(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 4/68

(45) 공고일자 1999년05월15일
(11) 등록번호 10-0184600
(24) 등록일자 1998년12월21일

(21) 출원번호 10-1991-0000003
(22) 출원일자 1991년01월03일
(65) 공개번호 특1991-0014406
(43) 공개일자 1991년08월31일

(30) 우선권주장 90-00136 1990년01월03일 프랑스(FR)
(73) 특허권자 비피 케미칼스 리미티드 케이트 와아윅 덴바이
영국 에스더블유1더블유 오에스유 런던 버킹검 팰리스 로드 76 벨그레이브 하우스
(72) 발명자 장-끌로드 앙드레 발리
프랑스공화국 13500 마르띠게 뤼 아마베 10 레지당스 레쁠라따나
빠뜨릭 베훼
프랑스공화국 13800 이스트레 레지당스 "레로제" 알레 데 라 사라델르 6
(74) 대리인 박해선

심사관 : 백영란

(54) 지글러-나타형 촉매의 제조방법

요약

본 발명은 바나듐 화합물을 기재로 한 지글러-나타형 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 본 방법은 (1)(i) 임의의 Mg-C 결합이 없는 $MgCl_2$ 및 (ii) 불안정한 수소가 없는 전자-공여체 D1 을 함유하는 타원형 지지체를 액체 탄화수소 중에서 불안정한 수소를 함유하는 전자-공여체 D2 및 바나듐 화합물을 환원시킬 수 있는 유기 금속 화합물과 연속적으로 접촉시키고, (2) 접촉시켜서 수득된 고체 생성물을 액체 탄화수소로 세척하고, 및, (3) 세척된 고체 생성물을, 동일하거나 상이한 바나듐 원자에 결합된 할로겐 원자 및 알콕시기를 함유하는 바나듐 화합물 1종이상과 액체 탄화수소중에서 접촉시킴을 특징으로 한다. 미세한 입자가 없는 타원체 입자로 구성된 촉매는 올레핀 중합에서 매우 활성이 있으며, 특히 프로필렌의 탄성 공중합체 제조에 적합하다.

명세서

[발명의 명칭]

지글러-나타형 촉매의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 바나듐을 기재로 한 염화마그네슘상에 지지된 지글러-나타형 (Ziegler-Natta type) 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 이 촉매는 에틸렌과 같은 올레핀의 중합에 적합하며 탄성 프로필렌 공중합체의 제조, 특히 기체상 공중합 방법에 따른 제조에 적합하다.

지글러 나타형 촉매계는 티타늄과 같은 일종 이상의 전이금속 화합물을 함유하는 촉매 및 알루미늄과 같은 금속의 일종 이상의 유기금속 화합물을 함유하는 촉매로 구성된다고 공지되어 있다. 또한, 전이금속 화합물이 염화마그네슘과 같은 고체 무기 화합물로 구성된 지지체와 함께 사용되면, 상기 촉매의 특성에 큰 영향을 준다고 공지되어 있다. 지지된 촉매의 제조방법에 있어서, 지지체의 특성 및 상기 지지체상에 전이금속 화합물을 고정시킴을 특징으로 하는 촉매 제조방법은 올레핀의 중합 또는 공중합 반응에서의 촉매 특성 및 작용에 매우 중요하다.

유럽특허출원 EP-A-0,099,772 에 따르면 , Mg-C 결합 및 저비율의 전자-공여체 화합물을 함유하는 생성물을 포함하는 염화마그네슘의 타원체 지지체상에 전이금속 화합물을 침전시킴으로써 촉매를 제조한다고 공지되어 있다. 전이금속 화합물은 할로겐화 티타늄 화합물이며, 유기금속 화합물과 같은 환원제로 티타늄 화합물을 환원시킴으로써 지지체상에 할로겐화 티타늄 화합물이 침전된다. 이 촉매는 에틸렌 중합체의 제조에 사용된다. 그러나, 탄성 프로필렌 공중합체는 만족스러운 조건하에서도 제조되지 않음이 관찰된다.

유럽 특허출원 EP-A-0,155,770 에 따르면, Mg-C 결합 및 소량의 전자-공여체 화합물을 함유하는 생성물을 포함하는 염화마그네슘의 타원체 지지체상에 바나듐 화합물을 침전시킴으로써 촉매를 제조한다고 공지되어 있다. 환원제 첨가없이 상기 지지체 존재하에 바나듐 화합물을 환원반응에 의해 침전시킨다. 환원반응은 지지체에 존재하는 Mg-C 결합을 함유하는 생성물에 의해서 가능한 모든 경우에 자발적으로 개시된다. 촉매는 넓은 분자량 분포를 갖는 에틸렌 중합체 제조에 사용된다. 그러나, 상기 방법에서는 단지 소량만이 지지체상에 고정되는데 다량의 바나듐 화합물을 사용할 필요가 있다. 촉매 세척 조작에서는 일반적으로 지지체 상에 고정되지 않은 과량의 바나듐 화합물을 제거시킬 필요가 있으며, 바나듐 화합물의 독성 및 부식성 때문에 고가의 비용이 들고 어려움이 있다.

유럽 특허출원 EP-A-0,336,545 에 따르면, 사염화티타늄을 기재로 한 염화마그네슘의 타원체 지지체상에 지지된 촉매의 제조가 공지되어 있다. 그러나, 촉매 제조시에 환원제가 사용되지 않는다.

염화마그네슘에 지지된 바나듐을 기재로 한 타원체 촉매의 제조방법이 발견되었는데, 이 방법은 상술한 단점을 극복할 수 있다. 특히, 이 방법으로는 올레핀 중합에서 고도의 활성을 나타내는 타원체 바나듐 촉매를 제조할 수 있다. 특히, 이 촉매는 탄성 프로필렌 공중합체의 제조, 특히, 기체상 공중합법을 사용하는 제조에 적합하다. 이 경우, 촉매는 탄성 프로필렌 공중합체 분말이 타원체형 비접착성 입자 형태로 직접 제조되고, 이 분말이 고부피밀도, 양호한 유동성을 지니고 취급이 용이하도록 만들 수 있다.

본 발명의 실질적 목적은 바나듐을 환원시킴으로써 염화마그네슘의 지지체상에 침전시키는 바나듐 화합물을 기재로 한 지글러 나타형 촉매의 제조방법을 제공하는 것이며, 이 제조방법은 하기 단계를 특징으로 한다 : (1) (i) Mg-C 결합을 함유하는 임의의 생성물이 실질적으로 없는 80~99.5 몰 % 의 $MgCl_2$ 및 (ii) 불안정 한 수소가 없는 0.5~20 몰 % 의 전자-공여체 화합물 (D1) 을 함유하는 10~100 미크론의 입자 질량 평균 직경 Dm 및 입자 수평균 직경 Dn 에 대한 Dm 의 비가 3 이하인 좁은 입자크기 분포를 갖는 타원체 입자 형태의 지지체를 불안정한 수소를 함유하는 전자-공여체 화합물 (D2) 1 종 이상, 및 이어서 바나듐 화합물을 환원시킬 수 있는 유기금속 화합물 1 종 이상과 액체 탄화수소 중에서 연속적으로 접촉시키는 단계, (2) 액체 탄화수소로 세척하는 단계, 및 (3) 세척된 고체 생성물을 액체 탄화수소에 용해되는 동일하거나 상이한 바나듐 원자에 결합된 할로겐원자 X 및 알콕시기 OR^1 을 함유하는 일종 이상의 바나듐 화합물과 접촉시키는 단계.

본 발명에 있어서, 촉매 제조에 특별한 염화마그네슘 지지체를 사용한다. 이 지지체는 Mg-C 결합을 함유하는 생성물이 실질적으로 없으며, 예를 들어, 지지체내 마그네슘 원자수에 대한 Mg-C 결합수의 비가 0.001 미만이다. 따라서, 지지체는 바나듐 화합물을 자발적으로 환원시킬 수 없다. 지지체의 Cl/Mg 원자비는 실제로 2 이다. 지지체는 80~99.5 몰 %, 바람직하게는 80~95 몰 %, 특별하게는 80~90 몰 % 의 $MgCl_2$ 를 함유하며, 0.5 ~ 20 몰 %, 바람직하게는 5~20 몰 %, 특별하게는 10~20 몰 % 의화합물 D1 을 함유한다.

유기 전자-공여체 화합물 D1 은 루이스 염기로서 공지되어 있다. 이것은 불안정한 수소가 없는 것이므로, 예를 들어, 물, 알코올 또는 페놀에서 선택될 수 없다. 이것은 $MgCl_2$에 대한 비교적 저조한 착화력을 가질 수 있다. 이것은 유리 하게는, 에테르, 티오에테르, 카르복실산에스테르, 술폰, 술폭시드, 3차 포스핀, 포스포르아미드, 3차 아민 및 2차 아미드에서 선택된다. 고리 또는 비고리에테르와 같은 저조한 착화력을 갖는 전자-공여체 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

지지체는 바람직하게는, 균질한 조성물 형태로, 다시 말해서 화합물 D1 이 염화마그네슘 입자 가장자리 뿐만아니라 중심에서 가장자리 전체에 걸쳐 균질하게 분포되어 있다. 그 결과, 이러한 지지체를 수득하기 위해서는 침전법을 사용한 방법에 의해 지지체를 제조하는 것이 바람직하다.

지지체가 주로 비경질적 구조를 가지며 결정성이 실제로 또는 완전히 없는 경우, 지지체는 중합, 특히 기체상 중합동안 커다란 성장 스트레스를 견뎌낼 수 있는 고성능 촉매를 제공한다. 지지체의 특정 형태는 예를 들어 하기에 기재된 침전법에 의해 수득될 수 있다.

지지체는 10~100 미크론, 바람직하게는 15~70 미크론, 특별하게는 20~50 미크론의 질량 평균 직경을 갖는 타원체 입자로 구성된다. 지지체의 입자는 수평균 직경 Dn 에 대한 질량 평균 직경 Dm 의 Dm/Dn 비가 3 이하 (예. 1 ~ 3), 바람직하게는 2.5 이하 (예. 1 ~ 2.5), 특별하게는 2 이하 (예. 1~2, 특히 1.1 ~ 1.5) 인 매우 좁은 입자 크기분포를 갖는다. 1.5 × Dm 초과이거나 또는 0.6 × Dm 미만의 직경을 갖는 입자는 실제로 전혀 없으며, 입자크기 분포는 통상 90 중량 % 이상의 동일한 단일 묶음입자가 Dm ± 10 % 범위의 입자크기를 갖는 정도이다.

지지체는 D 및 d 가 각각 입자의 장축 및 단축을 나타내고, D/d 비율이 1 근방, 일반적으로는 1.5 이하 (예. 1 ~1.5) 바람직하게는 1.3 이하 (예. 1~1.3) 인 실제 타원형을 갖는 타원체 입자로 구성된다.

지지체 입자의 비표면적(BET)는 20-100m^2/g, 바람직하게는 30-60m^2/g이다.

지지체는 특별하게는 착화제로서 작용하며 반응물이 아닌 전자-공여체 화합물 DI 의 존재하에 디알킬마그네슘 화합물을 유기 염소 화합물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 이러한 이유로, 본 제조 방법에서는, 화합물 DI 을 유기 마그네슘 화합물과 반응할 수 있는, 카르복실산 에스테르와 같은 전자-공여체 화합물로부터 선택할 수 없다. 선택된 디알킬마그네슘 화합물은 일반식 R^1MgR^2 (식중, R^1 및 R^2 는 2~12의 탄소원자를 함유하는 동일하거나 상이한 알킬이다) 의 생성물일 수 있으며, 지지체의 제조가 바람직하게 수행되는 탄화수소 매질에 용해된다. 유기 염소 화합물은 일반식 R^3Cl(식중, R^3는 3~12의 탄소원자를 함유하는 2 차 또는, 바람직하게는 3 차 알킬기이다)의 염화알킬이다. 전자-공여체 화합물로서 일반식 R^4OR^5(식중, R^4 및 R^5 는 특히 1~12의 탄소원자를 함유하는 동일하거나 상이한 알킬기이다)의 에테르를 사용하는 것이 바람직히다.

지지체의 제조에 사용되는 각종 반응물로서 다음과 같은 것을 사용할 수 있다:

-R^3Cl/R^1MgR^2 몰비 : 1.9~2.5, 바람직하게는 2~2.3,

-DI /R^1MgR^2 몰비 : 0.1~1.2 바람직하게는 0.3~0.8.

전자-공여체 화합물 DI 존재하의 R^1MgR^2 와 R^3Cl 사이의 반응은, 바람직하게는 0~100℃ 의 온도에서 교반하에 비활성 액체 탄화수소(예, 탄소원자 5~12 개의 알칸) 중에서 일어나는 침전 반응이다. 특히 전자-

공여체 화합물 DI 을 다량 갖는 우수한 지지체를 수득하기 위해서는, 10~80℃, 바람직하게는 15~50℃, 특별하게는 15~35℃의 비교적 낮은 온도에서 침전 반응을 행하는 것이 좋다. 바람직하게는, 침전 반응을 5 시간 이상, 바람직하게는 10 시간 이상(예, 10~50시간), 특별하게는 10~24시간에 걸쳐 매우 느리게 진행시켜서, 다량의 화합물 DI 을 쉽게 삽입시키고 지지체 내에 균일하게 분산시킬 수 있는 적당한 고체 생성물을 형성시킨다.

본 발명에 따른 촉매의 제조방법은 우선 염화마그네슘 지지체를 불안정한 수소를 함유하는 1 종 이상의 전자-공여체 화합물 D_2 와 접촉시킴을 특징으로 한다. 전자-공여체 화합물 D2 는 수소원자를 잃을 수있으며 바람직하게는 액체 탄화수소에 용해되는 각종 유기 전자-공여체 화합물에서 선택될 수 있다. 화합물 D2는 바람직하게는 알코올, 페놀, 1 차 또는 2 차 포스핀, 1 차 또는 2 차 아민, 1 차 아미드 및 카르복실산에서 선택되며 이들 각각은 1~20의 탄소원자를 함유하는 지방족, 지환족, 방향족 또는 방향족 알킬일 수 있다. 바람직한 화합물 D2는 알코올 및 페놀에서 선택된다. 특히 1~12의 탄소원자를 함유하는 알코올, 특별히 에탄올, 프로판올, n-부탄올, n-펜탄올, 2-에틸헥산올 또는 n-헥산올이 사용될 수 있다. 알킬기의 탄소수가 1~4인 알킬페놀과 같은 페놀 (예, p-크레졸) 을 사용할 수도 있다. 화합물 D2는 염화마그네슘에 대하여 화합물 D1 보다 더 큰 착화력을 나타낸다.

촉매제조 단계 (1)은 지지체의 마그네슘 1 몰당 화합물 D2를 0.1~2몰미만, 바람직하게는 0.5~1.5몰로 사용함으로써 수행될 수 있다. 이 접촉은 액체탄화수소, 특히 n-헥산 또는 n- 헵탄과 같은 포화 지방족 탄화수소 또는 혼합물중에서, 교반하에 수행하는 것이 바람직하다. 지지체와 화합물 d2 사이의 접촉은 0~120℃, 바람직하게는 0~80℃ 의 온도범위에서 일어날 수 있다. 실제로, 접촉은 10분~10 시간, 바람직하게는 30분~5시간 동안 지속될 수 있다. 실제로, 접촉은 여러가지 방법으로 진행될 수 있다. 예를 들면, 액체 탄화수소중에 교반된 지지체의 현탁액에 화합물 D 를 예를 들면, 10분~5시간, 바람직하게는 15분~2시간 동안 천천히 또는 빠르게 가할 수 있다. 또한 교반하에 화합물 D2에 액체 탄화수소중의 지지체의 현탁액을 가할 수 있다. 화합물 D2 는 순수한 상태로 또는 액체 탄화수소중의 용액으로 사용될 수 있다.

지지체와 접촉하는데 사용되는 화합물 D2 의 대부분은 지지체의 크기와 비표면적 (BET) 은 조금 증가하지만, 지지체의 형태와 입자크기 분포를 조금도 변화시킴이 없이 지지체에 고정되어 있다. 일단 화합물 D2 로 처리된 지지체를 탄화 수소 액체로 1 회 이상 세척한다. 이러한 접촉으로 수득된 고체 생성물은 하기 일반식을 가질 수 있다 :

$MgCL_2$, xD_1, yD_2

(식중, D1 및 D2 는 상술한 전자-공여체 화합물을 나타내며, x는 0.0005~0.15, 특히 0.001~0.1 이며 y는 0.1~2, 특히 0.5~1.5 이다). 바나듐 화합물을 환원시킬 수 있는 유기금속 화합물과 접촉시키기 이전에 지지체를 화합물 D2 와 접촉시키는 것은 지지체에 비교적 다량의 바나듐 화합물을 고정시킬 수 있으며 D1 만을 사용했을때와 비교하여 미세하거나 초미세한 입자가 없는 촉매를 수득할 수 있는 가능성이 더 크므로 바람직한 촉매의 제조방법이다.

촉매의 제조는, 이어서, 원소의 주기율표 II 또는 III 족에 속하는 금속의 유기금속 화합물로부터 선택될 수 있으며 최대 원자가에서 바나듐 화합물을 환원시킬수 있는 1 종 이상의 유기 금속 화합물과 지지체를 접촉시킴을 특징으로 한다. 유기 금속 화합물은 유기 알루미늄, 유기마그네슘 또는 유기아연 화합물에서 선택될수 있다. 바람직한 유기금속 화합물은 하기 일반식에 상응하는 유기알루미늄 화합물이다 :

A_lRpX_{3-p}

(식중, R 은 1~12의 탄소원자를 함유하는 알킬기를 나타내며, X는 수소원자, 또는 할로겐원자 (예, 염소 또는 브롬), 또는 1~10 의 탄소원자를 함유하는 알콕시기를 나타내고 p 는 1내지 3, 바람직하게는 2 내지 3 의 정수 또는 분수이다). 특히, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄 또는 디에틸알루미늄 클로라이드를 사용할 수 있다. 촉매 제조시에 사용되는 유기금속 화합물의 양은 지지체의 마그네슘 1 몰당 0.1~2, 바람직하게는 0.5~1.5 몰이다. 유기금속 화합물은 사용된 화합물 D2의 양에 대하여, 사용된 화합물 1 몰당 0.5~1.5 몰, 바람직하게는 0.8~1.2몰의 양으로 사용된다. 일반적으로 첫번째 접촉에서는 실제적으로 사용되는 것이 바람직하다. 사용된 유기금속 화합물의 양이 화합물 D2 에 비하여 너무 적으면, 촉매의 바나듐 함량이 적다. 반대로 양이 너무 많으면, 중합시 촉매의 활성이 불량하다.

지지체와 유기 금속 화합물간의 접촉은 액체 탄화수소, 특히 n-헥산 또는 n-헵탄, 또는 혼합물과 같은 포화 지방족 탄화수소 내에서 교반하에 수행하는 것이 바람직하다. 이는 0~120℃, 바람직하게는 0~100℃ 범위의 온도에서 수행한다. 이는 10분~10 시간, 바람직하게는 20 분 ~5 시간 동안 지속된다. 실제적으로, 접촉은 각종 방법으로 수행된다. 예를 들면, 액체 탄화수소중에서 교반된 지지체의 현탁액에 유기금속 화합물을 가할 수 있다. 첨가는 빠르게 또는 천천히, 예를 들면, 1 분 ~ 5 시간, 바람직하게는 5 분 ~ 2 분 동안 첨가한다. 액체탄화수소중의 지지체 현탁액을 교반하에 유기 금속 화합물에 가할 수도 있다. 유기 금속 화합물은 순수한 상태로 또는 액체 탄화수소중의 용액으로 사용될 수 있다.

유기 금속 화합물의 일부는 이러한 접촉시에 지지체에 고정된다. 본 발명에 있어서, 2 회 접촉후 지지체를 세척하는 것이 바람직하다. 지지체는 액체 탄화수소, 특히 n-헥산 또는 n-헵탄, 또는 화합물과 같은 탄소수 5 ~ 12 의 포화 지방족 탄화수소로 1 회 이상 세척한다. 세척(2 단계) 에 사용되는 액체 탄화수소는 지지체 현탁액과 동일하거나 상이하다. 세척은 0 ~ 120℃, 바람직하게는 0 ~ 80℃ 의 온도범위에서, 10 분 ~ 2시간, 바람직하게는 20 분 ~ 1 시간에 걸쳐 교반하에 행하는 것이 바람직하다. 실제로 세척은 일반적으로, 교반된 지지체의 현탁액에 액체 탄화수소를 가하고, 이렇게 수득한 화합물을 계속 교반한 후 멈추고, 고체 지지체를 침강시키고 상충의 액체상의 일부를 제거함을 특징으로 한다. 세척 조작은 지지체 현탁액의 액체상이 용액중에 연속적으로 사용된 바나듐 화합물에 대하여 유기 금속 화합물의 금속을 1 몰 % 미만의 양으로 함유할때까지 수회 반복한다.

촉매 제조의 최종 단계는 세척한 고체 지지체를 액체 탄화수소에 용해되는 바나듐 화합물 1 종 이상과 접촉시킴을 특징으로 한다.

바나듐 화합물(들)은 동일하거나 상이한 바나듐 원자에 결합된 할로겐원자 X및 알콕시기 OR^1 을 함유한다. 기체상에서 탄성 프로필렌 공중합체를 제조하는데 가장 적합한 촉매는, X / OR^1 몰비가 0.05~20, 바람직하게는 1 ~ 10, 특별하게는 1.5~6 인 바나듐 화합물(들)로 제조된 것이다. 이렇게 수득된 촉매를 사용하면 비접착성이고 우수한 유동성을 갖는 탄성 공중합체 분말을 기체상 중합에서 직접 제조할 수 있다는 놀라운 사실에 주의한다.

보다 특별하게는, 바나듐 화합물(들)은 하기 두 일반식 $V(OR^1)_{4-m}Xm$ 또는 $VO(OR^1)_{3-n}Xn$ (식중, R^1 은 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기를 나타내며, X 는 브롬 또는 염소와 같은 할로겐원자를 나타내고, m 은 0.2 ~ 3.8, 바람직하게는 2 ~ 3.6 범위의 정수 또는 분수이며, n 은 0.14 ~ 2.85, 바람직하게는 1.5 ~ 2.7 범위의 정수 또는 분수이다) 중의 하나에 상응할 수 있다. 바나듐 화합물(들)은 일반식 $VO(OR^1)_3$ 또는 $VO(OR^1)_4$ 의 바나듐 알콕시드를 사용하여 일반식 VOX_3 또는 VX_4의 바나듐 할라이드의 적당한 혼합물을 생성시키거나, 그렇지 않으면, 일반식 R^1OH 의 알코올을 사용하여 일반식 VOX_3 또는 VX_4 의 바나듐 할라이드의 혼합물을 생성시킴으로써 제조될 수 있다. 유리하게는, 사염화 바나듐 또는 바나딜트리클로라이드가 바나듐 할라이드 중에서 및 바나듐 알콕시드중에서 사용된다면, 바나딜 트리-n-프로폭시드, 바나딜 트리이소프로폭시드, 바나딜 트리-n-브톡시드, 바나듐 테트라-n-부톡시드, 또는 바나듐 테트라-n-프로폭시드를 사용하는 것이 바람직하다. 바나듐 화합물(들)은 임의로 지지체 존재하에 접촉시키는 액체 탄화수소중에서 직접적으로 또는 촉매 제조에 사용되기 전에 제조될 수 있다. 사용된 바나듐 화합물 또는 화합물들은 액체 탄화수소, 특히 예를 들어 탄소수 5 ~ 12 의 포화 지방족 탄화수소에 용해된다.

촉매 제조에 사용되는 바나듐 화합물의 양은 지지체에 고정되는 바나듐의 양에 따라 다르다. 지지체와 접촉시키는 동안 사용되는 바나듐 화합물의 양은, 일반적으로 지지체의 마그네슘 1 몰당 0.05 ~ 2 몰, 바람직하게는 0.1 ~ 1 몰이다.

지지체와 바나듐 화합물(들)사이의 접촉은, 바람직하게는 상기 바나듐 화합물 또는 화합물들이 용해되는 액체 탄화수소중에서 교반하여 행해진다. 액체 탄화수소는 n-헥산 또는 n-헵탄, 또는 혼합물과 같은 탄소수 5 ~12 의 포화 지방족 탄화수소이다. 접촉은 0 ~ 120℃, 바람직하게는 20 ~ 100℃ 범위의 온도에서 일어날 수 있다. 실제로, 접촉은 각종 방법으로 일어날 수 있다. 예를 들어, 액체 탄화수소중에서 교반된 지지체의 현탁액에 바나듐 화합물(들)을 가할 수 있다. 10 ~ 70℃ 온도에서 10 분 ~ 3 시간, 바람직하게는 30 분 ~ 2 시간에 걸쳐서 빨리 또는 천천히 첨가할 수 있다. 첨가후 수득된 화합물은 20 ~ 120℃, 바람직하게는 30 ~ 100℃ 의 온도에서 10 분 ~ 5 시간, 바람직하게는 30 분 ~ 3 시간 동안 교반할 수 있다.

2 종 이상의 바나듐 화합물과 지지체를 접촉시키는 경우, 바나듐 화합물을 지지체에 동시에 또는 하나씩 연속해서 가하거나, 그렇지 않으면 예비 혼합된 형태로 가할 수 있다.

바나듐 화합물(들)은 순수 상태로, 액체 형태로, 또는 예를 들어, 탄소수 5 ~ 12 의 1 종 이상의 알칸과 같은 액체 탄화수소에 용해시킨 용액으로 사용될 수 있다. 사용되는 바나듐 화합물 양의 거의 대부분이 지지체에 고정된다고 할지라도, 상술된 액체 탄화수소로 촉매를 1 회 이상 세척한다.

지지체와 바나듐 화합물(들)의 접촉은, 실제로 4 가의 바나듐 원자가 상태를 4 미만으로, 및 /또는 3 가의 바나딜 원자가 상태를 3 미만으로 변화시키는 환원 반응에 의해 지지체에 바나듐 화합물(들)을 침전시킴을 특징으로 한다. 본 발명 방법에는, 바나듐을 환원시켜서 바나듐 화합물(들)이 사용될때의 원자가 바로 아래의 원자가로 되는 장점이 있다. 따라서, 4 가 바나듐 화합물이 사용되는 경우 바나듐은 3 가의 원자가 상태로 환원될 수 있다. 3 가 바나듐 화합물이 사용되면, 오직 2 가의 바나딜만을 갖는 촉매가 수득될 수 있다. 환원제는 유기 금속 화합물과 지지체 사이의 접촉에서 수득된 화합물이다. 바나듐 화합물(들)의 침전이 지지체에서만 일어남과 필수적으로 환원상태인 바나듐 화합물로 구성되며 지지체를 함유하지 않는 고체 입자가 실질적으로 촉매 제조 동안에는 생성되지 않음을 발견한 것은 특히 놀라운 것이다. 이렇게 수득한 촉매에 종합시에 활성이 있는 미세한 또는 초미세한 입자가 없음을 관찰한 것은 특히 유리한 일이다.

지지체의 필수적인 비결정질 구조, 크기, 입자 크기 분포 및 형태가 촉매 제조 동안에 변하지 않는다는 것은 놀라운 발견이다. 따라서, 이렇게 수득한 촉매는 초기 지지체의 입자와 물리적 성질이 실제로 비슷한 입자로 구성되어 있다. 특히, 촉매는 질량 평균 직경이 10 ~ 100 미크론, 바람직하게는 15 ~ 70 미크론, 특별하게는 20 ~ 50 미크론이며 수평균 직경 Dn 에 대한 질량 평균 직경 Dm 의 비로 측정된 입자 크기 분포가 3 이하, 바람직하게는 2.5 이하, 특별하게는 2 이하인 타원제 입자로 구성되어 있다.

이 제법의 장점은 사용된 바나듐 화합물(들)의 대부분이 지지체에 고정되는 사실과 연관되어 있다. 일반적으로 제조시 사용된 바나듐 화합물(들)의 90 % 이상, 또는 99 % 이상이 지지체에 고정됨이 발견된다. 이 방법의 또 다른 장점은 종합시 바나듐 화합물이 지지체 전체에 균일하게 고정되고 촉매를 더욱 강하게 만든다는 것이다. 상기 장점의 조합은 화합물 D1 을 함유하는 특정 지지체가 사용된다는 것과 이 지지체를 우선 화합물 D2 와 접촉시킨다는 것을 기초로 한다. 또한, 촉매가 제조시 환원제로 사용되는 유기금속 화합물 일부를 포함하지만, 지지체와의 접촉 및 환원 반응에 의해 전환된 형태임이 관찰되었다. 이렇게 수득된 촉매는 2 ~ 12 중량 % 의 바나듐을 함유할 수 있다. 이것을 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1펜텐 또는 1-옥텐과 같은 2 ~ 12 의 탄소원자를 함유하는 올레핀을 중합하거나 또는 공중합하는데 사용할 수 있다. 이것은 프로필렌의 제조, 에틸렌과 3 ~ 12 의 탄소원자를 함유하는 α-올레핀의 제조, 및 탄성 프로필렌 공중합체, 특히 30 ~ 70 중량 % 의 프로필렌 및 70 ~ 30 중량 % 의 에틸렌 및/또는 1-부텐 및 임의로 비공액 디엔 (예, 에틸리덴노르보르넨, 4-메틸-1,4-헥사디엔 및 2-메틸-1,5-

헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 디시클로펜타디엔 또는 1,4-헥사디엔) 을 함유하는 탄성 프로필렌 공중합체의 제조에 적합하다. 특히, 탄성 공중합체는 현탁액중의 또는 유동화 및/또는 기계적 교반된 베드를 함유한 반응기내 기체상중의 중합화에 의해 제조될 수 있다. 촉매는 원소 주기율표 1 족 및 III 족에 속하는 금속에 유기금속 화합물에서 선택된 조촉매 존재하에, 및 임의로 할로겐화 탄화수소 (예, $CHC1_3$, $CFC1_3$ 또는 디클로로에탄) 에서 선택된 활성화제 존재하에 사용된다. 조촉매는 유기 알루미늄 화합물, 예를 들어, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 또는 디에틸알루미늄 클로라이드와 같은 트리알킬알루미늄,알킬알루미늄 수소화물, 알킬알루미늄 알콕시드 또는 알킬알루미늄 할라이드일 수 있다. 촉매 및 조촉매는 일반적으로 촉매 바나듐 양에 대한 조촉매 금속앙의 몰비가 0.5 ~ 50 인 비율로 사용된다. (공)종합 반응은 0 ~ 100℃. 바람직하게는 탄성 공중합체 제조를 위해 0 ~ 60℃ 의 온도에서 0.1 ~5MPa(예, 0.5 ~ 3 MPa) 의 총압력에서 수행될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 촉매는 직접적으로, 또는 기체상에서 및/또는 액체 탄화수소 매질중의 현탁액에서 1이상의 단계로 수행되는 올레핀 예비 중합 처리된 후에 사용될 수 있다. 예비 중합 처리 결과 촉매 입자의 형태는 보존되면서 촉매 입자의 크기는 증가한다.

이것은 상술된 촉매 및 조촉매를 예를 들어, C_2 ~ C_8 α-올레핀 (예, 에틸렌 또는 프로필렌) 일종 이상과 접촉시킴을 특징으로 한다. 바나듐 1 밀리몰당 10 ~ 500 g, 바람직하게는 30 ~ 250 g 의 폴리올레핀이 수득될때까지 예비 중합을 계속할 수 있다.

대전 방지제로서는, 예를 들어 쉘사제 ASA3˝ (상표명) 을 (공)중합 또는 예비 중합 동안 사용할 수 있다. (공)중합 반응 동안 (공)종합체 입자의 균일한 전개가 관찰되며, (공)중합체 입자의 타원체 모양이 보존되고, 좁은 입자 크기 분포가 보존된다. 특히, 우수한 유동성 및 고부피밀도(일반적으로는 0.3 ~0.5g/cm^3)를 갖는 타원체 입자로 구성된 비접착성 분말로 이루어진 탄성 프로필렌 공중합체를 수득할 수 있다. 탄성 공중합체는 수평균 분자량 Mn 에 대한 중량 평균 분자량 Mw 의 비가 3 ~ 11 인 비교적 좁은 분자량 분포를 갖는다. 또한, 탄성공중합체는 일반적으로는 15 중량 ppm 미만의 매우 낮은 바나듐 농도를 가질 수 있다.

입자의 질량 평균 직경(Dm) 및 수평균 직경 (Dm) 의 측정 방법

본 발명에 있어서, 지지체 또는 촉매 입자의 질량 평균 직경(Dm) 및 수평균 직경 (Dn) 을 옵토맥스 상 (Optomax image) 분석기 (Micro-Measurements Ltd. 제 Great Britain) 를 사용한 현미경 관찰을 기초로 하여 측정한다. 측정 원리는 광학 현미경을 사용한 다수 입자의 실험 연구에 의하여, 부류 (i) 각각이 중간체 직경 (di) 에 의해 특정지워지는 부류 (i) 직경 각각에 속하는 입자의 수 (ni) 를 기재한 빈도표는 상기 부류의 한계 범위내에 있다. 1981 년 6월의 공인 프랑스 표준 NFX 11-630 에 따르면, Dm 및 Dn 은 하기 식에 의해 주어진다 :

$$\text{질량 평균 직경} : Dm = \frac{\sum n_1 (di)^3 di}{\sum n_1 (di)^3}$$

$$\text{수평균 직경} : Dm = \frac{\sum n_1 di}{\sum n_1}$$

Dm/Dn 비는, 때때로 입자크기 분포의 폭 이라고 불리워지는 입자 크기 분포를 말한다. 옵토맥스 상 분석기를 사용한 상기 측정은 16 ~ 200 배 배율로 지지체 또는 촉매 입자의 현탁액을 조사할 수 있는 도립 현미경을 사용하여 수행된다. 텔레비젼 카레라는 도립 현미경에 의해 주어지는 상을 포착하고, 이것을 컴퓨터에 전송하고 한 라인씩 및 한 포인트씩 접수된 상을 분석하여, 입자 차원 또는 직경을 측정한 후, 이를 분류한다.

분자량 분포 측정

중합체의 분자량 분포는 중합체의 수평균 분자량 Mn 에 대한 중량 평균 분자량 Mw 의 비에 따라, 하기 조건에 수행하는 Waters (상표명) 형 150C(R)겔 침투 크로마토그래피 (고온 크기 베타크로마토그래피)로 수득된 분자량 분포 곡선을 계산한다. :

- 용매 : 1,2,4-트리클로로벤젠

- 용매 유속 : 1 ml/분

-세개의 Shodex (R) 형 AT 80 MS 컬럼

-온도 : 150℃

-시료 농도 : 0.1 중량%

-주입 부피: 500 ㎕

-크로마토그래피를 갖춘 굴절계로 검출

-BP 케마칼사제 상표명 Rigidex 6070 EA (R) 하에 시판의 고밀도 폴리에틸렌 (Mw =65,000 및 Mw/Mn = 4), 및 Mw =210,000 및 Mw/Mn = 17.5 를 갖는 고밀도 폴리에틸렌을 사용하여 계산함

하기의 비제한적인 실시얘로 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[실시예 1]

염화마그네슘 지지체의 제조

204 ml (1 몰) 의 디이소아밀 에테르 (DLAE) 를 3 1 의 n-헥산 용액중에 2몰의 디부틸마그네슘을 함유하여 325 회전/분으로 회전하는 교반기를 갖춘 5 1 스텐레스 스틸 반응기에 질소 기류하에 환경 온도 (20 ℃) 에서 도입시킨다. 반응기를 25 ℃ 에서 유지시킨다. 거기에 484 ml (4.4 ahf) 의 t-부틸 클로라이드를 12 시간에 걸쳐 도입시킨다. 이어서, 혼합물을 25 ℃ 에서 3 시간 동안 교반한다. 수득된 고체 생성물을 2 1 n-헥산으로 각각 4 회 세척한다. 이렇게하여 35 미크론의 평균 직경 Dm 및 1.6 의 입자 크기 분포 Dm/Dn 을 갖는 타원체 입자 형태이며 0.15 의 DIAE/Mg 몰의 및 2 의 Cl/Mg 몰비를 갖는 염화마그네슘 2 몰이 수득 된다.

촉매의 제조

상기 제조된 염화마그네슘 0.1 몰을 함유하는 n-헥산 300ml 을 300 회전/분으로 회전하는 교반기를 갖춘 1 1 유리 반응기에 질소 기류하에 20 ℃ 에서 도입시킨다. 반응기를 30 ℃ 로 가열한다. 0.1 몰의 n-부탄올을 함유하는 n-헥산 20 ml을 1 시간에 걸쳐 도입시킨다. 혼합물을 30 ℃ 에서 0.5 시간 동안 교반한 후 수득된 고체를 25 ℃ 에서 0.5 1 의 n-헥산을 각각 사용하여 2 회 세척한다. 상층액체 상 부분을 제거함으로써 현탁액의 부피를 다시 150 ml 로 한다. 이어서 0.1몰의 트리에틸알루미늄을 함유하는 n-헥산 100 ml 을 50 ℃ 에서 1 시간에 걸쳐 교반된 현탁액에 도입시킨다. 혼합물을 80 ℃ 에서 1 시간동안 교반한 후, 수득된 고체를 50 ℃ 에서 0.5 1 n-헥산을 각각 사용하여 2 회 세척하고, 25 ℃ 에서 0.5 1n-헥산을 각각 사용하여 2 회 세척한다. 상층 액체상 부분을 제거함으로써 현탁액의 부피를 다시 150 ml 로 한다.

삼염화바나딜 16 밀리몰 및 바나딜 트리-n-프로폭시드 4밀리몰로 구성된 혼합물을 함유하는 n-헥산 100 ml 을 30 ℃ 에서 2 시간에 걸쳐 교반된 현탁액에 도입시킨다. 혼합물을 80 ℃ 에서 1 시간동안 교반하고, 수득된 고체를 50 ℃ 에서 0.5 1 의 n-헥산을 각각 사용하여 2 회 세척한다. 이어서, 하기 특성 (몰비)을 갖는 타원체 촉매를 수득한다 :

V/Mg =0.19, A1/Mg = 0.15, 프로폭시드/Mg =0.1

C1/Mg = 2.55, Dm/Dn = 1.8, Dm = 31 미크론

[실시예 2]

촉매의 제조

n-부탄올을 무수 에탄올로 대체시킴을 제외하고는 실시예 1 에서와 동일한 조작을 수행한다. 하기 특성 (몰비) 를 갓는 타원체 촉매를 수득한다 :

V/Mg = 0.2, A1/Mg =0.19, 프로폭시드/Mg =0.1

C1/Mg =2.6, Dm/Dn =1.7, Dm =33 미크론,

[실시예 3]

예비 중합체의 제조

750 회전/분으로 회전하는 교반기를 갖춘 5 1 스텐레스 스틸 반응기에 n-헥산 2 1 , 트리에틸알루미늄 16 밀리몰과 디에틸알루미늄 클로라이드 8 밀리몰로 구성된 혼합물, 및 이어서 바나듐 4 밀리몰을 함유하는 실시예 1 에서 제조된 촉매를 질소기류하에 도입시키고, 70 ℃ 로 가열한다. 이어서, 정상 조건하에 측정된 2.51 수소를 반응기에 도입시킨 후 , 80 g/시간의 균일 속도로 4 시간동안 에틸렌을 도입시킨다. 반응기내 물질을 회전 증발기에 옮기고, 용매를 감압하에 60 ℃ 에서 증발시킨다. 이렇게 수득된 예비중합체를 질소 기류하에 보관한다.

에틸렌과 프로필렌의 교반 레드 반응기내 기체상 공중합

예비 공중합 유래의 질소 기류하에 보관되었던 중합체 분말 200 g 을 250 회전/분으로 회전하는 무수 분말용 나선 교반기를 갖춘 2.5 1 스텐레스 스틸 반응기에 질소기류하에 도입시킨다. 반응기를 40 ℃ 로 가열한 후, 거기에 트리이소부틸알루미늄 4 밀리몰 및 클로로포름 12.5 밀리몰을 도입시키고, 이어서 상기 제조된 예비 중합체 (바나듐 0.1 밀리몰에 해당) 를 도입시킨다. 거기에 정상 조건하에서 측정된 250 ml 의 수소 및 에틸렌과 프로필렌의 혼합물 (C2/C3 몰비 = 60/40) 을 도입시켜서, 총압력 0.5 MPa 을 수득한다. 반응시 에틸렌과 프로필렌의 혼합물을 반응기에 도입시켜서 총압력을 일정하게 유지시킨다. 공중합한지 6 시간후에 하기 특성을 갖는 타원체 입자로 구성된 공중합 분말 680 g 을 수득한다 :

-바나듐 함량 : 10 중량 ppm

-*M15/190 : 0.3 g/10 분

-에틸렌 -유래 함량 중량 단위 : 50 %

- 결정성 : 1 %

-Dm :280 미크론

-Dm/Dn : 1.9

*M15/190 은 190 ℃, 5 kg 하중하에 측정된 공중합체의 용융 지수임

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 단계 : (1) (i) Mg-C 결합을 함유하는 임의의 생성물이 실질적으로 없는, 즉 지지체중의 마그네슘 원자의 수에 대한 Mg-C 결합의 수의 바가 0.001 미만인 $MgCl_2$ 80 ~ 99.5 몰 % 및 (ii) 불안정한 수소가 없는 전자-공여체 화합물(D1) 0.5~20몰%를 함유하는 10~100 미크론의 질량 평균 직경 Dm 및 입자 수 평균 직경 Dn 에 대한 Dm 의 비가 3 이하인 입자 크기 분포를 갖는 타원체 입자 형태의 지지체를, 불안정한 수소를 함유하는 전자 - 공여체 화합물 (D2) 1 종 이상, 및 이어서 바나듐 화합물을 환원시킬 수 있는 유기 금속 화합물 1 종 이상과 액체 탄화수소중에서 연속적으로 접촉시키는 단계,

(2) 상기 단계 (1) 에서 수득된 고체 생성물을 액체 탄화수소로 세척하는 단계, 및

(3) 세척된 고체 생성물을 액체 탄화수소에 용해되는 동일하거나 상이한 바나듐 원자에 결합된 할로겐 원자 X 및 알콕시기 OR^1 을 함유한 바나듐 화합물 1 종 이상과 접촉시키는 단계를 특징으로 하는, 바나듐을 환원시킴으로써 염화마그네슘 지지체상에 침전시킨 바나듐 화합물을 기재로 한 지글러 - 나타형 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 전자 - 공여체 화합물 (D1)이 에테르, 티오에테르, 카르복실산 에스테르, 술폰, 슬폭시드, 3 차 포스핀, 포스포르아미드, 3 차 아민 및 2 차 아미드에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서 , 전자 - 공여체 화합물 (D2) 가 알코올, 페놀, 1 차 또는 2 차 포스핀, 1 차 또는 2 차 이민, 1 차 아미드 및 카르복실산에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 지지체의 마그네슘 1 몰당 0.1 ~ 2 몰 미만의 화합물 D2 가 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 유기 금속 화합물이 유기 알루미늄 화합물, 유기 마그네슘 화합물 및 유기 아연 화합물에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 지지체의 마그네슘 1 몰당 0.1 ~ 2 몰의 유기 금속 화합물이 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 바나듐 화합물(들)이 할로겐원자 X 및 알콕시기 OR^1 을 0.05 ~ 20 의 X/OR^1 의 몰비로 함유함을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 바나듐 화합물(들) 이 하기 두개의 일반식에 상응함을 특징으로 하는 방법:

$V(OR^1)_{4-m}X_m$ 또는

$VO(OR^1)_{3-n}X_n$

(식중, R^1 은 1 ~ 12 의 탄소원자를 함유하는 알킬기를 나타내고, X는 할로겐 원자이며, m 은 0.2 ~ 3.8 범위의 정수 또는 분수이고, n 은 0.14 ~ 2.85 범위의 정수 또는 분수이다)

청구항 9

제1항에 있어서, 지지체의 마그네슘 1 몰당 0.05 ~ 2 몰의 바나듐 화합물(들) 이 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

폴리에틸렌의 제조, 에틸렌과 3 ~ 12 의 탄소원자를 함유하는 α-올레핀과의 공중합체의 제조, 및 프로필렌, 에틸렌 및/또는 1-부텐 및 임의로 비공액 디엔의 탄성 공중합체의 제조용의, 제1항에 기재된 방법에 따라 수득되는 촉매.