



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C08F 297/08 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0133960

(43) 공개일자 2006년12월27일

(21) 출원번호 10-2006-7004887

(22) 출원일자 2006년03월09일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년03월09일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/008759

(87) 국제공개번호 WO 2005/023889

국제출원일자 2004년08월04일

국제공개일자 2005년03월17일

(30) 우선권주장 03102736.0 2003년09월11일 유럽특허청(EPO)(EP)
60/503,234 2003년09월16일 미국(US)

(71) 출원인 바젤 폴리올레핀 게엠베하
독일 50389 베셀링 브뤼러 스트라쎄 60

(72) 발명자 레스코니 루이지
이탈리아 아이-44100 페라라 비아 팔레스트로 101
페라리 파올로
이탈리아 아이-44100 페라라 비아 레아티 18
체킨 줄리아노
이탈리아 아이-44100 페라라 비아 데이 젤소미니 50

(74) 대리인 특허법인코리아나

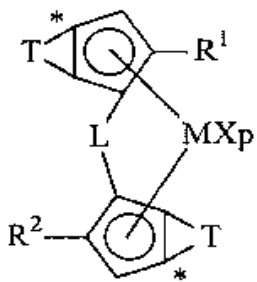
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 헤테로페이스 프로필렌 공중합체의 제조를 위한 다단계공정

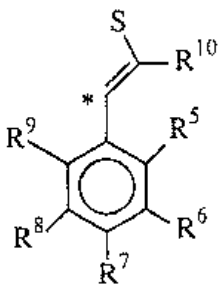
(57) 요약

헤테로페이스 프로필렌 중합체를 수득하기 위한 다단계 공정은 하기의 단계를 포함한다: 단계 a) 중합 조건 하에서, 다공성 유기 중합체에 지지된 촉매 시스템의 존재하에, 프로필렌을 임의적으로 에틸렌 또는 하나 이상의 알파 올레핀과 접촉시키며, [상기 촉매 시스템은 하기를 포함한다: i) 화학식 1의 하나 이상의 메탈로센 화합물(식 중 M이 전이 금속 원소; p가 0 내지 3의 정수; X가, 상동이거나 상이한, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄화수소기; L이 2가 다리 원자단; R¹이 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₂₀-알킬 라디칼; R²가 분지형 C₁-C₂₀-알킬 라디칼; T가, 서로 상동이거나 상이한, 화학식의 부분이고, 식 중 기호로 표시된 원자는 화학식 1의 화합물에서 동일한 기호로 표시된 원자와 결합되며; R⁵-R¹³은, 서로 상동이거나 상이한, 수소 원자 또는 탄화수소기임); ii) 알루미늄 산 또는 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물; 및 선택적으로는 iii) 유기 알루미늄 화합물]; 단계 b) 중합 조건하, 기체상에서, 에틸렌 및 하나 이상의 알파 올레핀을, 선택적으로는 부가적인 유기 알루미늄 화합물의 존재하에서, 접촉시킨다.

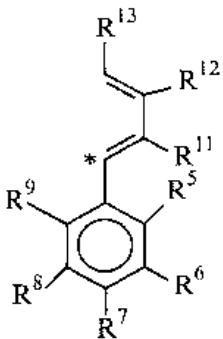
[화학식 1]



[화학식 3a]



[화학식 3b]



특허청구의 범위

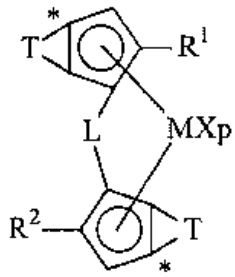
청구항 1.

하기의 단계를 포함하는 다단계 공정:

단계 a) 다공성 유기 중합체에 지지된, 하기를 포함하는 촉매 시스템 존재하에서 프로필렌을 에틸렌 및 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ (식 중, T^1 은 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 알킬 라디칼임)의 알파 올레핀으로부터 임의적으로 선택되는 하나 이상의 단량체와 중합시킴;

i) 하기 화학식 1의 하나 이상의 메탈로센 화합물

[화학식 1]



[식 중, M은 3,4,5,6족 또는 주기율표에서 란타넘 또는 악티늄 족에 속하는 것들로부터 선택되는 전이 금속 원소이고;

p는 0 내지 3의 정수이고, 금속 M의 형식적인 산화수에서 2를 뺀 수와 동일하고;

X는, 상동이거나 상이한, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 R, OR, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ 또는 PR₂ 기이며, 식 중 R은 주기율표의 13-17족에 속하는 이종 원자를 임의 포함하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알킬아릴 또는 C₇-C₂₀ 아릴알킬 라디칼이며; 또는 2개의 X는 치환되거나 또는 비치환된 부타디에닐 라디칼 또는 OR'O 기(식 중, R'가 C₁-C₂₀ 알킬리덴, C₆-C₄₀ 아릴디엔, C₇-C₄₀ 알킬아릴디엔 및 C₇-C₄₀ 알킬아릴디엔 라디칼로부터 선택된 2개의 라디칼임)를 임의적으로 형성할 수 있고;

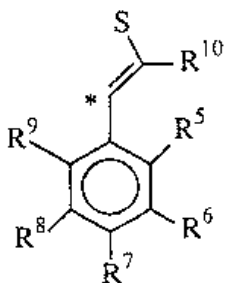
L은 주기율표의 13-17족에 속하는 이종 원자를 임의 포함하는, C₁-C₂₀ 알킬리덴, C₃-C₂₀ 시클로알킬리덴, C₆-C₂₀ 아릴리덴, C₇-C₂₀ 알킬아릴리덴, 또는 C₇-C₂₀ 아릴알킬리덴 라디칼, 및 5 이하의 규소 원자를 함유하는 실릴리덴 라디칼로부터 선택되는 2개의 다리 원자단(bridging group)이고;

R¹은, 주기율표의 13-17족에 속하는 하나 이상의 이종 원자를 임의 포함하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₄₀-알킬 라디칼이고;

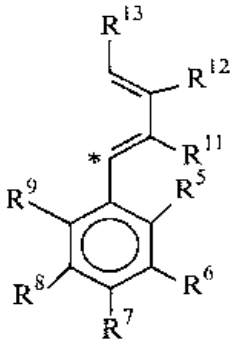
R²는 분지형 C₁-C₄₀-알킬 라디칼이고;

T는, 서로 상동이거나 상이한, 하기 화학식 3a 또는 3b의 부분이며:

[화학식 3a]



[화학식 3b]



식 중, 기호 *로 표시된 원자는 상기 화학식 1의 화합물에서 동일한 기호로 표시된 원자에 결합하고;

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는, 서로 상동이거나 상이한, 수소 원자, 또는 주기율표의 13-17족에 속하는 하나 이상의 이종 원자를 임의 포함하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{40} -알킬, C_3-C_{40} -시클로알킬, C_6-C_{40} -아릴, C_7-C_{40} -알킬아릴 또는 C_7-C_{40} -아릴알킬 라디칼이거나; 또는 2 이상의 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 가 결합되어 4-7원 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있으며, 상기 고리는 C_1-C_{20} 알킬 치환기를 가질 수 있고;

R^{10} 은 수소 원자, 또는 주기율표의 13-17족에 속하는 하나 이상의 이종 원자를 임의 포함하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} -알킬, C_3-C_{20} -시클로알킬, C_6-C_{20} -아릴, C_7-C_{20} -알킬아릴 또는 C_7-C_{20} -아릴알킬 라디칼이고;

R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은, 서로 상동이거나 상이한, 수소 원자, 또는 주기율표의 13-17족에 속하는 하나 이상의 이종 원자를 임의 포함하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} -알킬, C_3-C_{20} -시클로알킬, C_6-C_{20} -아릴, C_7-C_{20} -알킬아릴 또는 C_7-C_{20} -아릴알킬 라디칼이거나; 또는 2 이상의 R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은 결합되어 4-7원 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있으며, 상기 고리는 C_1-C_{20} 알킬 치환기를 가질 수 있음];

ii) 알루미늄산, 또는 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물;

단계 b) 중합 조건하 기체 상에서, 에틸렌과 화학식 $CH_2=CHT^2$ (식 중 T^2 는 C_1-C_{20} 알킬 라디칼임)의 하나 이상의 알파 올레핀, 선택적으로는 컨주게이션되지 않은 디엔을 단계 a)에서 수득된 중합체의 존재하에서 접촉시킴.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 촉매 시스템이 iii) 유기 알루미늄 화합물을 추가로 포함하는 다단계 공정.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 단계 b)가 부가적인 유기 알루미늄 화합물의 존재하에서 수행되는 다단계 공정.

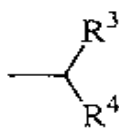
청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, M이 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고; X는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 R 기(식 중, R은 주기율표의 13-17족에 속하는 이종 원자를 임의 포함하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알킬아릴 또는 C₇-C₂₀ 아릴알킬 라디칼임)이며; L은 Si(Me)₂, SiPh₂, SiPhMe, SiMe(SiMe₃), CH₂, (CH₂)₂, (CH₂)₃ 및 C(CH₃)₂으로부터 선택되는 다단계 공정.

청구항 5.

제 1 항 내지 4 항 중 어느 한 항에 있어서, R¹이 메틸 또는 에틸 라디칼이고; R²가 하기 화학식 2의 기이고,

[화학식 2]



(식 중, R³ 및 R⁴는, 서로 상동이거나 상이한, 주기율표의 13-17족에 속하는 하나 이상의 이종 원자를 임의 포함하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₁₀-알킬 라디칼임); R¹⁰은 수소 원자 또는 선형 또는 분지형, 포화 C₁-C₂₀-알킬 라디칼인 다단계 공정.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 1의 화합물에서 R⁵, R⁶, R⁸ 및 R⁹가 수소 원자이고 R⁷이 화학식 -C(R¹⁴)₃(식 중, R¹⁴는, 서로 상동이거나 상이한, 주기율표의 13-17족에 속하는 하나 이상의 이종 원자를 임의 포함하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₁₀-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₆-C₁₀-아릴, C₇-C₁₀-알킬아릴 또는 C₇-C₁₀-아릴알킬 라디칼임)인 다단계 공정.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 화학식 1의 화합물에서 두 개의 T 기가 화학식 3b를 가지는 다단계 공정.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 화학식 1의 화합물에서 하나의 T 기에서는 R¹²가 C₁-C₂₀ 알킬 라디칼이고; 다른 T 기에서는 R¹²가 수소인 다단계 공정.

청구항 9.

제 6 항에 있어서, 화학식 1의 화합물에서 하나의 T 기는 화학식 3a를 가지고, 다른 T 기는 화학식 3b를 가지는 다단계 공정.

청구항 10.

제 6 항에 있어서, 화학식 1의 화합물에서 두 개의 T 기가 화학식 3b를 가지고 R^{11} , R^{12} , R^{13} 이 수소 원자인 다단계 공정.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 다공성 중합체가 바람직하게는 직경 $10\ \mu\text{m}$ (100000 Å) 이하의 세공에 기인하는, 다공도를 0.1 cc/g 초과로 가지는 다단계 공정.

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 유기 다공성 중합체에서 직경이 $0.1\ \mu\text{m}$ (1000 Å) 내지 $2\ \mu\text{m}$ (20000 Å)인 모든 세공에 기인하는 총 다공도가 직경이 $0.02\ \mu\text{m}$ (200 Å) 내지 $10\ \mu\text{m}$ (100000 Å)인 모든 세공에 기인하는 총 다공도의 30% 이상인 다단계 공정.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서는 전체 공정에서 제조되는 중합체에 대해, 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ (식 중, T^1 이 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 알킬 라디칼임)의 하나 이상의 알파 올레핀의 유도 단위를 20 몰% 이하로 함유하는 프로필렌 동중중합체 또는 프로필렌 공중합체 5 내지 90 중량%가 제조되고;

단계 b)에서는 전체 공정에서 제조되는 중합체에 대해, 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^2$ (식 중, T^2 이 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 라디칼임)의 하나 이상의 알파 올레핀의 유도 단위를 5 내지 90 몰%로 함유하는 에틸렌 공중합체 10 내지 95 중량%가 제조되는 다단계 공정.

청구항 14.

제 13 항에 있어서, 단계 b)에서 수득되는 에틸렌 공중합체가 컨쥬게이션 되지 않은 디엔 20 몰% 이하를 함유하는 다단계 공정.

청구항 15.

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서, 단계 a)에서 프로필렌 동중중합체가 제조되는 다단계 공정.

청구항 16.

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 공단량체가 프로필렌 및 1-부텐으로부터 선택되는 다단계 공정.

청구항 17.

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항의 공정에 따라 수득될 수 있는, 하기를 포함하는 프로필렌 중합체 조성물로서, 2 이하의 유동성 지수를 가지는 조성물:

a) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ (식 중, T^1 은 C_2-C_{20} 알킬 라디칼임)의 하나 이상의 알파 올레핀의 유도 단위를 20몰% 이하로 함유하는 프로필렌 동중중합체 또는 프로필렌 공중합체 5 내지 90중량%; 상기 프로필렌 중합체 또는 공중합체는 90% 초과와 동일배열 펜타드(mmmm))를 가짐;

b) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^2$ (식 중, T^2 가 C_1-C_{20} 알킬 라디칼임)의 하나 이상의 알파 올레핀의 유도 단위를 5 내지 90몰%로 함유하는 에틸렌 공중합체 10 내지 95중량%.

명세서

기술분야

본 발명은 특정 클래스의 메탈로센 화합물을 사용하여 헤테로페이스 프로필렌 공중합체를 제조하기 위한 다단계 공정에 관한 것이다.

배경기술

둘 이상의 반응기에서 수행되는 올레핀의 중합화를 위한 다단계 공정은 특허 문헌에 공지되어 있고, 산업상 실행에서 특별한 관심의 대상이다. 임의의 반응기에서, 공정 파라미터, 예컨대 온도, 압력, 단량체의 종류 및 농도, 수소 또는 다른 분자량 조절 인자의 농도를 독립적으로 변화시킬 수 있다는 가능성은 단일-단계 공정에 비해 최종 생성물의 조성 및 특성을 조절 하는데 있어, 훨씬 더 큰 유연성을 제공한다. 다단계 공정은 일반적으로 다양한 단계/반응기에서 동일한 촉매를 사용하여 수행된다. 하나의 반응기에서 수득되는 생성물은 배출되어 촉매의 성질의 변경 없이 직접 다음 단계/반응기로 보내진다.

US 5854354는 단계 a)에서 프로필렌 중합체가 제조되고, 이어서 단계 b)에서 에틸렌 (공)중합체가 제조되는 다단계 공정을 개시하고 있다. 상기 예에서는 메탈로센-기재 촉매 시스템은 담체에 지지되지 않고 단지 예비 중합된다. 따라서 수득되는 중합체의 형태의 조절이 없다.

US 5,753,773은 단계를 변화시키므로써, 촉매 시스템의 변화 없이 상이한 단계에서의 중합화를 수행하여 수득되는 프로필렌의 다상의 블럭 공중합체(multiphase block copolymer)를 개시한다. 상기 촉매 시스템은 실리카에 지지된 메탈로센 화합물을 포함한다.

WO 01/48034는 일부 실시예에서 제 1 단계에서는 프로필렌 중합체가 수득되고, 그 다음 제 2 단계에서는 에틸렌/프로필렌 중합체가 제조되는 다단계 공정을 개시하고 있다. 상기 문헌의 모든 실시예에서 메탈로센-기재 촉매는 실리카에 지지되어 있다.

상기 공정들의 결점은 생성 중합체들이 종종 매우 끈적하거나 임의의 경우에는 나쁜 유동성을 갖는다는 것이다. 유동성은 서로 부착하는 중합체 입자들의 경향을 수치 등급(1-8)으로 정량하고 있는, 상기 예에 보고된 테스트에 따라 측정될 수 있다.

따라서 반응기 내부가 더러워지는 것을 막고 수득된 반응기 혼합물의 가공성을 증진시키기 위해서는, 낮은 값의 유동성을 특징으로 하는 헤테로페이스 프로필렌 중합체를 수득하게 하는 공정이 바람직하다.

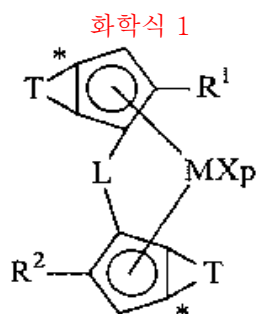
발명의 상세한 설명

상기 문제점은 다공성 유기 중합체에 지지된 메탈로센-기재 촉매 시스템을 사용하여 전체 공정을 수행하는 본 발명에 의해 해결될 수 있다.

본 발명의 목적은 하기의 단계를 포함하는 다단계 공정이다:

a) 다공성 유기 중합체에 지지된, 하기를 포함하는 촉매 시스템 존재하에서 프로필렌을 에틸렌 및 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ (식 중, T^1 은 C_2-C_{20} 알킬 라디칼임)의 알파 올레핀으로부터 임의적으로 선택되는 하나 이상의 단량체와 중합시킴;

i) 하기 화학식 1의 하나 이상의 메탈로센 화합물



[식 중, M은 3,4,5,6족 또는 주기율표에서 란타넘 또는 악티늄 족에 속하는 것들로부터 선택되는 전이 금속 원소이고; 바람직하게는 M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

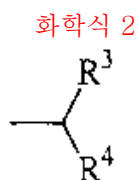
p는 0 내지 3의 정수이고, 바람직하게는 p는 2이며, 금속 M의 형식적인 산화수에서 2를 뺀 수와 동일하고;

X는, 상동이거나 상이한, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 R, OR, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ 또는 PR₂ 기이며, 식 중 R은 주기율표의 13-17족에 속하는 이종 원자를 임의 포함하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알킬아릴 또는 C₇-C₂₀ 아릴알킬 라디칼이며; 또는 2개의 X는 치환되거나 또는 비치환된 부타디에닐 라디칼 또는 OR'O 기(식 중 R'은 C₁-C₂₀ 알킬리텐 또는 C₆-C₄₀ 아릴리텐, C₇-C₄₀ 알킬아릴리텐 및 C₇-C₄₀ 알킬아릴리텐 라디칼로부터 선택되는 2가의 라디칼임)를 임의적으로 형성할 수 있고; 바람직하게는 X는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 R기이며; 더욱 바람직하게는 X는 염소 또는 메틸 라디칼이고;

L은 주기율표의 13-17족에 속하는 이종 원자를 임의 포함하는 C₁-C₂₀ 알킬리텐, C₃-C₂₀ 시클로알킬리텐, C₆-C₂₀ 아릴리텐, C₇-C₂₀ 알킬아릴리텐 또는 C₇-C₂₀ 아릴알킬리텐 라디칼, 및 5개 이하의 규소 원자를 함유하는 실릴리텐 라디칼, 예컨대 SiMe₂, SiPh₂로부터 선택되는 2가의 다리 원자단(bridging group)이고; 바람직하게는 L은 Si(CH₃)₂, SiPh₂, SiPhMe, SiMe(SiMe₃), CH₂, (CH₂)₂, (CH₂)₃ 및 C(CH₃)₂로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R¹은 주기율표의 13-17족에 속하는 하나 이상의 이종 원자를 임의 포함하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₄₀-알킬 라디칼이며; 바람직하게는 R¹은 메틸 또는 에틸 라디칼이고;

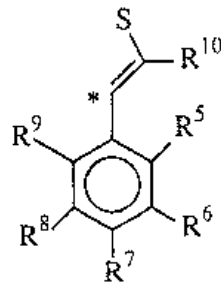
R²는 분지형 C₁-C₄₀-알킬 라디칼이며; 바람직하게는 R²는 하기 화학식 2의 기이고,



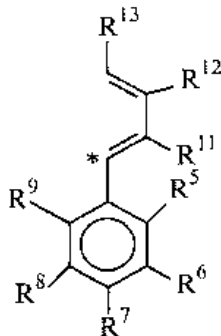
식 중, R³ 및 R⁴는, 서로 상동이거나 상이한, 주기율표의 13-17족에 속하는 하나 이상의 이종 원자를 임의 포함하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₁₀-알킬 라디칼이고;

T는, 서로 상동이거나 상이한, 하기 화학식 3a 또는 3b의 부분이며:

화학식 3a



화학식 3b



식 중 기호 *로 표시된 원자는 상기 화학식 1의 화합물에서 동일한 기호로 표시된 원자에 결합하고;

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는, 서로 상동이거나 상이한, 수소 원자, 또는 주기율표의 13-17족에 속하는 하나 이상의 이종 원자를 임의 포함하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1 - C_{40} -알킬, C_3 - C_{40} -시클로알킬, C_6 - C_{40} -아릴, C_7 - C_{40} -알킬아릴 또는 C_7 - C_{40} -아릴알킬 라디칼이거나; 또는 2 이상의 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 가 결합되어 4-7원 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있으며, 상기 고리는 C_1 - C_{20} 알킬 치환기를 가질 수 있고;

R^{10} 은 수소 원자, 또는 주기율표의 13-17족에 속하는 하나 이상의 이종 원자를 임의 포함하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1 - C_{20} -알킬, C_3 - C_{20} -시클로알킬, C_6 - C_{20} -아릴, C_7 - C_{20} -알킬아릴 또는 C_7 - C_{20} -아릴알킬 라디칼이며; 바람직하게는 R^{10} 은 수소 원자 또는 선형 또는 분지형, 포화 C_1 - C_{20} -알킬 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸 또는 이소프로필 라디칼이고;

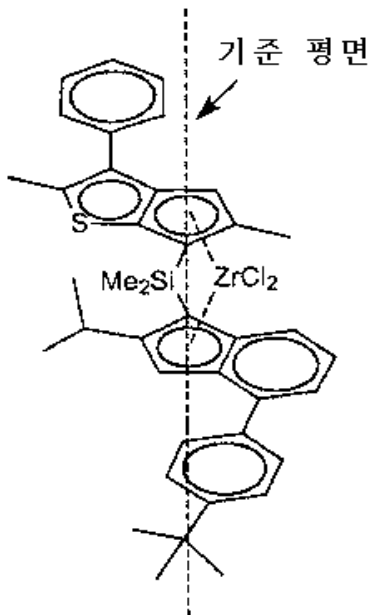
R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은, 서로 상동이거나 상이한, 수소 원자, 또는 주기율표의 13-17족에 속하는 하나 이상의 이종 원자를 임의 포함하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1 - C_{20} -알킬, C_3 - C_{20} -시클로알킬, C_6 - C_{20} -아릴, C_7 - C_{20} -알킬아릴 또는 C_7 - C_{20} -아릴알킬 라디칼이거나; 또는 2 이상의 R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은 결합되어 4-7원 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있으며, 상기 고리는 C_1 - C_{20} 알킬 치환기를 가질 수 있음];

ii) 알루미늄산, 또는 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물; 및 임의적으로

iii) 유기 알루미늄 화합물;

b) 중합 조건하 기체 상에서, 에틸렌과 화학식 $CH_2=CHT^2$ (식 중, T^2 는 C_1 - C_{20} 알킬 라디칼임)의 하나 이상의 알파 올레핀, 선택적으로는 컨쥬게이션되지 않은 디엔을 단계 a)에서 수득된 중합체의 존재하, 선택적으로는 부가적인 유기 알루미늄 화합물의 존재하에서 접촉시킴.

상기 화학식 1의 화합물은 바람직하게는 라세미체 또는 라세미체와 유사한 형태이다. "라세미체와 유사한"은 하기 화합물에서 보여지는 바와 같이, 화학식 1의 메탈로센 화합물에서 2개의 Π -리간드의 벤조 또는 티오펜 부분이 지르코늄 및 시클로펜타디에닐 부분의 중심을 포함하는 평면에 대하여 반대 측에 있는 것을 의미한다.



화학식 1의 화합물의 바람직한 클래스의 하나는, 식 중 R^5 , R^6 , R^8 및 R^9 가 수소 원자이고 R^7 이 화학식 $-C(R^{14})_3$ 의 기이며, 식 중 R^{14} 는 서로 상동이거나 상이한, 주기율표의 13-17족에 속하는 하나 이상의 이종 원자를 임의 포함하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1 - C_{10} -알킬, C_3 - C_{10} -시클로알킬, C_6 - C_{10} -아릴, C_7 - C_{10} -알킬아릴 또는 C_7 - C_{10} -아릴알킬 라디칼이며; 바람직하게는 R^{14} 는 선형 C_1 - C_{10} -알킬 라디칼이고; 더욱 바람직하게는 이들이 메틸 또는 에틸 라디칼인 것이다.

화학식 1의 화합물의 더욱 바람직한 클래스는, 식 중 두 개의 T 기가 화학식 3b를 가지고, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 가 상기에서 기술된 의미인 것이다. 바람직하게는 하나의 T 기에서 R^{12} 는 C_1 - C_{20} 알킬 라디칼이며; 바람직하게는 C_1 - C_{10} 알킬 라디칼이고; 더욱 바람직하게는 메틸 또는 에틸기이고, 다른 T 기에서 R^{12} 가 수소 원자인 것이다.

화학식 1의 화합물의 더욱 바람직한 클래스는, 식 중 하나의 T 기가 화학식 3a를 가지고 다른 하나는 화학식 3b이며 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 가 상기에서 기술된 의미인 것이다.

화학식 1의 화합물의 훨씬 더 바람직한 클래스는, 식 중 두 개의 T 기가 화학식 3b를 가지고 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 가 상기에서 기술된 의미이고, R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 이 수소 원자인 것이다.

화학식 1의 화합물은 당업계에 공지되어 있으며, 예를 들어 이들은 WO 01/48034, PCT/EP02/13552 및 DE 10324541.3에 개시된 바에 따라 제조될 수 있다.

본 발명의 공정을 위해 사용될 수 있는 다공성 중합체 지지체들은 스티렌/디비닐벤젠 공중합체, 폴리아미드 또는 다공성 알파-올레핀 중합체와 같은 다공성 중합체이다.

바람직하게는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 프로필렌 공중합체 및 에틸렌 공중합체와 같은 다공성 알파-올레핀 중합체가 사용된다.

특히 적절한 2개의 다공성 알파-올레핀 중합체의 클래스는 WO 01/46272 및 WO 02/051887에 따라 취득되는 것들이고, WO 01/46272에 기술된 촉매가 WO 02/051887에 기술된 공정과 함께 사용되는 경우 특히 우수한 결과가 취득된다.

WO 01/46272에 따라 취득되는 중합체는 소위 입체 구역(stereoblock), 즉 비록 현저히 동일배열은 아니더라도, 무시할 수 없는 양의 프로필렌 단위의 비-동일 배열의 연속을 포함하는 중합체 분획을 높은 함량으로 가진다. TREF (Temperature Rising Elution Fractionation)과 같은 전통적인 분획 기술에서, 상기 분획들은 더욱 동일배열인 분획에 필요한 온도보다 낮은 온도에서 용출된다. WO 02/051887에 기술된 공정에 따라 취득된 중합체는 개선된 다공도를 나타낸다.

유기 다공성 중합체는 바람직하게는 하기에 보고된 방법으로 측정되는 직경 10 μm (100000 Å) 이하의 세공에 기인하는, 0.1 cc/g보다 높은 다공도를 가지며, 바람직하게는 0.2 cc/g 내지 2 cc/g; 더욱 바람직하게는 0.3 ccc/g 내지 1 cc/g를 포함한다.

본 발명의 공정에 따른 지지체로서 적당한 유기 다공성 중합체에서, 직경이 0.1 μm (1000 Å) 내지 2 μm (20000 Å)인 모든 세공에 기인하는 총 다공도가 직경이 0.02 μm (200 Å) 내지 10 μm (100000 Å)인 모든 세공에 기인하는 총 다공도의 30% 이상인 것이 바람직하다. 바람직하게는 직경이 0.1 μm (1000 Å) 내지 2 μm (20000 Å)인 모든 세공에 기인하는 총 다공도가 직경이 0.02 μm (200 Å) 내지 10 μm (100000 Å)인 모든 세공에 기인하는 총 다공도의 40% 이상이다. 더욱 바람직하게는 직경이 0.1 μm (1000 Å) 내지 2 μm (20000 Å)인 모든 세공에 기인하는 총 다공도가, 직경이 0.02 μm (200 Å) 내지 10 μm (100000 Å)인 모든 세공에 기인하는 총 다공도의 50% 이상이다.

본 발명의 공정에서 사용되는 다공성 유기 중합체 지지체에 지지된 촉매 시스템은 상기 메탈로센 화합물 i) 또는 이의 반응의 생성물을 상기 성분 ii)와 함께 넣거나, 상기 성분 ii)를 넣고 이어서 다공성 중합체 지지체 상의 상기 메탈로센 화합물 i)을 넣어 취득될 수 있다. 상기 지지 공정은 탄화수소, 예를 들어 톨루엔, 헥산, 펜탄 또는 프로판과 같은 비활성 용매에서 및 0°C 내지 100°C의 온도에서 수행되며, 바람직하게는 상기 공정은 25°C 내지 90°C의 온도에서 수행된다. 바람직하지 지지 공정은 WO 01/44319에 기술되어 있다.

촉매 시스템을 지지하는 특히 적절한 공정은 WO 01/44319에 기술되어 있으며, 여기서 공정은 하기의 단계를 포함한다:

(a) 촉매 시스템을 포함하는 촉매 용액을 제조하고;

(b) 하기를 접촉 용기로 도입하고:

(i) 입자 형태의 다공성 지지 재료, 및

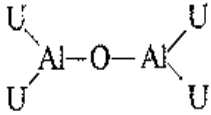
(ii) 도입된 다공성 지지 재료의 전체 기공 부피(total pore volume) 이하의 부피인 촉매 용액;

(c) 단계 (b)로부터 생성된 재료를 접촉 용기로부터 배출하고, 이를, 용매가 증발되는 조건하에서, 비활성 기체 흐름 내에 현탁시키고;

(d) 단계 (c)로부터 생성된 재료의 최소한의 부분을, 재도입되는 재료의 전체 기공 부피 이하의 부피인 다른 촉매 용액과 함께 접촉 용기에 재도입한다.

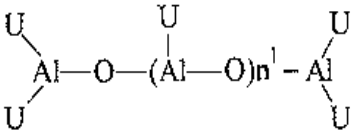
성분 ii)로서 사용되는 알루미늄산은 물과, 화학식 $\text{H}_j\text{AlU}_{3-j}$ 또는 $\text{H}_j\text{Al}_2\text{U}_{6-j}$ (식 중, U 치환기는, 상동이거나 상이한, 수소 원자, 할로젠 원자, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알킬, $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -시클로알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -아릴, $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -알킬아릴 또는 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -아릴알킬 라디칼이며, 하나 이상의 U는 할로젠과 상이하고, J의 범위가 0 내지 1이며, 또한 정수가 아닌 수인 것을 조건으로 하는 규소 또는 게르마늄 원자를 임의로 포함함)의 유기 알루미늄 화합물을 반응시켜 취득될 수 있다. 상기 반응에서 Al/물의 몰 비는 바람직하게는 1:1 내지 100:1이다. 알루미늄과 메탈로센의 금속의 몰 비는 일반적으로 약 10:1 내지 약 20000:1, 더욱 바람직하게는 약 100:1 내지 약 5000:1이다.

본 발명에 따른 촉매에 사용되는 알루미늄산은 하기 형태의 하나 이상의 기를 함유하는 선형, 분지형 또는 고리형 화합물인 것이 고려된다:

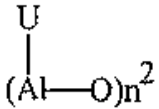


식 중 치환기 U는, 상동이거나 상이하며, 상기와 같이 정의된다.

특히, 하기 화학식의 알루미늄산:



은 선형 화합물의 경우에 사용되며, 식 중 n^1 은 0 또는 1 내지 40의 정수이고, 치환기 U는 상기와 같이 정의된다; 또는 하기 화학식의 알루미늄산:



은 고리형 화합물의 경우에 사용되며, 식 중 n^2 는 2 내지 40의 정수이고, 치환기 U는 상기와 같이 정의된다.

본 발명에 따른 용도에 적절한 알루미늄산의 예는 메틸알루미늄산(MAO), 테트라-(이소부틸)알루미늄산(TIBAO), 테트라-(2,4,4-트리메틸-펜틸)알루미늄산(TIOAO), 테트라-(2,3-디메틸부틸)알루미늄산(TDMBAO) 및 테트라-(2,3,3-트리메틸부틸)알루미늄산(TTMBAO)이다.

특히 관심있는 공촉매는 알킬 및 아릴기가 특정한 분지형 패턴을 가지는, WO 99/21899 및 WO 01/21674에 기술되어 있는 것들이다.

WO 99/21899 및 WO 01/21674에 기술되어 있는, 물과 반응하여 적절한 알루미늄산(b)을 형성하는 알루미늄 화합물의 비제한적인 예는 하기와 같다:

트리스(2,3,3-트리메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-헥실)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-헵틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-헥실)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-헵틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-프로필-헥실)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3-디에틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-프로필-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-이소프로필-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-이소프로필-3-메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3,3-트리메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3,3-트리메틸-헥실)알루미늄, 트리스(2-에틸-3,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3,3-디메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-이소프로필-3,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-트리메틸실릴-프로필)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-페닐-프로필)알루미늄, 트리스[2-(4-플루오로-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2-(4-클로로-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2-(3-이소프로필-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스(2-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(3-메틸-2-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-페닐-펜틸)알루미늄, 트리스[2-(펜타플루오로페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2,2-디페닐-에틸]알루미늄 및 트리스[2-페닐-2-메틸-프로필]알루미늄, 또한 탄화수소 기의 하나가 수소 원자로 대체된 상기 대응 화합물 및 탄화수소 기의 하나 또는 둘이 이소부틸 기로 대체된 상기 대응 화합물.

상기 알루미늄 화합물 중에서, 트리메틸알루미늄(TMA), 트리이소부틸알루미늄(TIBA), 트리스(2,4,4-트리메틸-펜틸)알루미늄(TIOA), 트리스(2,3-디메틸부틸)알루미늄(TDMBA) 및 트리스(2,3,3-트리메틸부틸)알루미늄(TTMBA)이 바람직하다.

알킬메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물의 비제한적인 예는 화학식 D^+E^- 의 화합물이며, 식 중 D^+ 는 프로톤을 제공할 수 있고 화학식 1의 메탈로센의 치환기 X와 비가역적으로 반응할 수 있는 브론스테드 산이고 E^- 는 호환성의 음이온이며 이는 두 화합물의 반응으로부터 기원되는 활성 촉매의 종을 안정화시킬 수 있고, 올레핀 단량체에 의해 제거되도록 충분히 변화 가능하다. 바람직하게는 음이온 E^- 는 하나 이상의 붕소 원자를 포함한다. 더욱 바람직하게는 음이온 E^- 는 화학식 $BAr_4^{(-)}$ 의 음이온이며, 식 중 치환기 Ar은, 상동이거나 상이한, 아릴 라디칼, 예컨대 페닐, 펜타플루오로페닐 또는 비스(트리플루오로메틸)페닐이다. WO 91/02012에서 기술된 바와 같이, 테트라키스-펜타플루오로페닐 보레이트가 특히 바람직한 화합물이다. 더욱이, 화학식 BAr_3 의 화합물은 편리하게 사용 가능하다.

상기 형태의 화합물은, 예를 들어, 국제 특허 출원 WO 92/00333에 기술되어 있다. 알킬메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물의 또 다른 예는 화학식 BAr_3P 의 화합물이며, 식 중 P는 치환되거나 또는 비치환된 피롤 라디칼이다. 상기 화합물은 WO 01/62764에 기술되어 있다. 붕소 원자를 함유하는 화합물은 DE-A-19962814 및 DE-A-19962910의 기재에 따라 편리하게 지지될 수 있다. 붕소 원자를 함유하는 상기 모든 화합물은 붕소 및 메탈로센의 금속 간의 몰 비가 약 1:1 내지 약 10:1에서; 바람직하게는 1:1 내지 2:1; 더욱 바람직하게는 약 1:1에서 사용할 수 있다.

화학식 D^+E^- 의 화합물의 비제한적인 예는 하기와 같다:

트리에틸암모늄테트라(페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(페닐)보레이트, 트리메틸암모늄테트라(토릴)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(토릴)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, 트리프로필암모늄테트라(디메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(4-플로오로페닐)보레이트, N,N-디메틸벤질암모늄-테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, N,N-디메틸헥실암모늄-테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라(페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄테트라(페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, N,N-디메틸벤질암모늄-테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, N,N-디메틸헥실암모늄-테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 디(프로필)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디(시클로헥실)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐포스포늄테트라키스(페닐)보레이트, 트리에틸포스포늄테트라키스(페닐)보레이트, 디페닐포스포늄테트라키스(페닐)보레이트, 트리(메틸페닐)포스포늄테트라키스(페닐)보레이트, 트리(디메틸페닐)포스포늄테트라키스(페닐)보레이트, 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, 트리페닐카르베늄테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 페로세늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 페로세늄테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트.

화합물 iii)로 사용되는 유기 알루미늄 화합물은 상기 기술된 바와 같은 화학식 H_jAlU_{3-j} 또는 $H_jAl_2U_{6-j}$ 의 화합물이다.

바람직하게는 단계 a)는 예비 중합 단계 a-1)을 추가로 포함한다.

예비 중합단계 a-1)은 다공성 유기 지지체에 지지된 촉매 시스템을 화학식 $CH_2=CHT^3$ 의 하나 이상의 알파 올레핀(식 중 T^3 은 수소 또는 C_1-C_{20} 알킬 라디칼이고; 바람직하게는 상기 알파 올레핀은 프로필렌 또는 에틸렌임)과 $-20^\circ C$ 내지 $70^\circ C$ 의 온도에서 접촉시킴으로써 수행되어, 바람직하게 촉매 시스템 그램 당 5 내지 500g의 중합체를 함유하는 예비 중합 촉매 시스템을 수득할 수 있다.

따라서 바람직하게는 단계 a)는 하기를 포함한다:

a-1) 상기 기술된 촉매 시스템을, 에틸렌 및/또는 프로필렌 및/또는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ (식 중, T^1 은 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 알킬 라디칼임)의 하나 이상의 알파 올레핀; 바람직하게는 프로필렌 또는 에틸렌과 접촉시켜, 바람직하게 촉매 시스템 그램 당 5 내지 500g의 중합체를 함유하는 예비 중합화 촉매 시스템을 수득하고;

a-2) 프로필렌과 에틸렌 및 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ (식 중, T^1 은 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 알킬 라디칼임)의 알파 올레핀으로부터 임의적으로 선택된 하나 이상의 단량체를 단계 a-1)에서 수득되는 예비 중합화 촉매 시스템의 존재하에서 중합시킨다.

본 발명의 단계 a)는 액체상에서 수행될 수 있으며, 여기서 중합 매질은 비활성 탄화수소 용매이거나, 또는 중합 매질은 선택적으로 비활성 탄화수소 용매 및 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ 의 하나 이상의 공단량체의 존재하의 액체 프로필렌일 수 있으며, 또는 단계 a)는 기체상에서 수행될 수 있다. 상기의 탄화수소 용매는 방향족(예컨대 톨루엔) 또는 지방족(예컨대 프로판, 헥산, 헵탄, 이소부탄, 시클로헥산 및 2,4,4-트리메틸펜탄)일 수 있다.

바람직하게는 상기 중합 매질은 액체 프로필렌이다. 이것은 적은 양(20중량% 이하, 바람직하게는 10중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5중량% 이하)의 비활성 탄화수소 용매 또는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ 인 하나 이상의 공단량체를 임의적으로 함유할 수 있다.

단계 a)는 수소 존재하에서 수행될 수 있다. 중합 반응 동안 존재하는 수소의 양은 반응기에 존재하는 프로필렌에 대해 바람직하게는 1 ppm 초과; 더욱 바람직하게는 5 내지 2000 ppm; 훨씬 더 바람직하게는 6 내지 500 ppm이다. 수소는 중합 반응의 개시시에 첨가되거나, 예비 중합 단계가 수행되고 난 후 이후의 단계에서도 첨가될 수 있다.

단계 a)에서 수득되는 프로필렌 중합체는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ 의 하나 이상의 알파 올레핀의 유도 단위를 20몰% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 10몰%, 더욱 바람직하게는 1 내지 5몰%로 함유하는 프로필렌 동중중합체 또는 프로필렌 공중합체이다. 본 발명의 공정에 사용될 수 있는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ 의 알파 올레핀의 비제한적인 예는 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센이다. 바람직한 공단량체는 에틸렌 또는 1-부텐이다. 바람직하게는 단계 a)에서 프로필렌 동중중합체가 제조된다.

단계 a)에서 수득되는 중합체의 함량은 전체 공정에서 제조되는 중합체의 5 내지 90중량%의 범위이고, 바람직하게는 전체 공정에서 제조되는 총 중합체의 10 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 50중량%의 범위이다.

단계 b)는 기체상에서, 바람직하게는 유동화 층 반응기에서 수행된다. 중합 온도는 일반적으로 -100°C 내지 $+200^\circ\text{C}$ 이고, 바람직하게는 10°C 내지 $+90^\circ\text{C}$ 이다. 중합 압력은 일반적으로 0.5 내지 100 바이다.

단계 b)에서 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^2$ 의 하나 이상의 알파 올레핀의 유도 단위를 5 내지 90몰%, 바람직하게는 10 내지 50몰%, 더욱 바람직하게는 15 내지 30몰%로 함유하는 에틸렌 공중합체가 제조된다. 본 발명의 단계 b)에서 사용될 수 있는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^2$ 의 공단량체의 예는: 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센이다. 바람직한 공단량체는 프로필렌 또는 1-부텐이다.

단계 b)에서 수득되는 중합체의 함량은 전체 공정에서 제조되는 중합체의 10 내지 95중량%의 범위, 바람직하게는 30 내지 90중량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 85중량%의 범위이다.

단계 b)에서 수득되는 중합체는 컨쥬게이션 되지 않은 디엔 20몰% 이하를 임의적으로 함유할 수 있다. 컨쥬게이션 되지 않은 디엔은 탄소 수 6 내지 20의 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 탄화수소 디엔일 수 있다. 적절한 컨쥬게이션 되지 않은 디엔의 예는 하기와 같다;

- 직쇄 비고리형 디엔, 예컨대 1,4-헥사디엔 및 1,6-옥타디엔;

- 분지쇄 비고리형 디엔, 예컨대 5-메틸-1,4-헥사디엔, 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔, 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔 및 디히드로 마이리센 및 디히드로오시넨의 혼합된 이성질체;

- 단일 고리 지환족 디엔, 예컨대 1,3-시클로펜타디엔, 1,4-시클로헥사디엔, 1,5-시클로옥타디엔 및 1,5-시클로도데카디엔;

- 다중환 지환족 축합 및 가교 고리 디엔(multi-ring alicyclic fused and bridged ring diene), 예컨대 테트라히드로인텐, 메틸테트라히드로인텐, 디시클로펜타디엔, 비시클로-(2,2,1)-헵타-2,5-디엔; 및

- 알케닐, 알킬리덴, 시클로알케닐 및 시클로알킬리덴 노르보넨, 예컨대 5-메틸렌-2-노르보넨(MNB), 5-프로페닐-2-노르보넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보넨, 5-(4-시클로펜테닐)-2-노르보넨, 5-시클로헥실리덴-2-노르보넨, 5-비닐-2-노르보넨 및 노르보나디엔.

바람직한 디엔은 1,4-헥사디엔(HD), 5-에틸리덴-2-노르보넨(ENB), 5-비닐리덴-2-노르보넨(VNB), 5-메틸렌-2-노르보넨(MNB) 및 디시클로펜타디엔(DCPD)이다. 특히 바람직한 디엔은 5-에틸리덴-2-노르보넨(ENB) 및 1,4-헥사디엔(HD)이다.

존재하는 경우, 바람직하게는 컨쥬게이션 되지 않은 디엔이 0.1 내지 약 20몰%, 바람직하게는 0.5 내지 15몰%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 7몰%의 양으로 중합체에 도입된다. 원한다면, 상기에서 특정된 제한 내에서 총 디엔을 도입함과 함께, 하나 초과 디엔, 예를 들어 HD 및 ENB를 동시에 도입시킬 수 있다.

본 발명의 공정은 하나 또는 일련의 둘 이상의 반응기에서 수행될 수 있다.

특히, 본 적용의 공정으로 우수한 유동성 및 높은 수율을 가진 헤테로페이스 프로필렌 중합체가 수득될 수 있다. 유동성은 하기에 보고된 절차에 따라 측정될 수 있다. 본 테스트는 중합체의 유동성 지수를 측정한 수치를 제공한다.

따라서 본 발명의 추가적 목적은 하기를 포함하는 본 발명의 공정에 따라 수득될 수 있는 프로필렌 중합체 조성물이다:

a) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ 의 하나 이상의 알파 올레핀의 유도 단위를 20몰% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 10몰%, 더욱 바람직하게는 1 내지 5몰%로 함유하는 프로필렌 동중중합체 또는 프로필렌 공중합체 5 내지 90중량%, 바람직하게는 10 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 50중량%; 상기 프로필렌 중합체 또는 공중합체는 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 더욱 바람직하게는 97% 초과 동일배열 펜타드(mmmm)를 가지고;

b) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHT}^2$ 인 하나 이상의 알파 올레핀의 유도 단위를 5 내지 90몰%, 바람직하게는 10 내지 50몰%, 더욱 바람직하게는 15 내지 30몰%로 함유하는 에틸렌 공중합체 10 내지 95중량%, 바람직하게는 30 내지 90중량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 85중량%;

상기의 조성물은 2 이하의 유동성 지수를 가짐.

바람직하게 화합물 a)는 4 미만의 분자량 분포(M_w/M_n)를 갖고; 바람직하게는 3 미만; 더욱 바람직하게는 2.5 미만이다.

바람직하게 화합물 b)는 4 미만의 분자량 분포(M_w/M_n)를 갖고; 바람직하게는 3 미만; 더욱 바람직하게는 2.5 미만이다.

에틸렌 공중합체 b)는 추가로 컨쥬게이션 되지 않은 디엔의 유도 단위를 20몰% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 약 20몰%; 더욱 바람직하게는 0.5 내지 15몰%이며, 훨씬 더 바람직하게는 0.5 내지 7몰%의 양으로 임의적으로 함유한다.

단계 b)에서 에틸렌과 공중합되는 바람직한 단량체는 프로필렌 및 1-부텐이다.

하기의 실시예는 본 발명을 설명하기 위해 제공되며, 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.

실시예

일반적인 특징

X.S의 확인

30분 동안 135℃에서 교반하며, 중합체 2.5g을 o-크실렌 250ml에 용해시키고, 이어서 상기 용액을 25℃로 냉각시키고, 30분 후 불용성 중합체를 여과시켰다. 상기 생성 용액을 질소 흐름에서 증발시키고 잔류물을 건조시킨 후, 칭량하여 가용성 중합체(X.S)의 퍼센트를 결정하고, 이어서 그 차이에 의해 상기 불용 성분(X.I.)의 퍼센트를 결정하였다.

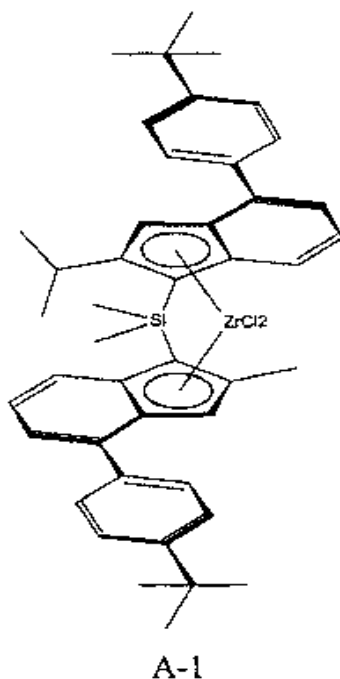
NMR

중합체의 프로톤 및 탄소 스펙트럼을 120℃에서 각각 400.13 MHz 및 100.61 MHz로 푸리에 변환(Fourier transform) 모드에서 작동되는 Bruker DPX 400 분광계를 사용하여 측정하였다. 샘플을 C₂D₂Cl₄에 용해시켰다. 기준으로서, ¹H 스펙트럼에서의 C₂DHCl₄의 잔여 피크(5.95 ppm) 및 ¹³C 스펙트럼에서의 mmmm 펜타드의 피크(21.8 ppm)를 사용하였다. 프로톤 스펙트럼은 45°펄스 및 펄스 간 5초 지연과 함께 포착되었고; 각 스펙트럼에 대해 256개의 과도분(transient)이 저장되었다. 탄소 스펙트럼은 90°펄스 및 펄스 간 12초(에틸렌-기재 중합체는 15초)의 지연, 및 ¹H-¹³C 커플링을 제거하기 위한 CPD(waltz 16)와 함께 포착되었다. 각 스펙트럼에 대해 약 3000개의 과도분이 저장되었다.

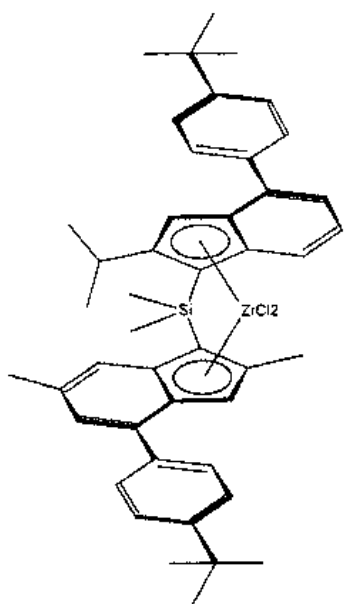
고유 점도(I.V)를 135℃ 테트라히드로나프탈렌(THN)에서 측정하였다.

메탈로센 화합물

rac-디메틸실란디일(2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)인덴닐)(2-이소프로필-4-(4'-tert-부틸페닐)인덴닐)지르코늄 디클로라이드(A-1)를 WO 01/48034에 기술된 절차에 따라 제조하였다.

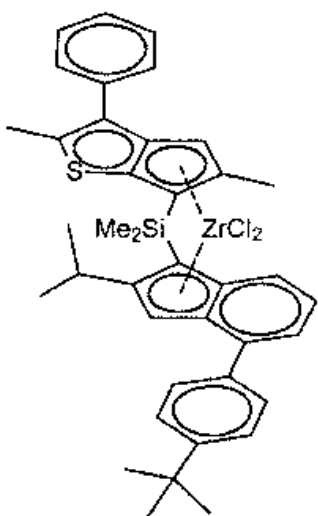


rac-디메틸실란디일(2,6-디메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)인덴닐)(2-이소프로필-4-(4'-tert-부틸페닐)인덴닐)지르코늄 디클로라이드(A-2)를 DE 10324541.3에 기술된 절차에 따라 제조하였다.



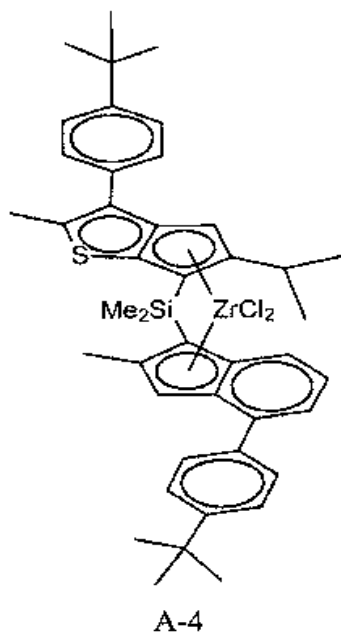
A-2

{Me₂Si(4-(4-tert-부틸-페닐)-2-이소프로필-인텐-1-일)(2,5-디메틸-3-페닐-시클로펜토[2,3-b]티오펜-6-일)} ZrCl₂(A-3)을 PCT/EP02/13552에 기술된 절차에 따라 제조하였다.



A-3

{Me₂Si(4-(4-tert-부틸-페닐)-2-이소프로필-인텐-1-일)(2,5-디메틸-3-(4-tert-부틸-페닐)-시클로펜토[2,3-b]티오펜-6-일)} ZrCl₂(A-4)을 PCT/EP02/13552에 기술된 절차에 따라 제조하였다.



다공성 유기 중합체 지지체

폴리프로필렌 예비 중합체(지지체 A)를 하기의 조건하에서, WO 00/08065의 실시예 1에 기술된 절차에 따라 제조하였다: 중합 온도 20℃, AliBu₃(AliBu₃/ZN 촉매=1(w/w)), 프로필렌 흐름=2시간 동안 1kg/h, 이어서 6시간 동안 5kg/h(전환 40 g_{PP}/g_{cat}). 상기 중합체의 특성 데이터가 표 1에 보고되어 있다.

폴리프로필렌 예비 중합체(지지체 B)를 하기 조건하에서, WO 95/26369의 실시예 1에 기술된 절차에 따라 제조하였다: 중합 온도 0℃, AliBu₃(AliBu₃/ZN 촉매=1(w/w)), 에틸렌 1.5바(bar)-g(전환 40 g_{PE}/g_{cat}). 상기 중합체의 특성 데이터가 표 1에 보고되어 있다.

[표 1]

지지체	PBD g/ml	직경 0.1 μm(1000 Å) 내지 2 μm(20000 Å)인 세공의 %	다공도 cc/g
A	0.262	69.93	0.585
B	0.626	64.51	0.663

촉매 시스템의 제조

촉매 C-1

상기 기술된 지지체 B 4.6g를, 헥산에 분산시킨 물로 처리하여 MgCl₂/Ti-기재 촉매를 비활성화시키고, 이어서 질소 흐름에서 건조시켰다. 상기 지지체를 톨루엔 1.5 ml로 희석시킨 MAO 용액(톨루엔 중 30중량%) 0.5mL과 접촉시켜, 불순물 및 잔류의 물을 제거하였다.

MAO 용액(톨루엔 중 30% w/w) 4.1ml에 메탈로센(A-4) 42mg을 첨가하여 촉매 복합체를 제조하였다.

상기 수득된 촉매 혼합물을, WO 01/44319에 기술된 절차에 따라, 지지체 A(상기 기술된 바와 같이 처리된)에 침지시켰다.

상기 수득한 지지된 촉매 시스템은 이온 결합 플라스마(Ion Coupled Plasma)로 측정된 결과, 알루미늄 9.5중량% 및 지르코늄 910 ppm을 함유한다.

촉매 C-2

상기 기술된 지지체 B 3.7g를, 헥산에 분산시킨 물로 처리하여 $MgCl_2/Ti$ -기재 촉매를 비활성화시키고, 이어서 질소 흐름에서 건조시켰다. 상기 지지체를 톨루엔 1.6 ml로 희석시킨 MAO 용액(톨루엔 중 30중량%) 0.4mL과 접촉시켜, 불순물 및 잔류의 물을 제거하였다.

MAO 용액(톨루엔 중 30% w/w) 4.3ml에 메탈로센(A-3) 41mg을 첨가하여 촉매 복합체를 제조하였다.

상기 수득된 촉매 혼합물을, WO 01/44319에 기술된 절차에 따라, 지지체 B(상기 기술된 바와 같이 처리된)에 침지시켰다.

상기 수득한 지지된 촉매 시스템은 이온 결합 플라스마(Ion Coupled Plasma)로 측정된 결과, 알루미늄 13.4중량% 및 지르코늄 1030 ppm을 함유한다.

촉매 C-3

상기 기술된 지지체 A 5.6g를, 헥산에 분산시킨 물로 처리하여, $MgCl_2/Ti$ -기재 촉매를 비활성화시키고, 이어서 질소 흐름에서 건조시켰다. 상기 지지체를 톨루엔 1.3 ml로 희석시킨 MAO 용액(톨루엔 중 30중량%) 0.7mL과 접촉시켜 불순물 및 잔류의 물을 제거하였다.

MAO 용액(톨루엔 중 30% w/w) 6.6mL에 메탈로센(A-2) 66mg을 첨가하여 촉매 복합체를 제조하였다.

상기 수득된 촉매 혼합물을, WO 01/44319에 기술된 절차에 따라, 지지체 A(상기 기술된 바와 같이 처리된)에 침지시켰다.

상기 수득한 지지된 촉매 시스템은 이온 결합 플라스마(Ion Coupled Plasma)로 측정된 결과, 알루미늄 9.9중량% 및 지르코늄 0.10중량%를 함유한다.

촉매 C-4

상기 기술된 지지체 A 5.0g를, 헥산에 분산시킨 물로 처리하여, $MgCl_2/Ti$ -기재 촉매를 비활성화시키고, 이어서 질소 흐름에서 건조시켰다. 상기 지지체를 톨루엔 1.5 ml로 희석시킨 MAO 용액(톨루엔 중 30중량%) 0.5mL과 접촉시켜 불순물 및 잔류의 물을 제거하였다.

MAO 용액(톨루엔 중 30% w/w) 4.5ml에 메탈로센(A-1) 89mg을 첨가하여 촉매 복합체를 제조하였다.

상기 수득된 촉매 혼합물을, WO 01/44319에 기술된 절차에 따라, 지지체 A(상기 기술된 바와 같이 처리된)에 침지시켰다.

상기 수득한 지지된 촉매 시스템은 이온 결합 플라스마(Ion Coupled Plasma)로 측정된 결과, 알루미늄 8.9중량% 및 지르코늄 0.14중량%를 함유한다.

촉매 C-5(비교예)

실리카(Sylopol 948TM) 3kg을 필터 판이 위를 향한 공정 필터에 올려놓고, 톨루엔 15 L에 현탁시켰다. 교반하는 동안, 30 중량% 크기의 MAO 용액 7L를 내부 온도 35℃를 초과하지 않는 속도로 계량해 넣었다. 낮은 교반기 속도로 다시 1시간 동안 교반시킨 후, 공정 필터를 뒤집어 여과 판이 아래를 향하게 하고, 우선적으로 대기압, 그 후 질소 압력 3바를 사용한 조건에서, 현탁액을 여과시켰다. 지지체 재료의 처리와 유사하게, 30중량% 크기의 MAO 용액 2.0 L 및 rac-디메틸실릴비스

(2-메틸-4-(*para*-tert-부틸페닐)-인데닐)-지르코늄 디클로라이드 92.3g을 반응 용기에 넣고, 상기 용액을 1시간 동안 교반시키고, 추가로 30분 동안 방치시켰다. 이어서 상기 용액을 출구를 폐쇄한 상태로, 전처리된 지지체 재료에 첨가한다. 첨가가 완료된 후, 출구를 개방하고 여과물을 배출시켰다. 더 이상 배출되지 않으면 출구를 폐쇄하고, 여과 고화물을 15분 동안 교반시키고 1시간 동안 방치시켰다. 이어서 출구를 개방한 상태에서 질소 압력 3바를 적용시켰다. 이소도데칸 15 L를 잔여 고체에 첨가하고, 혼합물을 15분 동안 교반시키고 여과시켰다. 세척 단계를 반복하고, 이어서 고체를 질소 압력 3바에 의해 가압 건조시켰다. 중합화에 사용하기 위하여, 촉매의 총 양을 이소도데칸 15 L에 재현탁시켰다.

촉매 시스템은 지르코늄 0.16중량%를 함유한다.

촉매 C-6(비교예)

실리카(Grace의 XPO2107) 7.39g을 15 mbar의 압력에서 17시간 동안 180℃에서 건조시켰다. 메탈로센 화합물 A-1 (24μmol)을 톨루엔(5 ml)에 용해시키고 10분동안 교반시키고, 이어서 톨루엔 중 메틸알루미늄 산(Albemarle의 MAO) 30% 용액 7.8ml 용액을 적가하면 색이 주홍색에서 루비-적색으로 즉시 변화하였다. 상기 수득된 현탁액을 1시간 동안 교반시키고, 이어서 상기 기술된 바와 같이 정제된 건조 실리카 겔 1g에 적가하였다. 생성 현탁액을 짙은 분홍색이 될 때까지 교반시켰다. 마지막으로 50℃에서 1.5시간 동안 진공상태에서 현탁액을 건조시켰다. 생성 촉매 시스템은 Zr 0.16 중량%, Al/Zr=209를 함유한다.

중합화 실시예 1-7

일반적인 절차

모든 중합 테스트는 요코가와(Yokogawa) 시스템에 의해 작동되고, 교반 속도가 300-400 RPM인 "리본" 나선 교반기, 촉매 주입을 위한 스테인레스 스틸 바이알, 및 내부가 보이는 유리 창이 장착되어 있는 4.250 L의 스테인레스 스틸 반응기에서 수행되었다.

단계 a)

상기 반응기를 10%(1M)의 TEA(트리에틸암모늄) 5-6 mL를 함유하는 헥산 2L로 세척하고, 70℃에서 1시간 동안 교반시키고, 이어서 N₂ 압력하에서 바닥의 밸브를 통해 용액을 배출시킴으로서 정제시켰다. 반응기의 온도를 30℃로 낮추고, 반응기의 압력은 0.5 바-g로 낮추었다. 이어서 프로필렌 스트립하에서 스캐빈저(scavenger)(헥산 중 1M의 TEA 4mL)를 첨가하고 액체 프로필렌 430g을 첨가하였다. 스테인레스 스틸 바이알을 통해 반응기에 촉매를 첨가하였다. 폴리에틸렌 지지 촉매를 위해, N₂ 스트립하에서 건조 분말을 스틸 바이알에 넣고, N₂ 과압력에 의해 반응기로 주입시키고, 이어서 3-4 mL 헥산으로 세척한 바이알을 반응기에 넣고, 다시 N₂ 과압력을 가하였다. SiO₂ 지지 촉매를 위해, 상기 분말을 헥산 중의 슬러리로 첨가하였다.

동중중합체를, 우선 30℃에서 5분 동안 예비 중합하고, 이어서 H₂ 100 NmL을 첨가하여 액체 단량체를 수득한 후, 온도를 10분 안에 70℃로 올리고, 압력이 내려가기 시작하고 액체상이 관찰되지 않을 때까지 상기 온도를 유지시켰다.

단계 b)

이어서, 반응기를 0.5 바-g로 배출시키고, 온도를 60℃로 설정한 후, 압력이 25 바-g에 도달할 때까지 표 1에서 지시된 비율로 공단량체를 공급하였다. 500그램이 주입되거나 또는 총 중합 시간이 2시간이 될 때까지, 공단량체를 일정한 온도와 압력으로 공급하였다.

중합화는 단량체의 배출에 의해 중지되었다. 반응기를 냉각시키고, N₂로 퍼지(purge)하고, 개방하여 오염을 관찰하고, 중합체를 수집하여 60℃에서 1시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다. 수득된 중합체의 중합 반응의 데이터 및 특징을 표 2에 기록하였다.

[표 2-a]

실시에	촉매 (mg)	단계 a)		단계 b)				
		시간 분	수율 g	C ₂ g	C ₃ g	C ₂ /C ₃ 물 비	시간 분	kg _{COF} / g _{cat} /h
1	C-2 (307)	40	149	34	135	0.38	95	1.0
2	C-1 (411)	30	96	79	46	2.58	117	0.6
3	C-4 (440)	13	128	34	135	0.38	51	1.3
4*	C-6 (205)	24	120	34	156	0.33	71	2.1
5	C-3 (328)	20	210	34	135	0.38	159	0.6
5	C-3 (351)	25	140	61	81	1.13	126	0.7
7*	C-5 (170)	40	190	61	81	1.13	81	2.2

*비교예

[표 2-b]

실시에	IV (THN)	#의 파편	XS	IV(XS)	XI	C _{2, copo} NMR	mmmm 동종중합체
	dl/g	%wt	% wt	dl/g	% wt	%wt	>97%
1	1.33	77	76	1.5	24	25.7	>97%
2	2.05	84	74	2.4	26	55.4	>97%
3	1.7	79.6	74	1.8	25.9	24.2	>97%
4*	1.9	81	80.7	2	19.3	25.8	>97%
5	2	70.4	66	2.3	33.7	23.0	>97%
7*	n.a.	72	n.a.	n.a.	n.a.	47.6	>97%

*비교예

n.a 자료 없음

조성물 내의 고무 함량

유동성 테스트

유동성 테스트는 부드럽고 끈적한 물질의 입자의 움직임을 비교하기 위하여 고안되었다. 유동성의 정도는 1 내지 8등급으로 평가된다. 1-2는 덩어리가 없고 따라서 우수한 유동성임을 의미하고, 3 내지 7은 덩어리가 증가하고 따라서 나쁜 유동성임을 의미하며, 8은 고체 덩어리이고 따라서 유동성이 전혀 없음을 의미한다. 본 테스트의 절차는 하기와 같다:

장치; 50 mm 직경의 PMMA 실린더(높이 150 mm)

실린더의 표면에 균일한 압력을 공급하는 추

개방 기류 배출 오븐

절차:

- 1) 실린더를 트레이 위에 놓는다
- 2) 실린더에 충분한 중합체를 채워 넣어 100 mm 높이의 고체층(solid bed)을 수득한다.
- 3) 실린더를 진동시켜 입자를 가라앉힌다. 고체 높이가 감소하면, 추가적 입자를 첨가한다

4) 샘플을 40℃에서 2시간 동안 오븐에 넣는다

5) 샘플을 오븐에서 제거하고, 입자 주위로부터 조심스럽게 실린더를 들어올린다. 상기 입자는 실린더로부터 떨어지거나 또는 실린더의 모양을 유지할 수 있다

6) 상기 마지막 경우에서, 입자 또는 덩어리가 떨어질 때까지 고체 블럭의 상단에 놓인 평면에, 증가하는 중량을 첨가한다

움직임을 표 3에 보고된 규칙에 따라 평가하였다. 실시예 1-7에서 수득된 중합체 샘플에서 수행된 내용의 결과를 표 4에 기록하였다.

[표 3]

평가	움직임
1	일단 실린더를 들어올리면 일부 덩어리가 존재하더라도 입자는 함께 붙지 않고 떨어진다
2	일단 실린더를 들어올리면 입자는 실린더 모양을 유지하지만, 고체 블럭 상단의 평면에 균일하게 70g까지의 무게를 올려놓으면, 입자는 100초 내에 떨어진다.
3	2에서와 같으나, 덩어리의 붕괴에 100초 초과 시간 요구된다.
4	2에서와 같으나, 입자 블럭을 붕괴시키기 위하여 무게를 80g까지 증가시켜야 하고, 입자는 100초 이내에 떨어진다.
5	4에서와 같으나, 덩어리의 붕괴는 100초 초과 시간 후에 발생한다.
6	4에서와 같으나, 입자 블럭을 붕괴시키기 위하여 무게를 100g까지 증가시켜야하고, 입자는 100초 이내에 떨어진다.
7	6에서와 같으나, 붕괴가 느리고 100초 초과 시간 요구된다.
8	입자는 완전히 덩어리지고 덩어리를 붕괴시키기 위해 150g 초과 무게가 요구된다.

[표 4]

샘플	파편 %	C ₂ copo의 중량 %	유동성
1	77	25.7	2
2	84	55.4	1
3	79.6	24.2	1
4*	81	25.8	7
5	70.4	23	1
7*	72	47.6	5