(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08F 10/00
C08F 4/60

(45) 공고일자 2002년06월20일
(11) 등록번호 10-0321016
(24) 등록일자 2002년01월04일

(21) 출원번호 10-1994-0025212
(22) 출원일자 1994년10월01일

(65) 공개번호 특1995-0011481
(43) 공개일자 1995년05월15일

(30) 우선권주장 P4333569.1 1993년10월01일 독일(DE)

(73) 특허권자 헥스트 악티엔게젤샤프트
독일 데-65926 프랑크프루트 암 마인

(72) 발명자 한스-프리드리히헤르만
독일연방공화국데-64291다름슈타트임슈타인펠트3
발터슈팔렉
독일연방공화국데-65835리더바흐슐츠바허슈트라쎄63

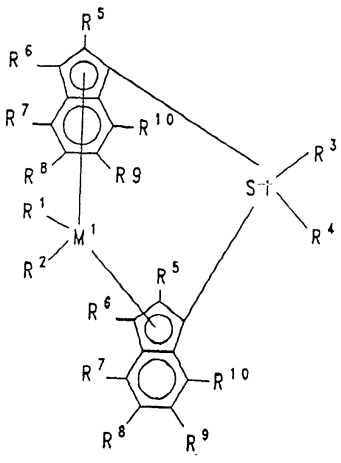
(74) 대리인 이병호

심사관 : 김장강

(54) 올레핀중합법

요약

하나 이상의 올레핀을 하나 이상의 일반식(I)의 메탈로센과 하나 이상의 보조 촉매를 포함하는 촉매의 존재하에 100 내지 200℃의 온도 및 0.5 내지 100bar의 압력에서 단독 중합시키거나 공중합시켜 폴리올레핀을 제조하는 방법.



(I)

상기식에서,

M^1, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 은 명세서내에서 정의한 바와 같다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고온에서 폴리올레핀을 제조하는 방법에 관한것이다.

분자량 분포가 좁은 중합체 및 공중합체를 제공하고 고활성인, 메탈로센 형태의 전이 금속 성분과 보조 촉매 성분(예: 알루미녹산 형태의 올리고머성 알루미늄 화합물)으로 이루어진 균일한 촉매 시스템의 보조하에서 폴리올레핀을 제조하는 방법은 공지되어 있다[참조: EP-A-69 951, EP-A-485 822].

100bar 이상의 압력에서 에틸렌을 가용성 메탈로센을 사용하여 고압/고온 중합시키는 방법은 문헌[DE 31 50 270]에 처음으로 기술되었고 그 이후에 500bar 이상의 압력에서 중합시키는 방법은 문헌[EP 260 999]에 기술되어 있다. 저밀도 폴리에틸렌이 단지 수분의 시간이 경과된 후에 형성된다. 그러나, 100℃ 이상의 온도에서의 에틸렌의 저압 중합반응에 있어서, 지금까지 기술된 촉매는 저분자량 중합체를 제공할 뿐이다.

문헌[EP 303 519]에서는 규소 화합물을 가함으로써 이러한 단점을 개선하려고 시도하였으나, 중합반응의 활성은 크게 손상되었다.

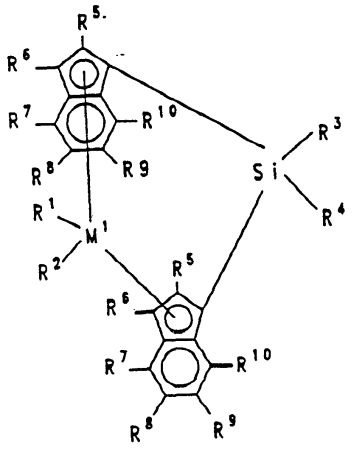
문헌[EP 416 815]에서는 한정된 기하학적 구조의 특정 리간드를 사용함으로써 보다 고온 범위에 적합한 메탈로센을 제공하고자 시도하였다. 그러나, 100℃ 이상의 온도에서는, 분자량 분포가 넓은 중합체 또는 공중합체가 형성되는데, 여기서 몇몇 경우 Mw/Mn은 3보다 훨씬 크다.

부분압이 증가함에 따라, 즉 단량체 농도가 증가함에 따라, 형성되는 중합체의 분자량도 증가한다는 사실도 또한 공지되어 있다. 이러한 방법은 단량체의 압력을 2,000bar로 증가시킴으로써 분자량 증가를 가능하게 하지만, 높은 중합반응 압력은 장비 및 비용면에서 과도한 지출을 요구한다.

고분자량은 하프노센을 사용함으로써 수득할 수 있다는 사실도, 예를 들어 문헌[DE 3 808 267]을 통해 공지되어 있으나, 여기서는 지르코노센에 비해 중합반응 활성이 감소되고 하프노센의 가격이 높다는 단점이 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 100℃ 이상의 온도에서 수행되고 선행 기술분야의 단점을 극복하는 방법을 제공하는 것이다. 놀랍게도, 이러한 목적은 특정 메탈로 센 촉매 시스템을 사용함으로써 달성할 수 있음이 본 발명에 의해 밝혀졌다.

이와 같이, 본 발명은 하나 이상의 일반식(I)의 메탈로센과 하나 이상의 보조 촉매를 포함하는 촉매의 존재하에 100 내지 200℃의 온도 및 0.5 내지 100bar의 압력에서 하나 이상의 올레핀을 단독중합시키거나 공중합시켜 폴리올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.



(I)

상기식에서,

M^1 은 티탄 또는 지르코늄이고,

R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, C_1 - C_{10} 알킬 그룹, C_1 - C_{10} 알콕시 그룹, C_6 - C_{10} 아릴 그룹, C_6 - C_{10} 아릴옥시 그룹, C_2 - C_{10} 알케닐 그룹, C_7 - C_{40} 아릴알킬 그룹, C_7 - C_{40} 알킬아릴 그룹, C_8 - C_{40} 아릴알케닐 그룹 또는 할로겐 원자이며,

R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로겐 원자, C_1 - C_{30} 알킬 그룹, C_1 - C_{10} 플루오로알킬 그룹, C_6 - C_{10} 플루오로아릴 그룹, C_6 - C_{10} 아릴 그룹, C_1 - C_{10} 알콕시 그룹, C_2 - C_{10} 알키닐 그룹, C_7 - C_{40} 아릴알킬 그룹, C_8 - C_{40} 아릴알케닐 그룹 또는$_7$ - C_{40} 알킬아릴 그룹이거나, R^3 과 R^4 는 이들이 결합되어 있는 원자들과 함께 환을 형성하고,

R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 은 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, C_1 - C_{30} 알킬 그룹, C_1 - C_{10} 플루오로알킬 그룹, C_6 - C_{10} 플루오로아릴 그룹, C_6 - C_{10} 아릴 그룹, C_1 - C_{10} 알콕시 그룹, C_2 - C_{10} 알키닐 그룹, C_7 - C_{40} 아릴알킬 그룹, C_8 - C_{40} 아릴알케닐 그룹 또는 C_7 - C_{40} 알킬아릴 그룹이거나, 라디칼 R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 중 2개 이상은 이들이 결합되어 있는 원자와 함께 환 시스템을 형성하며, 바람직하게는 R^5 및/또는 R^7 은 수소가 아니다.

M^1 은 티탄 또는 지르코늄, 바람직하게는 지르코늄이다.

R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자; C_1 - C_{10} 알킬 그룹, 바람직하게는 C_1 - C_3 알킬 그룹, 특히 메틸 그룹: C_1 - C_{10} 알콕시 그룹, 바람직하게는 C_1 - C_3 알콕시 그룹; C_6 - C_{10} 아릴 그룹, 바람직하게는 C_6 - C_8 아릴 그룹; C_6 - C_{10} 아릴옥시 그룹, 바람직하게는 C_6 - C_8 아릴옥시 그룹; C_2 - C_{10} 알케닐 그룹, 바람직하게는 C_2 - C_4 알케닐 그룹; C_7 - C_{40} 아릴알킬 그룹, 바람직하게는 C_7 - C_{10} 아릴알킬 그룹; C_7 - C_{40} 알킬아릴 그룹, 바람직하게는 C_7 - C_{12} 알킬아릴 그룹; C_8 - C_{40} 아릴알케닐 그룹, 바람직하게는 C_8 - $_{12}$ 아릴알케닐 그룹: 또는 할로겐 원자, 바람직하게는 염소이다.

R^3 및 R^4 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자; 할로겐 원자; C_1 - C_{30} 알킬 그룹, 바람직하게는 C_1 - C_4 알킬 그룹, 특히 메틸 그룹; C_1 - C_{10} 플루오로알킬 그룹, 바람직하게는 CF_3 그룹; C_6 - C_{10} 플루오로아릴 그룹, 바람직하게는 펜타플루오로페닐 그룹; C_6 - C_{10} 아릴 그룹, 바람직하게는 C_6 - C_8 아릴 그룹; C_1 - C_{10} 알콕시 그룹, 바람직하게는 C_1 - C_4 알콕시 그룹, 특히 메톡시 그룹; C_2 - C_{10} 알케닐 그룹, 바람직하게는 C_2 - C_4 알케닐 그룹; C_7 - C_{40} 아릴알킬 그룹, 바람직하게는 C_7 - C_{10} 아릴알킬 그룹; C_8 - C_{40} 아릴알케닐 그룹, 바람직하게는 C_8 - C_{12} 아릴알케닐 그룹; 또는 C_7 - C_{40} 알킬아릴 그룹, 바람직하게는 C_7 - C_{12} 알킬아릴 그룹이거나, R^3 과 R^4 는 이들이 결합되어 있는 원자들과 함께 환을 형성한다.

R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 은 동일하거나 상이하며, 수소 원자; 할로겐 원자; C_1-C_{30} 알킬 그룹, 바람직하게는 C_1-C_4 알킬 그룹, 특히 이소프로필 그룹, 에틸그룹 또는 메틸 그룹; C_1-C_{10} 플루오로알킬 그룹, 바람직하게는 CF_3 그룹; C_6-C_{10} 플루오로아릴 그룹, 바람직하게는 펜타플루오로페닐 그룹; C_6-C_{10} 아릴 그룹, 바람직하게는 C_6-C_8 아릴 그룹; C_1-C_{10} 알콕시 그룹, 바람직하게는 C_1-C_4 알콕시 그룹, 특히 메톡시 그룹; C_2-C_{10} 알케닐 그룹, 바람직하게는 C_2-C_4 알케닐 그룹; C_7-C_{40} 아릴알킬 그룹, 바람직하게는 C_7-C_{10} 아릴알킬그룹; C_8-C_{40} 아릴알케닐 그룹, 바람직하게는 C_8-C_{12} 아릴알케닐 그룹; 또는 C_7-C_{40} 알킬아릴 그룹, 바람직하게는 C_7-C_{12} 알킬아릴 그룹이거나, 라디칼 R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 또는 R^{10} 중 두개 이상은 이들이 결합되어 있는 원자들과 함께 단핵성 또는 다핵성 환 시스템을 형성한다.

특히 바람직한 일반식(I)의 화합물은 M^1 이 지르코늄이고; R^1 과 R^2 가 염소 또는 메틸, 특히 염소이며, R^3 과 R^4 가 동일하거나 상이하고, C_1-C_4 알킬 그룹, 특히 메틸 그룹 또는 페닐 그룹이며; R^5 가 C_1-C_4 알킬 그룹, 특히 메틸 또는 에틸 그룹이고; R^6 이 수소이며; R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 이 수소, C_1-C_4 알킬 그룹, 특히 에틸 또는 이소프로필 그룹 또는 C_6-C_{10} 아릴 그룹, 특히 페닐 또는 나프틸 그룹이거나, 라디칼 R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 중 두개 이상은, 특히 R^7 과 R^8 은 이들이 결합되어 있는 원자들과 함께 단핵성 또는 다핵성 환 시스템, 특히 단핵성 환 시스템을 형성한다. 바람직하게는 라디칼 R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 중 하나 이상은 수소가 아니다.

다음과 같은 지르코노센이 특히 바람직하다:

디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4-(1-나프틸)인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일-비스-1-(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일-비스-1-(2-에틸-4-(1-나프틸)인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸아세나프틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드,

페닐메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드,

페닐메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4-(1-나프틸)인데닐)지르코늄 디클로라이드,

페닐메틸실란디일-비스-1-(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드,

페닐메틸실란디일-비스-1-(2-에틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

페닐메틸실란디일-비스-1-(2-메틸아세나프틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

페닐메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디클로라이드,

페닐메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디클로라이드,

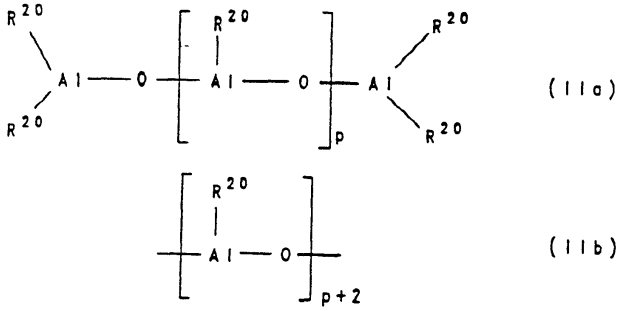
디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4-에틸인데닐)지르코늄 디클로라이드 및

디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4-이소프로필인데닐)지르코늄 디클로라이드.

위에서 언급한 메탈로센은 라세미 형태로, 메소 형태로 및 라세미/메소 혼합형태로, 바람직하게는 라세미 형태로 사용할 수 있다.

원칙적으로, 루이스 산도(Lewis acidity)가 중성 메탈로센을 양이온으로 전환시킬 수 있고 이러한 양이온을 안정화시킬 수 있는 정도인 임의의 화합물이 보조촉매로 사용하기에 적합하다. 또한, 보조 촉매 또는 이로부터 형성된 음이온은 메탈로센 양이온과 임의의 추가 반응을 일으켜서는 안된다.

본 발명에 따라 사용될 촉매에 대한 보조 촉매로는 알루미녹산 또는 다른 유기알루미늄 화합물이 바람직하다. 알루미녹산은 직쇄 형태의 일반식(IIa)의 화합물 및/또는 사이클릭 형태의 일반식(IIb)의 화합물인 것이 바람직하다:



(IIa)

(IIb)

상기식에서,

R^{20} 은 C_1-C_6 알킬 그룹, 바람직하게는 메틸, 에틸, n-부틸 또는 이소부틸, 특히 메틸 또는 부틸로서 각각 상이할 수 있고,

p는 4 내지 30의 정수, 바람직하게는 10 내지 25의 정수이다.

특히 바람직한 알루미녹산은 메틸:부틸비가 100:1 내지 1:1인 메틸알루미녹산 및 메틸부틸알루미녹산이고, 부틸은 n-부틸, i-부틸 또는 n-부틸/i-부틸 혼합물을 포함하며, 라디칼들은 임의의 바람직한 분포, 바람직하게는 랜덤한 분포를 가진다.

알루미녹산은 또한 3차원 구조를 지닐 수 있다[참조: J Am. Chem. Soc. 1993, 115, 4971-4984].

알루미녹산은 다양한 방법으로 제조할 수 있다.

한가지 가능한 방법은 트리알킬알루미늄 또는 상이한 트리알킬알루미늄들의 혼합물의 희석액에 물을 주의깊게 가함으로써 트리알킬알루미늄, 바람직하게는 트리메틸알루미늄 용액을 소량의 물과 반응시키는 방법이 있다. 이는 바람직하게는 냉각 및 예를 들어 고속 교반기를 사용한 강력한 혼합과 함께 수행한다. 이러한 반응에서 형성된 불용성 알루미녹산은 또한 보조 촉매로도 사용할 수 있다.

또 다른 가능한 방법은 예를 들어 지지체를 불활성 조건하에 하나 이상의 알킬알루미늄의 용액중에서 현탁시키고, 이 현탁액을 물로 가수분해시킴으로써 지지된 알루미녹산을 제조하는 것이다.

또 다른 방법으로, 미분된 황산구리 5수화물을 톨루엔 중에서 현탁시키고, 유리 플라스크내에서, 트리알킬알루미늄을 불활성 기체하에 약 -20℃에서 4개의 Al원자당 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 약 1몰이 존재하는 양으로 가한다. 알칸을 제거하면서 서서히 가수분해시킨 후, 반응 혼합물을 경우에 따라 냉각시키면서 온도가 30℃를 초과하지 않도록 실온에서 24 내지 48시간 동안 정치시킨다. 그후, 톨루엔중에 용해된 알루미녹산을 황산구리로부터 여과 분리하고 톨루엔을 진공하에서 증류 제거한다.

알루미녹산은 또한 불활성 지방족 또는 방향족 용매에 용해된 트리알킬알루미늄을 -10 내지 100℃의 온도에서 결정수를 함유하는 알루미늄 염과 반응시키는 경우에도 수득할 수 있는데, 헵탄 및 톨루엔과 황산알루미늄이 바람직하다. 본 반응에서 사용되는 알킬알루미늄에 대한 용매의 용적비는 1:1 내지 50:1, 바람직하게는 5:1이고, 알칸을 제거함으로써 조절될 수 있는 반응 시간은 1 내지 200시간, 바람직하게는 10 내지 40시간이다.

사용되는 결정수를 함유하는 알루미늄 염은 고함량의 결정수를 함유하는 것이 특히 바람직하다. 수화된 황산 알루미늄, 특히 $Al_2(SO_4)_3$ 몰 당 H_2O를 각각 18몰 및 16몰 함유하는, 특히 고함량의 결정수를 함유하는 화합물 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 및 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$가 바람직하다.

메틸알루미녹산을 제조하는 한가지 방법은 다음과 같다:

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 37.1g(0.056몰, H_2O 1몰에 상응함)을 톨루엔 250cm^3 중에서 현탁시키고, 트리메틸알루미늄 50cm^3 (0.52몰)을 가하고, 반응을 20℃에서 수행한다. 30시간의 반응시간 후, 메탄 약 1몰을 방출시킨다. 그 다음, 용액을 고체 황산알루미늄으로부터 여과 분리한다. 톨루엔을 스트립핑하여 메틸알루미녹산 19.7g을 수득한다. 수율은 이론치의 63%이다. 벤젠중에서 빙점강하법으로 측정된 평균 분자량은 1170이다. (Al(R^{21})-0) 단위수는 20.2로서 계산되며, 따라서 평균 올리고머화도는 약 20이다.

알루미녹산을 제조하는 또 다른 방법은 중합반응 탱크내의 현탁제 또는 액상 단량체내에서 상기된 반응을 직접 수행하는 것을 포함한다.

간략하게 상기된 방법뿐만 아니라 알루미녹산을 제조하는데 사용할 수 있는 또 다른 방법이 있다. 제조방법과는 무관하게, 모든 알루미녹산 용액은 일반적으로 유리 형태로 존재하거나 부가물로서 존재하는 가변적일 수 있는 함량의 비반응된 트리알킬알루미늄, $Al(R^{20})_3$을 포함한다.

알루미녹산은 상기된 제조방법으로부터 용액으로서 또는 현탁액으로서 사용된다.

사용가능한 다른 유기알루미늄 화합물에는 일반식 $AlR^{21}{}_2H$, $AlR^{21}{}_3$, $AlR^{21}{}_2Cl$, $Al_2R^{21}{}_3Cl_3$ 및 $AlR^{21}Cl_2$의 화합물(여기서, R^{21}은 C_1-C_6 알킬 그룹, C_1-C_6 플루오로알킬그룹, C_6-C_{18} 아릴 그룹, C_6-C_{18} 플루오로아릴 그룹 또는 수소 원자이다)이 있다. R^{21}의 예에는 메틸, 에틸, i-프로필, n-부틸, i-부틸 또는 n-옥틸이 있다.

본 발명에 따라 사용되는 촉매는 메탈로센을 각종 방법으로 유기알루미늄 화합물과 반응시킴으로써 제조할 수 있다:

1) 유기알루미늄 화합물을 -20 내지 +120℃, 바람직하게는 15 내지 40℃의 온도에서 적당한 용매(예: 펜탄, 헥산, 헵탄, 톨루엔 또는 디클로로메탄) 중에서 메탈로센과 예를 들어 교반에 의해 강력하게 혼합시킴으로써 접촉시킨다. Al:M^1의 몰비는 1:1 내지 10,000:1, 바람직하게는 10:1 내지 2,000:1이고, 반응시간은 5 내지 120분, 바람직하게는 10 내지 30분이며, 알루미늄 농도는 불활성 기체하에서 0.01몰/dm^3 이상, 바람직하게는 0.1몰/dm^3 이상이다.

2) 지방족 불활성 현탁제(예: n-데칸, 헥산, 헵탄 또는 디젤유)중 1내지 40 중량%, 바람직하게는 5 내지 20중량%를 함유하는 현탁제로서의 불용성 또는 지지된 알루미녹산을 -20 내지 +120℃, 바람직하게는 15 내지 40℃의 온도에서 불활성 용매(예: 톨루엔, 헥산, 헵탄, 디젤유 또는 디클로로메탄) 중의 메탈로센 용액과 5 내지 120분, 바람직하게는 10 내지 30분 동안 강력하게 혼합시키면서 반응시킨다.

공정 2)에 따라 제조된 촉매는 중합반응에서 현탁액으로서 직접 사용하거나 여과 분리 또는 경사 분리하고 불활성 현탁제(예: 톨루엔, n-데칸, 헥산, 헵탄, 디젤유 또는 디클로로메탄)로 세척한다. 촉매를 진공하에서 건조시켜 분말로서 사용하거나, 여전히 용매를 포함하는 습윤 상태에서 불활성 현탁제(예: 톨루엔, 헥산, 헵탄 또는 디젤유) 중에서 재현탁시키고 현탁액으로서 중합반응 시스템으로 계량부가할 수 있다.

디젤유로서 사용할 수 있는 제품에는 비점이 100 내지 200℃, 바람직하게는 140 내지 170℃인 것이 있다.

촉매를 또한 지지된 형태로 사용할 수 있다. 이는 2) 지지된 보조 촉매(예: 알루미녹산)를 지지되지 않은 메탈로센과 반응시키거나, 3) 지지된 메탈로센을 지지되지 않은 보조 촉매(예: 알루미녹산)와 반응시키거나, 4) 메탈로센과 보조 촉매 (예: 알루미녹산)로 이루어진 반응 혼합물을 지지체와 반응시키거나, 5) 지지되지않은 메탈로센과 지지되지 않은 보조 촉매(예: 알루미녹산)를 지지체의 존재하에서 반응시킴으로써 수행할 수 있다. 사용가능한 지지체에는 무기 산화물, 바람직하게는 실리카 겔 또는 중합체성 물질이 있다.

공정 1), 2), 3), 4) 또는 5)에 따라 제조된 촉매는 또한 예비중합체로서 사용할 수 있다. 예비중합반응은 중합될 올레핀 중의 하나를 사용하여 수행하는 것이 바람직하다.

본 발명 방법에서 사용되는 단량체에는 탄소수 2 내지 18의 직쇄 또는 측쇄올레핀 또는 디올레핀, 바람직하게는 탄소수 2 내지 18의 α-올레핀이 있는데, 그예에는 에틸렌, 프로필렌, 부트-1-엔, 부트-1-엔, 펜트-1-엔, 헥스-1-엔, 옥트-1-엔, 2-메틸프로프-1-엔, 3-메틸부트-1-엔, 3-메틸펜트-1-엔, 4-메틸펜트-1-엔, 4-메틸헥스-1-엔, 스티렌, 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 노르브넨, 부타-1,3-디엔, 펜타-1,4-디엔, 헥사-1,4-디엔 또는 헥사-1,5-디엔 및 옥타-1,7-디엔이 있다. 에틸렌을 중합시키거나 에틸렌 또는 프로필렌을 탄소수 3 내지 18의 올레핀과 함께 공중합시키는 것이 바람직하다. 에틸렌을 탄소수 3 내지 18의 올레핀과 함께 공중합시키는 것이 특히 바람직한데, 예를 들면, 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/부트-1-엔, 에틸렌/헥스-1-엔 및 에틸렌/옥트-1-엔 공중합체 및 에틸렌/프로필렌/부트-1-엔 삼원공중합체가 있다.

중합반응은 하나 이상의 단계로 배치식 또는 연속식으로 수행하는데, 중합반응 활성의 시간 의존적 강하가 미소한 정도라는 사실은 임의의 목적하는 보유시간을 지닐 수 있게 만든다. 중합반응 온도는 100 내지 300℃, 바람직하게는 100 내지 200℃이다. 단량체의 총량 중 공단량체의 비율은 0 내지 30몰%, 바람직하게는 0 내지 20몰%이다.

수소는 몰량 조절제로서 가할 수 있으며, 수소 부분압은 0.05 내지 50bar, 바람직하게는 0.1 내지 25bar, 특히 바람직하게는 0.2 내지 10bar의 범위이다. 중합반응 온도를 변화시킬 수도 있다. 분자량 분포가 넓은 중합체는 다단계 공정에 의해 또는 다양한 메탈로센의 혼합물을 사용하여 수득할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 중합체의 몰량은 사용된 일반식(I)의 메탈로센의 유형 및 메탈로센(M^1)중 알루미늄/중심 원자의 비율에 의해 결정된다.

중합반응 시스템에서의 총압력은 0.5 내지 100bar이다. 중합반응은 산업적 규모에서 특히 관심의 대상이 되는 1 내지 64bar의 압력 범위에서 수행하는 것이 바람직하다.

중합반응 온도는 100 내지 200℃, 바람직하게는 120 내지 150℃이다.

형성된 중합체의 융점 및 용해도에 따라, 중합반응은 용액 또는 현탁액 중에서, 단량체 또는 단량체 혼합물 중에서 또는 기체상으로, 바람직하게는 용액중에서 수행할 수 있다.

중합반응에 있어서, 중합반응 시스템을 불활성으로 만들기 위해, 다른 알킬알루미늄 화합물(예: 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄또는 이소프레닐알루미늄)을 또한 반응기 용량 kg 당 Al 1 내지 0.001mmol 농도로 촉매에 가할 수도 있다. 또한, 이러한 화합물을 사용하여 몰량을 조절할 수 있다.

본 발명에 따른 방법의 한가지 잇점은 분자량 분포가 좁고 비교적 고분자량인 중합체를 100℃ 이상의 온도에서 제조할 수 있다는 사실이다.

또한, 이러한 방법은 100℃ 이상의 온도에서의 중합반응 효율이 높고, 예를들어 에틸렌 공중합체의 제조시, 통상적으로 지지된 티타늄 촉매를 사용하는 경우보다 더욱 균일한 생성물을 제공하는 균일한 용액 중합반응을 수행할 수 있도록 한다. 따라서, 본 발명에 따른 촉매는 LLDPE의 제조시 우선적으로 적합하다.

또한, 공중합반응에 있어서, 가교 결합된 메탈로센 촉매로 인한 공단량체의 랜덤한 혼입은 공중합체의 밀도를 효과적으로 조절함으로써, 과도한 비용의 공단량체의 소모량을 감소시킨다. 분획화시키는 경우, 형성된 생성물은 저분자량 분획중 공단량체량이 감소함을 나타내고, 공중합체의 분자량 범위 전반에 걸쳐 균일한 측쇄 분포를 나타낸다. 따라서, 추출 가능한 부분의 감소는 저밀도에서조차도 관찰할수 있다.

다음의 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명하기위한 것이다.

VN = 점도수(cm^3/g)

M_w = 중량 평균 분자량
M_n = 수평균 분자량
M_w/M_n = 다분산도

→ 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정 (수치 데이타 g/몰)

MFI 190/5 = DIN 53 735에 따른 190℃ 및 5kg 로딩에서의 용융 유동 지수

BD = 중합체 분말의 벌크 밀도(g/dm^3)

융점, 결정화점, 이들의 ½ 밴드폭, 용융 및 결정화 엔탈피 및 유리전이온도 (Tg)를 DSC 측정장치(10℃/분 가열/냉각 속도)로 측정한다.

실시예

모든 유리 장치는 진공하에서 베이킹(baking)하고 아르곤으로 플러싱(flushing)한다. 모든 공정은 쉴렌크 용기(Schlenk vessel)에서 습기 및 산소의 부재하에 수행한다. 사용된 용매는 아르곤하에 Na/K 합금상에서 모두 새로 증류시키고, 불활성 기체하에서 쉴렌크 용기에 저장한다.

메탈로센 rac-디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이트를 P 42 21 244.8에 따라 합성한다. 메탈로센 rac-디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸아세나프틸)지르코늄 디클로라이드는 문헌[EP 92 120 287.5]에 따라 합성한다. 메탈로센 rac-디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드는 문헌[DE 41 39 595]에 따라 합성한다.

메틸알루미녹산은 위트코 게엠베하(Witco GmbH)로부터 톨루엔 중의 약 10중량% 용액으로서 수득하는데, 알루미늄 측정에 따라 용액 ml 당 Al 36mg을 함유한다. 평균 올리고머화도 n은 벤젠중의 빙점 강하에 따라 20이다.

실시예 1

$1.5dm^3$ 용량의 건조 교반 반응기를 질소로 플러싱하여 산소를 제거하고 불활성 디젤유(비점: 140 내지 170℃) $0.9dm^3$로 충전시킨다. 에틸렌으로 플러싱한 후, 온도를 120℃로 조절한다. 이와 병행하는 공정으로, rac-디메틸실란디일-비스-1,1'-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드 0.3mg을 톨루엔 중의 메틸알루미녹산 용액 10ml(Al 12mmol)에 용해시키고, 15분 동안 예비 활성화시킨다. 중합반응은 촉매 용액중에서 계량 부가함으로써 개시시키고 에틸렌압을 4bar로 증가시킨다. 1시간의 중합시간 후, 반응기를 감압 및 냉각시키고, 현탁액을 분리 제거한다. 여과 및 진공 건조 캐비넷에서 12시간 동안 건조시킨 후, 12kg/(mmol Zr x h x bar)의 감소된 접촉/시간 수율(CTY_{red})에 상응하는 벌크 밀도가 $0.205kg/dm^3$이며 VN이 170cm3/g인 폴리에틸렌 23g을 수득한다. 분자량 분포도 Mw/Mn(GPC에 따른)은 2.4이다.

실시예 2

촉매 용액을 디메틸실란디일-비스-(2-메틸아세나프틸)지르코늄 디클로라이드 0.5mg을 사용하여 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복 수행한다. 벌크 밀도가 0.190kg/dm ^{3}이고 VN이 211cm^3/g인, 4.7kg/(mmol Zr x h x bar)의 CTY_{red} 에 상응하는 폴리에틸렌 16g을 수득한다. 몰량 분포도 Mw/Mn(GPC에 따른)은 2.5이다.

실시예 3

촉매 용액을 rac-디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드 0.4mg을 사용하여 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복 수행한다. 벌크 밀도가 0.210kg/dm ^{3}이고 VN이 221cm^3/g인, 6.9kg/(mmol Zr x h x bar)의 CTY_{red} 에 상응하는 폴리에틸렌 19g을 수득한다. 몰량 분포도 Mw/Mn(GPC에 따른)은 2.4이다.

실시예 4

140℃의 온도 및 7bar의 에틸렌압하에서 실시예 1을 반복 수행한다. 냉각시킨 후, VN이 167cm ^{3}/g인 2.0kg/(mmol Zr x h x bar)의 CTY_{red} 에 상응하는 폴리에틸렌을 수득한다. 몰량 분포도 Mw/Mn(GPC에 따른)은 2.3이다

실시예 5

16dm^3 용량의 건조 교반 반응기를 질소로 플러싱시켜 산소를 제거하고 불활성 디젤유(비점: 140 내지 170℃) 8dm ^{3}과 헥스-1-엔 300ml로 충전시킨다. 그 다음, 온도를 120℃로 조절하고, 압력을 8bar의 에틸렌압으로 증가시킨다.

이와 병행하는 공정으로, rac-디메틸실란디일-비스-1,1'-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드 4mg을 톨루엔 중의 메틸알루미녹산 용액 10ml(Al 12mmol)에 용해시키고, 15분 동안 예비 활성화시킨다.

촉매 용액중에서 배출구를 통해 계량 부가함으로써 중합반응을 개시시키고, 에틸렌을 계속 공급함으로써 전체압을 일정하게 유지시킨다. 1/2시간의 중합반응 시간 후, 메탄올을 사용하여 반응을 중단시키고, 반응기를 강압시키고 20℃로 냉각시킨 후, 현탁액을 분리한다. 여과하고, 진공 건조 캐비넷에서 12시간 동안 건조시킨 후, VN이 180cm ^{3}/g인 16kg/(mmol Zr x h x bar)의 CTY_{red} 에 상응하는 중합체 408g을 수득한다. 190/5의 MFI는 0.934g/cm ^{3}의 밀도에서 4.26g/10분이다.

비교 실시예 1

촉매 용액을 비스(n-부틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 0.4mg을 사용하여 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복 수행한다. 현탁제 전부를 농축시킨 후, VN이 40cm ^{3}/g인 0.98kg/(mmol Zr x h x bar)의 CTY_{red} 에 상응하는 폴리에틸렌 왁스 4g을 수득한다.

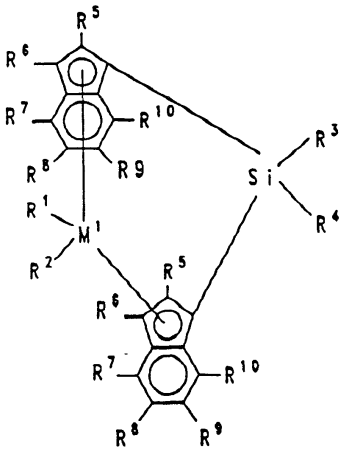
비교 실시예 2

비스인데닐지르코늄 디클로라이드 0.4mg을 사용하여 비교 실시예 1을 반복수행한다. VN이 46cm ^{3}/g인 0.74kg/(mmol Zr x h x bar)의 CTY_{red} 에 상응하는 폴리에틸렌 왁스 3g을 수득한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하나 이상의 올레핀을 하나 이상의 일반식(I)의 메탈로센과 하나 이상의 보조 촉매를 포함하는 촉매의 존재하에 100 내지 200℃의 온도 및 0.5 내지 100bar의 압력에서 단독 중합시키거나 공중합시켜 폴리올레핀을 제조하는 방법.



(I)

상기식에서,

M^1은 티탄 또는 지르코늄이고,

R^1 및 R^2는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, C_1-C_{10} 알킬 그룹, C_1-C_{10} 알콕시 그룹, C_6-C_{10} 아릴 그룹, C_6-C_{10} 아릴옥시 그룹, C_2-C_{10} 알케닐 그룹, C_7-C_{40} 아릴알킬 그룹, C_7-C_{40} 알킬아릴 그룹, C_8-C_{40} 아릴알케닐 그룹 또는 할로겐 원자이며,

R^3 및 R^4는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{30} 알킬 그룹, C_1-C_{10} 플루오로알킬 그룹, C_6-C_{10} 플루오로아릴 그룹, C_6-C_{10} 아릴 그룹, C_1-C_{10} 알콕시 그룹, C_2-C_{10} 알키닐 그룹, C_7-C_{40} 아릴알킬 그룹, C_8-C_{40} 아릴알케닐 그룹 또는 C_7-C_{40} 알킬아릴 그룹이거나, R^3과 R^4는 이들이 결합되어 있는 원자들과 함께 환을 형성하고,

R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 및 R^{10}은 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{30} 알킬 그룹, C_1-C_{10} 플루오로알킬 그룹, C_6-C_{10} 플루오로아릴 그룹, C_6-C_{10} 아릴그룹, C_1-C_{10} 알콕시 그룹, C_2-C_{10} 알키닐 그룹, C_7-C_{40} 아릴알킬 그룹, C_8-C_{40} 아릴알케닐 그룹 또는 C_7-C_{40} 알킬아릴 그룹이거나, 라디칼 R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 중의 2개 이상은 이들이 결합되어 있는 원자와 함께 환 시스템을 형성한다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 메탈로센이, M^1이 지르코늄이고, R^1과 R^2가 염소 또는 메틸이고, R^3과 R^4가 동일하거나 상이하고, C_1-C_4 알킬 그룹 또는 페닐 그룹이고, R^5가 C_1-C_4 알킬 그룹이고, R^6이 수소이며, R^7, R^8, R^9 및 R^{10}이 수소, C_1-C_4 알킬 그룹 또는 C_6-C_{10} 아릴 그룹이거나, 라디칼 R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 중의 2개 이상은 이들이 결합되어 있는 원자들과 함께 환 시스템을 형성하는 일반식(I)의 화합물인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 일반식(I)의 메탈로센이 디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드.

디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4-(1-나프틸)인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일-비스-1-(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일-버스-1-(2-에틸-4-(1-나프틸)인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸아세나프틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드,

페닐메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드,

페닐메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4-(1-나프틸)인데닐)지르코늄 디클로라이드,

페닐메틸실란디일-비스-1-(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드,

페닐메틸실란디일-비스-1-(2-에틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

페닐메틸실란디일-비스-1-(2-메틸아세나프틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

페닐메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디클로라이드,

페닐메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4-에틸인데닐)지르코늄 디클로라이드 또는

디메틸실란디일-비스-1-(2-메틸-4-이소프로필인데닐)지르코늄 디클로라이드인 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 알루미녹산을 보조 촉매로서 사용하는 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 탄소수 2 내지 18의 올레핀 또는 디올레핀이 중합되거나 공중합되는 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 촉매가 지지된 형태 및/또는 예비 중합된 형태로 사용되는 방법.