 384 및 미국특허 제 5,851,945호에 설명된 5족 및 6족의 금속 이미도 착물이다. 이외에 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매에는 본원에 참고로 도입되는 맥킨빌 등의 문헌 (Organometallics 1195, 14, 5478-5480)에서 설명된 가교된 비스(아릴아미도) 4족 화합물이 포함된다. 다른 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매는 본원에 참고로 도입되는 미국특허 제5,852,146호에서 비스(히드록시 방향족 질소 리간드)로서 설명된다. 하나 이상의 15족 원자를 함유하는 다른 메탈로센 유형의 촉매에는 본원에 참고로 도입되는 WO98/46651에서 설명된 것이 포함된다. 또 다른 메탈로센 유형의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매에는 본원에 참고로 도입되는 WO99/20665에서 설명된 다핵 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매가 포함된다.

몇몇 구현예에서, 상기 설명된 본 발명의 메탈로센 유형의 촉매 화합물의 벌키 리간드는 추가의 치환체 또는 치환체 유형의 면에서 비대칭적으로 치환될 수 있으며(거나), 벌키 리간드 상의 추가 치환체의 수 면에서 비평형되거나 또는 벌키 리간드 그 자체가 상이할 수 있는 것으로 고려된다.

또한, 한 구현예에서, 본 발명의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매가 그 구조 또는 광학 또는 부분입체 이성질체(메소 및 라세미 이성질체) 및 이들의 혼합물을 포함하는 것으로 고려된다. 또 다른 구현예에서, 본 발명의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 화합물은 키랄 및(또는) 가교된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물일 수 있다.

벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물을 위한 활성화제 및 활성화 방법

상기 설명된 본 발명의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물은 통상적으로 다양한 방법으로 활성화되어 배위되고 삽입되어 올레핀을 중합할 수 있는 빈 배위 부위를 갖는 촉매 화합물이 수득된다.

본 특허 명세서 및 첨부된 특허 청구의 범위의 목적상, 용어 "활성화제"는 상기 설명된 것처럼 본 발명의 임의의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물을 활성화할 수 있는 임의의 화합물 또는 성분 또는 방법으로 정의된다. 예를 들면, 비제한적인 활성화제의 예에는 중성의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물을 촉매적으로 활성인 벌키 리간드 메탈로센 유형의 양이온으로 전환할 수 있는 루이스 염기, 알루미늄 알킬, 통상적인 유형의 조촉매(앞서 본원에서 설명됨), 및 이들의 조합을 포함하는 루이스산 또는 비-배위 이온계 활성화제 또는 이온화 활성화제 또는 임의의 화합물이 포함될 수 있다. 활성화제로서 알루미늄 산 또는 변형 알루미늄 산이 사용되고(거나), 또한 중성 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물을 이온화할 수 있는 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)붕소, 트리스플루오로페닐 붕소 메탈로이드 전구체 또는 트리스플루오로나프틸 붕소 메탈로이드 전구체, 폴리할로젠화 헤테로보란 음이온(WO98/43983) 또는 이들의 조합과 같은 중성 또는 이온계의 이온화 활성화제의 사용도 본 발명의 범위내에 있다.

한 구현예로, 활성 양성자를 함유하지 않으나 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 양이온 및 비배위 음이온 모두를 생산할 수 있는 이온화 이온계 화합물을 사용하는 활성화 방법이 고려될 수 있으며, 본원에 참고로 도입되는 유럽 특허 EP-A-0 426 637, EP-A-0 573 403 및 미국특허 제5,387,568호에서 설명된다.

알루미늄 산 및 변형 알루미늄 산의 제조를 위한 다양한 방법이 있으며, 이들의 비제한적인 예는 미국특허 제4,665,208호, 제4,952,540호, 제5,091,352호, 제5,206,199호, 제5,204,419호, 제4,874,734호, 제4,924,018호, 제4,908,463호, 제4,968,827호, 제5,308,815호, 제5,329,032호, 제5,248,801호, 제5,235,081호, 제5,157,137호, 제5,103,031호, 제5,391,793호, 제5,391,529호, 제5,693,838호, 제5,731,253호, 제5,731,451호, 제5,744,656호, 및 유럽 특허 EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586 및 EP-A-0 594 218 및 PCT 공개 WO94/10180에서 설명되며, 이들 문헌 전부가 본원에 참고로 도입된다.

이온화 화합물은 활성 양성자, 또는 이온화 화합물의 잔류 이온에 배위되지 않거나 단지 느슨하게 배위되는 것과 관련된 몇몇 다른 양이온을 함유할 수 있다. 이러한 화합물 등은 유럽 특허 EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-A-500 944, EP-A-0 277 003 및 EP-A-0 277 004, 및 미국특허 제5,153,157호, 제5,198,401호, 제5,066,741호, 제5,206,197호, 제5,241,025호, 제5,384,299호 및 제5,502,124호 및 1994년 8월 3일 출원된 미국특허 출원번호 제08/285,380호에서 설명되며, 본원에 이들 문헌 전체가 참고로 도입된다.

다른 활성화제에는 트리스(2,2',2"-노나플루오로비페닐)플루오로알루미늄에이트와 같이 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 PCT 공개 WO98/07515에서 설명된 것이 포함된다. 또한, 본 발명에 의해 활성화제의 조합, 예를 들면 알루미늄 산 및 이온화 활성화제의 배합물의 활성화제 조합도 고려된다(참조, 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 유럽 특허 EP-B1 0 573 120, PCT 공개 WO94/07928 및 WO95/14044 및 미국특허 제5,153,157호 및 제5,453,410호). 본원에 참고로 도입되는 WO98/09996은 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물을 퍼칼로레이트, 퍼요오데이트 및 요오데이트, 및 그들의 수화물로 활성화하는 것을 설명한다. 본원에 참고로 도입되는 WO98/30602 및 WO98/30603은 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물에 대한 활성화제로서 리튬(2,2'-비스페닐-디트리메틸실리케이트)·4THF의 용도를 설명한다. 본원에 참고로 도입되는 WO99/18135는 유기-붕소-알루미늄 활성화제의 용도를 설명한다. 유럽 특허 EP-B1-0 781 299는 비-배위 상용성 음이온과 조합으로 실릴륨 염을 사용하는 것을 설명한다. 또한, 중성 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물 또는 전구체를 올레핀을 중합할 수 있는 벌키 리간드 메탈로센 유형의 양이온으로 전환할 목적의 활성화 방법으로 방사선 조사(참조, 본원에 참고로 도입되는 유럽 특허 EP-B1-0 615 981), 전기화학적 산화 등을 사용하는 것과 같은 활성화 방법이 또한 고려된다. 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물을 활성화하기 위한 다른 활성화제 또는 방법은 예를 들면, 미국특허 제5,849,852호, 제5,859,653호 및 제5,869,723호 및 PCT WO98/32775에서 설명되며, 이들 문헌이 본원에 참고로 도입된다.

혼합 촉매

또한, 상기 설명된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물이 상기 설명된 하나 이상의 활성화제 또는 활성화 방법과 함께 화학식 I, II, III, IV 및 V로 표시되는 하나 이상의 촉매 화합물과 배합될 수 있다는 것도 본 발명의 범위내에 있는 것이다.

또한, 본 발명에 의하여 다른 촉매가 본 발명의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물과 배합될 수 있다는 것도 고려된다. 예를 들면, 미국특허 제4,937,299호, 제4,935,474호, 제5,281,679호, 제5,359,015호, 제5,470,811호 및 제5,719,241호가 참조되며, 이들 모두가 본원에 참고로 도입된다.

본 발명의 또 다른 구현예에서, 하나 이상의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물 또는 촉매 시스템이 하나 이상의 통상적인 유형의 촉매 화합물 또는 촉매 시스템과 배합되어 사용될 수 있다. 혼합 촉매 및 촉매 시스템의 비제한적인 예는 미국특허 제4,159,965호, 제4,325,837호, 제4,701,432호, 제5,124,418호, 제5,077,255호, 제

5,183,867호, 제5,391,660호, 제5,395,810호, 제5,691,264호, 제5,723,399호 및 제5,767,031호, 및 1996년 8월 1일 공개된 PCT 공개 WO96/23010에서 설명되며, 이들 모두가 본원에 참고로 도입된다.

더욱이, 둘 이상의 통상적인 유형의 전이금속 촉매가 하나 이상의 통상적인 유형의 조촉매와 배합될 수 있는 것이 고려된다. 혼합된 통상적인 유형의 전이금속 촉매의 비제한적인 예는 예를 들면, 미국특허 제4,154,701호, 제4,210,559호, 제4,263,422호, 제4,672,096호, 제4,918,038호, 제5,198,400호, 제5,237,025호, 제5,408,015호 및 제5,420,090호에서 설명되며, 이들 모두가 본원에 참고로 도입된다.

지지 방법

상기 설명된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물 및 촉매 시스템과 통상적인 유형의 전이금속 촉매 화합물 및 촉매 시스템은 당분야에 공지된 또는 하기에 설명되는 지지 방법 중 하나를 사용하여 하나 이상의 지지체 물질 또는 담체와 배합될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 본 발명의 방법은 지지된 형태의 중합반응 촉매를 사용한다. 예를 들면, 가장 바람직한 구현예에서, 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물 또는 촉매 시스템은 지지된 형태, 예를 들면 지지체 또는 담체 상에 퇴적된, 접촉된, 또는 그 내에 혼입된, 흡수 또는 흡착된 형태이다.

용어 "지지체" 또는 "담체"는 상호교환적으로 사용되며, 임의의 다공성 또는 비-다공성 지지체 물질, 바람직하게는 다공성 지지체 물질, 예를 들면, 활석, 무기 산화물 및 무기 염화물이다. 다른 담체에는 폴리스티렌과 같은 수지상 지지체 물질, 폴리스티렌 디비닐 벤젠 폴리올레핀 또는 중합체 화합물과 같은 관능화된 또는 가교결합된 유기 지지체, 또는 임의의 다른 유기 또는 무기 지지체 물질, 또는 이들의 혼합물이 포함된다.

바람직한 담체는 2, 3, 4, 5, 13 또는 14족 금속 산화물을 포함하는 무기 산화물이다. 바람직한 지지체에는 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 염화마그네슘, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 다른 유용한 지지체에는 마그네시아, 티타니아, 지르코니아, 몬트모릴로나이트 등이 포함된다. 또한, 이들 지지체 물질의 배합물, 예를 들어 실리카-크롬 및 실리카-티타니아가 사용될 수 있다.

담체, 가장 바람직하게는 무기 산화물은 약 10 내지 약 700 m²/g 범위의 표면적, 약 0.1 내지 약 4.0 cc/g의 포아 부피 및 약 10 내지 약 500 μm 범위의 평균 입도를 갖는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 담체의 표면적이 약 50 내지 약 500 m²/g 범위, 포아 부피가 약 0.5 내지 약 3.5 cc/g 및 평균 입도가 약 20 내지 약 200 μm 범위이다. 가장 바람직하게는 담체의 표면적이 약 100 내지 약 400 m²/g 범위, 포아 부피가 약 0.8 내지 약 3.0 cc/g 및 평균 입도가 약 20 내지 약 100 μm 범위이다. 본 발명의 담체의 평균 포아 크기는 통상적으로 약 10 Å 내지 1000 Å, 바람직하게는 50 Å 내지 약 500 Å, 가장 바람직하게는 75 Å 내지 약 350 Å이다.

본 발명의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템을 지지하는 예는 미국특허 제4,701,432호, 제4,808,561호, 제4,912,075호, 제4,925,821호, 제4,937,217호, 제5,008,228호, 제5,238,892호, 제5,240,894호, 제5,332,706호, 제5,346,925호, 제5,422,325호, 제5,466,649호, 제5,466,766호, 제5,468,702호, 제5,529,965호, 제5,554,704호, 제5,629,253호, 제5,639,835호, 제5,625,015호, 제5,643,847호, 제5,665,665호, 제5,698,487호, 제5,714,424호, 제5,723,400호, 제5,723,402호, 제5,731,261호, 제5,759,940호, 제5,767,032호 및 제5,770,664호, 및 1994년 7월 7일 출원된 미국 특허출원 번호 제271,598호 및 1997년 1월 23일 출원된 제788,736호, 및 PCT 공개 WO95/32995, WO95/14044, WO96/06187 및 WO97/02297에서 설명되며, 이들 모두가 본원에 참고로 도입된다.

본 발명의 통상적인 유형의 촉매 시스템을 지지하는 예는 미국특허 제4,894,424호, 제4,376,062호, 제4,395,359호, 제4,379,759호, 제4,405,495호, 제4,540,758호 및 제5,096,869호에서 설명되며, 이들 모두가 본원에 참고로 도입된다.

본 발명의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물이 활성화제와 함께 동일한 또는 별도의 지지체에 퇴적되거나, 또는 활성화제가 비지지된 형태로 사용되거나 또는 본 발명의 지지된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물과는 다른 지지체 상에 퇴적되거나, 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다.

당 분야에서, 본 발명의 중합반응 촉매 화합물 또는 촉매 시스템을 지지하기 위한 다양한 방법이 있다. 예를 들면, 본 발명의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물은 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 미국특허 제5,473,202호 및 제5,770,755호에서 설명된 것처럼 중합체 결합된 리간드를 함유하거나, 본 발명의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템이 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 미국특허 제5,648,310호에 설명된 것처럼 분무 건조되거나, 본 발명의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템과 함께 사용된 지지체가 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 유럽특허 EP-A-0 802 203에 설명된 것처럼 관능화되거나, 또는 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 미국특허 제5,688,880호에서 설명된 것처럼 하나 이상의 치환체 또는 이탈기가 선택될 수 있다.

본 발명은 바람직한 구현예로 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 PCT 공개 WO96/11960에서 설명된 것처럼 지지된 촉매 시스템의 제조에 사용되는 표면 개질제를 포함하는 지지된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템을 제공한다.

본 발명의 지지된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템을 제조하는 바람직한 방법은 하기에 설명되며, 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 1994년 6월 24일 출원된 미국특허출원 번호 제265,533호 및 1994년 6월 24일 출원된 제265,532호 및 1996년 1월 4일 공개된 PCT 공개 WO96/00245 및 WO96/00243에서 발견될 수 있다. 이러한 바람직한 방법에서, 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물은 액체에 슬러리화되어 메탈로센 용액이 형성되고, 활성화제 및 액체를 함유하는 별도의 용액이 형성된다. 상기 액체는 본 발명의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물 및(또는) 활성화제와 용액 등을 형성할 수 있는 임의의 상용성 용매 또는 다른 액체일 수 있다. 가장 바람직한 구현예에서, 상기 액체는 시클릭 지방족 또는 방향족 탄화수소, 가장 바람직하게는 톨루엔이다. 벌키 리간드 메

탈로센 유형의 촉매 화합물 용액 및 활성화제 용액, 또는 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물 및 활성화제 용액의 총 부피가 다공성 지지체의 포아 부피의 5배 미만, 더욱 바람직하게는 4배 미만, 더 더욱 바람직하게는 3배 미만인 되도록, 바람직하게는 1.1배 내지 3.5배 범위 및 가장 바람직하게는 1.2 배 내지 3배 범위가 되도록, 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물 및 활성화제 용액을 함께 혼합하여 다공성 지지체에 첨가하거나, 다공성 지지체를 용액에 첨가한다.

다공성 지지체의 총 포아 부피의 측정 절차는 당 분야에 공지되어 있다. 이러한 절차중 하나의 상세한 설명은 문헌 (Volume 1, Experimental Methods in Catalytic Research (Academic Press, 1968) (구체적으로, 67 내지 96면 참조))에서 논의된다. 이러한 바람직한 절차는 질소 흡착을 위한 전통적인 BET 장치를 사용한다. 당 분야에 공지된 또 다른 방법은 문헌 (Innes, Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration, Vol. 28, No. 3, Analytical Chemistry 332-334 (March, 1956))에서 설명된다.

벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물의 금속에 대한 활성화제 성분의 금속의 몰비는 0.3:1 내지 2000:1, 바람직하게는 20:1 내지 800:1, 및 가장 바람직하게는 50:1 내지 500:1의 범위이다. 활성화제가 음이온 테트라키스(펜타플루오로페닐)붕소를 기재로 한 것과 같은 이온화 활성화제인 경우, 촉매의 금속 성분에 대한 활성화제 성분의 금속의 몰비는 바람직하게는 0.3:1 내지 3:1의 범위이다.

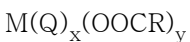
본 발명의 한 구현예에서, 올레핀, 바람직하게는 C₂ 내지 C₃₀ 올레핀 또는 알파-올레핀, 바람직하게는 에틸렌 또는 프로필렌 또는 이들의 배합물이 본 발명의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템 및(또는) 통상적인 유형의 전이금속 촉매의 존재하에서 예비중합된 후 주 중합반응이 진행된다. 예비중합은 배치식 또는 연속상으로 승압을 포함하여 기체, 용액 또는 슬러리상으로 수행될 수 있다. 예비중합은 임의의 올레핀 단량체 또는 배합물과 함께 및(또는) 수소와 같은 임의의 분자량 조절제의 존재하에서 수행될 수 있다. 예비중합 절차의 예는 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 미국특허 제 4,748,221호, 제 4,789,359호, 제 4,923,833호, 제 4,921,825호, 제 5,283,278호 및 제 5,705,578호 및 유럽 특허 EP-B-0279 863 및 PCT 공개 WO97/44371이 참조된다. 본 특허 명세서 및 첨부된 특허 청구의 범위의 목적상 예비중합된 촉매 시스템은 지지된 촉매 시스템이다.

카르복실산 금속 염

카르복실산 금속 염은 당분야에 폴리올레핀의 사용을 위한 첨가제, 예를 들면 필름 가공보조제로서 공지되어 있다. 이러한 유형의 후 반응기 가공 첨가제는 유화제, 대전방지제 및 흐림방지제, 안정화제, 발포 보조제, 윤활보조제, 이형제, 핵형성제, 및 활주 및 차단방지제 등으로서 일반적으로 사용된다. 따라서, 이러한 후 반응기 제제 또는 보조제가 중합반응 공정의 작업성을 개선하기 위하여 중합반응 촉매와 함께 유용할 것이라는 것은 진정 예견치 못한 것이었다.

본 특허 명세서 및 첨부된 특허 청구의 범위의 목적상, 용어 "카르복실산 금속 염"은 원소 주기율표의 금속 부분과의 임의의 모노-, 디- 또는 트리-카르복실산 염이다. 비제한적인 예에는 포화, 불포화, 지방족, 방향족 또는 포화 시클릭 카르복실산 염이 포함되며, 여기서 카르복실산 리간드는 바람직하게는 아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 발레레이트, 피발레이트, 카프로에이트, 이소부틸아세테이트, t-부틸-아세테이트, 카프릴레이트, 헵타네이트, 펠라르그네이트, 운데카노에이트, 올레이트, 옥토에이트, 팔미테이트, 미리스테이트, 마가레이트, 스테아레이트, 아라케이트 및 터코사노에이트와 같은 탄소수 2 내지 24의 것이다. 금속 부분의 비제한적인 예에는 Al, Mg, Ca, Sr, Sn, Ti, V, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Li 및 Na의 군에서 선택된 원소 주기율표의 금속이 포함된다.

한 구현예에서, 카르복실산 금속 염은 하기 일반적으로 표시된다.



여기서, M은 1 내지 16족, 및 란타넘 및 악티늄족의 금속, 바람직하게는 1 내지 7족 및 13 내지 16족, 더욱 바람직하게는 3 내지 7족, 및 13 내지 16족, 더 더욱 바람직하게는 2 및 13족, 가장 바람직하게는 13족의 금속이며, Q는 할로젠, 수소, 히드록시 또는 히드록사이드, 또는 알킬, 알콕시, 아릴옥시, 실록시, 실란 술포네이트기 또는 실록산이고, R은 탄소수 2 내지 100, 바람직하게는 탄소수 4 내지 50의 히드로카르빌 라디칼이고, x는 0 내지 3의 정수이며, y는 1 내지 4의 정수이고, x 및 y의 합은 금속 M의 원자가와 동일하다. 상기 식의 바람직한 구현예에서, y는 1 내지 3, 바람직하게는 1 내지 2로, 특히 M은 13족 금속이다.

상기 식에서 R의 비제한적인 예에는 알킬, 아릴, 방향족, 지방족, 시클릭, 포화 또는 불포화 히드로카르빌 라디칼을 포함하는 탄소수 2 내지 100의 히드로카르빌 라디칼이 포함된다. 본 발명의 구현예에서, R은 탄소수 8 이상, 바람직하게는 탄소수 12 이상, 더욱 바람직하게는 탄소수 17 이상의 히드로카르빌 라디칼이다. 또 다른 구현예에서, R은 탄소수 17 내지 90, 바람직하게는 탄소수 17 내지 72, 가장 바람직하게는 탄소수 17 내지 54의 히드로카르빌 라디칼이다.

상기 식에서 Q의 비제한적인 예에는 탄소수 1 내지 30의 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알케닐, 아릴알킬, 아릴알케닐 또는 알킬아릴, 알킬실란, 아릴실란, 알킬아민, 아릴아민, 알킬 포스파이드, 알콕시와 같은 하나 이상의 동일하거나 상이한 탄화수소 함유기가 포함된다. 탄화수소 함유기는 선형, 분지된 또는 치환될 수 있다. 또한, 한 구현예에서의 Q는 할라이드, 술페이트 또는 포스페이트와 같은 무기 기이다.

한 구현예에서, 더욱 바람직한 카르복실산 금속 염은 알루미늄 모노-, 디- 및 트리 스테아레이트, 알루미늄 옥토에이트, 올레이트 및 시클로헥실부티레이트와 같은 알루미늄 카르복실레이트이다. 더욱 바람직한 구현예에서, 카르복실산 금속 염은 (CH₃(CH₂)₁₆COO)₃Al, 알루미늄 트리-스테아레이트 (바람직하게는 융점이 115 °C),

$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_2\text{Al}-\text{OH}$, 알루미늄 디-스테아레이트(바람직하게는 융점이 145 °C) 및 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOAl}(\text{OH})_2$, 알루미늄 모노-스테아레이트(바람직하게는 융점이 155 °C)이다.

상업적으로 이용가능한 카르복실산 금속 염의 비제한적인 예에는 위트코 알루미늄 스테아레이트 #18, 위트코 알루미늄 스테아레이트 #22, 위트코 알루미늄 스테아레이트 #132 및 위트코 알루미늄 스테아레이트 EA 식용등급이 포함되며, 이들 모두는 테네시주 멤피스 소재의 위트코 코포레이션사에서 시판된다.

한 구현예에서, 카르복실산 금속 염은 약 30 내지 약 250 °C, 더욱 바람직하게는 약 37 내지 약 220 °C, 더 더욱 바람직하게는 약 50 내지 약 200 °C, 가장 바람직하게는 약 100 내지 약 200 °C의 융점을 갖는다. 가장 바람직한 구현예에서, 카르복실산 금속 염은 약 135 내지 약 165 °C 범위의 융점을 갖는 알루미늄 스테아레이트이다.

또 다른 바람직한 구현예에서, 카르복실산 금속 염은 반응기에서의 중합반응 온도보다 더 높은 융점을 갖는다.

카르복실산 금속 염의 다른 예에는 티타늄 스테아레이트, 주석 스테아레이트, 칼슘 스테아레이트, 아연 스테아레이트, 붕소 스테아레이트 및 스트론튬 스테아레이트가 포함된다.

한 구현예의 카르복실산 금속 염은 지방산 아민과 같은 대전 방지제, 예를 들면 에톡실화 스테아릴 아민 및 아연 스테아레이트의 블렌드인 Kemamine AS990/2 아연 첨가제 또는 에톡실화 스테아릴 아민, 아연 스테아레이트 및 옥타데실-3,5-디-t-부틸-4-히드록시히드로신나메이트의 블렌드인 Kemamine AS990/3와 배합될 수 있다. 이들 블렌드 모두는 테네시주 멤피스의 위트코 코포레이션사에서 시판된다.

촉매 조성물의 제조 방법

촉매 조성물을 제조하는 방법은 일반적으로 촉매 시스템 또는 중합반응 촉매를 카르복실산 금속 염과 배합하고, 접촉하고, 블렌드하고(거나) 혼합하는 것을 포함한다.

본 발명의 방법의 한 구현예에서, 통상적인 유형의 전이금속 촉매 및(또는) 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매를 하나 이상의 카르복실산 금속 염과 배합하고, 접촉하고, 블렌드하고(거나) 혼합한다. 가장 바람직한 구현예에서, 통상적인 유형의 전이금속 촉매 및(또는) 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템은 담체 상에 지지된다.

또 다른 구현예에서, 본 발명의 방법의 단계에는 중합반응 촉매를 형성하는 단계, 바람직하게는 지지된 중합반응 촉매를 형성하는 단계, 및 중합반응 촉매를 하나 이상의 카르복실산 금속 염과 접촉하는 단계가 포함된다. 바람직한 방법에서, 중합반응 촉매는 촉매 화합물, 활성화제 또는 조촉매, 및 담체를 포함하고, 바람직하게는 중합반응 촉매는 지지된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매이다.

당업자에게는 사용되는 촉매 시스템 및 카르복실산 금속 염에 따라 예를 들어 촉매 시스템의 활성 손실을 방지하기 위하여 필요한 특정 온도 및 압력 조건이 인식될 수 있다.

본 발명의 방법의 한 구현예에서, 카르복실산 금속 염은 주위 온도 및 압력하에서 촉매 시스템, 바람직하게는 지지된 촉매 시스템, 가장 바람직하게는 지지된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템과 접촉된다. 바람직하게는, 중합반응 촉매 및 카르복실산 금속 염의 배합을 위한 접촉 온도는 0 내지 약 100 °C, 더욱 바람직하게는 약 15 내지 약 75 °C, 가장 바람직하게는 대략 주위온도 및 압력이다.

바람직한 구현예에서, 중합반응 촉매 및 카르복실산 금속 염의 접촉은 질소와 같은 불활성 기체 분위기하에서 수행된다. 그러나, 중합반응 촉매 및 카르복실산 금속 염의 배합이 올레핀, 용매, 수소 등의 존재하에서 수행될 수 있다는 것도 고려된다.

한 구현예에서, 카르복실산 금속 염은 중합반응 촉매의 제조 동안 임의의 단계에서 첨가될 수 있다.

본 발명의 방법의 한 구현예에서, 중합반응 촉매 및 카르복실산 금속 염은 액체, 예를 들면 광유, 톨루엔, 헥산, 이소부탄 또는 이들의 혼합물일 수 있는 액체의 존재하에서 배합될 수 있다. 더욱 바람직한 방법에서, 카르복실산 금속 염은 액체 상, 바람직하게는 슬러리에서 형성된 중합반응 촉매와 배합되거나, 실질적으로 건조 또는 건조되어 액체에 두어 재슬러리화된 중합반응 촉매와 배합된다.

한 구현예에서, 카르복실산 금속 염과 중합반응 촉매의 접촉 시간은 온도 및 압력, 혼합 장치의 유형, 배합될 성분의 양, 및 중합반응 촉매/카르복실산 금속 염 배합물을 반응기에 도입하는 기작의 하나 이상의 조건에 따라 달라질 수 있다.

바람직하게는, 중합반응 촉매, 바람직하게는 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물 및 담체는 약 1초 내지 약 24 시간, 바람직하게는 약 1 분 내지 약 12 시간, 더욱 바람직하게는 약 10 분 내지 약 10 시간, 가장 바람직하게는 약 30분 내지 약 8 시간의 시간 동안 카르복실산 금속 염과 접촉된다.

한 구현예에서, 촉매 화합물의 전이금속 중량에 대한 카르복실산 금속 염의 중량 비율은 약 0.01 내지 약 1000, 바람직하게는 약 1 내지 약 100, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 50, 가장 바람직하게는 4 내지 약 20의 범위이다. 한 구현예에서, 촉매 화합물의 전이금속 중량에 대한 카르복실산 금속 염의 중량 비율은 약 2 내지 약 20, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 12, 가장 바람직하게는 4 내지 약 10의 범위이다.

본 발명의 방법의 또 다른 구현예에서, 중합반응 촉매의 총 중량에 대한 카르복실산 금속 염의 중량 백분율은 약 0.5 중량% 내지 약 500 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 약 25 중량%, 더욱 바람직하게는 약 2 중량% 내지 약 12 중량%, 가장 바람직하게는 약 2 중량% 내지 약 10 중량%의 범위이다. 또 다른 구현예에서, 중합반응 촉매의 총 중량을 기준으로 한 카르복실산 금속 염의 중량 백분율은 약 1 중량% 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 약 30 중량%, 가장 바람직하게는 약 2 중량% 내지 약 20 중량%의 범위이다.

한 구현예에서, 본 발명의 방법이 0.910 g/cc 이상의 밀도를 갖는 중합체 산물을 제조하는 경우, 중합반응 촉매의 총 중량을 기준으로 한 카르복실산 금속 염의 총 중량 백분율은 1 중량% 보다 크다. 또 다른 구현예에서, 본 발명의 방법이 0.910 g/cc 미만의 밀도를 갖는 중합체 산물을 제조하는 경우, 중합반응 촉매의 총 중량을 기준으로 한 카르복실산 금속 염의 총 중량 백분율은 3 중량% 보다 크다. 중합반응 촉매가 담체를 포함한다면, 중합반응 촉매의 총 중량에는 담체의 중량이 포함된다.

중합반응 촉매에 존재하는 활성화제의 금속, 예를 들면 총 알루미늄 함량 또는 유리 알루미늄 함량 (알루미늄 산 중의 알킬 알루미늄 함량)이 많을수록 더 많은 양의 카르복실산 금속 염이 필요하다고 생각된다. 중합반응 촉매 성분, 예를 들면 유리 알루미늄의 양 또는 부하량의 조작성은 카르복실산 금속 염의 수준을 조정하기 위한 수단을 제공할 수 있다.

본 발명의 방법에 사용하기 위하여 고려되는 혼합 기술 및 장비는 공지되어 있다. 혼합 기술에는 임의의 기계적 혼합 수단, 예를 들면, 진탕, 교반, 요동 및 롤링이 포함된다. 고려되는 또 다른 기술에는 유동화, 예를 들면, 순환 기체가 혼합을 제공하는 유동상 베드 반응 용기에서의 사용이 포함된다. 가장 바람직한 구현예에서, 고체 중합반응 촉매 및 고체 카르복실산 금속 염의 배합을 위한 혼합 장비의 비제한적인 예에는 리본 블렌더, 정적 혼합기, 이중 원추형 블렌더, 드럼 요동기, 드럼 롤러, 탈수기, 유동상 베드, 나선형 혼합기 및 원추형 축 혼합기가 포함된다.

본 발명의 방법의 한 구현예에서, 지지된 통상적인 유형의 전이금속 촉매, 바람직하게는 지지된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매는 지지된 촉매의 실질적인 부분이 카르복실산 금속 염과 긴밀히 혼합되고(거나) 실질적으로 접촉되는 시간 동안 카르복실산 금속 염과 요동된다.

본 발명의 바람직한 구현예에서, 본 발명의 촉매 시스템은 담체에 지지되고, 바람직하게는 지지된 촉매 시스템은 실질적으로 건조되어 예비성형되고, 실질적으로 건조 및(또는) 자유 유동된다. 본 발명의 특히 바람직한 방법에서, 예비성형된 지지된 촉매 시스템은 하나 이상의 카르복실산 금속 염과 접촉된다. 카르복실산 금속 염은 용액 또는 슬러리, 또는 건조 상태일 수 있으며, 바람직하게는 카르복실산 금속 염은 건조 또는 건조된 상태이다. 가장 바람직한 구현예에서, 카르복실산 금속 염은 질소 분위기의 회전 혼합기, 가장 바람직하게는 요동 혼합기에서, 또는 중합반응 촉매 및 카르복실산 금속 염이 고체 상태로, 이 둘 모두가 실질적으로 건조 상태 또는 건조된 상태에 있는 유동상 베드 혼합 공정에서 지지된 촉매 시스템, 바람직하게는 지지된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템과 접촉된다.

본 발명의 방법의 한 구현예에서, 통상적인 유형의 전이금속 촉매 화합물, 바람직하게는 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물은 담체와 접촉하여 지지된 촉매 화합물을 형성한다. 이러한 방법에서, 촉매 화합물을 위한 활성화제 또는 조촉매가 별도의 담체와 접촉하여 지지된 활성화제 또는 지지된 조촉매를 형성한다. 본 발명의 이러한 특별한 구현예에서, 그 후 카르복실산 금속 염이 지지된 촉매 화합물 또는 지지된 활성화제 또는 조촉매와 임의의 순서로, 별도로 또는 동시에 혼합되거나 또는 지지된 촉매 중 단지 하나와 혼합되거나 또는 바람직하게는 지지된 활성화제와 혼합하고, 별도의 지지된 촉매 및 활성화제 또는 조촉매와 혼합된다.

본 발명의 중합반응 촉매/카르복실산 금속 염의 배합물을 사용한 결과, 반응기로의 전체 촉매 유동을 개선하는 것이 필요할 수 있다. 촉매 유동이 카르복실산 금속 염이 없는 경우의 촉매만큼 우수하지 않음에도 불구하고, 본 발명의 촉매/카르복실산염의 배합물의 유동성은 문제되지 않았다. 촉매 유동을 개선할 필요가 있다면, 빈(bin) 진동기 또는 촉매 공급 브러시 및 공급기 압력 퍼지 등을 사용하는 것이 당 분야에 공지되어 있다.

또 다른 구현예에서, 중합반응 촉매/카르복실산 금속 염은 광유와 같은 액체에 접촉하여 슬러리상태로 중합반응 공정에 도입될 수 있다. 이러한 특정 구현예에서, 중합반응 촉매는 지지된 중합반응 촉매인 것이 바람직하다.

몇몇 중합반응 공정에서, 작은 입도의 지지체 물질이 바람직하다. 그러나, 이들 공정의 작업성은 더욱 도전을 받는다. 본 발명의 중합반응 촉매 및 카르복실산 금속 염 배합물을 이용하여 작은 입도의 지지체 물질이 성공적으로 사용될 수 있다는 것을 발견하였다. 예를 들면, 실리카는 평균 입도가 약 10 μm 내지 80 μm이다. 이러한 크기의 실리카 물질은 영국 워링톤의 크로스필드 리미티드에서 예를 들면 평균 입도가 35 내지 40 μm인 크로스필드 ES-70으로 구입할 수 있다. 어떤 이론에 얽매는 것을 의도하는 것은 아니지만, 전통적으로 더 작은 평균 입도의 지지체를 사용하면 더 미분이 생성되고, 더욱 박막화하는 경향이 있는 지지된 촉매를 초래한다고 생각된다. 또한, 중합반응 촉매와 함께 카르복실산 금속 염의 사용은 중합반응 동안 더욱 우수한 입자 성장을 제공한다. 이러한 우수한 입자 형태로 미분을 줄이고, 박막화가 일어나는 경향을 감소시킨다고 생각된다. 따라서, 카르복실산 금속 염의 사용으로 더 작은 지지체 물질을 사용할 수 있다.

한 구현예에서, 본 발명의 방법은 지지되지 않은 중합반응 촉매 및 카르복실산 금속 염을 반응기로 공주입시키는 것을 제공한다. 한 구현예에서, 중합반응 촉매는 지지되지 않은 형태, 바람직하게는 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 미국특허 제5,317,036호 및 제5,693,727호 및 유럽 특허 EP-A-0 593 083에서 설명된 것과 같은 액체 형태로 사용된다. 액체 형태의 중합반응 촉매는 본원에 참고로 도입되는 PCT 공개 WO97/46599에서 설명된 주입 방법을 사용하여 카르복실산 금속 염과 함께 반응기에 공급될 수 있다.

카르복실산 금속 염과 지지되지 않은 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템 배합물이 이용되는 경우, 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물의 금속에 대한 활성화제 성분의 금속의 물 비는 0.3:1 내지 10,000:1, 바람직하게는 100:1 내지 5,000:1, 및 가장 바람직하게는 500:1 내지 2,000:1의 범위이다.

중합반응 공정

상기 설명된 본 발명의 촉매 및 촉매 시스템은 임의의 중합반응 공정에 사용하기에 적합하다. 중합반응 공정에는 용액, 기체상, 슬러리상 및 고압 공정 또는 이들의 조합이 포함된다. 특히 적어도 하나는 에틸렌 또는 프로필렌인 하나 이상의 올레핀의 기체상 또는 슬러리상 중합반응이 바람직하다.

한 구현예에서, 본 발명의 방법은 탄소수 2 내지 30, 바람직하게는 탄소수 2 내지 12, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 내지 8의 하나 이상의 올레핀 단량체의 용액, 슬러리 또는 기체상 중합반응 공정에 관한 것이다. 본 발명은 특히 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 4-메틸-펜텐-1, 헥센-1, 옥텐-1 및 데센-1의 둘 이상의 올레핀 단량체의 중합반응에 적합하다.

본 발명의 방법에 유용한 다른 단량체에는 에틸렌계 불포화 단량체, 탄소수 4 내지 18의 디올레핀, 공액 또는 비공액 디엔, 폴리엔, 비닐 단량체 및 시클릭 올레핀이 포함된다. 본 발명에 유용한 비제한적인 단량체에는 노르보넨, 노르보나디엔, 이소부틸렌, 비닐벤조시클로부탄, 스티렌, 알킬 치환된 스티렌, 에틸리텐 노르보넨, 이소프렌, 디시클로펜타디엔 및 시클로펜텐이 포함될 수 있다.

본 발명의 방법의 가장 바람직한 구현예에서, 에틸렌과 탄소수 4 내지 15, 바람직하게는 탄소수 4 내지 12, 가장 바람직하게는 탄소수 4 내지 8의 하나 이상의 알파-올레핀을 갖는 공단량체가 기체상 공정으로 중합되어 에틸렌 공중합체가 제조된다.

본 발명의 방법의 또 다른 구현예에서, 에틸렌 또는 프로필렌이 선택적으로 하나는 디엔일 수 있는 둘 이상의 상이한 공단량체와 중합되어 3원 중합체를 형성할 수 있다.

한 구현예에서, 본 발명은 프로필렌 단독의, 또는 에틸렌을 포함하는 하나 이상의 다른 단량체 및 탄소수 4 내지 12의 올레핀과의 중합반응을 위한 방법, 특히 기체상 또는 슬러리상 방법에 관한 것이다. 폴리프로필렌 중합체는 특히 본원에 참고로 도입되는 미국특허 제5,296,434호 및 제5,278,264호에 설명된 가교된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매를 사용하여 제조될 수 있다.

통상적으로 기체상 중합반응 공정에서, 반응기 시스템의 순환의 한 부분에서, 순환 기체 스트림, 다르게는 재순환 스트림 또는 유동 매질로 공지된 스트림이 중합반응의 열에 의하여 반응기에서 가열되는 연속 순환이 사용된다. 이러한 열은 반응기 외부의 냉각 시스템에 의하여 순환의 또 다른 부분에서 재순환 조성물로부터 제거된다. 일반적으로, 중합체 제조를 위한 기체 유동상 베드 공정에서 하나 이상의 단량체를 함유하는 기체상 스트림은 반응 조건하에서 촉매의 존재하에 유동상 베드를 통하여 연속적으로 순환된다. 기체상 스트림은 유동상 베드로부터 회수되어 반응기로 재순환된다. 동시에, 중합체 산물은 반응기로부터 회수되고, 새로운 단량체가 첨가되어 중합된 단량체를 대체한다. (예를 들면, 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 미국특허 제4,543,399호, 제4,588,790호, 제5,028,670호, 제5,317,036호, 제5,352,749호, 제5,405,922호, 제5,436,304호, 제5,453,471호, 제5,462,999호, 제5,616,661호 및 제5,668,228호 참조).

기체상 공정에서 반응기 압력은 약 100 psig (690 kPa) 내지 약 500 psig (3448 kPa), 바람직하게는 약 200 psig (1379 kPa) 내지 약 400 psig (2759 kPa), 더욱 바람직하게는 약 250 psig (1724 kPa) 내지 약 350 psig (2414 kPa)의 범위에서 변할 수 있다.

기체상 공정에서 반응기 온도는 약 30 내지 약 120 °C, 바람직하게는 약 60 내지 약 115 °C, 더욱 바람직하게는 약 70 내지 110 °C, 및 가장 바람직하게는 약 70 내지 약 95 °C의 범위에서 변할 수 있다.

본 발명의 방법에 의하여 고려되는 다른 기체상 공정은 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 미국특허 제5,627,242호, 제5,665,818호 및 제5,677,375호 및 유럽 특허 EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202, EP-A2 0 891 990 및 EP-B-634 421에서 설명된 것이 포함된다.

바람직한 구현예에서, 본 발명에 이용되는 반응기는 본 발명의 방법에서 시간 당 500 lbs (227 kg/시간) 이상 내지 약 200,000 lbs/시간 (90,900 kg/시간) 또는 고 중합체의 경우 바람직하게는 1000 lbs/시간 (455 kg/시간), 더욱 바람직하게는 10,000 lbs/시간 (4540 kg/시간), 더 더욱 바람직하게는 25,000 lbs/시간 (11,300 kg/시간), 더 더욱 바람직하게는 35,000 lbs/시간 (15,900 kg/시간) 이상, 더 더욱 바람직하게는 50,000 lbs/시간 (22,700 kg/시간) 이상, 가장 바람직하게는 65,000 lbs/시간 (29,000 kg/시간) 이상 내지 100,000 lbs/시간 (45,500 kg/시간) 이상으로 중합체를 제조할 수 있다.

일반적으로 슬러리 중합반응 공정은 약 1 내지 약 50 대기압, 및 그 이상의 범위의 압력 및 0 내지 약 120 °C 범위의 온도를 사용한다. 슬러리 중합반응에서, 고체인 중합체 입자의 현탁액이 촉매와 함께 에틸렌 및 공단량체 및 종종 수소가 첨가되는 액체 중합반응 희석 매질에서 형성된다. 희석액은 포함하는 현탁액은 반응기로부터 단독적으로 또는 연속적으로 제거되며, 여기서 휘발성 성분은 중합체로부터 분리되어 선택적으로 증류 후에 반응기로 재순환된다. 중합반응 매질에 사용되는 희석액은 통상적으로 탄소수 3 내지 7의 알칸이다. 사용되는 매질은 중합반응 조건하에서 액체이어야 하며, 비교적 불활성이어야 한다. 프로판 매질이 사용될 때, 공정은 반응 희석 임계 온도 및 압력 이상에서 작동되어야 한다. 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄 매질이 사용된다.

본 발명의 바람직한 중합반응 기술은 입자형 중합반응, 또는 온도가 중합체가 용액으로 진행되는 온도 미만으로 유지되는 슬러리 공정으로 언급된다. 이러한 기술은 당 분야에 공지되어 있으며, 예를 들면, 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 미국특허 제3,248,179호에서 설명된다. 다른 슬러리 공정에는 루프 반응기를 사용하는 것, 및 직렬, 병렬 또는 이들 조합의 복수의 교반 반응기를 사용하는 것이 포함된다. 슬러리 공정의 비제한적인 예에는 연속상 루프 또

는 교반 탱크 공정이 포함된다. 또한 다른 슬러리 공정의 예가 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 미국특허 제 4,613,484호에 설명되어 있다.

한 구현예에서, 본 발명의 슬러리 공정에 사용되는 반응기는 본 발명의 방법에서 시간 당 2000 lbs (907 kg/시간) 이상, 더욱 바람직하게는 5,000 lbs/시간 (2268 kg/시간), 가장 바람직하게는 10,000 lbs/시간 (4540 kg/시간) 이상으로 중합체를 제조할 수 있다. 또 다른 구현예에서, 본 발명의 방법에 사용되는 슬러리 반응기는 시간 당 15,000 lbs (6804 kg/시간) 이상, 바람직하게는 25,000 lbs/시간 (11,340 kg/시간) 이상 내지 약 100,000 lbs/시간 (45,500 kg/시간)으로 중합체를 제조할 수 있다.

용액 공정의 예는 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 미국특허 제4,271,060호, 제5,001,205호, 제5,236,998호 및 제5,589,555호에서 설명된다.

본 발명의 바람직한 공정은 본 공정, 바람직하게는 슬러리 또는 기체상 공정이 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템의 존재하에서, 및 트리에틸알루미늄, 트리메틸알루미늄, 트리-이소부틸알루미늄 및 트리-n-헥실알루미늄 및 디에틸알루미늄 클로라이드, 디부틸아연 등과 같은 임의의 스캐빈저가 부재 또는 실질적으로 없는 하에서 수행되는 것이다. 이러한 바람직한 공정은 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 PCT 공개 WO96/08520 및 미국특허 제 5,712,352호 및 제5,763,543호에서 설명된다. 그러나, 본 발명의 촉매 시스템/카르복실산 금속 염 배합물을 이용하는 중합반응 공정은 공정 작업성 및 촉매 성능에 대한 영향이 감소되거나 없는 소량의 스캐빈저와 함께 수행될 수 있다. 따라서, 한 구현예에서, 본 발명은 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템, 카르복실산 금속 염 및 스캐빈저의 존재하에서 반응기 중에서 올레핀을 중합하는 방법을 제공한다.

한 구현예에서, 중합반응 촉매 및(또는) 촉매 조성물, 중합반응 촉매 및 카르복실산 금속 염은 촉매 그램당 중합체 1500 그램 이상의 생산성, 바람직하게는 촉매 그램당 중합체 2000 그램 이상의 생산성, 더욱 바람직하게는 촉매 그램당 중합체 2500 그램 이상의 생산성, 가장 바람직하게는 촉매 그램당 중합체 3000 그램 이상의 생산성을 갖는다.

또 다른 구현예에서, 중합반응 촉매 및(또는) 촉매 조성물, 중합반응 촉매 및 카르복실산 금속 염은 촉매 그램당 중합체 2000 그램 이상의 생산성, 바람직하게는 촉매 그램당 중합체 3000 그램 이상의 생산성, 더욱 바람직하게는 촉매 그램당 중합체 4000 그램 이상의 생산성, 및 가장 바람직하게는 촉매 그램당 중합체 5000 그램 이상의 생산성을 갖는다.

한 구현예에서, 중합반응 촉매 및(또는) 촉매 조성물은 일반적으로 2 미만, 더욱 전형적으로 1 미만의 반응 비율을 갖는다. 반응 비율은 예를 들면 기체상 공정에서 기체 조성물로 측정된 반응기에 들어가는 공단량체 대 단량체의 몰비를 생성된 중합체 산물에서의 공단량체 대 단량체의 몰비로 나눈 값으로 정의된다. 바람직한 구현예에서, 반응 비율은 0.6 미만, 더욱 바람직하게는 0.4 미만, 가장 바람직하게는 0.3 미만이다. 가장 바람직한 구현예에서, 단량체는 에틸렌이고, 공단량체는 탄소수 3 이상의 올레핀이며, 더욱 바람직하게는 탄소수 4 이상의 알파-올레핀, 가장 바람직하게는 부텐-1-, 4-메틸-펜텐-1, 펜텐-1, 헥센-1 및 옥텐-1로 이루어지는 군에서 선택된 알파-올레핀이다.

본 발명의 또 다른 구현예에서, 제1 중합반응 촉매로부터 제2 중합반응 촉매로 전환될 때, 바람직하게는 제1 및 제2 중합반응 촉매가 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물일 때, 더욱 바람직하게는 제2 중합반응 촉매가 가교된, 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물인 경우, 전환동안 가교된, 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매와 배합된 카르복실산 금속 염의 촉매 조성물을 사용하는 것이 바람직할 것이다.

중합반응 공정, 특히 기체상 공정을 시작할 때, 작업성 문제가 일어날 경향이 높다. 따라서, 본 발명에서는 중합반응 촉매 및 카르복실산 금속 염 혼합물이 출발시에 사용되어 출발 문제를 감소시키거나 제거하는 것이 고려된다. 더욱이, 반응기가 안정한 상태에서 작동되면, 카르복실산 금속 염없이 동일한 또는 상이한 중합반응 촉매로의 전환이 이루어질 수 있는 것도 고려된다.

또 다른 구현예에서, 그 자체 또는 중단될 중합반응 공정동안, 본 발명의 중합반응 촉매/카르복실산 금속 염 혼합물은 전환될 수 있을 것이다. 중합반응 촉매의 이러한 전환은 작업성 문제가 제기될 때 일어나는 것으로 고려된다. 작업성 문제의 징후는 당 분야에 공지되어 있다. 기체상 공정에서의 그 중 일부는 반응기에서의 온도 편차, 예기치 못한 압력 변화, 과도한 정전기 생성, 정전기 스파이크, 덩어리화, 박막화 등이 포함된다. 한 구현예에서, 특히 작업성 문제가 제기될 때, 카르복실산 금속 염이 직접 반응기에 첨가될 수 있다.

또한, 중합반응 촉매를 본 발명의 카르복실산 금속 염과 배합하여 사용함으로써 분획 용융 지수 및 고밀도 중합체를 제조하는 것이 더욱 용이하다는 것을 발견하였다. 한 구현예에서, 본 발명은 반응기에서 카르복실산 금속 염과 배합한 중합반응 촉매의 존재하에서 약 1 dg/분 미만의 용융 지수 및 0.920 g/cc 이상의 밀도를 갖는 중합체 산물, 더욱 바람직하게는 약 0.75 dg/분 미만의 용융 지수 및 0.925 g/cc 이상의 밀도를 갖는 중합체 산물을 제조하는 올레핀의 중합 방법을 제공한다. 바람직하게는 중합반응 촉매는 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매이고, 더욱 바람직하게는 본 공정은 기체상 공정이며, 중합반응 촉매는 담체를 포함한다.

본 발명의 중합반응 촉매/카르복실산 금속 염 배합물을 사용하여 더 곤란한 등급의 중합체 중 하나로 전환이 더욱 단순해질 수 있다는 것이 고려된다. 따라서, 한 구현예에서, 본 발명은 제1 촉매 조성물의 존재하에서 정적 상태의 조건, 바람직하게는 기체상 공정 조건으로 제1 중합체 산물을 제조하기 위한 올레핀의 중합 방법에 관한 것이다. 제1 중합체 산물은 밀도가 0.87 g/cc 이상, 바람직하게는 0.900 g/cc 이상, 더욱 바람직하게는 0.910 g/cc 이상이고, 용융 지수가 1 dg/분 내지 약 200 dg/분, 바람직하게는 1 dg/분 이상 내지 약 100 dg/분, 더욱 바람직하게는 1 dg/분 이상 내지 약 50 dg/분, 가장 바람직하게는 1 dg/분 이상 내지 약 20 dg/분이다. 이러한 공정은 또한 0.920 g/cc 이상, 바람직하게는 0.925 g/cc 이상의 밀도 및 1 dg/분 미만, 바람직하게는 0.75 dg/분 미만의 용융 지수를 갖는 제2 중합체 산물을 제조하기 위한 제2 촉매 조성물로의 전환 단계를 포함한다. 제2 촉매 조성물은 배합물로 통상적인 유형의 전이금속 촉매 및(또는) 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매, 및 카르복실산 금속 염을 포함한다. 또한, 이

러한 특정한 구현예의 범위내에 25 미만의 I_{21}/I_2 (하기에서 설명됨)을 갖는 제1 중합체 산물로부터 25 이상, 바람직하게는 30 이상, 더욱 바람직하게는 35 이상의 I_{21}/I_2 를 갖는 제2 중합체 산물로의 전환이 있다.

또 다른 구현예에서, 본 발명의 방법은 제1 중합반응 촉매/카르복실산 금속 염 혼합물을 포함하는 제1 촉매 조성물 및 카르복실산 금속 염없는 제2 중합반응 촉매의 촉매 조성물을 교대로 하여 전체 공정의 작업성을 개선하는 것을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 상기 설명된 제1 및 제2 촉매 조성물은 동시에, 예를 들면 혼합물로서 사용되거나, 또는 별도로 반응기에 주입될 수 있다. 이러한 구현예 모두에서, 제1 및 제2 중합반응 촉매는 동일하거나 상이할 수 있다.

본 발명의 중합체 산물

본 발명의 방법에 의하여 제조된 중합체는 폭넓은 다양한 제품 및 최종 용도의 응용품에 사용될 수 있다. 본 발명의 방법에 의하여 제조된 중합체에는 선형의 저밀도 폴리에틸렌, 탄성체, 플라스틱머, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌류, 폴리프로필렌 및 폴리프로필렌 공중합체가 포함된다.

중합체, 통상적으로 에틸렌 기재 중합체는 0.86 g/cc 내지 0.97 g/cc, 바람직하게는 0.88 g/cc 내지 0.965 g/cc, 더욱 바람직하게는 0.900 g/cc 내지 0.96 g/cc, 더 더욱 바람직하게는 0.905 g/cc 내지 0.95 g/cc, 더 더욱 바람직하게는 0.910 g/cc 내지 0.940 g/cc의 범위, 가장 바람직하게는 0.915 g/cc 이상, 바람직하게는 0.920 g/cc 이상, 및 가장 바람직하게는 0.925 g/cc 이상의 밀도를 갖는다.

본 발명의 방법에 의하여 제조된 중합체는 통상적으로 중량 평균 분자량 대 수 평균 분자량 (M_w/M_n)인 분자량 분포가 1.5 이상 내지 약 15, 특히 2 이상 내지 약 10, 더욱 바람직하게는 약 2.2 이상 내지 약 8 미만, 및 가장 바람직하게는 2.5 내지 8이다. M_w/M_n 의 비율은 당 분야에 공지된 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정될 수 있다.

또한, 본 발명의 중합체는 통상적으로 조성물 분포 폭 지수 (CDBI)로 측정하였을 때 좁은 조성물 분포를 갖는다. 공중합체의 CDBI를 측정하는 것에 대한 자세한 설명은 당 분야의 숙련자에게 공지되어 있다. 예를 들면, 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 1993년 2월 18일 공개된 PCT 공개 WO93/03093이 참조된다.

한 구현예에서, 본 발명의 벌기 리간드 메탈로센 유형의 촉매된 중합체는 일반적으로 50 % 이상 내지 99 %, 바람직하게는 55 내지 85 %, 더욱 바람직하게는 60 내지 80 %, 더 더욱 바람직하게는 60 % 이상, 더 더욱 바람직하게는 65 % 이상의 CDBI를 갖는다.

또 다른 구현예에서, 통상적인 유형의 전이금속 촉매를 사용하여 제조된 중합체는 50 % 미만, 더욱 바람직하게는 40 % 미만, 가장 바람직하게는 30 % 미만의 CDBI를 갖는다.

한 구현예에서, 본 발명의 중합체는 ASTM-D-1238-E에 따라 측정하였을 때 용융 지수 (MI) 또는 (I_2)가 0.01 dg/분 내지 1000 dg/분, 더욱 바람직하게는 약 0.01 dg/분 내지 약 100 dg/분, 더 더욱 바람직하게는 약 0.1 dg/분 내지 약 50 dg/분, 가장 바람직하게는 약 0.1 dg/분 내지 약 10 dg/분의 범위이다.

한 구현예에서, 본 발명의 중합체는 10 내지 25 미만, 더욱 바람직하게는 약 15 내지 25 미만의 용융 지수 비율 (I_2/I_1) (I_1 은 ASTM-D-1238-F에 따라 측정됨)을 갖는다.

바람직한 구현예에서, 본 발명의 중합체는 바람직하게는 25 이상, 더욱 바람직하게는 30 이상, 더 더욱 바람직하게는 40 이상, 더 더욱 바람직하게는 50 이상, 가장 바람직하게는 65 이상의 용융 지수 비율 (I_{21}/I_2) (I_{21} 은 ASTM-D-1238-F에 따라 측정됨)을 갖는다.

또 다른 구현예에서, 프로필렌 기재 중합체가 본 발명의 방법으로 제조된다. 이들 중합체에는 아택틱 폴리프로필렌, 이소택틱 폴리프로필렌, 및 신디오택틱 폴리프로필렌이 포함된다. 다른 프로필렌 중합체에는 프로필렌 랜덤, 블록 또는 임팩트 공중합체가 포함된다.

본 발명의 방법에 의하여 제조된 중합체는 필름, 시트, 및 섬유 압출, 및 공압출뿐만 아니라 블로잉 성형, 사출 성형 및 회전 성형과 같은 성형 작업에 유용하다. 필름에는 공압출 또는 직층에 의하여 형성된 식품 접착 및 비식품 접착 용도의 수축 필름, 접착 필름, 신장 필름, 밀봉 필름, 배향 필름, 스넵 포장, 무거운 부하물 가방, 잡화 가방, 구운 또는 동결 식품 포장, 의료 포장, 산업용 라이너, 막, 등으로서 유용한 블로잉 또는 주형 필름이 포함된다. 섬유에는 필터, 기저귀 식물, 의료용 의복, 매우 낮은 투과성 직물 (geotextile) 등을 제조하기 위하여 직포 또는 부직포 형태로 사용하기 위한 용융 방적, 용액 방적 및 용융 블로잉 섬유 작업물이 포함된다. 압출된 용품에는 의료용 튜브, 와이어, 케이블 피복물, 매우 낮은 투과성 막 (geomembrane) 및 폰드 라이너가 포함된다. 성형 용품에는 병, 탱크, 큰 중공 용품, 강성 식품 용기 및 장난감 등의 형태의 단일 및 다층의 구조물이 포함된다.

실시에

대표적인 이점을 포함하여 본 발명에 대한 더 나은 이해를 제공하기 위하여 하기 실시예가 제공된다.

중합체의 특성은 하기 실험 방법에 의해 측정하였다.

밀도는 ASTM-D-1238에 따라 측정하였다.

하기 표의 오염 지수는 촉매의 작업성을 설명한다. 값이 높을수록 관찰되는 오염이 크다. 오염 지수 0은 실질적으로 오염이 없거나 또는 가시적인 오염이 없음을 의미한다. 오염 지수 1은 가벼운 오염으로, 2 리터의 슬러리 이소부탄 중합반응 반응기의 교반기 블레이드 상에 중합체의 매우 가벼운 부분적인 피복을 가지고(거나) 반응기에 박막화가 없음을 나타낸다. 오염 지수 2는 가벼운 오염 이상으로, 교반기 블레이드가 더 무거운 페인트 유사 중합체 피복을 가지고(거나) 반응기 벽 상에 1 내지 2 인치 (2.54 내지 5.08 cm) 폭의 밴드로 다소의 박막이 있음을 나타낸다. 오염 지수 3은 중간 정도의 오염으로, 교반기 블레이드 상에 두껍고 라텍스 유사 중합체 피복이 있으며, 반응기에 다소간의 부드러운 덩어리 및(또는) 반응기의 벽 상에 2 내지 3 인치 (5.08 내지 7.62 cm) 폭의 밴드를 갖는 박막이 있음을 나타낸다. 오염 지수 4는 중간 정도 오염 이상으로, 교반기가 두껍고 라텍스 유사 피복물, 더 경질의 중합체 덩어리/물, 및(또는) 3 내지 4 인치 (7.62 내지 10.2 cm) 폭의 반응기 벽의 박막 밴드를 가진다.

하기 표에서의 활성은 중합반응 촉매의 그램-시간 당 폴리에틸렌 (PE)의 그램 (gPE/gCat.h)으로 측정하였다.

<비교예 1>

촉매 A의 제조

본 비교예 1에서 사용된 가교된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 화합물은 루지애나주 바톤 로지의 알베말 코포레이션에서 시판하는 디메틸실릴-비스(테트라히드로인덴일)지르코늄 디클로라이드 ($Me_2Si(H_4Ind)_2ZrCl_2$)이다. $Me_2Si(H_4Ind)_2ZrCl_2$ 촉매 화합물을 대략 1.0 중량%의 물 점화 손실 (LOI)를 갖는 600 °C에서 탈수된 크로스필드 ES-70 등급의 실리카 상에 지지하였다. LOI는 지지체 물질을 가열하고, 약 1000 °C의 온도에서 약 22 시간 동안 유지한 지지체 물질의 중량 손실을 측정함으로써 결정하였다. 크로스필드 ES-70 등급의 실리카는 40 μm의 평균 입도를 가지며, 영국 워링톤의 크로스필드 리미티드사에서 시판된다.

상기 지지된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매의 제조를 위한 첫 단계는 전구체 용액을 형성하는 것이다. 주입되고 건조된 톨루엔 460 lbs (209 kg)을 교반된 반응기에 첨가하고, 그 후 톨루엔 중의 30 중량% 메틸알루미늄옥산 (MAO) (루지애나 바톤 로지의 알베말에서 시판) 1060 lbs (482 kg)을 첨가하였다. 디메틸실릴-비스(테트라히드로인덴일)지르코늄 디클로라이드 촉매 화합물의 2 중량% 톨루엔 용액 947 lbs (430 kg) 및 추가의 톨루엔 600 lbs (272 kg)을 반응기에 도입하였다. 그 후, 전구체 용액을 80 내지 100 °F (26.7 내지 37.8 °C)에서 1 시간 동안 교반하였다.

상기 전구체 용액을 교반하면서, 600 °C 탈수된 크로스필드 실리카 담체 850 lbs (386 kg)을 전구체 용액에 천천히 첨가하고, 혼합물을 30 분 동안 80 내지 100 °F (26.7 내지 37.8 °C)에서 교반하였다. 혼합물의 30 분 간의 교반이 종료되면, 테네시주 멤피스의 위트코 코포레이션사에서 시판되는 Kemamine AS-990으로 시판되는 AS-990 (N,N-비스(2-히드록시에틸)옥타데실아민 (($C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2OH)_2$))의 10 중량% 톨루엔 용액 240 lbs (109 kg)을 추가의 톨루엔 110 lbs (50 kg)과 함께 첨가하고, 175 °F (79 °C)로 가열하면서 반응기 내용물을 30 분 동안 혼합하였다. 30 분 후, 진공을 적용하고, 175 °F (79 °C)에서 약 15 시간 동안 건조된 중합반응 촉매 혼합물을 유리 유동 분말로 건조하였다. 최종 중합반응 촉매 중량은 1200 lbs (544 kg)이고, 0.35의 Zr 중량% 및 12.0의 Al 중량%를 가졌다.

<실시예 1>

촉매 B의 제조

비교예 1에서 설명된 것처럼 제조된 중합반응 촉매, 촉매 A 1 kg의 시료를 칭량하여 불활성 분위기하에서 3 리터의 유리 플라스크에 두었다. 테네시주 멤피스의 위트코 코포레이션사에서 시판되는 위트코 알루미늄 스테아레이트 #22 (AlSt #22) ($(CH_3(CH_2)_{16}COO)_2Al-OH$) 40 g을 진공하 85 °C에서 건조하고, 플라스크에 첨가한 후 실온에서 20 분 동안 내용물을 요동/혼합하였다. 알루미늄 스테아레이트는 촉매 입자 전반에 걸쳐 균일하게 분산되는 것으로 나타났다.

<실시예 2>

촉매 C의 제조

비교예 1에서 설명된 것처럼 제조된 중합반응 촉매, 촉매 A 1 kg의 시료를 칭량하여 불활성 분위기하에서 3 리터의 유리 플라스크에 두었다. 테네시주 멤피스의 위트코 코포레이션사에서 시판되는 위트코 알루미늄 스테아레이트 #22 (AlSt #22) ($(CH_3(CH_2)_{16}COO)_2Al-OH$) 20 g을 진공하 85 °C에서 건조하고, 플라스크에 첨가한 후 실온에서 20 분 동안 내용물을 요동/혼합하였다. 알루미늄 스테아레이트는 촉매 입자 전반에 걸쳐 균일하게 분산되는 것으로 나타났다.

<실시예 3>

촉매 D의 제조

비교예 1에서 설명된 것처럼 제조된 중합반응 촉매 1 kg, 촉매 A의 시료를 칭량하여 불활성 분위기하에서 3 리터의 유리 플라스크에 두었다. 테네시주 멤피스의 위트코 코포레이션사에서 시판되는 위트코 알루미늄 스테아레이트

#22 (AlSt #22) (CH₃(CH₂)₁₆COO)₂Al-OH) 10 g을 진공하 85 °C에서 건조하고, 플라스크에 첨가한 후 실온에서 20 분 동안 내용물을 요동/혼합하였다. 알루미늄 스테아레이트는 촉매 입자 전반에 걸쳐 균일하게 분산되는 것으로 나타났다.

촉매 A 내지 D를 사용한 중합반응 공정

질소 주입하의 2 리터 오토클레이브 반응기에 0.16 mmol의 트리에틸알루미늄 (TEAL), 이어서 20 cc의 헥센-1 공단량체 및 800 cc의 이소부탄 희석액을 부과하였다. 반응기 내용물을 80 °C로 가열하고, 그 후 상기 지지된 중합반응 촉매, 촉매 A, B, C 및 D 각각 100 mg을 별도로 다음과 같이 중합하였다. 각 중합반응 촉매를 에틸렌과 함께 반응기에 도입하여 총 반응기 압력을 325 psig (2240 kPa)로 하였다. 반응기 온도를 85 °C로 유지하고, 중합반응을 40 분 동안 진행하였다. 40 분 후, 반응기를 냉각하고, 에틸렌을 배기하고, 중합체를 건조하고 칭량하여 중합체 수득량을 구하였다. 하기 표 1은 수득량 활성 데이터뿐만 아니라, 알루미늄 스테아레이트 없는 촉매 A, 및 다양한 수준의 알루미늄 스테아레이트와 함께 촉매 B 내지 D를 사용하여 관찰된 오염 특성을 제공한다.

표 1.

실시예	촉매	AlSt 양 (g)	활성 (gPE/gCat.h)	오염 지수
비교예 1	A	0	1845	2.0
1	D	10	1680	1.5
2	C	20	1710	0
3	B	40	1650	0

표 1은 촉매 활성 및 작업성에 대한 다양한 수준의 알루미늄 스테아레이트의 효과를 설명한다.

<비교예 2>

촉매 E의 제조

2 갤런 (7.57 리터)의 반응기에 먼저 2.0 리터의 톨루엔, 그 후 톨루엔 중의 30 중량% 메틸알루미늄 옥산 용액 (루지애나 바톤 로지의 알메말에서 시판) 1060 g, 이어서 23.1 g의 비스(1,3-메틸-n-부틸 시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드를 톨루엔 중의 10 % 용액으로 부과하였다. 혼합물을 60분 동안 실온에서 교반한 후, 천천히 교반하면서 850 g의 실리카 (매릴랜드주 발티모어의 데이비슨 케미칼 디비전의 W.R. 그레이스로부터 입수가 가능한 600 °C에서 탈수된 데이비슨 948)를 액체에 첨가하였다. 교반 속도를 액체에 실리카의 분산을 보장할 정도로 대략 10 분 동안 증가하고, 4 cc/g의 실리카 농도를 갖는 고체에 액체 슬러리가 되도록 적당한 양의 톨루엔을 첨가하였다. 15 분 동안 120 rpm으로 혼합을 계속한 후, 6 g의 Kemamine AS-990 (테네시주 멤피스의 위트코 코포레이션에서 시판)을 100 cc의 톨루엔에 용해한 후, 첨가하고, 15 분 동안 교반하였다. 그 후 175 °F (79.4 °C)에서의 진공 및 다소간의 질소 주입으로 건조를 개시하였다. 담체인 실리카를 포함하는 중합반응 촉매가 유리 용동하게 될 때, 이를 냉각시켜 질소 주입된 용기에 배출하였다. 건조로 인한 다소간의 손실 때문에 대략 1 Kg의 건조 중합반응 촉매가 수득되었다.

<실시예 4>

촉매 F의 제조

비교예 2에서 설명된 것처럼 제조된 중합반응 촉매, 촉매 E의 시료를 지지된 중합반응 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 2 중량% 양과 동일한 양의 위트코 알루미늄 스테아레이트 #22 (AlSt #22) (테네시주 멤피스의 위트코 코포레이션에서 시판)과 건조 혼합하였다. AlSt #22를 진공 오븐에서 85 °C에서 12 시간 동안 건조하였다. 질소하에서, 중합반응 촉매를 AlSt #22와 건조 블렌딩하였다. 표 2는 본 실시예들에서 중합반응 촉매에 카르복실산 금속 염인 알루미늄 스테아레이트의 첨가 이점을 설명한다. 이들 실시예들은 또한 카르복실산 금속 염이 실질적으로 형성된 중합체의 분자량 특성에 어떠한 영향도 미치지 않음을 보여준다.

앞서 촉매 A 내지 D의 경우에 설명된 공정을 사용한 촉매 E 및 F의 중합반응 공정의 결과는 하기 표 2에 나타난다.

표 2.

실시예	촉매	AlSt 양	활성 (gPE/gCat.h)	오염 지수	MI (dg/분)	MIR (I ₂₁ /I ₂)
비교예 2	E	0	1980	1.0	0.15	19.8
4	F	2 중량%	1950	0	0.18	18.0

<비교예 3>

촉매 G의 제조

2 갤런 (7.57 리터)의 반응기에 톨루엔 중의 용액으로 활성화제인 30 중량%의 메틸알루미늄 옥산 (MAO) (PMAO, 텍사스주 라포르테의 약조 노벨에서 시판되는 개질된 MAO) 1060 g, 이어서 1.5 리터의 톨루엔을 부과하였다. 교반하면서, 17.3 g의 비스(1,3-메틸-n-부틸 시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드의 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 혼합물을 톨루엔 중의 8 중량% 용액으로 반응기에 첨가하고, 그 혼합물을 실온에서 60 분 동안 교반하여 촉매 용액을 형성하였다. 반응기의 내용물을 플라스크에 붓고, 600 °C에서 탈수된 850 g의 실리카 (영국 워링톤의 크로스필드 리미티드에서 시판)를 반응기에 부과하였다. 이어서, 천천히 교반하면서 플라스크에 함유된 촉매 용액을 천

천히 반응기 내의 실리카 담체에 첨가하였다. 슬러리 농도를 보장하기 위하여 추가의 톨루엔 (350 cc)를 첨가하고, 혼합물을 20분 더 교반하였다. 6 g의 Kemamine AS-990 (테네시주 멤피스의 위트코 코포레이션에서 시판)을 톨루엔 중의 10% 용액으로 첨가하고, 실온에서 30분 동안 교반하였다. 그 후 온도를 68 °C (155 °F)로 승온하고, 진공을 가하여 중합반응 촉매를 건조하였다. 중합반응 촉매가 자유 유통하게 될 때까지 낮은 교반에서 대략 6시간 동안 건조를 계속하였다. 그 후, 플라스크에 붓고, N₂ 분위기하에서 저장하였다. 수득량은 건조 과정에서의 다소간의 손실에 따라 1006 g이었다. 중합반응 촉매의 분석은 Zr이 0.30 중량%, Al이 11.8 중량%였다.

<실시예 5 및 6>

실시예 5 및 6에서, 비교예 3에서 설명된 것처럼 제조된 중합반응 촉매, 촉매 G를 촉매 부과량을 기준으로 4 중량% 및 8 중량%의 위트코 알루미늄 스테아레이트 #22 (AlSt#22) (테네시주 멤피스의 위트코 코포레이션에서 시판)와 함께 중합반응 반응기에 함께 주입하였다. 앞서 촉매 A 내지 D에서 설명된 것과 동일한 공정에서 촉매 G, H 및 I를 사용한 중합반응 작업 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3.

실시예	촉매	AlSt 양 (중량%)	활성 (gPE/gCat.h)	MI (I ₂) (dg/분)	MIR (I ₂₁ /I ₂)	오염 지수
비교예 3	G	0	2535	0.13	21.4	4.0
5	H	4	2250	0.12	22.5	0
6	I	8	2010	0.12	22.5	0

표 3은 높은 활성의 더욱 오염되는 경향의 촉매에서 조차 알루미늄 스테아레이트가 효과적임을 설명한다. 또한, 알루미늄 스테아레이트가 생성물 특성을 물질적으로 변화시키지 않는다는 것을 설명한다.

<실시예 7 내지 11>

실시예 7 및 8에서, 비교예 3과 동일한 촉매, 촉매 G를 실시예 7에서는 카르복실산 금속 염으로 칼슘 스테아레이트 (CaSt) (촉매 J) 및 실시예 8에서는 아연 스테아레이트 (ZnSt)와 함께 사용하였다. CaSt 및 ZnSt는 뉴저지주 필립스 베리의 말린크로트 코포레이션에서 시판된다. 실시예 7 및 8의 촉매 조성을 실험하기 위하여 사용된 중합반응 공정은 상기 촉매 A 내지 D에서 설명되고, 사용된 것과 동일하였다.

실시예 9 내지 11은 카르복실산 금속 염으로서 알루미늄 모노스테아레이트 (실시예 9, 촉매 L), 알루미늄 디스테아레이트 (실시예 10, 촉매 M) 및 알루미늄 트리스테아레이트 (실시예 11, 촉매 N)과 함께 비교예 1과 동일한 촉매, 촉매 A를 사용하였다. 본원에서 후술되며 실시예 12 내지 15에서 사용된 중합반응 공정을 사용하여 실시예 9 내지 11의 촉매 조성물, 촉매 L, M 및 N을 실험하였다. 하기 표 4는 이들 결과를 제공한다.

표 4.

실시예	촉매	카르복실산 금속 염	카르복실산염의 양 (중량%)	활성 (gPE/gCat.h)	오염 지수
비교예 3	G	없음	0	2535	4.0
7	J	CaSt	2	2295	2.0
8	K	ZnSt	4	2340	3.0
비교예 1	A	없음	0	1845	2.0
9	L	Al 모노-스테아레이트	5	NA	0
10	M	Al 디-스테아레이트	5	NA	0
11	N	Al 트리-스테아레이트	5	NA	0.5

실시예 7 및 8은 상이한 카르복실산 금속 염의 사용을 설명한다. 구체적으로, 실시예 7 및 8에서, 스테아레이트 금속인 Ca 및 Zn이 오염을 감소시키는데 효과적임이 입증되었다. 실시예 9, 10 및 11은 여러 유형의 카르복실산 알루미늄 염, 구체적으로 상이한 형태의 알루미늄 스테아레이트가 효과적임을 설명한다. 표 4의 데이터로부터 모노스테아레이트 및 디스테아레이트가 가장 효과적임을 알 수 있다.

<실시예 12 내지 15>

실시예 12 내지 15에서, 비교예 1의 촉매 A와 다양한 유형의 카르복실산 금속 염과 함께 실시예 1에서 설명된 건조 블렌딩 방법을 사용하였다. 카르복실산 금속 염의 양 및 유형은 표 5에 기재하였다. 이어서, 각 중합반응 촉매/카르복실산 금속 염 배합물, 촉매 O, P, Q 및 R에 하기 설명되는 중합반응 공정을 사용하였다.

실시예 12 내지 15의 중합반응 공정

질소 주입하의 2 리터의 오토클레이브 반응기에 0.16 mmol의 트리에틸알루미늄 (TEAL), 이어서, 25 cc의 헥센-1 공단량체 및 800 cc의 이소부탄 희석액을 부과하였다. 반응기의 내용물을 80 °C로 가열하고, 그 후 상기 설명된 지지된 중합반응 촉매/카르복실산 금속 염 혼합물 (표 5에서 제시된 특정한 양의 카르복실산 금속 염과 함께 촉매 A) 각 100 mg으로 각각 다음과 같이 별도로 중합하였다: 각 중합반응 촉매/카르복실산 금속 염 배합물을 에틸렌과 함께 반응기로 도입하여 반응기 총 압력을 325 psig (2240 kPa)로 하였다. 반응기 온도를 85 °C로 유지하고, 중합반응을 40분간 진행하였다. 40분 후, 반응기를 냉각하고, 에틸렌을 배기하고, 중합체를 건조 칭량하여 중합체 수득량을 얻었다.

그 결과를 하기 표 5에 나타내었다. 특히 유의한 것은, 실시예 12, 13, 14 및 15는 카르복실산 금속 염, 특히 알루미늄 카르복실레이트 상에 벌키 R-기를 갖는 경우가 더 선호적임을 설명한다.

표 5.

실시예	촉매	카르복실산 금속 염	카르복실산염의 양 (중량%)	오염 지수
12	O	Al 아세테이트	5.0	4
13	P	Al 옥토에이트	5.0	3
14	Q	Al 나프테네이트	5.0	2
15	R	Al 올레이트	5.0	0

<실시예 16 내지 18 및 비교예 4>

실시예 16 내지 18 및 비교예 4는 통상적으로 특히 작업성 면에서 제조하기 어려운 등급의 중합체를 제조하기 위하여 유동 베드 기체상 공정에서 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템과 배합하여 카르복실산 금속 염, 특히 알루미늄 스테아레이트의 사용 효과를 설명한다. 전통적으로, 분획 용융 지수 및 고밀도 등급은 반응기 작업성 관점에서 제조하기 어렵다. 실시예 16, 17 및 18과 비교예 4의 중합반응에서 사용된 중합반응 촉매는 하기 설명된 공정에서 작업되었으며, 그 결과는 하기 표 6에 나타내었다.

중합반응 공정

내경 16.5 인치 (41.9 cm)의 공칭 18 인치의 스케줄 60 반응기로 이루어진 연속 기체상 유동 베드 반응기에서 상기 설명된 촉매 A, B 및 F를 별도로 실험하였다. 유동 베드는 중합체 과립으로 이루어졌다. 액체 공단량체와 함께 에틸렌 및 수소의 기체상 공급 스트림을 T형 설비에서 함께 혼합하고, 반응기 베드 아래의 재순환 기체 라인으로 도입하였다. 헥센-1을 공단량체로 사용하였다. 에틸렌, 수소 및 공단량체의 각 유동 속도는 고정된 조성 목적을 유지하도록 조절하였다. 에틸렌 농도는 일정한 에틸렌 분압을 유지하도록 조절하였다. 수소는 일정한 수소 대 에틸렌 몰비를 유지하도록 조절하였다. 모든 기체의 농도는 재순환 기체 스트림에서의 상대적인 일정한 조성을 보장하도록 온라인된 질소를 사용하여 1.5 lbs/시간 (0.68 kg/시간)으로 유동 베드에 직접 주입하였다. 반응 베드의 성장 중합체 입자는 반응 대역을 통하여 공급 및 재순환 기체로 이루어진 연속 흐름에 의해 유동 상태로 유지하였다. 이를 달성하기 위하여 1 내지 3 ft/초 (30.5 cm/초 내지 91.4 cm/초)의 걸보기 기체 속도를 사용하였다. 300 psig (2069 kPa)의 총 압력, 85 °C의 반응기 온도, 및 2.25 ft/초 (68.6 cm/초)의 걸보기 기체 속도에서 작동하는 반응기를 사용하여 과립의 유동화를 달성하였다. 일정한 반응기 온도를 유지하기 위하여, 중합반응에 기인한 열 생성 속도의 임의의 변화를 수용하도록 재순환 기체의 온도를 연속적으로 상승 또는 하강하도록 조정하였다. 유동 베드는 과립 생성물의 형성 속도와 동일한 속도로 베드의 일부를 회수함으로써 일정한 높이로 유지하였다. 생성물은 일련의 벨브를 통하여 고정된 용적의 챔버로 반연속적으로 제거하고, 동시에 반응기로 되돌렸다. 이는 생성물의 높은 제거 효율을 가능하게 하면서 동시에 다량의 미반응된 기체를 반응기로 재순환하게 한다. 이 생성물을 주입하여 전환된 탄화수소류를 제거하고, 작은 스트림의 습윤화된 질소로 처리하여 미량의 임의 잔류 촉매를 불활성화시킨다.

표 6.

실시예	16	17	18	비교예 4
BTO	9	10	8	3
촉매	B	F	F	A
촉매 활성화 ¹	4300	4000	3300	4800
MI (dg/분)	0.78	0.73	0.43	1.47
밀도 (g/cc)	0.9243	0.9248	0.9230	0.9188
수지 벌크 밀도 (g/cc)	0.49	0.44	0.45	0.48
¹ 중합반응 촉매 파운드 당 중합체 파운드				

중합반응 촉매와 배합하여 카르복실산 금속 염을 사용함으로써 반응기 작업성은 크게 향상된다. 표 6은 많은 베드 턴오버 (BTO)의 경우에 분획 용융 지수 중합체의 제조에 어떠한 문제도 없이 작동하는 기체상 반응기를 설명한다. 구체적으로, 비교예 4에서 처럼 (알루미늄 스테아레이트 없는) 카르복실산 금속 염 없이 중합반응 촉매를 사용하는 경우 약 1.5 dg/분의 용융 지수 및 0.9188 g/cc의 밀도에서 3 미만의 베드 턴오버로 오염 및 박막에 기인하여 반응기가 조업정지됨을 보여준다. 본 발명의 구현예에서, 본 공정은 4 베드 턴오버 이상, 더욱 바람직하게는 5 베드 턴오버 이상, 및 가장 바람직하게는 6 베드 턴오버 이상의 기간동안 작업된다. 베드 턴오버는 반응기로부터 배출된 중합체의 총 중량이 반응기의 베드 중량과 대략 동일하거나, 또는 동일한 경우이다.

당 분야에서, 수지 벌크 밀도의 감소가 중합반응 공정, 특히 기체상 유동 베드 중합반응 공정의 작업성을 향상시킬 수 있다는 것이 공지되어 있다. 표 6으로부터 카르복실산 금속 염이 중합반응 촉매와 배합될 때, 수지 벌크 밀도가 그렇게 많이 변화하지 않았지만, 본 발명의 공정의 작업성은 놀랍게도 실질적으로 향상되었다는 것에 주목하라.

<실시예 19>

통상적인 유형의 전이금속 촉매의 제조

일반적으로 마그네슘 화합물, 예를 들면 MgCl₂, 티타늄 화합물, 예를 들면 TiCl₃·1/3AlCl₃ 및 전자 공여체, 예를 들면 테트라히드로푸란 (THF)의 혼합물로부터 통상적인 유형의 전이금속 촉매를 제조하고, 600 °C에서 탈수된 실리

카 상에 지지하였다. 제조 절차의 상세한 설명은 본원에 참고로 도입되는 미국특허 제4,710,538호에서 발견될 수 있다. 사용된 구체적인 촉매 제형은 TNHAL/THF의 몰비가 29이고, DEAC/THF의 몰비가 26 (여기서, TNHAL은 트리-n-헥실 알루미늄이고, DEAC는 디에틸 알루미늄 클로라이드임)이었다.

통상적인 유형의 전이금속 촉매를 사용한 중합반응 공정

상기 설명된 건조의 유리 유동 촉매를 본 특허 명세서의 앞에서 설명된 내경 16.5 인치 (41.9 cm)인 공칭 18 인치 (45.7 cm)의 스케줄 60 반응기로 이루어진 연속 기체상 유동 베드 반응기에 주입하였다. 앞서 설명된 것과 동일 방법 및 조건을 사용하였다. 그러나, 본 공정에서는 통상적인 유형의 조촉매인 5 중량%의 트리에틸알루미늄 (TEAL)을 hexan 중의 용액으로 연속적으로 반응기에 첨가하여 유동 베드의 TEAL 농도를 대략 300 ppm으로 유지하였다. 또한, 상기 직접 설명된 대로 제조된 고체의 통상적인 유형의 전이금속 촉매를 직접 유동 베드에 주입하였다 (참조. 표 7의 작업 A).

hexan 중의 위트코 알루미늄 스테아레이트 #22 (AlSt #22)의 카르복실산 금속 염 용액 (2000 ppm)을 제조하였다. 중합반응 공정 동안 (표 7, 작업 A 참조), 용액을 기체상 반응기에 펌핑하였다 (표 7, 작업 B의 결과 참조). 알루미늄 스테아레이트를 첨가한 후에 조차 물질 균형에 의한 촉매 생산성은 실제적으로 동일하게 남아 있었다. 더욱이, 본 실시예에서, 반응기의 작업성은 안정하고, 작업이 자발적으로 종료되기 전까지 4 베드 턴오버 이상 계속되었다.

표 7.

작업	A	B
AlSt #22 (ppm)	0	12.2
촉매 벌크 밀도 (g/cc)	0.537	0.537
TEAL 공급 (ppm)	307	313
촉매 생산성 ¹	2,947	2,836
MI (g/10분)	13.25	13.10
MIR (HLMI/MI)	31.03	27.21
밀도 (g/cc)	0.9348	0.9318
벌크 밀도 (g/cc)	0.3860	0.3834
APS (μm)	523	523
¹ 촉매 g 당 중합체 g		

상기 실시예는 통상적인 유형의 전이금속 촉매 시스템과 관련하여 카르복실산 금속 염을 사용하면 특히 카르복실산 금속 염이 통상적인 유형의 촉매 시스템과 별도로 도입되는 경우 연속 기체상 중합반응 공정에서의 작업성이 열화되지 않는다는 것을 설명한다. 그러나, 일부의 배치식 중합반응 슬러리 작업에서, 통상적인 유형의 티타늄 금속 촉매와 건조 블렌딩된 위트코 알루미늄 스테아레이트 EA 등급을 사용하면 생산성 감소가 초래된다는 것을 발견하였다. 어떤 특정의 이론에 얽매지 않고, 생산성 감소는 배치식 반응기에서 덜 활성인 조촉매를 초래하는 통상적인 유형의 조촉매, 예를 들면 트리에틸알루미늄과 작용하는 알루미늄 스테아레이트에 부분적으로 기인할 수 있는 것으로 생각된다.

하기 실시예 20 및 21은 카르복실산 금속 염과 건조 블렌딩된 통상적인 유형의 크롬 금속 촉매의 사용을 설명한다.

<실시예 20>

통상적인 유형의 크롬 금속 촉매의 제조

영국 워링톤의 크로스필드 리미티드사에서 시판하는 크로스필드 EP510 촉매 (1 중량%의 티타늄 및 크롬 아세틸아세토네이트 유래의 0.5 중량%의 크롬)를 사용하여 필립 유형의 촉매로 공지된 통상적인 유형의 크롬 금속 촉매를 제조하였다. EP510 촉매는 당분야에서 공지된 것처럼 유동 베드 컬럼에서 70 % 산소/30 % 질소로 800 °C에서 활성화되고, 하기 중합반응 공정에 사용하였다.

<비교예 20A>

에틸렌의 동족중합반응 공정

트리에틸알루미늄 100 μmole (헥산 중의 25 중량% TEAL 용액)을 스케빈저로서 2.2 리터 오토클레이브 반응기에 첨가하여 용기 내의 미량 불순물을 제거하였다. 오클라호마주 바틀레스빌의 필립스 페트롤륨에서 시판하는 중합반응 등급의 이소부탄 800 ml을 반응기에 첨가하였다. 내용물을 1000 rpm으로 교반하고, 반응기 온도를 주위 온도에서 93 °C로 승온한 후, 반응기 총 압력이 375 psig (2586 kPag)가 될 때까지 에틸렌을 반응기에 도입하였다.

상기 실시예 20에서 제조된 활성화된 크롬 촉매 300 mg을 반응기에 부과하고, 약 60분 동안 에틸렌 중합반응을 진행하고, 이 시점에서 반응기로부터 탄화수소를 배기하여 반응을 종료하였다. 본 비교예 20A에서, 상기 설명된 크롬 촉매가 순수하게 사용되었으며 (알루미늄 스테아레이트 없이), 고 대전된 정전기적인 중합체가 제조되었다. 대전방지제인 Kemamine AS-990의 hexan 용액을 사용하여 정전기적인 중합체를 반응기 벽으로부터 제거하였다. 모은 중수지는 약 245 g이었다.

<실시예 20B>

본 실시예에서, 중합반응 촉매는 중합반응에 앞서 위트코 알루미늄 스테아레이트 EA 등급의 15 mg의 알루미늄 스테아레이트와 건조 블렌딩된 300 mg의 활성화된 크롬 촉매 (상기 실시예 20에서 제조됨)를 포함하였다. 이어서, 중합반응 촉매를 상기 비교예 20A에서 설명된 것과 동일한 중합반응 조건에서 반응기에 부과하였다. 약 60 분 후, 중합반응을 정지하고, 반응기를 조사하였다. 제조된 수지는 정전기적이 아니었으며, 중합체는 반응기로부터 쉽게 제거되었다. 수지 수득량은 133 g이었다. 이 작업은 카르복실산 금속 염인 알루미늄 스테아레이트 화합물이 통상적인 유형의 크롬 금속 촉매 시스템으로 제조된 수지상의 대전을 방지하거나 또는 중화한다는 것을 입증한다. 크롬 촉매를 사용하는 기체상 에틸렌 중합반응에서 반응기 박막화 현상은 시스템의 정전하와 관련있다는 것이 일반적인 생각이었다.

<실시예 21>

공중합반응 공정

트리에틸알루미늄 50 μmole을 스캐빈저로서 반응기에 첨가하여 용기 내의 미량 불순물을 제거하였다. 그 후, 50 ml의 정제된 헥센-1 공단량체 및 이소부탄 800 ml을 반응기에 첨가하였다. 1000 rpm으로 교반하면서, 반응기 온도를 85 °C로 승온한 후, 반응기 압력이 325 psig (2586 kPag)가 될때까지 에틸렌을 용기에 도입하였다. 그 후, 중합반응 촉매 300 mg을 반응기에 부과하고, 일정한 시간 동안 중합반응 공정을 진행하였다. 그 후, 반응기로부터 탄화수소를 배기하여 반응을 종료하였다. 하기 실시예들은 모두 이러한 중합반응 공정을 사용하여 수행되었다. 그러나, 몇몇 실시예에서는 헥센-1의 양 및 반응시간을 달리하였다.

<비교예 21A>

중합반응 촉매인 활성화된 크롬 촉매 300 mg을 반응기에 부과하고, 상기 실시예 21에서 설명된 중합반응 공정을 약 60 분 동안 진행하였다. 본 비교예 21A에서, 크롬 촉매는 알루미늄 스테아레이트없이 순수하게 사용되었으며, 오염이 초래되었다. 중한 중합체 피복이 반응기 벽, 교반기 및 내부 열전쌍 상에서 관찰되었다. 많은 중합체가 반응기 바닥에 덩어리졌다. 모은 정전기적인 수지의 총량은 53 g이었다.

<비교예 21B>

본 실시예에서, 상기 실시예 20에서 제조된 활성화된 크롬 촉매 300 mg을 위트코 알루미늄 스테아레이트 EA 등급의 알루미늄 스테아레이트 15 mg과 건조 혼합하였다. 사용된 중합반응 공정은 상기 실시예 21에서 설명된 것이다. 50 분 후, 탄화수소류를 배기하여 작업을 중지시켰다. 반응기 오염은 비교예 21A에 비하여 훨씬 가벼웠다. 단지 가벼운 중합체 피복이 교반기, 열전쌍 및 반응기 벽 상에서 관찰되었다. 모은 수지 총량은 약 110 g이었다.

<비교예 21C>

본 비교예 21C는 35 ml의 헥센-1을 사용한 것을 제외하고는 실시예 21에서 설명된 동일한 중합반응 공정을 따랐다. 상기 실시예 21에서 설명된 활성화된 크롬 촉매 300 mg을 임의의 알루미늄 스테아레이트없이 순수한 상태로 사용하였다. 중합반응은 50 분동안 진행하였고, 그 후 반응기를 배기하고 관찰하였다. 심각한 반응기 오염이 관찰되었다. 약 3 인치 (7.62 cm) 넓이의 중합체 고리가 1/4 내지 3/4 인치 (0.64 내지 1.91 cm)의 두께로 반응기 정상에 형성되었다. 반응기 벽의 바닥에서 중합체 시트가 관찰되었다. 모은 수지 총량은 약 139 g이었다. 중합체는 너무 덩어리화되어 중합체 밀도를 측정할 수 없었다.

<실시예 21D>

본 실시예 21D는 35 ml의 헥센-1을 사용한 것을 제외하고는 실시예 21에서 설명된 동일한 중합반응 공정을 따랐다. 비교예 21C에서 사용된 동일한 활성화된 크롬 촉매 300 mg을 위트코 알루미늄 스테아레이트 EA 등급인 알루미늄 스테아레이트 15 mg과 건조 혼합하였다. 중합반응은 50 분동안 진행하였고, 그 후 반응기를 배기하고 관찰하였다. 매우 사소한 중합체 피복이 교반기, 열전쌍 및 반응기 벽에서 관찰되었다. 중합체 수득량은 139 g이고, 0.9282 g/cc의 밀도를 가졌다.

한 구현예에서, 본 발명은 0.945 g/cc 미만 내지 약 0.910 g/cc, 바람직하게는 0.940 g/cc 미만, 더욱 바람직하게는 0.93 g/cc 미만, 더 더욱 바람직하게는 0.928 g/cc 미만, 가장 바람직하게는 0.92 g/cc 미만의 밀도를 갖는 중합체 산물을 제조하기 위하여 통상적인 유형의 크롬 금속 촉매 및 카르복실산 금속 염을 포함하는 중합반응 촉매의 존재 하에서 에틸렌 및 탄소수 3 내지 20의 하나 이상의 알파-올레핀을 중합하는 연속상 방법에 관한 것이다. 바람직한 구현예에서, 연속상 방법은 200 psig (1379 kPa) 내지 약 400 psig (2759 kPa)의 압력 및 60 °C 이상, 바람직하게는 70 °C 내지 약 120 °C의 온도에서 작업하는 기체상 공정으로, 바람직하게는 기체상 공정은 또한 액체 및 기체가 유동 매질을 갖는 유동 베드 반응기에 도입되고, 반응기에 들어오는 유동 매질의 총 중량을 기준으로 측정된 수준이 8 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상 및 가장 바람직하게는 12 중량% 이상 내지 50 중량% 이하인 축합 방식으로 작동된다. 축합 방식 공정의 추가의 상세한 설명은 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 미국특허 제 5,342,749호 및 제 5,436,304호가 참조된다.

특정 구현예를 참조로 하여 본 발명이 설명되고 묘사되었지만, 당 분야의 숙련자에게는 본 발명이 본원에 필요적으로 설명되지 않은 변형을 초래할 수 있다는 것이 명백할 것이다. 예를 들면, 카르복실산 금속 염이 본 발명의 촉매 시스템과 접촉되는 것에 더하여 반응기에 첨가될 수 있는 것도 고려된다. 또한, 본 발명의 방법은 일련의 반응기 중합 반응 방법에 사용될 수 있는 것도 고려된다. 예를 들면, 카르복실산 금속 염이 없는 지지된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템이 한 반응기에 사용되고, 카르복실산 금속 염과 접촉되는 지지되고 가교된 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템이 또 다른 반응기에 사용되거나, 또는 그 반대일 수도 있다. 또한, 카르복실산 금속 염, 카르복실산 및 금속 화합물의 성분들, 예를 들면 금속 히드록시 화합물이 반응기 또는 중합반응 촉매에 첨가되거나 또는 반

응기내에 촉매와 함께 중합반응 촉매가 형성될 수 있는 것도 고려된다. 또한, 카르복실산 금속 염이 별도로 중합반응 촉매, 바람직하게는 지지된 중합반응 촉매와 상이한 담체에 지지될 수 있는 것도 고려된다. 이러한 이유로, 본 발명의 범위를 결정하는 목적을 위하여 첨부된 특허청구의 범위만이 참고되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
삭제

청구항 2.
삭제

청구항 3.
삭제

청구항 4.
삭제

청구항 5.
삭제

청구항 6.
삭제

청구항 7.
삭제

청구항 8.
삭제

청구항 9.
삭제

청구항 10.
삭제

청구항 11.

촉매 조성물 및 올레핀 단량체(들)을 층(bed)을 갖는 반응기에 공급하여 중합체 산물을 제조하는 것을 포함하고, 이때 상기 촉매 조성물은 올레핀을 중합시키기 전에 촉매 화합물을 포함하는 지지된 중합반응 촉매, 지지체 및 카르복실산 금속 염을 접촉시킴으로써 형성되며, 상기 카르복실산 금속 염은 하기 식으로 표시되는 것인 연속 기상 중합 방법.



식 중, M은 2족 또는 13족 금속 원자이고, Q는 할로겐, 또는 히드록시, 알킬, 알콕시, 실록시, 실란 또는 술포네이트 기이고, R은 탄소수 2 내지 100의 히드록카르빌 라디칼이고, x는 0 내지 3의 정수이며, y는 1 내지 4의 정수이고, x 및 y의 합은 금속 M의 원자가와 동일하다.

청구항 12.

제11항에 있어서, 중합반응 촉매가 전이 금속 촉매 화합물을 포함하는 것인 연속 기상 중합 방법.

청구항 13.
삭제

청구항 14.

제11항에 있어서, 지지된 중합반응 촉매가 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물을 포함하는 것인 연속 기상 중합 방법.

청구항 15.

제11항에 있어서, 지지된 중합반응 촉매가 무기 담체를 포함하는 것인 연속 기상 중합 방법.

청구항 16.

제11항, 제12항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

- (a) 하나 이상의 단량체(들)을 포함하는 재순환 스트림을 반응기로 도입하는 단계,
 - (b) 지지된 중합반응 촉매 화합물 및 지지체를 카르복실산 금속 염과 접촉시켜 촉매 조성물을 형성하는 단계,
 - (c) 촉매 조성물을 반응기로 도입하는 단계,
 - (d) 반응기로부터 재순환 스트림을 회수하는 단계,
 - (e) 재순환 스트림을 냉각하는 단계,
 - (f) 재순환 스트림을 반응기로 재도입하는 단계,
 - (g) 반응기에 추가의 단량체(들)을 도입하여 중합된 단량체(들)을 대체하는 단계, 및
 - (h) 반응기로부터 중합체 산물을 회수하는 단계
- 를 포함하는 연속 기상 중합 방법.

청구항 17.
삭제

청구항 18.

제11항, 제12항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체가 에틸렌 및 탄소수 4 이상의 하나 이상의 알파-올레핀이고, 반응기가 약 200 psig (1379 kPa) 내지 약 400 psig (2759 kPa) 범위의 압력, 약 70 °C 내지 약 110 °C 범위의 중합반응 온도, 시간당 중합체 산물 10,000 파운드 (4540 kg) 이상의 생산 속도, 및 지지된 중합반응 촉매 그램 당 중합체 산물 1500 그램 이상의 중합반응 촉매 생산성으로 수행되는 연속 기상 중합 방법.

청구항 19.

제18항에 있어서, 생산 속도가 시간당 중합체 산물 25,000 파운드 (11,340 kg/시간) 이상인 연속 기상 중합 방법.

청구항 20.

제11항, 제12항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 카르복실산 금속 염의 용점이 100 내지 200 °C인 연속 기상 중합 방법.

청구항 21.

제11항, 제12항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 카르복실산 금속 염이 알루미늄 모노-스테아레이트, 알루미늄 디-스테아레이트, 알루미늄 트리-스테아레이트 및 이들의 조합물로 이루어지는 군에서 선택되는 스테아레이트 화합물인 연속 기상 중합 방법.

청구항 22.

제11항, 제12항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 화합물의 총 중량을 기준으로 한 카르복실산 금속 염의 중량%가 2 내지 12 중량% 범위인 연속 기상 중합 방법.

청구항 23.

제11항, 제12항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 한 카르복실산 금속 염의 중량%가 0.5 중량% 초과 내지 12 중량% 미만의 범위인 연속 기상 중합 방법.

청구항 24.

제11항, 제12항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 카르복실산 금속 염을 반응기에 도입하기 전에 지지된 중합반응 촉매와 접촉시키는 연속 기상 중합 방법.

청구항 25.

제11항, 제12항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 조성물이, 건조 및 자유 유동성 중합반응 촉매를 고체 형태의 카르복실산 금속 염과 접촉시키는 것을 포함하는 방법에 의하여 수득될 수 있는 연속 기상 중합 방법.

청구항 26.

제25항에 있어서, 혼합 기간이 1 분 내지 12 시간인 연속 기상 중합 방법.

청구항 27.

제11항에 있어서, 촉매 조성물이 오염 또는 박막화를 감소시키는데 사용되는 연속 기상 중합 방법.

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.

삭제

청구항 33.

삭제

청구항 34.

삭제

청구항 35.

삭제

청구항 36.

삭제

청구항 37.

삭제

청구항 38.

삭제

청구항 39.

삭제

청구항 40.

삭제

청구항 41.

삭제

청구항 42.

삭제

청구항 43.

삭제

청구항 44.

삭제

요약

본 발명은 촉매 조성물, 및 중합반응 촉매 및 카르복실산 금속 염의 촉매 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 올레핀의 중합반응에서의 촉매 조성물의 용도에 관한 것이다. 특히, 중합반응 촉매 시스템은 담체상에 지지된다. 더욱 특별하게는, 중합반응 촉매는 벌키 리간드 메탈로센 유형의 촉매 시스템을 포함한다.

색인어

올레핀 중합반응, 카르복실산 금속 염, 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물