(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 210/16

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0192120
(24) 등록일자 1999년01월28일

(21) 출원번호 10-1994-0014621
(65) 공개번호 특1995-0000746
(22) 출원일자 1994년06월24일
(43) 공개일자 1995년01월03일
(30) 우선권주장 8/083,988 1993년06월28일 미국(US)

(73) 특허권자 유니온 카바이드 케미칼 앤드 플라스틱스 테크날러지 코포레이션 조셉 에스. 바이크
미합중국 코넥티커트 06817 댄버리 오울드 리즈버리로우드 39
(72) 발명자 케빈 조셉 칸
미합중국 뉴저어지주 08553 록키 힐 몽고메리 아베뉴 31
제임스 윌리암 니콜레티
미합중국 뉴저어지주 08854 피스캣어웨이 마이클스트리트 23
서어지 안드레비치 바스넷소프
미합중국 뉴저어지주 08876 서머빌 블루밍데일 드라이브 25-3D
(74) 대리인 김수진, 최덕규

심사관 : 박길채

(54) 에틸렌/프로필렌 공중합체 고무

요약

본 발명은 (a) 전구체로서, 바나듐(아세틸아세토네이트)3과 $AlR_{(3-a)}Xa$와의 반응 생성물로 그 전구체내의 알루미늄 대 바나듐의 원자비가 1:1 내지 3:1이고, 반응 생성물내의 바나듐의 산화상태가 +2인 전구체; (b) 할라이드 치환 히드로카르빌 공촉매; 및 및(c) 증진제로서 염소화 에스테르로 구성되는 것을 특징으로 하는 에틸렌/프로필렌 공중합체고무(EPRs)를 제조하기 위한 촉매에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

에틸렌/프로필렌 공중합체 고무

[발명의 상세한 설명]

[발명의 분야]

본 발명은 일반적으로 15중량 퍼센트 이하의 결정성분을 갖는 에틸렌/프로필렌 공중합체(EPMs) 및 에틸렌/프로필렌/에틸리덴 노르보르넨 삼중합체(EPDMs)를 포함하는 에틸렌/프로필렌 공중합체고무(EPRs) 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[발명의 배경]

EPRs는 호오스 및 튜브, 전선 및 케이블, 가스킷, 및 단일층 지붕(single plyroofing)과 같은 응용품에 사용되는 탄성공중합체 및 삼중합체이다. 일반적으로 이들은 충진제, 오일, 공정보조제 및 안정제로 처리하고, 그리고 중합체를 촉진제내에서 황과 반응시키거나 또는 디큐밀 퍼옥사이드와 같은 유기 과산화물과 황의 화합물로 반응시켜서 경화시킨다.

현재 이들 중합체는 상업적으로 가용성 바나듐 촉매와 함께 용액 및 슬러리 공정에서 만들어진다. 이들 공정은 용매제거 및 스팀제거 단계를 필요로 하기 때문에 작동시키는데 상당히 고가이다. 또한 이들 용액 촉매는 유동층내에서 만족스런 입자형태를 제공하지 못한다. 이들 공정의 개선이 바람직하며 특히, 이와 같은 생성물을 제조하기 위한 가스상 공정의 개발이 경제적으로 관심을 끌고 있는데, 후반응 비용이 저렴하기 때문이다.

가스상에서 EPRs를 제조하기 위해 선택된 촉매중의 하나는 미국 특허 제 4,508,842호에 기재되어 있다. 이 촉매는 폴리에틸렌 제조에 유용한 종래의 여러 촉매중의 하나이며, 양호한 특성을 갖는 폴리에틸렌의 제조에 이용할 수 있을 뿐만 아니라 EPRs 제조에 성공적으로 사용할 수 있는 촉매를 갖는 것이 상업적으로 유리하다.

일반적으로 이 촉매는 바나듐트리클로라이드와 전자공여체와의 반응 생성물이면서, 알루미늄 함유 개질제와 반응하고 실리카 담체속으로 침투되는 촉매전구체; 클로로포름과 같은 증진제; 및 트리이소부틸알루미늄 공촉매로 조성된다. 이 촉매는 양호한 입자형태를 이루지만, 최종 생성물은 양호하지 못하다. 예를 들어, 이들 촉매로 제조된 EPRs는 경화가 불량하고 많은 고온 결정성을 함유한다. 이것은 불량하게 분포된 프로필렌, 및 EPDMs의 경우에는, 불량하게 분포된 디엔 때문이라고 여겨진다. 공촉매 및 증진제의 조절로 프로필렌 분포를 개선하고 고온 결정성을 낮출 수 있지만, 경화에 있어서는 최소한의 개선만이 이루어진

다.

[발명의 요약]

본 발명의 목적은 양호한 입자형태를 부여하는 낮은 탄화수소의 용해도를 갖는 촉매 전구체를 제공하고, 높은 경화 성능을 갖는 EPRs 제조가 가능하고 또한 폴리에틸렌을 성공적으로 제조하는데 사용할 수 있는 촉매 조성물을 제공하기 위한 것이다. 다른 목적과 장점은 하기에서 명백해질 것이다.

본 발명에 따르면, 상기 목적은 촉매 전구체의 개발에 의하여 달성되는데, 이 전구체는 바나듐(아세틸아세토네이트)3과 구조식 $AlR_{(3-a)}Xa$를 갖는 알킬알루미늄 할라이드와의 반응 생성물로 구성되며, 여기서 각각의 R은 1 내지 14개의 탄소원자를 갖는 독립적인 알킬이고 각각의 X는 독립적으로 염소, 브롬, 또는 요오드이고, a는 1 또는 2이며, 전구체내에서의 알루미늄 대 바나듐의 원자비는 1:1 내지 3:1이고, 반응 생성물내의 바나듐의 산화 상태는 +2이며, 촉매 조성물은 상기 전구체를 이용한다.

상기 언급한 촉매 조성물은 (a) 바나듐(아세틸아세토네이트)3과 구조식 $AlR_{(3-a)}Xa$를 갖는 알킬알루미늄 할라이드와의 반응생성물로 필수적으로 구성되며, 상기식에서 각각의 R은 1내지 14개의 탄소원자를 갖는 독립적인 알킬이고 각각의 X는 독립적으로 염소, 브롬, 또는 요오드이고 a는 1 또는 2이며, 전구체내에서의 알루미늄 대 바나듐의 원자비는 1:1 내지 3:1이고, 반응생성물내의 바나듐의 산화상태는 +2인 촉매 전구체; (b) 선택적으로, 상기 전구체를 위한 담체; (c) 할라이드 치환 히드로카르빌 공촉매; 및 (d) 선택적으로, 최소한 2개의 염소 원자를 갖는 염소화 에스테르; 최소한 3개의 탄소원자와 최소한 6개의 할로겐 원자를 갖는 포화 또는 불포화 지방족 할로카본; 또는 최소한 할로알킬 치환체가 3개의 할로겐 원자를 갖는 할로알킬 치환 방향족 탄화수소인 증진제.

[바람직한 구체예에 대한 설명]

바나듐(아세틸아세토네이트)3은 종래의 방법에 의하여 제조된 하나의 바나듐 양이온과 3개의 에놀레이트 음이온을 갖는 화합물이다. 이것은 또한 바나듐 트리아세틸아세토네이트로서 명명된다.

촉매 전구체는 바나듐(아세틸아세토네이트)3과 구조식 $AlR_{(3-a)}Xa$을 갖는 알킬알루미늄 할라이드와의 반응에 의하여 제조되는 각각의 R는 1 내지 14개의 탄소원자를 갖는 독립적인 알킬이고, 각각의 X는 독립적으로 염소, 브롬, 또는 요오드이고 a는 1 또는 2이다. 이 구조식에 해당되는 알킬알루미늄 할라이드는 각각의 알킬라디칼이 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 알킬알루미늄 모노- 및 디클로라이드이다.

알킬알루미늄 할라이드의 예로는 디에틸알루미늄 클로라이드; 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드; 디-n-부틸알루미늄 클로라이드; 디이소부틸알루미늄 클로라이드; 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드; 이소부틸알루미늄세스퀴클로라이드; 디메틸알루미늄 클로라이드; 디-n-프로필알루미늄클로라이드; 메틸알루미늄 디클로라이드; 및 이소부틸알루미늄 디클로라이드가 있다.

일반적으로 반응은 25 내지 100℃의 온도범위에서 헥산, 톨루엔, 메틸렌클로라이드, 또는 이소펜탄과 같은 탄화수소(또는 치환된 탄화수소) 용매내에서 행해지고 이 용매는 바나듐(아세틸아세토네이트)3으로 포화되고, 반응 시간은 약 5 내지 300분이다. 각각의 반응물은 탄화수소 용매내에 용해할 수 있는 반면, 반응 생성물 즉 촉매 전구체는 그렇지 않아서 침전된다. 20℃에서 헥산내의 바나듐(아세틸아세토네이트)3의 최대 용해도는 1ℓ당 1.9밀리몰이다. 반응 생성물내의 바나듐의 산화상태는 +2이다.

상기 설명한 바와 같이 담체는 선택적이지만 슬러리 예비중합인 경우에는 필수적이다. 담체로는 실리카, 알루미나, 또는 고분자체와 같은 무기물 또는 유기물이 가능하지만 실리카가 바람직하다. 고분자체 담체의 예로는 다공성 가교결합된 폴리스티렌과 폴리프로필렌이 있다. 전형적인 실리카 도는 알루미나 담체는 필수적으로 중합반응을 하지 않는 고체 입자의 다공성 물질이다. 이 담체는 건조 분말 형태로 사용되는데, 약 10 내지 250 미크론의 평균입자 크기를 바람직하게 약 30 내지 100 미크론의 크기를 가지며, 1g당 최소한 200 평방미터 바람직하게는 250 평방미터의 표면적을 갖고, 구멍의 크기는 최소한 약 100 옹스트롬 바람직하게는 최소한 약 200 옹스트롬이다.

일반적으로 사용되는 담체의 양은 담체 1g당 약 0.1 내지 1.0 밀리몰의 바나듐이 사용되며, 바람직하게는 약 0.4 내지 0.9 밀리몰의 바나듐이 사용된다. 실리카 담체속으로 상기 언급한 촉매 전구체를 침투시키는 것은 전자 공여체 용매 또는 다른 용매내에서 그 바나듐(아세틸아세토네이트)3과 실리카겔을 혼합하고 감압하에서 용매를 제거함으로써 행해진다. 그리고 바나듐(아세틸아세토네이트)3은 알킬알루미늄 할라이드와 반응된다.

스프레이-건조 기술을 실리카 또는 다른 유기 고형분 성분을 거의 갖지 않거나 또는 전혀 갖지 않는 좋은 형태를 촉매 전구체를 생성하기 위하여 사용될 수 있다.

할라이드 치환 히드로카르빌 공촉매는 구조식 $AlR_{(3-a)}Xa$을 갖는 것으로, 여기서 각각의 R은 1 내지 14개의 탄소원자를 갖는 독립적인 알킬이고, 각각의 X는 독립적으로 염소, 브롬, 또는 요오드이고, a는 1 또는 2이다. 할라이드 치환 히드로카르빌 공촉매의 예로는 상기 언급한 알킬알루미늄 할라이드를 참조한다. 공촉매는 바나듐(아세테이트)3과 반응하는 알킬알루미늄 할라이드와 같은 것이다.

선택적인 증진제는 최소한 2의 염소를 갖는 염소화 에스테르 또는 과염소화 에테르가 사용될 수 있다. 바람직한 에스테르로는 $Cl_3CCOOC_2H_5$ (에틸 트리클로로아세테이트); $Cl_3CCOOCH_3$ (메틸트리클로로아세테이트); $CCl_3CCl=CClCOOC_4H_9$; $C_6H_5CCl_2COOR$(여기서 R은 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 알킬 라디칼); 및 $Cl_2C=CClCCl_2CO\,OC_4H_9$이 있다. 증진제로는 또는 구조식 $C_3(X)a(F)b(H)c$을 갖는 포화 지방족 할로카본이 사용될 수 있으며, 여기서 X는 독립적으로 염소, 브롬, 또는 요오드이고; a는 6내지 8의 정수이며, c는 0 내지 2의 정수이고, 그리고 a+b+c는 8이다. 이들 할로카본 증진제의 예로는 헥사클로로프로판, 헵타클로로프로판, 및 옥타클로로프로판이 있다. 이들 포화 할로카본 증진제는 미국특허 제 4,892,853호에 언급되어 있다. 또한 증진제로 퍼클로로프로펜 또는 X가 독립적으로 염소, 브롬, 또는 요오드인 경우에 C=C기에 결합된 CX_3기를 갖는 불포화 할로카본과 같은 불포화 지방족 할로카본, 또는 트리클로로톨루엔과 트리클로

로크실렌과 같이 할로알킬 치환체가 최소한 3개의 할로겐 원자를 갖는 할로알킬 치환 방향족 탄화수소가 있다. 할로겐으로는 염소, 브롬, 또는 요오드가 사용될 수 있다. 할로카본 또는 할로알킬 치환체내의 탄소원자의 수소 1 내지 14이고, 그 할로카본 또는 방향족 탄화수소내의 벤젠링의 수소는 1 내지 30이지만 1이 바람직하다.

공촉매는 바나듐 1g 원자당 약 10 내지 500몰의 양으로 촉매 조성물에 존재할 수 있는데, 약 30 내지 150몰의 양이 바람직하다. 약 0.01 내지 10몰 바람직하게는 약 0.1 내지 2몰의 증진제가 공촉매 1몰당 사용될 수 있다.

담지되거나 또는 담지되지 않은 촉매 전구체는 일반적으로 중합되는 단량체의 도입전에 또는 도임과 동시에 중합 반응로속으로 도입된다. 공촉매와 증진제는 단량체의 유입전에 또는 유입과 동시에 이소펜탄과 같은 불활성 용매내의 용액상태로 또는 분리된 상태로 중합 반응로에 부가되는 것이 바람직하다.

상기 설명한 촉매 전구체는 예비고분자 형태로 사용될 수 있다. 예비중합에 대한 기술은 미국특허 제4,970,279호에 개시되어 있다. 전형적으로, 이 예비중합은 희석제 슬러리 중합과 유사한 방법으로 액상에서 행해진다. 이 예비중합에 사용된 촉매 조성물은 유동층 중합에서 사용된 것과 동일하다. 차이점은 사용되는 단량체와 단량체: 촉매 전구체의 무게비인데, 무게비는 최소한 약 10:1, 전형적으로 약 50:1에서 300:1이다. 이 숫자는 선택되는 특정의 촉매 조성물에 따라 변화된다는 것을 주시해야 한다. 적절한 예비고분자의 예로는 에틸렌의 호모예비고분자, 에틸렌/프로필렌 예비공중합체, 에틸렌/1-헥센-예비공중합체, 에틸렌/프로필렌/1-헥센 예비 3중합체, 및 에틸렌/프로필렌/디엔 예비3중합체가 있다. 예비 고분자는 주중합의 수지생성물과 동일할 필요는 없다.

생성된 예비고분자의 양은, 촉매 전구체 1g당 예비고문자 g의 의미로, 예비고분자의 조성, 생성된 고분자의 조성, 및 사용된 촉매의 생산성에 달려 있다. 적재되는 예비고분자는 수지 생성물내에서 예비고분자 잔류물을 최소화하도록 선택한다. 에틸렌 호모예비고분자나 또는 에틸렌/프로필렌 예비공중합체를 사용하는 경우에, 적재되는 예비고분자는 촉매 전구체 1g당 약 10 내지 500g의 예비고분자가 사용되고 바람직하게는 약 50 내지 300g의 예비고분자가 사용된다.

전형적인 예비중합은 슬러리 예비중합기내에서 행해질 수 있다. 이 장치는 단량체 공급계, 반응용기, 및 불활성 스크리너(screener)를 포함한다. 반응로는 양호한 고체 혼합을 위하여 나선의 리본 교반기를 갖고, 고체 배출을 용이하게 하기 위하여 바닥 콘(cone)을 갖는 재킷 압력 용기이다. 에틸렌은 불순물을 제거하기 위하여 A4 또는 13X 분자체를 통하여, 그리고 나서 유속을 측정하기 위하여 유속계를 통하여 실린더로부터 공급되며, 이때 압력은 조절된다. 필요하다면, 다른 올레핀도 실린더 헤드공간에 공급되는 질소압력하에서 딥 튜브(dip tube)를 통하여 실린더로부터 공급된다. 이들은 또한 4A 또는 13X 분자체를 통하여 그리고 유속계를 통하여 통과한다. 단량체는 반응로 헤드공간 또는 부표면으로 공급될 수 있으며, 부표면은 물질 전달 단계를 생략함으로써 반응속도를 증가시킬 수 있는 것이 바람직하다. 온도는 밀폐된 루우프(loop) 템퍼(tempered) 수계(water system)로써 조절된다. 압력은 벤트/메이크업계(vent/make-up system)로써 조절된다.

종료된 예비중합된 촉매는 스킨, 응고체, 및 가스상 반응로에서 공급 방해를 야기시키는 다른 종류의 큰 입자를 제거하기 위하여 여과된다. 이 여과는 10메쉬스크린을 갖는 진동성 스크리너로써 행해진다. 이 스크리너는 예비중합된 촉매 활성을 유지하기 위하여 질소 분위기하에서 유지된다. 큰 입자의 물질은 수집하여 폐기한다. 바람직한 작은 입자 부분은 실린더로 방출되어 저장되어 포장한다.

전형적인 예비중합법은 완만한 조건하에서 에틸렌 및 선택적으로 공단량체의 슬러리 중합이다. 이소펜탄, 헥산, 및 헵탄이 용매로 사용될 수 있으며, 이소펜탄이 그 높은 휘발성 때문에 바람직하다. 완만한 조건은 예비중합 수 개월 후에 일어날 가스상 중합에 적합한 충분한 활성을 유지하도록 예비중합 도중에 촉매 열화를 최소화하기 위하여 필요하다. 이러한 조건은 촉매 조성물에 따라 다르게 변화하지만, 전형적으로 온도는 약 25 내지 70℃이고, 단량체의 부분 압력은 약 15 내지 40psi이고, 촉매와 촉매 증진제의 수준은 바나듐 1몰당 약 1 내지 5몰이다. 적재되는 예비 고분자는 담지되는 촉매 전구체의 1g당 약 10 내지 500g이며, 바람직하게는 약 50 내지 300g이다. 예비 고분자의 공단량체 함량은 0 내지 15중량%이다. 수소 또는 기타의 쇄 전이제가 중합 초기에 또는 중합중에 부가되어 분자량을 조절할 수 있다. 부수적인 올레핀 또는 디엔이 부가될 수도 있다. 중합이 완료되면, 교반기는 정지되고 고형성분은 안정화되어 과량의 용매를 기울여서 제거한다. 잔류하는 용매는 건조시켜서 제거하는데, 촉매 열화를 피하기 위하여 낮은 온도에서 행한다. 건조된 예비고분자 촉매는 불활성 스크리너를 통하여 저장 실린더로 방출되며, 이때 큰 입자(+20 메쉬)를 제거한다.

EPR 중합은 기상에서 또는 용액상에서 상기 설명한 바와 같은 예비중합법에 의하여 행해질 수 있지만 기상에서 행하는 것이 더 바람직하고, 가장 바람직하게는 입자화된 EPM 또는 EPDM으로 이루어진 유동층내에서 행할 수 있다. 이 유동층은 교반된 유동층 반응로 또는 유동층 반응로가 가능하지만, 이들은 교반되지 않는다. 유동층에 있어서 1초당 표면상의 속도는 약 1 내지 4.5 feet이며, 바람직하게는 약 1.5 내지 3.5 feet이다. 전체의 반응로 압력은 약 150 내지 600 psia의 범위이고, 바람직하게는 약 250 내지 500 psia이다. 에틸렌 부분 압력은 약 25 내지 350 psi의 범위이고, 바람직하게는 약 80 내지 250psi이다. 온도는 약 0 내지 100℃의 범위가 가능하다. 에틸렌, 프로필렌, 및 수소(또는 다른 쇄 전이제)의 가스상 공급기류는 반응로 회수라인에 바람직하게 공급되는 반면, 액상의 에틸리덴 노르보르넨 또는 다른 디엔 및 촉매 용액은 유동층 반응로에 직접 공급되어 혼합 및 분산을 양호하게한다. 촉매 전구체를 함유하는 예비고분자는 촉매 공급기로부터 유동충 속으로 이동된다. EPM 또는 EPDM 생성물의 조성은 기체상에서의 프로필렌/에틸렌 몰비와 유동층내에서의 디엔 농도를 변화시킴으로써 변할 수 있다. 이 생성물은 유동층 수준이 중합과 함께 형성될 때 반응로부터 간헐적으로 방출된다. 이 생성속도는 촉매 공급 속도를 조절함으로써 조절된다.

반응로내에서의 단량체의 몰 비는 이 분야의 당업자에서 잘 알려진 바와 같이 촉매 조성물을 달리함으로써 달라질 수 있다. 프로필렌/에틸렌 몰 비는 3중합체속에 결합된 프로필렌의 수준을 제어하기 위하여 조절된다. 상기 설명한 바나듐 촉매에 대하여 약 0.35:1 내지 3:1의 범위가 바람직하다. 수소/에틸렌 몰 비는 이 3중 합체의 평균 분자량을 제어하기 위하여 조절된다. 동일한 촉매 조성물에 있어서, 약 0.001:1

내지 0.3:1의 범위가 바람직하다. 유동층내의 디엔수준은 유동층의 무게에 대하여 약 1 내지 15중량%의 범위이며, 바람직하게는 약 2내지 10중량%이다. 에틸리덴 노르보르넨(ENB)외에 사용가능한 디엔의 예로는, 1.4 헥사디엔 및 디시클로펜타디엔 이량체가 있다.

응집형상을 감소시키기 위한 단계가 가스상 중합내에서 취해질 수 있다. 예를 들어, 유동 조제가 미국 특허 제 4,994,534호에 기재된 바와 같이 제공될 수 있다. 또한 반응로와 생성물 포트(pot)사이의 생성물 방출관은 생성물 낙하중간에서 큰덩어리로 종종 막힌다. 그 관내에서의 질소의 연속적인 주입은 막히는 문제를 예방한다. 또한 반응로 표면을 낮은 표면에너지 물질로 도포하면 막히는 속도를 감소시키는 잇점을 가져온다. 나아가서, 유동층내에서의 정전기 수준의 제어는 정전 유도입자 응집을 방지한다. 정전은 반응속도의 제어, 가스 조성의 빠른 변화, 정전-중성화 화학물질의 선택적 사용, 및 알루미늄 알킬로의 표면 비활성화에 의하여 만족스런 수준까지 조절될 수 있다.

정전은 또한 카본 블랙과 같은 불활성 전도성 입자물질의 소량을 사용하여 제어될 수 있다. 불활성 입자물질의 양은 정전을 제어할 정도로 즉 유동층 무게기준으로 약 0.5 내지 1.5 중량%로 사용된다. 카본 블랙은 바람직한 정전 방지 물질이다. 불활성 전도성 입자 물질의 평균 입자 크기는 약 0.01 내지 150 미크론의 범위이며, 약 10 미크론이 바람직하다. 이 평균 입자 크기는 입자 그 자체에 관한 것이거나 또는 카본 블랙과 같은 응집체에 관한 것이다. 사용되는 카본 블랙 물질은 약 10 내지 100 나노미터의 1차 입자 크기를 가지며 약 0.1 내지 10 미크론의 응집체(1차 구조)의 평균크기를 갖는다. 카본 블랙의 표면적은 1g당 약 30내지 1500 평방미터이고 100g당 약 80 내지 350 입방센터미터의 디부틸프탈레이트(DBP) 흡수를 나타낸다. 수분과 산소의 흔적을 제거하기 위하여 반응로 속으로 도입시키기 전에 그 입자물질을 처리하는 것이 바람직하다. 이는 질소 가스로서 그 입자물질을 세척하고 종래의 절차에 따라 가열함으로써 행해질 수 있다. 다른 정전방지제도 예를 들어 미국 특허 제 5,194,526호에 언급된 바와 같이 정전기 수준을 제어하는데 효과적임이 밝혀졌다.

공단량체, 수지, 촉매 및 유동층내에서의 액체의 혼합물의 체류시간은 약 1.5 내지 8시간의 범위이며, 바람직하게는 약 2 내지 4시간이다. 최종의 EPM 또는 EPDM 생성물은 약 35내지 80중량%의 에틸렌, 약 18내지 50중량%의 프로필렌, 및 약 0내지 15중량%의 디엔의 공단량체를 함유할 수 있다. EPM 또는 EPDM의 전체 무게에 대한 중량%로의 결정화도는 0(반드시 무정형임) 내지 약 15중량%(거의 무정형임)의 범위이다. Mooney 점도는 약 10내지 150의 범위이고 바람직하게는 약 30 내지 100이다. Mooney 점도는 EPM 또는 EPDM을 대형의 회전자가 부착된 용기로 도입시키고, 100℃에서 1분간 예열시키고, 그 다음 같은 온도에서 4분간 교반하여서 측정한다. 점도는 통상의 방법으로 100℃에서 측정된다.

유동층 반응로는 미국특허 제 4,482,687호에 기재된 반응로나 또는 폴리에틸렌과 같은 것을 가스상 제조하기 위한 다른 종래의 반응로가 사용될 수 있다. 이 유동층은 그 반응로내에서 생성되는 동일한 과립상의 수지로 통상 만들어진다. 그래서 중합과정중에, 이 유동층은 형성되 고분자 입자, 성장하는 고분자 입자, 및 입자를 분리하여 유체와 같이 행동하기 위하여 충분한 속도로 또는 유속으로 도입된 가스상 성분을 변형하고 중합가능하도록 유동화된 촉매입자로 이루어진다. 이 유동가스는 초기 공급분, 보상 공급부, 및 사이클(리사이틀) 가스 즉 단량체와 바람직하다면 개질제 및/또는 불활성 담체 가스로 이루어진다. 전형적인 사이클 가스는 에틸렌, 질소, 수소 및 프로필렌으로 이들은 단독으로 또는 조합하여 사용된다. 이 고정은 배치식 또는 연속식으로 행해지는데, 후자가 바람직하다. 제 1 반응로의 중요 부분은 용기, 베드, 가스 분포 플레이트, 입출구 파이프, 콤프레서, 사이클 가스 냉각기, 및 생성물 방출계이다. 용기내의 베드위에는 감속 구역이 있고, 베드내에는 반응 구역이 있다. 이들은 모두 가스 분포 플레이트위에 있다.

반응로내에서는 필요하다면 변화가 시되될 수 있다. 하나는 사이클 가스 콤프레서를 냉각기의 상부지류로부터 하부지류까지 재위치시킬 수 있고, 다른 하나는 생성물 방출용기의 수준을 향상시키기 위하여 생성물 방출 용기(교반되는 생성물 탱크)의 상부로부터 반응로의 상부까지 통풍관을 부가시키는 것이다.

본 발명의 잇점은 개선된 경화 성능, 고온 결정화도의 개선, EPM 및 EPDM의 제조와 밀도 및 단량체 함량을 변화시키는 폴리에틸렌의 제조를 위한 상업적으로 이용가능한 용액 촉매 조성물보다 더 양호하거나 동등한 촉매 조성물의 제공, 및 양호한 입자 형태에서 발견될 수 있다.

상기 설명한 바와 같이 본 발명의 방법은 폴리에틸렌을 제조하는데에도 사용될 수 있다. 이들 폴리에틸렌은 분자량의 좁은 분포와 공단량체의 좁은 분포로 특징되는 균질성이다. 상기 설명한 촉매 조성물이 사용될 수 있는 전형적인 방법은 상기 언급한 미국 특허 제 4,508,842호에 나타나 있다. 이 방법에서는 개질제가 요구된다. 그러나 본 발명의 촉매 조성물에서는 개질제를 포함하지 않는다. 촉매 전구체는 EPR 제조에 있어서와 같이 폴리에틸렌 제조에 있어서 예비고분자 형태로 사용될 수 있다. 균질의 폴리에틸렌의 제조에 바람직한 온도는 약 45 내지 85℃이다. 일반적으로 폴리에틸렌은 에틸렌과 3 내지 12개의 탄소원자 바람직하게는 3 내지 8개의 탄소원자를 갖는 하나 또는 그 이상의 알파-올레핀과의 공중합체이다. 이 알파-올레핀의 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 및 1-옥텐이 있다. 전형적인 공단량체의 몰 비는 다음과 같다 : 프로필렌/에틸렌 비는 약 0.05:1 내지 2.5:1의 범위이고 바람직하게는 약 0.25:1 내지 1.5:1의 범위이다. 1-헥센/에틸렌 몰비는 약 0.005:1 내지 0.050:1의 범위이고, 바람직하게는 약 0.008:1 내지 0.012:1의 범위이다.

본 특허출원에서 언급된 특허들은 여기에 참고로 예시하였다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 예시된다

[실시예 1 내지 7]

본 실시예에 있어서, 촉매 전구체의 제조와 중합에 사용된 반응로는 1 리터짜리 재킷 교반 입력 반응로이다. 중합은 헥산 슬러리내에서 행해진다.

매 조성물은 바나듐 기저 촉매 전구체, 공촉매 및 증진제를 포함한다. 담지되지 않은 촉매 전구체는 바나듐(아세틸아세토네이트)3을 디에틸알루미늄 클로라이드와 반응시켜 제조한다. 반응은 50℃에서 45분간 바나듐 화합물로 포화된 헥산내에서 행한다. 각 성분은 Al/V의 원자비가 약 2.5:1이 되도록 충분한 양으로 사용한다.

1.21g(3.5mmol)의 바나듐(아세틸아세토네이트)3을 50℃에서 550밀리리터의 헥산에 용해시키나. 용해되지 않은 고형분으로부터 용액을 따른다. 헥산내의 디에틸알루미늄 클로라이드 1.5몰 용액 33밀리리터(50mmol)를 부가시켜 침전을 형성시킨다. 이 혼합물을 45분간 교반하고 대기온도까지 냉각시킨다. 헥산을 다시 따라내고, 침전물을 헥산 100 밀리러터 분량으로 두 번 연속하여 세척하고 침전물을 진공하에서 건조시킨다. 건조된 고형분(침전물)은 0.675g에 달한다. 이를 분석하면 고형분은 1g당 3.36 밀리몰의 바나듐 100%의 산화상태는 +2로 나타난다.

담지되는 촉매 전구체의 제조는 다음과 같다 : 50 밀리리터의 반응로에 40 밀리리터의 건조 테트라히드로퓨란(THF) 및 수밀리몰의 바나듐(아세틸아세토네이트)3을 넣는다. 이 혼합물을 모드 바나듐 화합물이 용해될 때까지 질소하에서 교반시킨다. 이 용액에 5.0g의 탈수화 실리카를 부가시킨다. 질소 세척이나 또는 고진공하에서 용매를 제거한다. 분리된 담지된 바나듐(아세틸아세토네이트)3은 담지된 촉매 전구체의 1g당 0.5 밀리몰의 바나듐이 적재된다.

동일한 50 밀리리터 반응로에 상기 제조된 담지된 촉매 전구체 3.5g과 35 밀리리터의 헥산을 부가시킨다. 이 혼합물에 2.9 밀리리터의 DEAC(헥산내의 DEAC의 1.5몰용액; 담지된 촉매 전구체 1g당 DEAC 1.25밀리몰)를 부가시킨다.

이 혼합물을 교반하고 고진공하에서 건조시킨다. 바나듐 100%의 산화상태는 +2이고 A1/V 원자비는 약 2.5:1이다.

[중합]

1리터 교반 배치 반응로에 질소하에서 600밀리리터의 건조 헥산을 충진시킨다. 촉매 전구체를 충진시키고 분자량 조절을 위하여 수소를 1회 배치 충진한다. 반응로를 1:1 몰비 가수조성을 형성하는 에킬렌 및 프로필렌으로 바람직한 반응 온도로 120psi까지 가압한다. 다음에 필요하다면 ENB를 충진한다. ENB의 초기 충진은 5밀리리터이다. 증진제를 충진하고 공촉매를 부가하기 전에 반응로 용액 온도를 5 내지 10℃ 낮춘다. 공촉매를 부가시키고 반응로 용액을 원하는 온도까지 상승시킨다. 120psi에서 반응로 압력을 유지하도록 프로필렌과 에틸렌 0.25 C3/C2 몰비로 공급한다. 필요하다면, 반응로내의 일정 농도를 유지하기 위하여 ENB를 부가시킨다. 60분간의 반응기간 종료시에, 중합반응을 급냉하기 위하여 반응 용액속으로 에탄올을 주입시킨다. 에탄올내에서 응집시켜서 고분자를 분리하고 여과한다.

촉매 생산성은 질량수지에 의하여 결정되고, 고분자 조성은 NMR(핵자기공명) 분석에 의하여 측정된다.

실시예 1 내지 4에 있어서, 전구체는 담지되지 않고, 실시에 5 내지 7에 있어서, 전구체는 담지된다. 수지의 여러 가지 물성과 가능한 중합공정조건은 표에 나타나있다.

[표 1]

실시예	전구체 (mmol)	공촉매 (mmol)	증진제 (mmol)
1	0.078	DEAC/1.5	ETCA/1.95
2	0.052	DEAC/1.5	PCP/1.5
3	0.056	DEAC/1.5	ETCA/0.8
4	0.095	TIBA/1.74	$CHCl_3$/1.0
5	0.026	DEAC/1.5	ETCA/0.8
6	0.065	DEAC/1.5	ETCA/0.08
7	0.03	DEAC/1.5	PCP/1.5

[표 1a]

실시예	촉매생산성 (g/mmolV)	유동지수 (g/10min)	Mooney점도 (EST ODR)	경화도 (H)-M(L)
1	423	6.74	29	31
2	687	11.97	73	29.8
3	507	17.33	130	28.5
4	329	5.16	43	18.7
5	910	1.94	103	30.3
6	529	29.91	33	27.9
7	851	61.	19	24.2

(실시예 및 표 주석)

1. DEAC=디에틸알루미늄 클로라이드

TEAL=트리에틸알루미늄

ETLA=에틸 트리클로로아세테이트

C2=에틸렌

C3=프로필렌

ENB=에틸렌 노르보르넨

mmol=밀리몰

2. 촉매생산성(g/moolV/hr)=시간당 바나듐 밀리몰당 생성된 EPDM 의 g수.

3. 유동지수(g/10min)=190℃ 에서 ASTM D-1238, Condition F 및 21.6kg에서 측정된 유동지수

Mooney 점도 (EST ODR)= 진동 디스크 레오미터(ODR)를 사용하여 측정한 Moomey 점도, 160℃ 및 100cpm에서의 1° arc에서 ODR을 사용하여 ASTM D-3568 formula No. 1에서 측정한 M(L)로써 표준 조건[M(L)(최소 토오크 저항)1+4 125℃]에서의 검 Mooney 점도의 선형 관계로부터 측정된다.

5. 경화도 ; M(H)-M(L)= 소형의 내부 믹서에 대한 하기 절차 6,1,2, DHK Practice D-3182 후에 ASTM D-3568의 formula No.1을 사용한다. 90℃로 유지된 혼합헤드를 갖는 Brabender(상표) 믹서가 사용된다. 가황특성을 ODR에 대한 ASTM D-2084 시험법으로 측정한다. 경화계 시험 캐비티는 160℃에서 유지된다. 이 디스크는 100cpm에서 1° arc 회전진폭을 통하여 진동된다. 최대 진폭까지 디스크를 회전시키는데 요구되는 힘을 계속하여 측정한다. 최대 토오크 저항, M(H), 및 M(L) 사이의 차이를 기록한다.

6. 실시예 4는 비교실시예이다. TIBA 공촉매 및 클로로포름 증진제를 사용할 때, 실시예 4는 매우 낮은 촉매 생산성 값과 경화도 값을 갖는다. 20이하의 경화도는 열등한 것으로 생각되고, 20 내지 25 사이의 경화도는 만족스런 정도이고, 25이상의 경화도는 우수한 것으로 생각된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

바나듐(아세틸아세토네이트)3과 구조식 $AlR_{(3-a)}Xa$를 갖는 알킬알루미늄 할라이드의 반응 생성물로 필수적으로 구성되고, 상기식에서 각각의 R은 1내지 14개의 탄소원자를 갖는 독립적인 알킬이고, 각각의 X는 독립적으로 염소, 브롬, 또는 요오드이고, a는 1 또는 2이며, 전구체내에서의 알루미늄 대 바나듐의 원자비는 1:1 내지 3:1이고, 그리고 반응생성물내의 바나듐의 산화 상태는 +2인 것을 특징으로 하는 촉매 전구체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알킬알루미늄 할라이드는 디에틸알루미늄 클로라이드인 것을 특징으로 하는 촉매 전구체.

청구항 3

(a) 바나듐(아세틸아세토네이트)3과 구조식 $AIR_{(3-a)}Xa$를 갖는 알킬알루미늄 할라이드와의 반응생성물로 필수적으로 구성되며, 상기식에서 각각의 R은 1 내지 14개의 탄소원자를 갖는 독립적인 알킬이고 각각의 X는 독립적으로 염소, 브롬, 또는 요오드이고 a는 1 또는 2이며, 전구체내에서의 알루미늄 대 바나듐의 원자비는 1:1 내지 3:1이고, 반응생성물내의 바나듐의 산화상태는 +2인 촉매 전구체; (b) 선택적으로, 상기 전구체를 위한 담체; (c) 할라이드 치환 히드로카르빌 공촉매; 및 (d) 선택적으로, 최소한 2개의 염소 원자를 갖는 염소화 에스테르; 최소한 3개의 탄소원자와 최소한 6개의 할로겐 원자를 갖는 포화 또는 불포화 지방족 할로카본; 또는 최소한 할로알킬 치환체가 3개의 할로겐 원자를 갖는 할로알킬 치환 방향족 탄화수소인 증진제;로 구성되는 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 4

(a) 바나듐(아세틸아세토네이트)3과 구조식 $AIR_{(3-a)}Xa$를 갖는 알킬알루미늄 할라이드와 반응생성물로 필수적으로 구성되며, 상기식에서 각각의 R은 1 내지 14개의 탄소원자를 갖는 독립적인 알킬이고 각각의 X는 독립적으로 염소, 브롬, 또는 요오드이고 a는 1 또는 2이며, 전구체내에서의 알루미늄 대 바나듐의 원자비는 1:1 내지 3:1 이고, 반응 생성물내의 바나듐의 산화상태는 +2인 촉매 전구체; (b) 선택적으로, 상기 전구체를 위한 담체; 및 (c) 구조식 $AIR_{(3-a)}Xa$를 갖고, R,X 및 a는 상기 정의한 바와 같은 공촉매; 로 구성되는 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 5

(a) 바나듐(아세틸아세토네이트)3과 디에틸알루미늄 클로라이드로 필수적으로 구성되고, 전구체내의 알루미늄 대 바나듐의 원자비는 1:1 내지 3:1 이고, 반응 생성물내의 바나늄의 산화상태는 +2인 촉매 전구체; (b) 선택적으로, 상기 전구체를 위한 실리카 담체; 및 (c) 공촉매로서의 디에틸알루미늄 클로라이드와 증진제로서의 에틸 트리클롤로 아세테이트; 로 구성되는 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 6

(a) 바나듐(아세틸아세토네이트)3과 구조식 $AIR_{(3-a)}Xa$를 갖는 알킬알루미늄 할라이드와의 반응생성물로 필수적으로 구성되며, 상기식에서 각각의 R은 1 내지 14개의 탄소원자를 갖는 독립적은 알킬이고 각각의 X는 독립적으로 염소, 브롬, 또는 요오드이고 a는 1 또는 2이며, 전구체내에서의 알루미늄 대 바나듐의 원자비는 1;1 내지 3:1이고, 반응생성물내의 바나듐의 산화상태는 +2인 촉매 전구체; (b) 선택적으로, 상기 전구체를 위한 담체; (c) 구조식 $AIR_{(3-a)}Xa$를 갖고 R, X, 및 a가 상기 정의한 바와 같은 공촉매; 및 (d) 선택적으로 최소한 2개의 염소원자를 갖는 염소화 에스테르; 최소한 3개의 탄소원자와 최소한 6개의 할로겐 원자를 갖는 포화 또는 불포화 지방족 할로카본; 또는 최소한 할로알킬 치환체가 3개의 할로겐 원자를 갖는 할로알킬 치환 방향족 탄화수소인 증진제; 로 구성되는 촉매 조성물로써 중합 조건하에서 에틸렌, 하나 또는 그 이상의 알파-올레핀, 및 선택적으로 디엔을 접촉시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 방법이 유동층내에서 가스상으로 행해지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

(a) 바나듐(아세틸아세토네이트)3과 디에틸알루미늄 클로라이드로 필수적으로 구성되고, 전구체내의 알루미늄 대 바나듐의 원자비는 1:1 내지 3:1이고, 반응 생성물내의 바나듐의 산화상태는 +2인 촉매 전구체; (b) 선택적으로, 상기 전구체를 위한 실리카 담체; 및 (c) 공촉매로서의 디에틸알루미늄 클로라이드와 증진제로서의 에틸 트리클로로 아세테이트; 로 구성되는 촉매 조성물로써 중합 조건하에서 에틸렌, 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 하나 또는 그 이상의 알파-올레핀, 및 선택적으로 디엔을 접촉시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 촉매 조성물이 예비 중합된 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 방법이 유동층내에서 가스상으로 행해지는 것을 특징으로 하는 방법.