

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C08F 4/651

(11) 공개번호 특2001-0033872
(43) 공개일자 2001년04월25일

(21) 출원번호	10-2000-7007440		
(22) 출원일자	2000년07월04일		
번역문제출일자	2000년07월04일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/08018	(87) 국제공개번호	WO 2000/26259
(86) 국제출원출원일자	1999년10월22일	(87) 국제공개일자	2000년05월11일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 중국 헝가리 이스라엘 인도 일본 대한민국 멕시코 러시아 싱가포르 미국 남아프리카		
(30) 우선권주장	98203733.5	1998년11월04일	EP(EP)
(71) 출원인	바셀 테크놀로지 캄파니 비이브이 간디 지오프레이 에이치.		
(72) 발명자	네덜란드왕국 호프도르프 2132 엠에스 호크스티인 66 모리니지암피에로 이탈리아아이-35100파도바36비아지오또 발본틴지울리오 이탈리아아이-44100페라라17에이비아우고바씨 줄레비치유리브이 미국21921메릴랜드주엘크톤103디어필드로드아파트먼트에이치		
(74) 대리인	특허법인코리아나 이윤민, 특허법인코리아나 이철		

심사청구 : 없음

(54) 올레핀의 중합을 위한 성분 및 촉매

요약

본 발명은, 특히 Ti, Mg, 할로겐 및 헤테로원자 함유 말론산의 에스테르(헤테로원자 함유 말로네이트)로부터 선택된 전자 공여 화합물을 함유하는 입체특이성 중합에 적합한, 올레핀 중합을 위한 촉매성분 및, 그로부터 수득한 촉매에 관한 것이다. 상기 촉매 성분은 올레핀, 특히 프로필렌 중합에 사용될 때, 고수율로 및 고 자일렌 불용성(X.I.)으로 표현되는 고 이소택틱 지수를 갖는 중합체를 생산할 수 있다.

색인어

올레핀중합, 말로네이트

명세서

기술분야

본 발명은 올레핀의 중합을 위한 촉매, 그로부터 얻은 촉매, 및 올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}(\text{ROI})$ 수소 또는 1 ~ 12 개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 라디칼)의 중합에서 상기 촉매의 용도에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 Ti, Mg, 할로겐, 및 헤�테로원자 함유 말론산의 에스테르(헤테로원자 함유 말로네이트)로부터 선택된 전자 공여 화합물을 함유하는 올레핀의 입체특이적 중합에 적합한 촉매 성분에 관한 것이다. 올레핀, 특히 프로필렌의 중합에 사용시, 상기 촉매 성분은 고수율 및 고 자일렌 불용성의 용어로 표현되는 고 이소택틱 지수를 갖는 중합체를 생산할 수 있다.

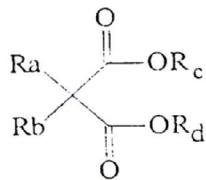
배경기술

프로필렌 중합을 위한 촉매에서 내부 전자 공여체로서 말론산의 일부 에스테르의 용도는 이미 당 분야에 공지되어 있다.

유럽특허 제 A-45977 호에는 올레핀 중합을 위한 촉매의 내부 공여체로서 말론산 에스테르(디에틸 2,2-디이소부틸말로네이트)의 용도가 개시되어 있다. 유럽특허 제 A-86473 호는 (a) Al-알킬 화합물, (b) MgCl_2 에 대한 일정한 반응 특성을 갖는 전자 공여 화합물, 및 (c) MgCl_2 상에서 지지되는 할로겐화 주석 및 말로네이트를 포함하는 많은 종류의 에스테르 화합물로부터 선택된 전자 공여체를 함유하는 고형 촉

매 성분을 함유하는 올레핀 중합을 위한 촉매를 개시하고 있다. 상기 언급한 출원중에 헤테로원자 함유 말로네이트가 개시된 것은 없다. 프로필렌의 중합을 위한 Mg-지지 촉매에서 내부 공여체로서 디에틸 2-n-부틸 말로네이트 및 디에틸 2-이소프로필말로네이트의 용도를 기재하고 있는 유럽특허 제 A-86644 호에서도 마찬가지이다.

상기 언급된 출원들에서 보고된 중합 결과의 분석으로부터, 언급한 말로네이트의 용도에서 경험된 일반적인 결정은 여전히 불만족스런 중합 수율 및/또는 최종 중합체의 부적합한 이소택틱 지수에 의해 나타났다는 점이 명백하다. 이는 또한 일본특허 제 08157521 호의 기재에 의해서도 확인된다. 상기 출원은 마그네슘 화합물, 티타늄 화합물 및 할로겐 화합물 중의 반응에 의해 제조되는 고형 촉매 성분과 하기의 일반식으로 나타내어지는 하나 이상의 전자 공여 화합물을 접촉하는 것이 특징적인 올레핀의 중합을 위한 고형 촉매 성분의 제조방법에 관한 것이다:



[상기에서 R_c 및 R_d 는, 동일하거나 상이하고, 1 ~ 10 개의 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄의 탄화수소기이고, R_a 및 R_b 는, 동일하거나 상이하고, 하나 이상의 2차 또는 3차탄소를 함유하고, 3 ~ 20 개의 탄소원자를 갖는 포화 또는 환상 포화 탄화수소기이다.] 전에 언급한 문헌보다 수율 및 이소택틱 지수에서 향상이 있었지만, 결과는 여전히 그에 개시된 촉매 성분의 경제적인 용도에 대하여 불만족스럽다.

발명의 상세한 설명

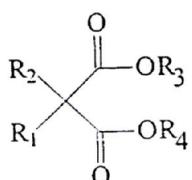
놀랍게도, 중합체의 중합 수율 및 이소택틱 지수가 내부 공여체로서 헤테로원자 함유 말로네이트를 함유하는 촉매 성분을 사용함으로써 향상될 수 있음을 알아내었다.

그러므로, 본 발명의 목적은 올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}(\text{R}1)$ 수소 또는 Mg, Ti, 할로겐 및 헤테로원자 함유 말로네이트를 함유하며, 1 ~ 12 개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 라디칼)의 중합을 위한 고형 촉매 성분을 제공하는 것이다.

헤테로원자라는 단어는 말론산으로부터 유래한 산소 원자와 더불어, C 및 H와는 상이한 임의 원자를 의미한다.

특히, 전자 공여 화합물은 하기 화학식(I)의 말론산 에스테르로 부터 선택될 수 있다.

화학식 I



[상기에서 R_1 및 R_2 는 같거나 서로 다르며, H 또는 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 의 직쇄 또는 측쇄의 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기이고, R_1 및 R_2 는 또한 결합하여 고리를 형성할 수 있고; R_3 및 R_4 는 독립적으로 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 의 직쇄 또는 측쇄의 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기이고, R_3 및 R_4 는 또한 결합하여 고리를 형성할 수 있고; 단, R_1 내지 R_4 가 중 하나 이상이 할로겐, N, O, Si, Ge, P 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 함유한다.

바람직하게는 헤테로원자는 F, Cl, Br, 및 Si로 구성된 군으로부터 선택되며, 바람직한 구현예에서는 이들은 R_1 또는 R_2 에 포함된다.

바람직하게는, R_3 및 R_4 는 헤테로원자를 함유할 수 있는 2 ~ 8 개의 탄소원자를 갖는 1차 알킬, 아릴알킬, 또는 알킬아릴기이다. 더욱 바람직하게는, 선택적으로 헤테로원자를 함유하는 1차 측쇄 알킬기이다. 헤테로원자를 함유하지 않는 적합한 R_3 및 R_4 기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 이소부틸, 네오펜틸, 2-에틸헥실이다. 헤테로원자를 함유하는 적합한 R_3 및 R_4 기의 예는 2-시클로에틸, 1-트리플루오로메틸에틸, 2-트리플루오로메틸프로필 2-트리메틸실릴에틸, 2-브로모에틸, 2-트리플루오로메틸프로필, 4-시클로벤질, 2-플루오로에틸, 3-트리메틸실릴알릴이다.

R_2 는 바람직하게, 특히 R_1 이 H일때, 직쇄 또는 측쇄의 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ 의 알킬, 시클로알킬, 아릴알킬기이고; 더욱 바람직하게 R_2 는 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ 의 2차 알킬, 시클로알킬, 또는 아릴알킬이다. 또한, 특히 바람직한 것은 R_1 이 H이고, R_2 가 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{20}$ 의 1차 직쇄 또는 측쇄의 알킬, $\text{C}_5 \sim \text{C}_{20}$ 의 시클로알킬, $\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ 의 아릴알킬 또는 알킬아릴기인 화학식(I)의 화합물이다. 바람직하게 R_2 는 하나 이상의 헤테로원자를 함유한다.

단일치환 말로네이트 화합물의 구체적인 예는 디에틸 2-(1-트리플루오로메틸에틸) 말로네이트, 디에틸 2-(1-트리플루오로메틸에틸리덴)말로네이트, 비스(2-클로로에틸) 2-이소프로필말로네이트, 디에틸 2-(트리메틸실릴메틸)말로네이트, 디에틸 2-p-클로로벤질말로네이트, 디에틸 2-피페리딜 말로네이트, 디에틸 2-(2-에틸피페리딜)말로네이트, 디에틸 2-(1-트리플루오로메틸-1-메틸에틸)말로네이트, 디에틸 2- α -페닐-p-(트리플루오로메틸)벤질 말로네이트, 비스(2-플루오로에틸)2-이소프로필말로네이트, 비스(2-플루오로에틸)2-에틸말로네이트이다.

이치환 말로네이트중에서 바람직한 화합물은 R_1 및 R_2 중 하나 이상이 $C_3 \sim C_{20}$ 의 1차 알킬, 시클로알킬, 아릴알킬기인 것들이다. 적합한 이치환 말로네이트의 구체적인 예는 디에틸-2(1-트리플루오로메틸에틸)2-벤질말로네이트, 디에틸 2-(1-트리플루오로메틸에틸)-2-메틸말로네이트, 디에틸 2-메틸트리메틸실릴-2-메틸말로네이트, 디에틸 2-p-클로로벤질-2-이소프로필말로네이트, 디에틸 2-피페리딜-2-메틸말로네이트, 디에틸 2-(1-트리플루오로메틸-1-메틸에틸)-2-메틸말로네이트, 비스(2-트리메틸실릴에틸) 2-이소프로필-2-이소부틸말로네이트, 비스(p-클로로벤질) 2-시클로헥실-2-메틸말로네이트이다.

놀랍게도, 내부 공여체가 헤테로원자 함유 말로네이트인 촉매성분이 헤테로원자를 함유하지 않는 유사한 말로네이트를 함유하는 촉매성분보다 수율 및 이소택틱 지수 면에서 더 좋은 수행을 한다는 것을 알아내었다.

상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 촉매 성분은 상기 전자 공여체에 부가하여, Ti, Mg, 및 할로겐을 함유한다. 특히, 촉매성분은 하나 이상의 Ti-할로겐 결합을 갖는 티타늄 화합물, 및 할로겐화 Mg 상에서 지지되는 상기에서 언급된 전자공여 화합물을 함유한다. 할로겐화 마그네슘은 바람직하게는 특허문헌으로부터 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매에 대한 지지제로서 널리 알려진 활성형의 $MgCl_2$ 이다.

이러한 특허로부터, 올레핀의 중화에 대한 촉매성분에서 지지체 또는 공지지체로서 사용되는 활성형의 이할로겐화 마그네슘은, 비활성 할로겐염의 스펙트럼에서 나타나는 가장 강렬한 회절선이 강도가 약해지고, 최대 강도가 더 강렬한 선에 비해 낮은 각쪽으로 옮겨진 무리에 의해 치환된 X-선 스펙트럼을 특징으로 한다는 것이 알려져 있다.

본 발명의 촉매성분에 사용되는 바람직한 티타늄 화합물은 $TiCl_4$ 및 $TiCl_3$ 이고; 더욱이, 식 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ (n은 티타늄의 원자가이고, y는 1과 n 사이의 수이다)인 Ti-할로알콜레이트이다.

고형 촉매 성분의 제조는 여러 방법에 따라 수행될 수 있다.

이러한 방법들 중 하나에 따라, 무수상태의 이염화마그네슘 및 헤테로원자 함유 말로네이트는 이염화마그네슘의 활성화가 일어나는 조건하에서 함께 분쇄된다. 상기와 같이 수득된 생성물은 과량의 $TiCl_4$ 로 80 내지 135 °C의 온도에서 1회 이상 처리될 수 있다. 이러한 처리 후 염소 이온이 없어질 때까지 탄화수소 용매로 세척한다. 부가적인 방법에 따라, 무수상태의 염화마그네슘, 티타늄 화합물, 및 헤테로원자 함유 말로네이트를 공-분쇄하여 수득한 생성물을 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로메탄 등과 같은 할로겐화탄화수소로 처리한다. 처리는 1 ~ 4 시간 동안, 40 °C 내지 할로겐화탄화수소의 비점의 온도에서 수행된다. 수득된 생성물을 일반적으로 헥산과 같은 비활성의 탄화수소 용매로 세척한다.

또 다른 방법에 따르면, 이염화마그네슘은 공지된 방법에 따라 미리 활성화된 후, 약 80 ~ 135 °C의 온도에서 용액중에 헤테로원자 함유 말로네이트를 함유하는 과량의 $TiCl_4$ 로 처리된다. $TiCl_4$ 로의 처리를 반복하고, 고형물을 임의의 반응하지 않은 $TiCl_4$ 를 제거하기 위해서 헥산으로 세척한다.

다른 방법은 약 80 ~ 120 °C의 온도에서 마그네슘 알콜레이트 또는 클로로알콜레이트(특히, 미국특허 제 4,220,544 호에 따라 제조된 클로로알콜레이트) 및 용액중에 헤테로원자 함유 말로네이트를 함유하는 과량의 $TiCl_4$ 간의 반응을 포함한다.

바람직한 방법에 따르면, 고형 촉매 성분은 식 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ (n은 티타늄의 원자가이고, y는 1과 n 사이의 수이다)의 티타늄 화합물, 바람직하게는 $TiCl_4$, 식 $MgCl_2 \cdot pROH$ (p는 0.1과 6 사이의 수이고 R은 1 ~ 18 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼이다)의 부가물로부터 유래한 염화마그네슘과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 부가물은 알콜과 염화마그네슘을 부가물과 섞이지 않는 비활성의 탄화수소 존재하에서 혼합하고, 교반조건하에 부가물의 용융 온도(100 ~ 130 °C)에서 조작함으로써 구형으로 적합하게 제조될 수 있다. 그 다음, 애밀션을 재빨리 급냉시키고, 그럼으로써 구형 입자의 형태로 부가물의 고형화를 일으킨다. 이러한 공정에 따라 제조된 구형 부가물의 예는 미국특허 제 4,339,054 호 및 미국특허 제 4,469,648 호에 기재되어 있다. 상기에서 얻은 부가물은 직접 Ti 화합물과 반응할 수 있거나, 또는 미리 열조절 텔알콜화(80 ~ 130 °C)시켜 알콜 몰수가 일반적으로 3 미만, 바람직하게는 0.1 ~ 2.5인 부가물을 얻을 수 있다. Ti 화합물과의 반응은 차가운(일반적으로 0 °C) $TiCl_4$ 중에 부가물(탈알콜화되거나 그런 것)을 혼탁함으로써 수행될 수 있고; 혼합물을 80 ~ 130 °C까지 가열하고, 0.5 ~ 2 시간 동안 이 온도로 유지한다. $TiCl_4$ 로의 처리를 1 회 이상 수행할 수 있다. 헤테로원자 함유 말로네이트를 $TiCl_4$ 로 처리하는 동안 침가할 수 있다. 전자 공여 화합물로의 처리를 1 회 이상 반복할 수 있다.

촉매 성분을 구형으로 제조하는 것은 예를 들면, 유럽 특허 출원 제 A-395083 호, A-553805 호, 제 A-553806 호, 제 A-601525 호 및 국제특허 제 WO98/44001 호에 기재되어 있다.

상기 방법에 따라 수득된 고형 촉매 성분은 일반적으로 20 ~ 500 m^3/g , 바람직하게는 50 ~ 400 m^3/g 의 표면적(B.E.T. 방법) 및 0.2 cm^3/g 보다 높은, 바람직하게는 0.2 ~ 0.6 cm^3/g 의 총 공극율(B.E.T. 방법)을 나타낸다. 10.000 Å 미만의 반경을 갖는 구멍으로 인한 공극율(Hg 방법)은 일반적으로 0.3 ~ 1.5 cm^3/g , 바람직하게는 0.45 ~ 1 cm^3/g 의 범위이다.

본 발명의 고형 촉매 성분을 제조하는 부가적인 방법은 마그네슘 디알크록사이드 또는 디아릴옥사이드

같은 마그네슘 디하이드로카르빌옥사이드 화합물을 80 ~ 130 °C의 온도에서 방향족 탄화수소(톨루엔, 자일렌 등) 중의 $TiCl_4$ 용액으로 할로겐화하는 것을 포함한다. 방향족 탄화수소 용액에서 $TiCl_4$ 로의 처리는 1 회 이상 반복될 수 있으며, 헤테로원자 함유 말로네이트가 1 회 이상의 상기 처리동안 첨가된다.

상기의 제조방법 중 어느 것에서도, 목적하는 헤테로원자 함유 말로네이트가 그와 같이, 또는 대체적으로 첨가될 수 있으며, 이는 예를 들면 에스테르화, 에스테르교환반응 등과 같은 공지의 화학 반응에 의해서 목적하는 전자 공여 화합물에서 변형될 수 있는 적당한 전구체를 사용함으로써 그 자체로 수득될 수 있다. 일반적으로, 헤테로원자 함유 말로네이트는 $MgCl_2$ 에 대하여 0.01 ~ 1, 바람직하게는 0.05 ~ 0.5의 몰비율로 사용된다.

본 발명에 따른 고형 촉매 성분은 이를 공지 방법에 따라 유기알루미늄 화합물과 반응시킴으로써 올레핀 중합을 위한 촉매로 전환된다.

특히, 본 발명의 목적은

(a) 필수성분으로 Mg , Ti 및 할로겐을 함유하며, 헤테로원자 함유 말로네이트를 함유하는 고형 촉매 성분;

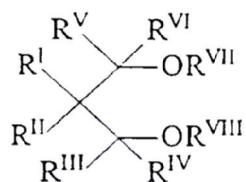
(b) 알킬알루미늄 화합물 및, 임의적으로,

(c) 하나 이상의 전자 공여 화합물(외부 공여체) 간의 반응 생성물을 함유하는 올레핀 $CH_2=CHR$ (R은 수소 또는 1 ~ 12개의 탄소원자를 갖는 하이드로카르빌 라디칼) 중합을 위한 촉매이다.

알킬-Al 화합물(b)는 바람직하게 예를 들면, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄과 같은 트리알킬 알루미늄 화합물로부터 선택된다. 또한, 트리일킬알루미늄류와 할로겐화 알킬알루미늄, 수소화 알킬알루미늄, 또는 $AlEt_2Cl$ 및 $Al_2Et_3Cl_3$ 와 같은 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드와의 혼합물을 사용할 수 있다.

외부 공여체(c)는 동일형이거나, 또는 헤테로원자 함유 말로네이트와 상이할 수 있다. 적합한 외부 전자 공여 화합물로는 규소 화합물, 에테르, 에틸 4-에톡시벤조에이트와 같은 에스테르, 아민, 헤테로시클릭 화합물 및 특히 2,2,6,6-테트라메틸 피페리덴, 케톤 및 하기 화학식(II)의 1,3-디에테르가 포함된다:

화학식 //



[상기에서 $R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V$ 및 R^VI 은, 서로 동일하거나 상이하고, 수소 또는 1 ~ 18 개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 라디칼이며, R^V 및 R^VI 은, 서로 동일하거나 상이하며, 이들이 수소일 수 없다는 점을 제외하고는 $R^I \sim R^VI$ 과 동일한 의미를 가지며; $R^I \sim R^V$ 기 중 하나 이상이 연결되어 고리를 형성할 수 있다.] 특히 바람직한 것은 R^V 및 R^VI 이 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬 라디칼로부터 선택된 1,3-디에테르이다.

바람직한 외부 공여 화합물로서 또 다른 종류는 식 $R_aR_bSi(OR^7)_c$ (a 및 b가 0 ~ 2의 정수이며, c가 1 ~ 3의 정수이고, (a+b+c)의 합이 4이며; R^5 , R^6 , 및 R^7 이 헤테로원자를 임의로 함유하고, 1 ~ 18 개의 탄소원자를 갖는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이다)인 규소 화합물이다. 특히 바람직한 것은 a가 1, b가 1, c가 2이고, R_5 및 R_6 중 하나 이상이 헤테로원자를 임의로 함유하며 3 ~ 10 개의 탄소원자를 갖는 측쇄의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기로 부터 선택되며, R^7 이 $C_1 \sim C_{10}$ 인 알킬기, 특히 메틸인 규소 화합물이다. 상기의 바람직한 규소 화합물의 예는 메틸시클로헥실디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸-t-부틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 2-에틸피페리디닐-2-t-부틸디메톡시실란 및 1,1,1-트리플루오로프로필-2-에틸피페리디닐-2-메톡시실란이다. 또한, a가 0, c가 30이고, R_6 가 헤테로원자를 임의로 함유하는 측쇄의 알킬 또는 시클로알킬기이며, R_7 이 메틸인 규소 화합물도 바람직하다.

상기의 바람직한 규소 화합물의 예는 시클로헥실트리메톡시실란, t-부틸트리메톡시실란 및 텍실트리메톡시실란이다.

전자 공여 화합물(c)는, 유기알루미늄 화합물 및 상기 전자 공여 화합물(c)의 몰비율이 0.1 ~ 500, 바람직하게는 1 ~ 300, 더욱 바람직하게는 3 ~ 100을 나타내는 양으로 사용된다. 미리 지시한 바와 같이, 올레핀, 특히 프로필렌의 (공)중합에 사용시, 본 발명의 촉매는 고 이소택틱 지수(높은 자일렌 불용성에 의해 표시됨. X.I.)을 갖는, 그러므로 성질의 우수한 균형을 보이는 중합체를 고수율로 수득할 수 있게 한다. 특히, 이는 하기에 기재한 비교예로부터 볼 수 있듯이, 내부 전자 공여체로서 헤테로원자를 함유하지 않은 말로네이트 화합물을 사용하면 수율 및/또는 자일렌 불용성에서 나쁜 결과를 준다는 관점에서 보면 놀랍다.

그러므로, 본 발명의 또 다른 목적은

(a) Mg, Ti, 할로겐 및 헤테로원자 함유 말로네이트를 함유하는 고형 촉매 성분;

(b) 알킬알루미늄 화합물 및, 임의적으로,

(c) 하나 이상의 전자 공여 화합물(외부 공여체) 간의 반응 생성물을 함유하는 촉매 존재하에 수행되는 올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}(\text{R이 수소 또는 } 1 \sim 12 \text{ 개의 탄소를 갖는 하이드로카르빌 라디칼이다})$ 의 (공)중합방법이다.

상기 중합방법은 공지 기술, 예를 들면 희석액으로 불활성 탄화수소 용매를 사용하는 슬러리 중합법, 또는 반응 매질로 액상 단량체(예로, 프로필렌)를 사용하는 벌크 중합법에 따라 수행될 수 있다. 더욱이, 하나 이상의 유동화되거나, 또는 기계적으로 진탕되는 층반응기에서 조작하는 기체상에서의 중합방법을 수행할 수 있다.

중합은 일반적으로 20 ~ 120 °C, 바람직하게는 40 ~ 80 °C의 온도에서 수행된다. 중합이 기체상에서 수행될 때, 조작 압력은 일반적으로 0.5 ~ 10 MPa, 바람직하게는 1 ~ 5 MPa이다. 벌크 중합에서, 조작 압력은 일반적으로 1 ~ 6 MPa, 바람직하게는 1.5 ~ 4 MPa이다. 수소 또는 연쇄 전달제로 작용할 수 있는 기타 화합물이 중합체의 분자량을 조절하기 위해 사용될 수 있다.

하기의 실시예가 본 발명을 더 설명하기 위해 제시되며, 이에 한정되는 것은 아니다.

특징

본 발명에서 사용된 말로네이트를 디에틸 말로네이트와 할로겐화 케톤의 크뇌게나아벨 축합에 의해서 제조한 후[Tetrahedron, 29, 635, (1973)], 이중결합을 선택적으로 환원시켰다[J. March in "Advanced Organic Chemistry" IV Ed., (1992), pp. 771 ~ 781]. 에틸과 상이한 알콜부분을 갖는 말로네이트를 DE 제 2822472 호의 실시예 1에 기재된 바와 같이, 상응하는 디에틸 말로네이트의 에스테르교환반응에 의해서 제조하였다.

프로필렌 일반 중합 공정

1 시간 동안 70 °C에서 질소 흐름으로 정화시킨 4 L 오토클레이브에, 800 mg의 AlEt_3 을 함유하는 75 ml의 무수 헥산, 79.8 mg의 디시클로펜틸디메톡시실란, 및 10 mg의 고형 촉매 성분을 30 °C의 프로필렌 흐름 하에서 도입시켰다. 오토클레이브를 닫았다. 1.5 NI의 수소를 첨가한 후, 교반하에 1.2 Kg의 액상 프로필렌을 주입하였다. 온도를 5분간 70 °C까지 올렸고, 중합을 2 시간동안 상기 온도에서 수행하였다. 반응이 되지 않은 프로필렌을 제거하였고, 중합체를 회수하여 3시간 동안 진공하에 70 °C에서 건조한 후, 무게를 측정하고, o-자일렌으로 분별증류하여 자일렌 불용성(X.I.) 분획의 양을 25 °C에서 측정하였다.

X.I.의 측정

2.5 g의 중합체를 250 ml의 o-자일렌중에 교반하에 135 °C에서 30분간 용해시킨 후, 용액을 25 °C까지 냉각시키고, 30 분후 불용성의 중합체를 여과하였다. 생성된 용액을 질소 흐름에서 증발시키고, 잔기를 건조하였으며, 무게를 측정하여 가용성 중합체의 백분율을 결정하였다. 그 다음 차이로 자일렌 불용성 분획(%)을 결정하였다.

실시예

실시예 1 ~ 5 및 비교예 6 ~ 9

고형 촉매 성분의 제조

질소로 정화된 500 ml의 4구 플라스크에 250 ml TiCl_4 를 0 °C에서 도입하였다. 교반중에, 10.0 g의 미소립자 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (10,000 대신 3,000 rpm에서 조작한 것을 제외하고는 미국특허 제 4,399,054 호의 실시예 2에 기재된 방법에 따라 제조), 및 7.5 mmole의 말로네이트를 첨가하였다. 온도를 100 °C까지 올렸고, 120 분간 유지하였다. 그 다음, 교반을 멈추고, 고형 생성물을 정지하여 상층액을 사이폰으로 빼냈다.

250 ml의 새로운 TiCl_4 를 첨가하였다. 혼합물을 120 °C에서 60 분간 반응시킨 후, 상층액을 사이폰으로 빼냈다. 상기 고형물을 무수 헥산($6 \times 100 \text{ ml}$)으로 60 °C에서 6회 세척하였다. 최종적으로, 고형물을 진공하에 건조시켰고, 분석하였다. 고형 촉매 성분내에 포함되어 있는 말로네이트의 타입 및 양(중량%), 및 Ti의 양(중량%)을 표 1에 기재하였다. 중합 결과를 표 2에 기재하였다.

[표 1]

실시예	말로네이트	Ti	
번호	타입	종량%	종량%
1	디에틸 2-(1-트리플루오로메틸에틸)-2-메틸말로네이트	19.3	3.4
2	디에틸 2-(1-트리플루오로메틸에틸)말로네이트	12.3	3.8
3	디에틸-2(1-트리플루오로메틸에틸)-2-벤질말로네이트	16.8	3.9
4	디에틸 2-(1-트리플루오로메틸에틸리데)말로네이트	11.4	3.7
5	비스(2-클로로에틸) 2-이소프로필말로네이트	13.1	3.3
비교예 6	디에틸 2-이소프로필-2-메틸말로네이트	12.2	3.1
비교예 7	디에틸 2-이소프로필말로네이트	10.8	3.2
비교예 8	디에틸 2-이소프로필리데말로네이트	9.6	3.1
비교예 9	디에틸 2-이소프로필-2-벤질말로네이트	19.7	4.7

[표 2]

실시예	수율	X.L.
번호	KaPP/gCat	종량%
1	50	97.6
2	49	97.3
3	45	96.2
4	40	94.4
5	38	97.1
비교예 6	42	97.0
비교예 7	30	96.9
비교예 8	25	93.4
비교예 9	38	94.9

(57) 청구의 범위

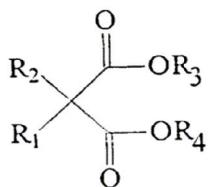
청구항 1

Mg, Ti, 할로겐, 및 헤테로원자 함유 말로네이트를 함유하는, 올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}(\text{ROI})$ 수소 또는 1 ~ 12개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 라디칼)의 중합을 위한 고형 촉매 성분.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 헤테로원자 함유 말로네이트가 하기 화학식(I)의 화합물들로부터 선택되는 촉매 성분:

[화학식 I]



[상기에서, R_1 및 R_2 는 같거나 서로 다르며, H 또는 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 의 직쇄 또는 측쇄의 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기이고, R_1 및 R_2 는 또한 결합하여 고리를 형성할 수 있고; R_3 및 R_4 는 독립적으로 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 의 직쇄 또는 측쇄의 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 부터 선택되고, R_3 및 R_4 는 또한 결합하여 고리를 형성할 수 있고; 단, R_1 내지 R_4 가 중 하나 이상은 할로겐, N, O, Si, Ge, P 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 함유한다.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 헤테로원자가 F, Cl, Br, 및 Si로부터 선택되는 촉매 성분.

청구항 4

제 2 항에 있어서, R_3 및 R_4 가 2 ~ 8개의 탄소원자를 갖는 1차 알킬, 아릴알킬 또는 알킬아릴기인 촉매 성분.

청구항 5

제 4 항에 있어서, R_3 및 R_4 가 1차 측쇄의 알킬기인 촉매 성분.

청구항 6

제 1 항 내지 5 항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 및/또는 R_4 가 헤테로원자를 함유하는 촉매 성분.

청구항 7

제 2 항에 있어서, R_1 이 H이고, R_2 가 직쇄 또는 측쇄의 C_3 ~ C_{20} 의 알킬, 시클로알킬, 아릴알킬기인 촉매 성분.

청구항 8

제 7 항에 있어서, R_2 가 C_3 ~ C_{20} 의 2차 알킬, 시클로알킬, 또는 아릴알킬기인 촉매 성분.

청구항 9

제 2 항에 있어서, R_1 이 H이고, R_2 가 C_5 ~ C_{20} 의 1차 직쇄 또는 측쇄의 알킬, C_5 ~ C_{20} 의 시클로알킬, C_7 ~ C_{20} 의 아릴알킬 또는 알킬아릴기인 촉매 성분.

청구항 10

제 7 항 내지 9 항 중 어느 한 항에 있어서, R_2 가 헤테로원자를 함유하는 촉매 성분.

청구항 11

제 1 항 내지 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 헤테로원자 함유 말로네이트가 디에틸 2-(1-트리플루오로메틸에틸) 말로네이트, 디에틸 2-(1-트리플루오로메틸에틸리덴) 말로네이트, 비스(2-클로로에틸) 2-이소프로필말로네이트, 디에틸 2-(트리메틸실릴메틸) 말로네이트, 디에틸 2-p-클로로벤질말로네이트, 디에틸 2-피페리딜 말로네이트, 디에틸 2-(2-에틸피페리딜) 말로네이트, 디에틸 2-(1-트리플루오로메틸-1-메틸에틸) 말로네이트, 디에틸 2- α -페닐-p-(트리플루오로메틸) 벤질 말로네이트, 비스(2-플루오로에틸) 2-이소프로필말로네이트, 비스(2-플루오로에틸) 2-에틸말로네이트로 구성된 군으로부터 선택되는 촉매 성분.

청구항 12

제 2 항에 있어서, R_1 및 R_2 모두가 H와 상이하며, R_1 및 R_2 중 하나 이상이 1차 C_3 ~ C_{20} 의 알킬, 시클로알킬, 아릴알킬기인 촉매 성분.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 헤테로원자 함유 말로네이트가 디에틸-2(1-트리플루오로메틸에틸)-2-벤질말로네이트, 디에틸 2-(1-트리플루오로메틸에틸)-2-메틸말로네이트, 디에틸 2-메틸트리메틸실릴-2-메틸말로네이트, 디에틸 2-p-클로로벤질-2-이소프로필말로네이트, 디에틸 2-피페리딜-2-메틸말로네이트, 디에틸 2-(1-트리플루오로메틸-1-메틸에틸)-2-메틸말로네이트, 비스(2-트리메틸실릴에틸) 2-이소프로필-2-이소부틸말로네이트, 비스(p-클로로벤질) 2-시클로헥실-2-메틸말로네이트로 구성된 군으로부터 선택되는 촉매 성분.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 Ti-할로겐 결합을 갖는 티타늄 화합물 및 활성형으로 할로겐화마그네슘 상에 지지되는 헤테로원자 함유 말로네이트를 함유하는 고형 촉매 성분.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 티타늄 화합물이 $TiCl_4$ 또는 $TiCl_3$ 인 고형 촉매 성분.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 표면적(B.E.T.방법에 의함)이 20 ~ 500 m^2/g , 바람직하게는 50 ~ 400 m^2/g 이고, 총 공극율(B.E.T.방법에 의함)이 0.2 cm^3/g 보다 높은, 바람직하게는 0.2 ~ 0.6 cm^3/g 인 고형 촉매 성분.

청구항 17

(a) 제 1 항 내지 16 항 중 어느 한 항의 고형 촉매 성분;

(b) 알킬알루미늄 화합물 및, 임의적으로,

(c) 하나 이상의 전자 공여 화합물(외부 공여체)간의 반응 생성물을 함유하며, 올레핀 $CH_2=CHR(RO)$ 수소 또는 1 ~ 12개의 탄소원자를 갖는 하이드로카르빌 라디칼)의 중합을 위한 촉매

청구항 18

제 17 항에 있어서, 알킬알루미늄 화합물 (b)가 트리알킬알루미늄 화합물인 촉매.

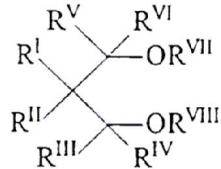
청구항 19

제 18 항에 있어서, 트리알킬 알루미늄 화합물이 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄으로 구성된 군으로부터 선택되는 촉매.

청구항 20

제 17 항에 있어서, 외부 공여체 (c)가 하기 화학식(Ⅱ)의 1,3-디에테르인 촉매:

[화학식 Ⅱ]



[상기에서 R¹ 및 R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶은, 서로 동일하거나 상이하고, 수소 또는 1 ~ 18 개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 라디칼이며, R⁷ 및 R⁸은, 서로 동일하거나 상이하고, 수소일 수 없다는 점을 제외하고는 R¹ ~ R⁴과 동일한 의미를 가지며; R¹ ~ R⁴ 중 하나 이상이 연결되어 고리를 형성할 수 있다.]

청구항 21

제 17 항에 있어서, 외부 공여체 (c)가 식 $RaRbRcSi(OR^7)c$ (a 및 b가 0 내지 2의 정수이며, c가 1 내지 4의 정수이고, (a+b+c)의 합이 4이며; R⁵, R⁶, 및 R⁷이 헤테로원자를 임의로 함유하는, 1 ~ 18 개의 탄소원자를 갖는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이다)인 규소 화합물인 촉매.

청구항 22

제 21 항에 있어서, a가 1, b가 1, 및 c가 2인 촉매.

청구항 23

제 22 항에 있어서, R⁵ 및/또는 R⁶은 헤테로원자를 임의로 함유하며, 3 ~ 10개의 탄소원자를 갖는 촉매의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기이고, R₇은 C₁ ~ C₁₀의 알킬기, 특히 메틸인 촉매.

청구항 24

제 21 항에 있어서, a가 0, c가 30이고, R₆이 촉매의 알킬 또는 시클로알킬기이며, R₇이 메틸인 촉매.

청구항 25

제 23 항 또는 제 24 항에 있어서, 규소 화합물이 메틸시클로헥실디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸-t-부틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, t-부틸트리메톡시실란, 텍실트리메톡시실란, 2-에틸피페리디닐-2-t-부틸디메톡시실란 및 1,1,1,트리플루오로프로필-2-에틸피페리디닐-디메톡시실란으로 구성되는 군으로부터 선택되는 촉매.

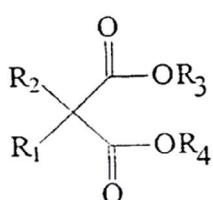
청구항 26

제 17 항의 촉매 존재하에서 수행되는, 올레핀 $CH_2=CHR(RO)$ 수소 또는 1 ~ 12 개의 탄소원자를 갖는 하이드로카르빌 라디칼의 (공)중합방법.

청구항 27

하기 화학식(Ⅰ)의 헤테로원자 함유 말로네이트:

[화학식 Ⅰ]



[상기에서 R₁ 및 R₂는 같거나 서로 다르며, H 또는 C₁ ~ C₂₀의 직쇄 또는 촉매의 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기이고, R₁ 및 R₂는 또한 결합하여 고리를 형성할 수 있고; R₃ 및 R₄는 독립적으로 C₁ ~ C₂₀의 직쇄 또는 촉매의 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 부터 선택되며, R₃ 및 R₄는 또한 결합하여 고리를 형성할 수 있고; 단, R₁ 내지 R₄ 중 하나 이상이 할로겐,

N, O, Si, Ge, P 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 혼합원자를 함유한다.]

청구항 28

올레핀의 중합을 위한 촉매에서 전자 공여 화합물로서의 화학식(I)의 혼합원자 함유 말로네이트의 용도.