(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

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

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0203235
(24) 등록일자 1999년03월23일

(21) 출원번호 10-1991-0011149
(22) 출원일자 1991년07월02일
(65) 공개번호 특1992-0002640
(43) 공개일자 1992년02월28일

(30) 우선권주장 7/547,718 1990년07월03일 미국(US)
(73) 특허권자 더 다우 케미칼 캄파니 그레이스 스티븐 에스.
미국 미시간 48674 미들랜드 다우 센터 2030
(72) 발명자 로버트이.라포인테
미합중국 미시간 48640 미들랜드 토드 스트리트 3824
(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 백영란

(54) 산화 활성을 갖는 부가 중합 촉매의 제조방법, 당해방법으로 제조된 촉매 및 이의 용도

요약

산화 활성을 갖는 부가 중합 촉매

일반식(2)의 4족 또는 란탄족 금속 유도체를 일반식(3)의 산화제를 사용하여 산화시켜 제조한 일반식(1)의 부가 중합 촉매는 아민 또는 포스핀 부산물의 간섭을 제거한다.

$L_\ell MX^+A^-$ (1)

$L_\ell MX_2$ (2)

$(O_x^{+a})b(A^-)d$ (3)

L은 각각 독립적으로 리간드 또는 리간드 시스템, 특히 치환체를 통해 M에 임의로 공유 결합된 η^5-사이클로펜타디에닐 그룹이고;

ℓ은 정수, 특히 1이며,

M은 4족 또는 란탄족 금속, 특히 티탄 또는 지르코늄이고;

X는 하이드라이드 또는 탄소수 20 이하인 하이드로카빌, 실릴 또는 게르밀 그룹, 실리콘 또는 게르마늄 원자이고, 특히 벤질이며;

A^-는 1가의 경쟁적 비배위 음이온, 특히 퍼플루오로테트라페닐 보레이트이고;

O_x^{+a}는 (+a), 특히 Ag^+또는 페로세늄의 전하를 갖는 양이온 산화제이며;

b 및 d는 전하 평형을 제공하기 위해 선택된 정수이다.

명세서

[발명의 명칭]

산화 활성을 갖는 부가 중합 촉매의 제조방법, 당해 방법으로 제조된 촉매 및 이의 용도

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 촉매로서 유용한 물질의 조성물, 이들 촉매 조성물을 제조하는 방법 및 당해 조성물을 부가 중합 촉매로서 사용하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 촉매 조성물, 이들 촉매 조성물의 제조방법 및 이들 촉매를 사용하여 올레핀, 디올레핀 및/또는 에틸렌계 불포화 단량체를 중합시키는 방법에 관한 것이다.

물론, 부가 중합성 단량체의 중합시 지글러-나타(Ziegler-Natta)유형의 촉매를 사용하는 것은 선해 기술에 익히 공지되어 있다.

일반적으로, 이들 가용성 시스템은 4족 또는 란탄족 금속 화합물 및 금속 알킬 조촉매(cocatalyst), 특히 알루미늄 알킬 조촉매를 포함한다.

유럽 특허원 제0,277,004호에는 비스(사이클로펜타 디에닐)금속 착체를 비배위 상용성 음이온 함유 브뢴스테드산(Brested acid salt)과 반응시킴으로써 형성된 특정의 비스(사이클로펜타 디에닐)금속 화합물이 기술되어 있다. 이 문헌에는 이러한 착체가 올레핀의 중합에서 촉매로서 유용하게 사용된다는 사실이 기

술되어 있다. 이 문헌에 포함된 교시에 대해, 위에서 언급한 유럽 특허원 제0,277,004호를 본 발명에서 참고문헌으로 인용한다.

선행 기술에 따라 제조된 촉매가 촉매 형성으로부터 생성된 부산물 아민 또는 포스핀 화합물의 존재로 인해 부적절하게 영향을 미치는 작용하는 단점이 본 발명에 이르러 밝혀졌다. 즉, 유럽 특허원 제0,277,004호의 방법은 금속 화합물의 리간드와 브뢴스테드산 염의 양이온 사이의 비가역적 반응을 포함한다. 실제로, 이러한 양이온은 통상적으로 촉매가 형성되는 동안 양성자가 리간드로 이동함으로써, 3급 아민 또는 포스핀의 형성을 유발하는 트리알킬 암오늄 또는 포스포늄이다. 이러한 아민 또는 포스핀 화합물은 이들이 부가 중합 반응을 억제시키기 때문에 생성된 촉매의 성분으로서 바람직하지 않다.

비간섭 및 불활성 부산물만을 형성하는 방법으로 활성화된 부가중합 촉매가 제공되는 경우는 바람직할 것이다.

문헌[참조: J. Am. Ch. Soc. 109, 4111-4113 (1987)]에는 d° 유기금속 화합물의 일(1)전자 산화에 의한 양이온성 지르코늄(IV)벤질 착체의 제조방법이 기술되어 있다. 지르코늄 메탈로센의 제조에 사용된 용매는 테트라하이드로푸란 또는 메틸렌 클로라이드이고, 둘 다 목적하는 촉매 형성을 방해하거나 후속 올레핀 중합에 유해한 영향을 미친다. 또한, 상기 문헌에서는 테트라페닐보레이트를 함유하는 산화제가 사용된다. 본 발명에 이르러, 이러한 음이온은 부가 중합 촉매를 제조하기 위한 산화 활성 방법에 사용하기에 부적합한 것으로 밝혀졌다.

선행 그술의 이온성 올레핀 중합 촉매의 위에서 언급한 단점 및 또 다른 단점은 본 발명의 촉매를 사용하는 경우 제거되거나 적어도 감소시킬 수 있는 것이 본 발명에 이르러 밝혀졌다. 또한, 개선된 촉매 활성 방법 및 개선된 부가 중합 방법은 본 발명에 따라 제공된다.

따라서, 본 발명의 목적은 올레핀, 디올레핀 및/또는 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 부가 중합성 단량체의 중합에 유용한 개선된 이온성 촉매 시스템을 제공하는데 있다. 본 발명의 추가의 목적은 이런 개선된 촉매의 제조방법을 제공하는데 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 이러한 개선된 촉매를 사용하는 개선된 중합 방법을 제공하는데 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 간섭 화합물의 형성에 관계되지 않는 개선된 촉매를 제공하는데 있다. 최종적으로, 본 발명의 목적은 중합체 생성물의 분자량 및 분자량 분포를 양호하게 조절할 수 있는 개선된 촉매를 제공하는데 있다.

본 발명에 따라, 부가 중합에 유용한 촉매가 제공되며, 일반식(1)에 상응하는 이들 촉매에는 실질적으로 아민 부산물이 존재하지 않는다.

$$L_\ell MX^+A^-\quad (1)$$

상기식에서,

L은 각각 독립적으로 리간드 또는 리간드 시스템이고,

M은 원소 주기율표의 제4족 또는 란탄족 계열의 금속이며,

X는 하이드라이드 또는 탄소수 20 이하의 하이드로카빌, 실릴 또는 게르밀 그룹, 실리콘 또는 게르마늄 원자이고,

ℓ은 1이상의 정수이며,

A^-은 1가의 상용성 비배위 음이온(compatible noncoordinating anion)이다.

M은 바람직하게는 원소 주기율표의 제4족 금속, 가장 바람직하게는 티탄 또는 지르코늄이다. 또한, X는 바람직하게는 하이드라이드 또는 C_1-C_{10} 하이드로카빌이다.

본 발명에 따라, 일반식(2)에 상응하는 제4족 또는 란탄족 금속의 유도체를 생성된 촉매와 비간섭하는 환원된 형태의, 양이온성 산화제 및 상용성 비배위 음이온을 함유하는 산화제와 접촉시킴을 포함하는, 위에서 언급한 부가 중합 촉매의 제조방법을 제공한다:

$$L_\ell MX_2\quad (2)$$

상기식에서,

L, ℓ, M 및 X는 위에서 정의한 바와 같다.

산화제는 일반식(3)에 상응한다:

$$(O_x^{+a})b(A^-)d\quad (3)$$

상기식에서,

O_x^{+a}는 비브뢴스테드산(non-Brested acid), 제4족 또는 란탄족 금속의 유도체를 산화시킬 수 있는 (+a)의 전하를 갖는 양이온성 산화제이고,

A^-는 위에서 정의한 바와 같으며,

b 및 d는 전하 평형을 제공하도록 선택된 정수이다.

촉매는 제4족 또는 란탄족 금속의 유도체를 임의로 유기 액체와 같은 불활성 희석제 중의 산화제와 접촉시킴으로써 제조할 수 있다.

본 발명에서 원소 주기율표에 관한 모든 사항은 1989년 CRC프레스, 인코포레이션에 의해 공개되고 판권을 갖는 원소주기율표를 언급하는 것이다. 또한, 그룹 또는 그룹들에 관한 것은 번호매김 그룹에 대해 IUPAC시스템을 사용하는 이러한 원소 주기율표에서 반영된 바와 같은 그룹 또는 그룹들이다.

용어 리간드 또는 리간드 시스템은 임의의 보조물, 전자 공여 잔기 또는 전자 공유 잔기를 뜻한다. 이러한 리간드는 음이온성 리간드 및 중성 공여체 리간드를 포함한다.

적합한 음이온성 리간드의 예는 이에 제한 되지는 않지만, R, -R'(OR')mOR, (OR')mOR, $-PR_2$ -SR, -OR, $-NR_2$, 하이드라이드, 및 제14족 원소를 포함하는 유기준금속 라디칼(organometalloid radical)을 포함하고, 여기서 소량의 유기준금속 라디칼의 유기 부분에 포함된 각각의 하이드로카빌 치환체의 탄소수는 1 내지 20이다. 이들 리간드에 있어서, R은 하이드로카빌, 실릴, 게르밀 또는 치환된 하이드로카빌, 실릴, 또는 탄소수 1 내지 24의 게르밀 그룹, 실리콘, 또는 게르마늄 원자이고, R'는 C_{2-10} 알킬렌이며, m은 0 내지 10의 정수이다.

적합한 중성 공여체 리간드(L')의 예는 이에 제한되지는 않지만, ROR, NR_3, PR_3 및 SR_2(여기서, R은 위에서 정의한 바와 같다)를 포함한다.

본 발명에서 사용된 용어 양이온성 산화제는 촉매류가 형성되도록 제4족 또는 란탄족 금속 유도체의 분자 산화를 유발시키기에 충분한 산화 전위를 갖는 유기 또는 무기 이온이다. 일반적으로 바람직하게는 제4족 또는 란탄족 금속의 유도체 화합물이 최고의 원자 산화 상태에 있다. 본 발명의 방법은 분자 산화를 포함한다. 가장 바람직한 양이온성 산화제는 +0.20볼트(V)이상, 바람직하게는 +0.25V이상의 산화 전위를 갖는다. 양이온성 산화제는 브뢴스테드 산이 아니다.

본 발명에서 사용된 바와 같은, 용어 상용성 비배위 음이온은 본 발명의 촉매 시스템에서 전하 평형 음이온으로서 작용하는 경우, 특정한 양이온류에 대해 음이온성 치환체 또는 이의 단편으로 이동시키지 않음으로써 중성의 제4족 또는 란탄족 금속 생성물을 형성하는 음이온을 뜻한다. 상용성 음이온은 촉매의 제조 또는 사용하는 동안 중성으로 변하지 않는 음이온이다.

본원에서 사용된 용어 준금속은 준금속 특성을 나타내는 붕소, 인 등과 같은 비금속을 포함한다.

추가로 바람직한 유도체는 하기 일반식(2')에 상응한다:

LMX_2 (2')

상기식에서,

L는 금속 활성 부위에서 구속된 기하 형태를 부여하고 비수소 원자수가 20 이하인, 치환된 사이클로펜타디에닐의 유도체 또는 편제되지 않은 Π-결합 그룹이고;

M 및 X는 위에서 정의한 바와 같다.

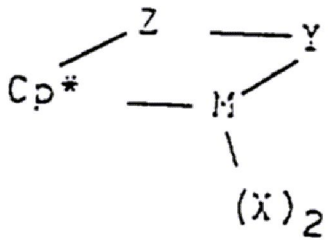
본 발명에서 사용된 용어 구속된 기하 형태는 금속원자가, 환구조의 일부를 형성하는 사이클로펜타디에닐 그룹 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 그룹 위의 하나 이상의 치환체 때문에 활성 금속 부위의 노출을 더 크게하는 것을 뜻하며, 여기서 금속은 모두 인접한 공유 잔기에 결합하고 η^5또는 다른 Π-결합 상호 작용을 통해서 사이클로펜타디에닐 그룹 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 그룹과 결합된다. 금속원자와 사이클로판타디에닐 그룹 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 그룹의 구성 원자 사이의 각각의 결합은 등가일 필요는 없는 것으로 이해된다. 즉, 금속은 사이클로펜타디에닐 그룹 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 그룹에 대해 대칭 또는 비대칭 Π-결합이 될 수 있다.

활성 금속 부위의 기하형태는 추가로 다음과 같이 정의된다. 사이클로펜타디에닐 그룹 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 그룹의 중심은 사이클로펜타디에닐 그룹 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 그룹을 형성하는 원자 중심의 각각의 X,Y 및 Z좌표의 평균으로서 정의할 수 있다. 사이클로펜타디에닐 그룹 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 그룹의 중심과 금속 착체의 각각의 다른 리간드 사이의 금속 중심에서 형성된 각(Θ)은 단일 결정의 X-선 회절의 표준 기술을 사용하여 용이하게 계산할 수 있다. 이러한 각각의 각도는 구속된 기하형태의 금속 착체의 분자 구조에 좌우되어 증가하거나 감소할 수 있다. 하나 이상의 각도(Θ)가, 구속 유도 치환체를 수소로 치환시킨다는 사실만이 다른 비교 착물 보다 작은 이들 착체는 본 발명의 목적을 위해 구속된 기하 형태를 갖는다. 이러한 각도(Θ)하나 이상은 비교 착체에 비하여 바람직하게는 5% 이상, 더욱 바람직하게는 7.5% 감소한다. 모든 결합 각도(Θ)의 평균값은 비교 착체 보다 작다.

바람직하게는, 본 발명에 따르는 제4족 또는 란탄족 금속의 모노사이클로펜타디에닐 금속 배위 착체는 최소 각도(Θ)가 115° 미만이고, 더욱 바람직하게는 110° 미만이며, 가장 바람직하게는 105° 미만으로 되도록 구속된 기하 형태를 갖는다.

매우 바람직한 유도체 화합물은 일반식(Ⅰ)에 상응하는 모노사이클로펜타디에닐 화합물이다:

화학식 1



(I)

상기식에서,

M은 티탄 또는 지르코늄이고,

Cp^*는 M에 대해 η^5결합 형태로 결합된 사이클로펜타디에닐 그룹 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 그룹이며,

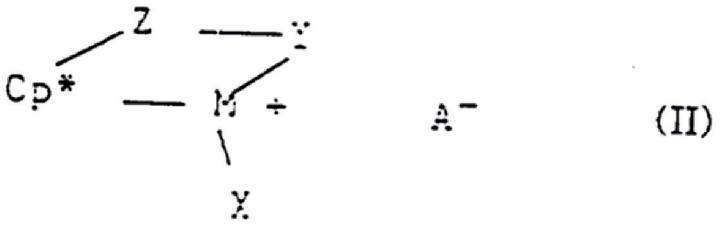
Z는 산소, 붕소, 또는 주기율표의 제14족의 원소를 포함하는 2가의 잔기이고,

Y는 질소, 인, 산소 또는 황을 포함하는 결합 그룹 또는 임의로 Z 및 Y와 함께 융합 환 시스템을 형성하며,

X는 위에서 정의한 바와 같다.

분자를 산화시킨 후, 본 발명의 매우 바람직한 촉매는 일반식(II)에 상응한다:

화학식 2



(II)

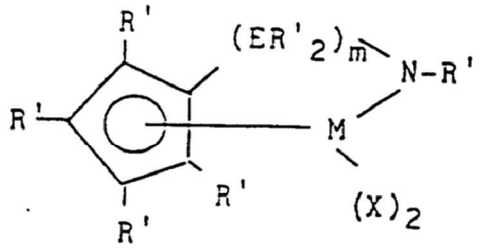
상기식에서,

Cp^*, Z, M, X 및 A^-는 위에서 정의한 바와 같다.

사이클로펜타디에닐 라디칼 중의 각각의 탄소 원자는 하이드로카빌 라디칼, 치환된 하이드로카빌 라디칼(여기서, 하나 이상의 수소원자는 할로겐 원자에 의해 치환된다), 하이드로카빌 치환된 준금속 라디칼(여기서, 준금속은 원소 주기율표의 제4족 중에서 선택된다), 및 할로겐 라디칼로 이루어진 그룹으로부터 선택된 동일하거나 상이한 라디칼에 의하여 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 또한, 이러한 치환체 2개 이상은 융합된 환 시스템을 형성할 수 있다. 사이클로펜타디에닐 라디칼 중의 하나 이상의 수소 원자를 치환시킬 수 있는 적합한 하이드로카빌 라디칼 및 치환된 하이드로카빌 라디칼은 탄소수가 1 내지 20이며 직쇄 및 측쇄 알킬 라디칼, 사이클릭 탄화수소 라디칼, 알킬 치환된 사이클릭 탄화수소 라디칼, 방향족 라디칼 및 알킬 치환된 방향족 라디칼을 포함한다. 적합한 유기준금속 라디칼은 제14족 원소의 일치환, 이치환 및 삼치환된 유기준금속 라디칼을 포함하고, 여기서 각각의 하이드로카빌 그룹의 탄소수는 1 내지 20이다. 특히, 적합한 유기준금속 라디칼은 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 에틸디메틸실릴, 메틸디에틸실릴, 트리페닐게르밀, 트리메틸게르밀 등을 포함한다.

가장 바람직한 유도체 화합물은 일반식(III)에 상응하는 아미도실란 화합물 또는 아미도알칸디일 화합물이다:

화학식 3



(III)

상기식에서,

M은 η^5-사이클로펜타디에닐 그룹에 대해 결합된 티탄 또는 지르코늄이고;

R'는 각각 독립적으로 수소, 실릴, 알킬, 아릴 및 탄소수가 10이하인 이들의 혼합물 중에서 선택되거나 실리콘 원자이며,

E는 실리콘 또는 탄소이고,

X는 각각 독립적으로 하이드라이드, 탄소수 10 이하의 알킬 또는 아릴이며,

m은 1 또는 2이다.

위에서 언급한 가장 바람직한 금속 배위 화합물의 예로는 아미도 그룹의 R'가 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, (이성체 포함), 노르보닐, 벤질, 페닐 등이고; 사이클로펜타디에닐 그룹이 사이클로펜타디에닐, 인데닐, 테트라하이드로인데닐, 플루오레닐, 옥타하이드로플루오레닐 등이며; 위에서 언급한 사이클로펜타디에닐 그룹의 R' 각각은 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, (이성체 포함), 노르보닐, 벤질, 페닐 등이고; X가 메틸, 네오펜틸, 트리메틸실릴, 노르보닐, 벤질, 메틸벤질, 페닐 등인 화합물을 포함한다. 구체적인 화합물은 (3급-부틸아미도)(테트라메틸-η^5-사이클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일지르코늄 디메틸, (3급-부틸아미도)(테트라메틸-η^5-사이클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일티탄디메틸벤질, (메틸아미도)(테트라메틸-η^5-사이클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일지르코늄 디벤즈하드릴, (메틸아미도)(테트라메틸-η^5-사이클로펜타디에닐-1,2-에탄디일티탄디네오펜틸, (에틸아미도)(테트라메틸-η^5-사이클로펜타디에닐)-메틸렌티탄 디페닐, (3급-부틸아미도)디벤질(테트라메틸-η^5-사이클로펜타디에닐)실란지르코늄 디벤질, (벤질아미도)디메틸(테트라메틸-η^5-사이클로펜타디에닐)실란티탄디(트리메틸실릴) 및 (페닐포스피도)디메틸(테트라메틸-η^5-사이클로펜타디에닐)실란지르코늄 디벤질을 포함한다.

가장 바람직한 양태에 있어서, -Z-Y-는 비수소 원자수가 10이하인 아미도실란 또는 아미도알칸 그룹, 즉 (3급-부틸아미도)(디메틸실릴), (3급-부틸아미도)-1-에탄-2-일 등이다.

본 발명의 개선된 촉매의 제조에 사용될 수 있는 유도체 화합물은 공유 결합된 금속 화합물이고, 이 화합물은 반응성 수소(하이드라이드 이탈 그룹, X이외의 것)가 전혀 없거나 잠재적인 반응성 수소를 벌키 보호 그룹에 의해 보호시킨다. 이러한 금속 유도체 화합물 위의 적합한 유기 치환체의 예로는 노르보닐, 네오펜틸, 트리메틸실릴 및 디페닐 메틸이 포함된다. 적합한 유도체 화합물의 예로는 이에 제한되지는 않지만, 테트라노르보닐티탄, 테트라벤질지르코늄, 테트라네오펜틸티탄, 디페녹시비스(트리메틸실릴)지르코늄, 비스(2,6-디이소프로필-4-메틸)페녹시)디벤질티탄, 트리-3급-부틸실옥시)트리메틸지르코늄, 디메톡시디벤즈하이드릴티탄, 비스(2,4,6-트리메틸페녹시)디벤질티탄, 부톡시트리스((트리메틸실릴)메틸)지르코늄, 디노르보닐디메틸티탄, 트리벤질티탄 하이드라이드 등; 사이클로펜타디에닐 및 비스(사이클로펜타디에닐)금속 화합물[예: 비스(사이클로펜타디에닐)디메틸지르코늄, 사이클로펜타디에닐트리벤질지르코늄, 사이클로펜타디에닐트리메틸티탄, 사이클로펜타디에닐트리메틸지르코늄, 비스(사이클로펜타디에닐)디네오펜틸티탄, 사이클로펜타디에닐트리(디페닐메틸)지르코늄, 비스(사이클로펜타디에닐)디페닐지르코늄, 사이클로펜타디에닐트리네오펜틸티탄, 비스(사이클로펜타디에닐)디(m-톨릴)지르코늄, 비스사이클로펜타디에닐디(p-톨릴)지르코늄]; 하이드로카빌 치환된 사이클로펜타디에닐 또는 비스(사이클로펜타디에닐)화합물[예: (펜타메틸사이클로펜타디에닐)-(사이클로펜타디에닐)디메틸지르코늄, 비스(에틸사이클로펜타디에닐)디메틸지르코늄, (펜타메틸사이클로펜타디에닐)트리벤질지르코늄, (n-부틸사이클로펜타디에닐)트리네오펜틸티탄, 사이클로펜타디에닐디메틸티탄 하이드라이드, 비스(사이클로펜타디에닐)비스(디페닐메틸)지르코늄, 비스(3급-부틸사이클로펜타디에닐)비스(트리메틸실릴메틸)지르코늄, 비스(사이클로헥실사이클로펜타디에닐)디메틸지르코늄, (벤질사이클로펜타디에닐)디(m-톨릴)메틸티탄, (디페닐사이클로펜타디에닐)디노르보닐메틸지르코늄, 비스(메틸사이클로펜타디에닐)디페닐지르코늄, (테트라에틸사이클로펜타디에닐)트리벤질지르코늄, (프로필사이클로펜타디에닐)(사이클로펜타디에닐)디메틸지르코늄, 비스(프로필사이클로펜타디에닐)디메틸지르코늄, (n-부틸사이클로펜타디에닐)디메틸(n-부톡시)티탄, 사이클로펜타디에닐디페닐이소프로폭시지르코늄, 사이클로헥실메틸(사이클로펜타디에닐)사이클로펜타디에닐디벤질지르코늄, 비스((사이클로헥실)메틸사이클로펜타디에닐)디벤질지르코늄, 비스(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디하이드라이드, 벤질사이클로 펜타디에닐 디메틸하프늄, 비스(인데닐)디벤질지르코늄, (3급-부틸아미도)디메틸(테트라메틸-η^5-사이클로펜타디에닐)실란 디벤질지르코늄, (벤질아미도)디메틸(테

트라에틸-η^5-사이클로펜타디에닐)실란 디부틸티탄 등]; 금속 하이드로카빌 치환된 사이클로펜타디에닐 금속 화합물[예: ((트리메틸실릴)사이클로펜타디에닐)트리메틸지르코늄, 비스((트리메틸게르밀)사이클로펜타디에닐)디메틸티탄, ((트리메틸스탄닐)사이클로펜타디에닐)트리벤질지르코늄, ((펜타트리메틸실릴)사이클로펜타디에닐)(사이클로펜타디에닐)디메틸지르코늄, 비스((트리메틸실릴)사이클로펜타디에닐)디메틸지르코늄, 펜타((트리메틸실릴)사이클로펜타디에닐)트리벤질티탄, 비스((트리메틸게르밀)사이클로펜타디에닐)디페닐하프늄]; 할로겐 치환된 사이클로펜타디에닐 화합물[예: ((트리플루오로메틸)사이클로펜타디에닐)(사이클로펜타디에닐)디메틸지르코늄, 비스((트리플루오로메틸)사이클로펜타디에닐)디노르보닐지르코늄, ((트리플루오로메틸)사이클로펜타디에닐)트리벤질지르코늄]; 실릴 치환된 (사이클로펜타디에닐) 금속 화합물[예: 비스(사이클로펜타디에닐)디(트리메틸실릴)지르코늄, 사이클로펜타디에닐트리(페닐디메틸실릴)지르코늄]; 브릿징된(bridged) 사이클로펜타디에닐 금속 화합물[예: 메틸렌비스((사이클로펜타디에닐)디메틸지르콘늄), 에틸렌-비스-((사이클로펜타디에닐)디벤질지르코늄), (디메틸실릴렌)-비스-((사이클로펜타디에닐)디메틸티탄), 메틸렌-비스-(사이클로펜타디에닐)디(트리메틸실릴)지르코늄, (디메틸실릴렌)비스(사이클로펜타디에닐디네오펜틸하프늄), 에틸렌-비스-(테트라하이드로인데닐)-지르코늄 디벤질 및 디메틸실릴렌(플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)-티탄 디메틸]을 포함한다.

본 발명의 촉매 조성물에 유용한 기타 화합물, 특히 다른 제4족 또는 란탄족 금속을 함유하는 화합물은 물론 당해 분야의 숙련가에게 명백해질 것이다.

본 발명의 화합물의 제조시에 산화제로서 유용한 화합물은 위에서 기술한 바와 같이, 양이온성 산화제, 및 하나 이상의 상용성 비배위 음이온을 함유하는 것이다.

바람직한 양태에 있어서, 위에서 언급한 일반식(Ⅰ)의 A^{-C}는 중심의 형식적인 전하 함유 금속 또는 준금속 원자가 차폐되어 공유적으로 배위된 다수의 친유성 라디칼을 포함하는 단일 배위 착체인 음이온, 산화 및 후속적인 중합 조건하에 벌키하고 안정한 음이온, 및 촉매를 함유하는 생성된 제4족 또는 란탄족 금속에 대하여 비배위되는 상용성 음이온을 포함한다. 음이온은 Ox^{+a}의 산화력 또는 생성된 촉매의 촉매 특성을 방해하지 않는 전하 평형을 제공하기 위해서만 사용된다. 본 발명의 반응조건하에 안정한 배위 착체를 형성할 수 있는 특정한 금속 또는 준금속은 음이온 중에 포함될 수 있다. 적합한 금속은 이에 제한되지는 않지만, 알루미늄, 금 및 백금을 포함한다. 적합한 준금속은 이에 제한되지는 않지만, 붕소, 인 및 규소를 포함한다. 단일 붕소 원자를 함유하는 배위 착체를 포함하는 음이온이 함유된 산화제가 가장 바람직하다.

본 발명의 촉매 제조에 특히 유용한 붕소를 포함하는 음이온은 일반식(5)로 나타낼 수 있다:

$$[BX_1X_2X_3X_4]^- \quad (5)$$

상기식에서,

B는 3가 상태인 붕소이고,

X_1 내지 X_4는 탄소수 6 내지 20의 동일하거나 상이한 비반응성 오가닐 또는 실릴 라디칼, 또는 규소 원자이다.

또한, X_1 내지 X_4중의 2개 이상은 안정한 브릿징 그룹을 통해 서로 결합될 수 있다. 바람직하게는, X_1 내지 X_4는 반응성 수소 잔기가 부족하다. 즉, 라디칼은 각각 수소가 없거나, 비활성화된 위치에서 수소만을 포함하거나 잠재적인 활성 수소 부위를 보호하기에 충분한 입체 장애를 갖는다. X_1 내지 X_4에 대한 적합한 라디칼의 예로는 탄소수가 6 내지 20인 과불화 하이드로카빌 라디칼, 즉 3,4,5-트리플루오로페닐 등이다.

가장 바람직한 상용성 비배위 음이온은 테트라(펜타플루오로페닐)보레이트이다.

본 발명에 사용하기에 적합한 유기 양이온성 산화제는 페로세늄 이온, 비스-인데닐 철(Ⅲ) 이온, 및 치환된 페로센의 양이온성 유도체 및 유사 분자를 포함한다. 적합한 금속 양이온성 산화제는 Ag^{+1}, Pd^{+2}, Pt^{+2}, Hg^{+2}, Hg_2^{+2}, Au^+ 및 Cu^+를 포함한다. 가장 바람직한 양이온성 산화제는 페로세늄 및 Ag^{+1}양이온이다.

본 발명의 개선된 촉매 제조용 산화제의 예로는 이에 제한되지는 않지만, 페로세늄 테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 금(Ⅰ) 테트라키스 3,4,5-트리플루오로 페닐 보레이트, 은 테트라(펜타플루오로페닐)보레이트 및 1,1'-디메틸페로세늄 테트라키스 3,5-비스트리플루오로 메틸페닐 보레이트이다.

산화제(제2성분)로서 유용한 다른 금속 및 준금속을 함유하는 적합한 화합물의 유사한 목록을 만들 수 있지만, 이러한 목록은 완전한 설명에는 충분하지 않다. 이에 관해서, 상기 목록은 전부를 다 기재할 필요는 없고 당해 분야의 숙련가들에 의해 위에서 언급한 일반식으로부터 쉽게 알 수 있는 다른 금속 또는 준금속을 함유하는 유용한 화합물 및 다른 붕소 화합물로 알려졌다.

임의의 특별한 작용 이론에 구속되기를 바라지 않고, 양이온성 산화제는 중성 종으로 되는 공정에서 제4족 또는 란탄족 금속 유도체 분자의 산화를 유도하는 것으로 밝혀졌다. 산화된 금속 유도체는 일분자 제거 반응에 의해 수소 또는 하이드로카빌 라디칼(·R)이 손실된다. 2개 이상의 이러한 라디칼은 일반식 R_x(여기서, X는 2 이상의 정수이다)의 수소 분자 또는 중성 유기 종을 형성한다. 이들 부산물은 물론 특정한 연속 중합 반응에 무관하거나 간섭하지 않고 반응 혼합물로부터 제거할 수 있다. 이러한 결과는 아민 또는 유사한 반응 부생성물의 형성으로 발생된 촉매 활성화를 위한 공지된 방법에 비하여 훨씬 바람직하다.

활성 촉매의 제조를 위해 합한 두 화합물은 금속 양이온에 대해 음이온의 단편, 특히 아릴 그룹의 이동

을 피할 수 있도록 선택함으로써 촉매적으로 불활성인 종을 형성시켜야 한다. 이는 음이온의 방향족 탄소원자 위의 치환체 뿐만 아니라 제4족 또는 란탄족 금속에 부착된 그룹 위의 치환체로부터 발생되는, 입체 장애에 의해 수행될 수 있다. 따라서, 퍼하이드로카빌 치환된 사이클로펜타디에닐 라디칼을 포함하는 제4족 및 란탄족 금속 화합물(제1성분)은 적은 벌키 라디칼을 포함하는 제1 성분 보다 더 넓은 범위의 두 번째 화합물을 효과적으로 사용할 수 있다. 그러나, 금속 치환체의 양과 크기가 감소함에 따라, 더욱 효과적인 촉매는 페닐 환의 메타(meta) 및/또는 파라(para)위치의 치환체를 갖는 것들과 같은, 분해에 대한 내성이 더 큰 음이온을 함유하는 두번째 화합물을 사용하여 수득한다. 또 다른 의미로 분해에 대한 내성이 더욱 크게 한 음이온은 음이온 중의 불소 치환, 특히 과불소 치환에 의해 수득한다. 불소 치환된 안정화 음이온을 함유하는 제2 성분은 광범위한 제1 성분과 함께 사용할 수 있다.

일반적으로, 촉매는 -100 내지 300℃의 범위 이내의 온도에서 적합한 용매중에서 두 성분을 합하여 제조할 수 있다.

촉매를 사용하여 α-올레핀 및/또는 탄소수 2 내지 18의 아세틸렌계 불포화 단량체 및/또는 단독이거나 혼합물 형태의 탄소수 4 내지 18의 디올레핀을 중합시킬 수 있다. 또한, 촉매를 사용하여 α-올레핀, 디올레핀 및/또는 다른 불포화 단량체와 혼합한 아세틸렌계 불포화 단량체를 중합시킬 수 있다. 일반적으로, 중합반응은 지글러-나타(Ziegler-Natta)또는 카민스키-신(Kaminsky-Sinn) 유형의 중합 반응을 위해 선행 기술에 공지된 조건[즉, 0 내지 250℃의 온도 및 대기압 내지 1,000 대기압(100MPa)]에서 수행할 수 있다. 필요한 경우, 현탁액, 용액, 슬러리 또는 다른 공정 조건을 사용할 수 있다. 지지체를 사용할 수도 있지만 바람직하게는 촉매를 균질한 방법으로 사용한다. 촉매 시스템은 중합 공정에 이의 성분을 직접 가하는 경우 동일반응계 내에서 형성될 것이고 축합된 단량체를 함유하는 적합한 용매 또는 희석제는 상기 중합 공정에 사용될 수 있는 것으로 평가된다. 그러나, 이는 촉매 성분을 중합 혼합물에 가하기 전에 적합한 용매중에서의 분리 단계에서 촉매를 형성하는 것이 바람직하다.

위에서 언급한 바와 같이, 본 발명의 개선된 촉매는 바람직하게는 적합한 용매 또는 희석제중에서 제조될 것이다. 적합한 용매 또는 희석제는 올레핀, 디올레핀 및 아세틸렌계 불포화 단량체의 중합에 용매로서 유용한 선행기술에 공지된 임의의 용매를 포함한다. 적합한 용매는 직쇄 및 측쇄 탄화수소(예: 이소부탄, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 및 이들의 혼합물); 사이클릭 및 알리사이클릭 탄화수소(예: 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 메틸사이클로헥산, 메틸사이클로헵탄); 과불소화 탄화수소(예: 과불소화 C_{4-10} 알칸); 및 방향족 및 알킬 치환된 방향족 화합물(예:벤젠, 톨루엔 및 크실렌)을 포함한다. 적합한 용매는 또한 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 사이클로펜텐, 1-헥산, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1,4-헥사디엔, 1-옥텐, 1-데센, 스티렌, 디비닐벤젠, 알릴벤젠 및 비닐톨루엔(모든 이성체 단독 또는 혼합물을 포함)을 포함하는 단량체 또는 공단량체로서 작용하는 액체 올레핀을 포함한다.

본 발명의 활성 촉매 종은 중심이 양이온성으로 불포화된 금속 중심을 함유하고 올레핀, 디올레핀 및 아세틸렌계 불포화 화합물과 반응성이 있는 금속-탄소 결합을 갖는다. 이러한 금속 중심은 전하 균형된 일반식(A^-)의 음이온성 잔기와 결합된다.

본 발명의 방법에 의해 형성된 촉매는 용액중에 보유되거나 용매로부터 분리시키고, 계속 사용하기 위해 보관할 수 있다. 위에서 언급한 바와 같이, 촉매는 각각의 성분을 중합 용기에 통과시킴으로써 중합 반응이 진행되는 동안 동일반응계 내에서 제조할 수도 있는데, 여기서 성분들은 접촉하고 반응하여 본 발명의 개선된 촉매를 생성하게 된다.

사용된 산화제 화합물에 대한 제4족 또는 란탄족 금속 화합물의 유도체의 당량비는 바람직하게는 0.1:1 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 0.75:1 내지 2:1, 가장 바람직하게는 1.0:1.0의 범위이다. 대부분 중합반응에 있어서, 사용된 촉매:중합성 화합물의 당량비는 10^{-12}:1 내지 10^{-1}:1, 더욱 바람직하게는 10^{-6}:1 내지 10^{-3}:1이다.

특히, 붕소를 함유하는 산화제와 혼합된 모노사이클로펜타디에닐 치환된 티탄 화합물을 기준으로 한 본 발명의 촉매의 몇몇 중요한 특징은 본 발명의 촉매를 단독으로나 디올레핀과 혼합하여 사용함으로써 α-올레핀을 공중합시키는 경우, 공중합체내에 혼입된 고분자량의 올레핀 또는 디올레핀의 양이 통상적인 지글러-나타 형 촉매를 사용하여 제조한 공중합체에 비하여 상당히 증가된다. 에틸렌 및 고급 α-올레핀의 본 발명의 위에서 언급한 티탄계 촉매와의 반응의 상대 비율은 본 발명의 촉매를 사용하여 제조한 공중합체내의 단량체 분포가 단량체성 반응물의 비율에 의해 조절될 수 있는 것과 유사하다.

본 발명에 따라 중합된 부가 중합성 단량체는, 예를 들면, 에틸렌계 불포화 단량체, 아세틸렌계 화합물, 공액 또는 비공액 디엔, 폴리엔, 일산화탄소 등이 포함된다. 바람직한 단량체는 C_{2-10} α-올레핀, 특히 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 및 1-옥텐을 포함한다. 다른 바람직한 단량체는 스티렌, 할로-또는 알킬 치환된 스티렌, 테트라플루오로에틸렌, 비닐벤조사이클로부탄, 및 1,4-헥사디엔을 포함한다.

일반적으로, 촉매는 지글러-나타 형 촉매를 사용하여 제조한 중합체중에서 일반적으로 발견되는 알루미늄, 마그네슘 및 클로라이드와 같은 특정한 미량의 불순물이 존재하지 않는 중합체 생성물을 제조할 수 있도록 선택할 수 있다. 본 발명의 촉매를 사용하여 제조한 중합체 생성물은 알루미늄 알킬과 같은 금속 알킬을 함유하는 일반적인 지글러-나타 형 촉매를 사용하여 제조한 중합체 보다 넓은 범위에 적용된다.

본 발명의 기술한 다음 실시예는 본 발명을 추가로 설명하기 위해 제공하는 것이며, 이로써 본 발명을 제한하는 것으로 해석하여서는 안된다. 달리 언급하지 않는 한, 모든 부 및 %는 중량을 기준으로 하여 나타내었다.

[실시예 1]

촉매 혼합물은 순수하고 탈기된 톨루엔 50ml중의 비스(사이클로펜타디에닐)디벤질지르코늄 50μM과 페로

세늄 퍼플루오로테트라페닐 보레이트 50μM을 혼합하여 제조한다. 혼합물을 청색 페로세늄 색상이 탈색될 때까지 대략 30초 동안 교반한다.

중합

촉매를 혼합된 알칸 용매[엑손 케미칼즈 인코포레이티드(Exxon Chemicals Inc.)에서 시판하는 이소파르(Isopar) E™] 2ℓ, 50psi(350 KPa)에서 수소 75ml, 및 에틸렌(31 기압, 3.1MPa)을 함유하는 혼합물과 4ℓ 반응기 속에서 혼합한다. 반응물을 먼저 탈기시킨 다음 정제시키고 반응기 내용물을 170℃로 가열한다. 여기에 실시예 1의 촉매 용액 100ml를 가한다. 즉시 신속하게 에틸렌을 흡수시키고 반응기 온도를 상승시킨다(흡수된 에틸렌은 분단 100g 이상이고 온도 상승은 17℃ 이상이다). 10분간의 반응기간의 말기에 반응기 내용물을 제거하고 탈휘발시켜 고밀도 폴리에틸렌 46g을 분리시킨다.

[실시예 2]

탈기하고 정제한 톨루엔 25ml에 (3급-부틸아미도)디메틸(테트라메틸-η^5-사이클로펜타디에닐)실란디벤질 지르코늄 25μM 및 페로세늄 퍼플루오로테트라페닐 보레이트 25μM을 가한다. 혼합물을 고체 페로세늄 염의 청색이 탈색될때까지 대략 1분 동안 교반시킨다.

중합

4ℓ 들이 반응기에 혼합된 알칸 용매(이소파르 E™] 2ℓ 및 1-옥텐 300ml를 충전시키고, 150℃로 가열한 다음, 에틸렌을 사용하여 31 기압(3.1MPa)으로 압축시킨다. 모든 성분은 먼저 탈기시키고 정제시킨다. 여기에 상기 촉매 용액 20ml를 가한 다음 에틸렌을 신속하게 흡수시키고 반응기 온도를 크게 상승시킨다(흡수된 에틸렌은 분 당 대략 50g 및 26℃의 온도 상승). 10분간이 반응기간의 말기에, 반응기 내용물을 제거하고 탈휘발시켜 에틸렌/1-옥텐 공중합체 78g을 분리시킨다. 중합체의 1-옥텐 함량은 질량 천칭으로 측정한 결과 7.5몰%이다.

[실시예 3]

촉매 용액은 톨루엔 5ml중의 (3급-부틸아미도)디메틸(η^5-2,3,4,5-테트라메틸사이클로펜타디에닐)실란 디벤질 티탄 및 페로세늄 퍼플루오로테트라페닐 보레이트 각각 10μM을 혼합시킴으로써 제조한다. 30초 동안 교반한 후에 청색 페로세늄이 소모되었고 녹갈색 용액이 형성된다.

중합

상기 촉매 용액을 이소파르-E(1000ml), 1-옥텐(200ml), 수소(50psi에서 50ml, 350KPa) 및 에틸렌(450psi에서 포화됨, 3MPa)을 함유하는 교반된(500rpm) 2ℓ 들이 반응기에 130℃에서 가하면 40℃의 온도 상승이 일어난다. 촉매 용액을 반응기에 가한 10분 후, 내용물을 반응기로부터 제거하고 휘발성분을 스트리핑(stripping)하여 선형 저밀도 폴리에틸렌 104g을 수득한다.

[실시예 4]

촉매 혼합물은 톨루엔(5ml) 중의 페로세늄 퍼플루오로테트라페닐 보레이트 및 2-(η^5-사이클로펜타디에닐)-2-(η^5-플루오레닐)프로판 디벤질 지르코늄의 각각 10μM로부터 제조한다. 1분 동안 교반시킨 후, 녹색 용액이 수득된다.

중합

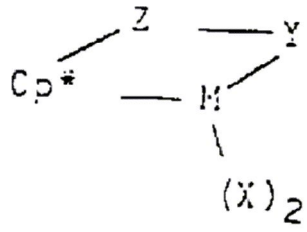
이 촉매 용액을 프로필렌(200g), 이소파르-E(600ml), 및 1-옥텐 (200ml)을 함유하는 교반된 (500rpm) 2ℓ 들이 교반 반응기에 50℃에서 가한다. 촉매를 가하는 경우, 온도가 10℃상승되며 반응기의 내부 냉각 코일을 통해서 -10℃에틸렌 글리콜/물 혼합물의 순환을 3분 동안 유지시킨다. 30분 후, 반응기 내용물을 제거하고 탈휘발시켜 맑은 고무질의 신디오택틱(syndiotactic)프로필렌/1-옥텐 공중합체 167g을 수득한다.

(57) 청구의 범위

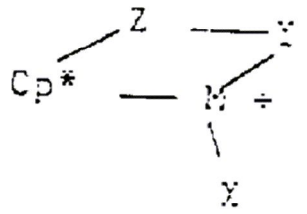
청구항 1

일반식(Ⅰ)에 상응하는 금속 착체를, 생성된 촉매를 간섭하지 않는 환원된 형태의 일반식(3)의 산화제와

접촉시킴을 포함하여, 일반식(Ⅱ)의 부가 중합 촉매를 제조하는 방법.



(I)



(II)

$(Ox^{+a})b(A^{-})d$ (3)

상기식에서, Cp^{*}는 M에 대하여 η^{5}결합 형태로 결합된 사이클로펜타디에닐 그룹 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 그룹이고, Z는 산소, 붕소 또는 원소주기율표의 제14족 원소를 함유하는 2가 잔기이고, Y는 질소, 인, 산소 또는 황을 함유하는 결합 그룹이거나, Z와 Y는 함께 융합된 환 시스템을 형성하고, M은 티탄 또는 지르코늄이고, X는 하이드라이드 또는 탄소수 20 이하의 하이드로카빌, 실릴 또는 게르밀 그룹, 실리콘 또는 게르마늄 원자이고; A^{-}는 1가의 상용성 비배위 음이온이고, Ox^{+a}는 비브륀스테드산, 금속 착체를 산화시킬 수 있는 (+a)의 전하를 갖는 양이온성 산화제이며; b 및 d는 전하 평형을 제공하기 위해 선택된 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 양이온성 산화제의 산화 전위(oxidation potential)가 +0.20V이상인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 양이온성 산화제의 산화 전위가 +0.25V 이상인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, Ox^{+a}가 페로세늄, 비스인데닐 철(Ⅲ), 치환된 페로세늄의 양이온성 유도체 및 금속성 양이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, Ox^{+a}가 페로세늄 또는 Ag^{+1}인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, A^{-}가 일반식(5)로 나타내어지는 방법.

$[BX_1X_2X_3X_4]$ (5)

상기식에서, B는 3가 산화 상태의 붕소이고, X_1 내지 X_4는 동일하거나 상이한, 탄소수 6 내지 20의 비반응성 오가닐 또는 실릴 라디칼, 또는 실리콘 원자이고, X_1 내지 X_4 중의 2개 이상은 안정한 브릿징 그룹(bridging group)을 통해서 서로 결합되거나 결합되지 않을 수 있다.

청구항 7

제6항에 있어서, X_1,X_2,X_3 및 X_4 탄소수 6 내지 20의 과불소화 하이드로카빌 라디칼인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, X가 각각 독립적으로 하이드라이드, 또는 탄소수 10 이하의 알킬 또는 아릴이고, Y가 NR'이고, Z가 $(ER'_2)m$ (여기서, R'는 각각 독립적으로 수소, 실릴, 알킬, 아릴, 또는 탄소수 또는 실리콘 수가 10 이하인 이의 혼합물이다)이며, m이 1 또는 2인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, X가 하이드라이드 또는 C_1-C_{10} 하이드로카빌인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, X가 벤질인 방법.

청구항 11

제1항 내지 10항 중의 어느 한 항에 따르는 방법에 따라 제조된, 아민 또는 포스핀 부산물을 사실상 함유하지 않는 부가 중합 촉매.

청구항 12

제11항에 따르는 촉매를 사용하는 것을 특징으로 하는 부가 중합 방법.