(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 4/16

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0196498
(24) 등록일자 1999년02월22일

(21) 출원번호 10-1992-0002995
(22) 출원일자 1992년02월26일
(65) 공개번호 특1992-0018086
(43) 공개일자 1992년10월21일

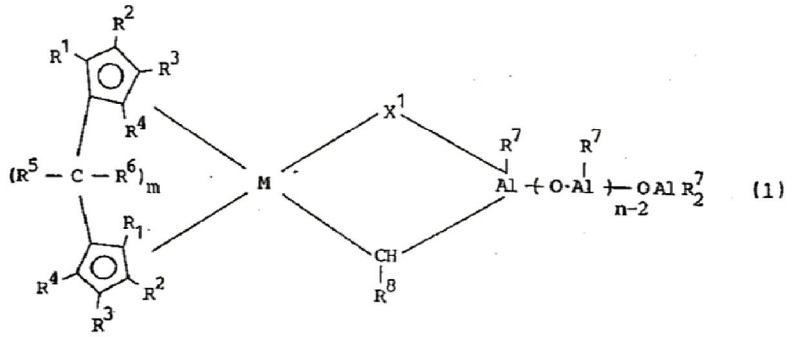
(30) 우선권주장 91-057596 1991년03월01일 일본(JP)
(73) 특허권자 도소 가부시키가이샤 가지와라 야스시
일본국 야마구치켄 신난요시 가이세이쵸 4560반지
(72) 발명자 미야시다 아끼라
일본국 사이다마껭 아게오시 고이즈미 84-90
(74) 대리인 송재련, 한규환

심사관 : 백영란

(54) 방향족비닐 화합물중합용 촉매 및 방향족비닐 화합물 중합체의 제조방법

요약

본 발명은 방향족 비닐 화합물 중합용 촉매를 제공한다. 본 촉매는 다음 일반식(1)로 표시된다.



(1)

상기식에서, M은 IVa족 원소이고, X^1 은 할로겐이고, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 및 R^7 은 독립적으로 수소 또는 탄소수 1내지 6의 알킬 구룹이고, R^8은 수소 또는 탄소수 1내지 5의 알킬그룹이고,

m은 1 내지 6의 정수이고, n은 4 내지 60의 정수이다.

본 발명은 또한 상기한 촉매를 사용하여 방향족 비닐 화합물을 중합하는 방법도 제공한다. 본 촉매는 매우 선택성이 높은 신디오탁틱 구조를 갖는 방향족 비닐 중합체를 제공한다.

명세서

[발명의 명칭]

방향족비닐 화합물 중합용 촉매 및 방향족비닐 화합물 중합체의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 방향족 비닐 화합물 중합용 촉매 및 이 촉매를 사용한 방향족 비닐화합물 중합체의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상술하면, 주로 신디오탁틱 구조로 된 방향족 비닐 화합물 중합체를 선택성이 높게 제조하는 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

방향족 비닐 중합체는 이의 입체구조에 따라 3종류의 형태, 즉, 신디오탁틱 중합체, 이소탁틱 중합체 및 아탁틱 중합체로 분류할 수 있다. 이들 3종류의 중합체중, 신디오탁틱 중합체가 다른 형태의 중합체에 비해, 융점이 높고 결정화속도가 느리기 때문에 내열성 중합체로서 유용하다. 신디오탁틱 방향족 비닐 중합체는 예를들면, 티타늄 할라이드 및 알콕시 티타늄과 같은 티타늄 화합물을 유기 알루미늄 화합물 및 축합체와 접촉시켜 형성한 촉매로 제조한다(참조. 일본국 특허 공개 소62-104818호). 본 발명자들은 본 발명에서 사용된 전이금속 화합물로 구성된 촉매 및 알루목산을 사용함으로써 주로 신디오탁틱 구조를 갖는 방향족 비닐 화합물을 얻을 수 있다는 것을 알게 되었다(일본국 특허출원 평2-53711호).

상기한 선행기술의 방법들은 형성된 신디오탁틱 방향족비닐 중합체는 부산물로서 아탁틱 중합체를 불가피하게 함유하는 단점을 지니고 있다.

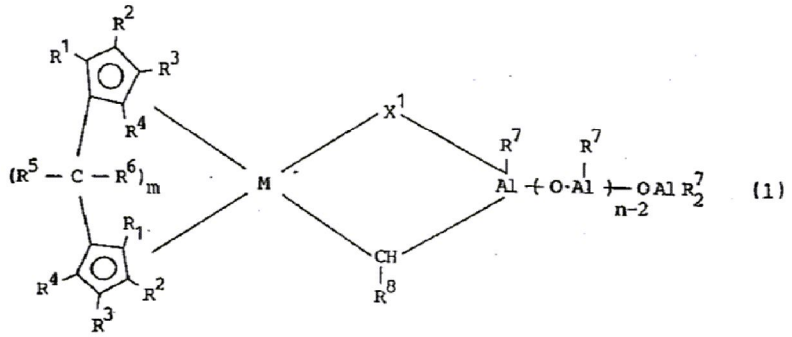
본 발명자들은 상기한 단점을 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 제IVa족의 전이금속 화합물과 알루목

산과의 반응생성물을 단리하여 유도된 촉매를 사용함으로써 신디오탁틱 방향족 비닐 중합체를 선택성이 높게 제조할 수 있다는 것을 발견하고, 이 발견에 기초하여 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명은 방향족 비닐 화합물을 주고 신디오탁틱 구조로 된 중합체로 선택성이 높게 중합하기 위한 촉매와 이의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

본 발명에 따른 방향족 비닐 화합물 중합용 촉매는 다음 일반식(I)로 표시된다:

화학식 1



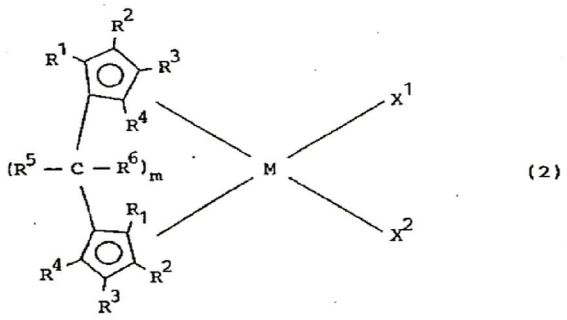
(1)

상기식에서, M은IVa족 원소이고, X^1 은 할로겐이고, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 독립적으로 수소 또는 탄소수 1내지 6의 알킬 그룹이고, R^8은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬그룹이고, m은 1 내지 6의 정수이고,n은 4 내지 60의 정수이다.

본 발명에 따라 방향복 비닐 중합체를 제조하는 방법에서는 상기 촉매를 사용한다.

하기 일반식(2)로 표시되는 전이금속 화합물은 본 발명의 방향족 비닐 화합물 중합용 촉매를 합성하는데 사용된다.

화학식 2



(2)

상기식에서, M은IVa족 원소이고, X^1 및 X^2는 할로겐이고, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, 및 R^6은 독립적으로 수소 또는 탄소수 1내지 6의 알킬 그룹이고, m은 1내지 5의 정수이다.

전이금속(M)은 티타늄, 지르코늄 및 하프늄을 포함하여 주기율표IVa족 원소이다. 이들 전이금속중, 티타늄이 바람직하다.

X^1 및 X^2는 각기 할로겐원자, 바람직하기는 염소이다

R^1 내지 R^6의 치환체인 탄소수 1내지 6의 알킬그룹은 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, n-헥실, 이소헥실등과 같은 직쇄 및 측쇄 알킬 그룹이 포함된다.

두 개의 시클로펜타디에닐 링을 결합하기 위한 결합 그룹의 크기(m)는 1내지 6, 바람직하기는 1내지 20이다.

촉매 성분의 구체적인 예를 들면, 메틸렌비스(시클로펜타디엔일)티타늄 디클로라이드, 에틸렌비스(2,3,4,5-테트라메틸시클로펜타디엔일)티타늄 디클로라이드 등이 포함된다.

방향족 비닐 화합물 중합용 촉매를 합성하는데 사용되는 다른 성분은 알루목산이다. 알루목산의 알루미늄·치환체는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 등과 같은 탄소수 1내지 6의 알킬 그룹이며, 이중 메틸이 바람직하다. 올리고머화도(n)는 4내지 60이다. 그러한 화합물은 다음과 같은 공지된 방법에 따라, 예를 들면 알루미늄 화합물을 결정수 함유 화합물 또는 결정수 함유염(예, 황산구리 수화물, 황산 알루미늄 수화물

등)의 현탁액에 탄화수소 매질중에서 가하여 반응을 유발시켜 제조한다.

방향족 비닐 화합물 중합용 촉매의 합성에 있어서, 전이금속 화합물 대 알루목산의 비율은 몰비로 1내지 10의 범위이다.

상기한 반응 조건하에 반응을 수행한 후, 반응 생성물은 과량의 알루목산으로부터 분리하고 재결정화법 또는 다른 분리법으로 정제함으로써 불순물이 없이 단리할 수 있다. 얻어진 착체는 전이금속에 대한 알루미늄의 원자비가 알루목산의 올리고머도와 같다. 이것은 착체의 분해에 의해 발생되는 메탄양을 측정함으로써 확인된다. 더욱이, 착체의 구조는 H-NMR 측정에 따라 일반식(I)로 표시된다는 것이 확인되었다.

본 발명에 따라 중합하는 방향족 비닐 화합물은 스티렌 및 이의 유도체이다. 스티렌 유도체는 메틸스티렌, 에틸스티렌 및 디메틸스티렌과 같은 알킬스티렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌 및 플루오로스티렌과 같은 할로겐화스티렌, 클로로메틸스티렌과 같은 할로겐 치환된 알킬스티렌, 메톡시스티렌과 같은 알콕시스티렌, 카르복시메틸스티렌, 알킬에테르 스티렌, 알킬실릴스티렌 등이 포함된다.

본 발명에서, 방향족 비닐 화합물은 상기한 촉매 존재하에 중합한다. 중합에서, 알루목산을 제2성분으로서 첨가할 수 있으며, 이 첨가에 의해 촉매 활성이 향상될 수 있다. 중합은 괴상으로 실시하거나 또는 펜탄, 헥산 및 헵탄과 같은 지방족 탄화수소, 시클로헥산과 같은 지환족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소의 용액중에서 실시할 수 있다.

촉매의 농도는 특별히 한정하는 것은 아니나, 0.1 내지 1000밀리몰/ 의 범위가 바람직하다. 중합온도는 한정되지 않으나 -70 내지 150℃가 바람직하다.

본 발명을 다음 실시예를 참조하여 더욱 상세히 설명하며, 본 발명은 이들 실시예로써 한정하는 것은 아니다.

[실시예 1]

메틸렌비스(시클로펜타디엔일)-티타늄-메틸알루목산(4량체)착체의 합성

질소-치환된 슈렝크 반응용기에, 97.4mg(0.37밀리몰)의 디클로로메틸렌비스(시클로펜타디엔일)티타늄을 칭량하여 넣고, 여기에 20㎖의 건조된 톨루엔을 가한다음, 혼합물을 -20℃로 냉각한다. 벤젠중 1.4밀리몰의 메틸알루목산(4량체)의 용액을 1시간에 걸쳐 교반하면서 여기에 적가하여 반응 용액을 실온까지 서서히 올린 후 2일간 계속하여 교반한다. 반응용액은 점차 자색으로부터 적갈색으로 서서히 변화한다. 헥산을 다시 가하고 형성된 침전물을 여과에 의해 모은후 건조하고 재결정시킨다. 수율은 82%이었다.

생성된 착체를 가수분해하여 발생된 메탄을 가스 크로마토그래피로써 측정한다. 메탄의 양은 착체의 구조가 일반식(1)을 나타낸다는 것을 고려하여 계산된 양의 98%에 상당한다. H-NMR에 의한 동정은 다음과 같다.

0.34 ppm (s, 밑단 Al-Me Ti-CH_2 -Al-Me)

0.97 ppm (m, O-Al(Me)-O)

1.31 ppm (m, O-Al(Me)-O)

3.56 ppm (s, C_5H_4 -CH_2 -C_5H_4)

4.9 ppm (t, C_5H_4)

5.3 ppm (t, C_5H_4)

6.67 ppm(s, Ti-CH_2 -Al)

[실시예 2]

질소-치환된 수렝크 형 반응용기에 실시예 1에서 합성한, 20mg(0.041밀리몰)의 착체를 칭량하여 넣고 여기에 10㎖의 톨루엔을 가한다음, 여기에 다시 3.0㎖의 스티렌을 가하고 스티렌을 실온에서 10시간동안 중합시킨다.

중합 반응후, 0.5 의 메탄올을 가하여 반응을 정지시킨다. 반응 생성물을 200㎖의 메탄올 및 2㎖의 염산으로 된 혼합물에 붓고, 충분히 교반시킨다. 형성된 백색 중합체를 여과하여 모으로, 50㎖의 메탄올로 2회 세정한다. 건조된 중합체의 수득량은 0.114g이었다.

이 중합체는 속슬렛 추출기를 사용하여 메틸 에틸 케톤으로 12시간 동안 추출한다. 이 결과. 메틸 에틸 케톤-가용부는 전혀 나타나지 않았다.

얻어진 중합체의 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 평균 분자량으로 65,000이었다. 이의 융점은 시차 주사 열량 측정(DSC) 결과, 267℃이었다. 중합체의 구조는 o-디클로로벤젠중 13_C-NMR에 의해 분석한 결과, 펜타드rrrr은 신디오탁틱 구조에 유래하는 145.5ppm 피크를 기준으로 산출하여 99%이상이었다.

[비교예 1]

비스(시클로펜타디엔일)티타늄-메틸알루목산(4량체)착체의 합성 실시예 1의 메틸렌비스(시클로펜타디엔

일)티타늄 대신에 비스(시클로펜타디엔일)타타늄을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 같은 방법으로 합성을 수행한다. 목적한 생성물의 수율은 62%이었다.

[비교예 2]

사용된 착체가 비교예 1에서 합성한 것을 제외하고는 실시예 2에서와 같은 방법으로 스티렌을 중합한다. 얻어진 중합체는 0.02g이었다. 이 중합체를 속슬렛 추출기를 사용하여 메틸 에틸 케톤으로 12시간 동안 추출한 결과, 메틸 에틸 케톤-가용부가 48% 비율로 함유한 것이 나타났다.

[실시예 3]

벤젠중 4.1밀리몰의 메틸알루목산(4량체)을 가하고 혼합물을 2시간동안 교반한 후 스티렌을 가하는 것을 제외하고는 실시예 2에서와 같은 방법으로 스티렌을 중합한다. 이와 같이하여, 0.65g의 중합체를 수득한다. 이 중합체는 속슬렛 추출기를 사용하여 메틸 에틸 케톤으로 12시간 동안 추출한 결과, 메틸 에틸 케톤-가용부가 5% 정도의 소량으로 함유하는 것이 나타났다.

[실시예 4]

메틸렌비스(시클로펜타디엔일)티타늄-메틸알루목산(16량체)착체의 합성 97.2㎎(0.372밀리몰)의 디클로로메틸렌비스(시클로펜타디엔일)타타늄을 칭량하여 반응기에 넣고, 여기에 20㎖의 건조 톨루엔을 가한다음, 혼합물을 -78℃까지 냉각한다. 톨루엔중 2.98밀리몰의 메틸알루목산(16량체)을 교반하면서 적가하고, 혼합물을 50℃에서 6시간동안 반응하도록 방치한다. 그후 20㎖의 헥산을 가하여 적갈색 고체를 침전시킨다. 고체를 여과에 의해 모으고, 토루엔/헥산으로 재결정한후 건조한다. 목적한 생성물은 71%의 수율로 수득되었다.

얻어진 착체의 가수분해에 의해 발생된 메탄은 가스 크로마토그래피로 정량적으로 측정한 결과, 메탄 양은 착체의 구조가 일반식(I)을 나타낸다는 것을 고려하여 계산양의 106%에 상응하였다.

[실시예 5]

실시예 4에서 합성한, 15㎎(0.0129밀리몰)의 착체를 질소-치환된 슈렝크형 반응용기에 칭량하여 넣고, 여기에 10㎖의 톨루엔을 가한다. 여기에 다시 5.0㎖ 의 스티렌을 가하고,스티렌을 10℃의 반응온도에서 10시간 동안 중합한다. 중합반응후, 0.5㎖의 메탄올을 가하여 반응을 정지시킨다. 반응혼합물을 200㎖의 메탄올 및 2㎖의 염산으로 된 혼합물에 붓고, 충분히 교반한다. 형성된 백색 중합체를 여과하여 모으고, 50 의 메탄올로 2회 세정한다. 건조후, 0.395g의 중합체가 수득되었다.

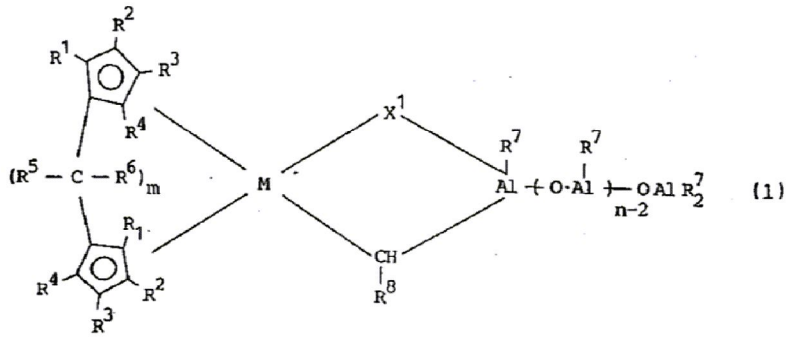
이 중합체를 속슬렛 추출기를 사용하여 메틸 에틸 케톤으로 12시간 동안 추출한 결과, 중합체에는 메틸 에틸 케톤-가용부가 전혀 함유되지 않는 것이 나타났다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 촉매는 신디오탁틱 구조를 가진 방향족 비닐 중합체를 매우 선택도가 높게 제공할 수 있다. 더욱이, 본 발명의 촉매는 선행기술의 촉매에 비해 공촉매 알루목산을 사용하지 않고도 효용성이 충분하기 때문에 경제적으로 유리하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

일반식(1)로 표시되는 방향족 비닐 화합물 중합용 촉매.



상기식에서, M은IVa족 원소이고, X^1 은 할로겐이고,

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 독립적으로 수소 또는 탄소수 1내지 6의 알킬 그룹이고, R^8은 수소 또는 탄소수 1내지 5의 알킬그룹이고, m은 1 내지 6의 정수이고, n은 4 내지 60의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있엇, 촉매가 IVa족의 전이금속 화합물과 알루목산과의 반응 생성물을 단리하여 얻는 착체인 촉매.

청구항 3

제1항의 촉매를 사용하여 중합체가 생성되도록 방향족 비닐 화합물을 중합하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 중합을 알루목산 존재하에 수행하는 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 중합을 촉매 0.1 내지 1000밀리몰/ℓ을 사용하고 -70 내지 150℃의 온도에서 수행하는 방법.