

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ C08F 4/60	(11) 공개번호 특 1996-0010689
	(43) 공개일자 1996년 04월 20일
(21) 출원번호	특 1995-0030166
(22) 출원일자	1995년 09월 12일
(30) 우선권주장	08/305243 1994년 09월 13일 미국(US)
(71) 출원인	휘립프스 피트로오리암 캠페니 제이 이이 휘립프스 미합중국 오크라호우마주 바아틀즈빌시
(72) 발명자	브루스 엠 웰치 미합중국 오크라호우마주 74006 바아틀즈빌시 바아틀즈빌시 류이스 드라이브 4750 룰프 엘 기어츠 미합중국 오크라호우마주 74006 바아틀즈빌시 사우스이이스트 바아로우 드라이브 4610 시리악 제이 팔락칼 미합중국 오크라호우마주 74006 바아틀즈빌시 도어체스터 드라이브 2501 테드 엠 펫티존 미합중국 텍사스주 75670 마아살시 컨트리 클럽 드라이브 101
(74) 대리인	차순영, 차윤근

심사청구 : 없음

(54) 촉매 시스템 및 폴리올레핀 생성 방법

요약

브릿징된 플루오레닐-함유 메탈로센, 브릿징되지 않은 메탈로센, 및 적합한 보조 촉매로 구성되는 촉매 시스템 및 올레핀 중합체를 생산하기 위한 상기 촉매 시스템의 사용, 또한 상기 방법에 의해 생성된 신규한 올레핀 중합체.

명세서

[발명의 명칭]
촉매 시스템 및 폴리올레핀 생성 방법

본 내용은 요부공개 건이므로 전문 내용을 수록하지 않았음

(57) 청구의 범위

청구항 1

30이상의 분자량 분포, 즉 Mw/Mn 을 갖는 폴리올레핀을 생산하는 방법으로서, 적어도 제1 및 제2메탈로센을 결합시켜 제조한 촉매 시스템의 존재하에 적합한 중합 조건 하에서 올레핀을 중합하거나 또는 두개 이상의 올레핀을 공중합하는것으로 구성되고 상기에서 상기 제1메탈로센이 플루오레닐 기를 함유한 브릿징된 메탈로센이고 상기 제2메탈로센이 브릿징되지 않은 메탈로센이고 상기 제1메탈로센이 상기 같은 중합 조건하에서 유일한 메탈로센으로 사용된다면 제2메탈로센이 같은 중합 조건하에서 유일한 메탈로센으로 사용되는 경우 생산되는 것보다 고분자량 폴리올레핀을 생산하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1메탈로센이 일반식 (Z)-R¹-(Z')MeQ_k의 플루오레닐-함유 브릿징된 메탈로센이고 식에서 R¹은 Z 및 Z'을 연결하는 유기 기이고; Z는 치환 또는 비치환 플루오레닐 라디칼이고; Z'은 치환 또는 비치환 플루오레닐 라디칼, 치환 또는 비치환 인데닐 라디칼, 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐 라디칼, 옥타히드로플루오레닐 라디칼, 또는 테트라히드로인덴일 라디칼이고, 상기 Z 및 Z'상 각각의 치환체는 C₁₋₁₀ 히드رو카르빌 또는 히드رو카르빌옥시 라디칼이고; Me는 전이 금속으로 Ti, Zr, 또는 Hf이고; 각각의 Q는 수소, C₁₋₁₀ 알킬 기, C₁₋₁₀ 알콕시 기, C₆₋₁₀ 아릴옥시 기, C₂₋₁₀ 알케닐 기, C₇₋₄₀ 아릴알킬기, C₈₋₄₀ 알칼아릴 기, 또는 할로이고; 및 k는 전자가 채우기에 충분한 수인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, R' 이 C₁₋₁₀ 히드로카르빌 알킬렌 라디칼인 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, R' 이 각각의 히드로카르빌 치환체가 1-10개 탄소 원자를 함유하는 디히드로카르빌 실릴렌 라디칼인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제1 및 제2 메탈로센이 지르코늄-하유 메탈로센인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 제1 메탈로센이 브릿징된 메탈로센의 브릿징된 리칸드의 다른 시클로펜타디에닐-알킬 플루오레닐 기를 분리하는 원자 하나 만을 갖는 메탈로센인 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 제2메탈로센이 플루오레닐 라디칼을 함유하지 않는 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 제2메탈로센이 플루오레닐-함유 메탈로센인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 플루오레닐-함유 메탈로센에 알킬 기가 1-6개의 탄소 원자를 갖는 9-아시클릭 알킬 플루오레닐 메탈로센으로 구성되는 방법.

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 제2메탈로센이 1,2-비스(플루오레닐)에탄 지르코늄 디클로라이드, 비스(플루오레닐) 디메틸 실릴 지르코늄 디클로라이드, 비스(플루오레닐) 디페닐 실릴 지르코늄 디클로라이드, 플루오레닐-메틸렌-시클로펜타디에닐 지르코늄 디클로라이드, 또는 (인데닐)-에틸렌-(플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 제2메탈로센이 시클로펜타디에닐-플루오레닐 지르코늄 디클로라이드, 비스(n-부틸 시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 인데닐 펜타메틸시클로펜타디에닐 지르코늄 디클로라이드, 9-메틸플루오레닐 시클로펜타디에닐 지르코늄 디클로라이드, 또는 비스(9-메틸플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드인 방법.

청구항 12

제1-11항 중 임의의 한 항에 있었, 상기 촉매 시스템의 메탈로센이 상기 제1 및 제2메탈로센만으로 구성되는 방법.

청구항 13

제1-11항 중 임의의 한 항에 있어서, 각각의 R은 같거나 다르고 수소 또는 C₁₋₁₄ 알킬 라디칼이거나 또는 두개의 R' 이 그들을 연결하는 원자와 함께 고리형 형성하는 일반식 RCH=CJR의 하나 이상의 올레핀을 중합시키는 것을 구성되는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 에틸렌이 단일 중합되는 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 에틸렌이 하나 이상의 C₄₋₂₀ 알파 올레핀과 공중합되는 방법.

청구항 16

제15에 있어서, 에틸렌이 하나 이상의 C₄₋₂₀ 알파 올레핀과 공중합되는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 에틸렌이 헥센과 공중합되는 방법.

청구항 18

제1-11항 중 임의의 한 항에 있어서, 상기 제1메탈로센이 상기 제2메탈로센보다 공단량체를 병합하는데 보다 효과적이어서 중공합체의 분자량 분포 중 평균값 이하 보다는 평균값 이상에서 보다 많은 공단량체 병합이 발생한 상기 에틸렌 및 상기 고분자 알파 올레핀의 공중합체를 생산하는 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 같은 중합 조건 하의 상기 제2메탈로센의 경우 보다 상기 제1메탈로센의 경우에 수소가 중합체 분자량을 적게 변화시키는 방법.

청구항 20

제1-11항 중 임의의 한 항에 있어서, 중합을 수소 존재하에 수행하는 방법.

청구항 21

제1-11항 중 임의의 한 항에 있어서, 중합을 연속 루우프 반응기내에서 수행하는 방법.

청구항 22

제1-11항 중 임의의 한 항에 있어서, 입자 형태 중합 조건하에서 수행하는 방법.

청구항 23

제1-11항 중 임의의 한 항에 있어서, 하나 이상의 상기 메탈로센이 고체상에 퇴적되는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 하나 이상의 상기 메탈로센이 실질적으로 중합조건 하에서 중합 매질내 불요성인 고체 형태의 알킬 알루미늄 산 상에 퇴적되는 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 제1메탈로센이 알킬 알루미늄 산 상에 지지되고나서 지지된 메탈로센이 제2메탈로센과 합쳐지는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 고체 형태의 알킬 알루미늄 산을 유기알루미늄 산의 용액과 유기 보록신을 메탈로센을 위한 보조 촉매로서 사용하기에 적합한 고체를 생산하는데 충분한 조건하에서 접촉시켜 제조하는 방법.

청구항 27

하기로 구성된 올레핀 또는 올레핀의 혼합물로부터 분자량 분포, 즉 Mw/Mn 이 3 이상인 폴리올레핀을 제조하는데 적합한 촉매 시스템; (1) 적어도 다른 제1 및 제2메탈로센으로서, 상기 제1메탈로센이 플루오레닐기를 함유한 브릿징된 메탈로센이고 상기 제2메탈로센이 브릿징되지 않은 메탈로센이고 상기 제1메탈로센이 유일한 메탈로센으로 사용된다면 같은 중합 조건하에서 제2메탈로센이 유일한 메탈로센으로 사용되는 경우 생산되는 것보다 고분자량의 폴리올레핀을 생산하는 메탈로센, 및 (2) 메탈로센에 적합한 보조 촉매.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 제1메탈로센이 같은 중합 조건 하에서 상기 제2메탈로센보다 공단량체를 병합하는데 효과적인 촉매 시스템.

청구항 29

제28항에 있어서, 수소가 같은 중합 조건 하의 상기 제2메탈로센의 경우 보다 상기 제1메탈로센의 경우에 중합체 분자량을 적게 변화시키는 촉매 시스템.

청구항 30

제27항에 있어서, 상기 촉매 시스템을 상기 제1메탈로센을 실질적으로 중합 조건 하에서 중합 매질내 불용성인 고체 형태의 알킬 알루미늄 산 상에 지지시키고 나서 지지된 메탈로센을 상기 제2메탈로센과 혼합시켜 제조하는 촉매 시스템.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 고체 형태의 알킬 알루미늄 산을 유기알루미늄 산의 용액과 유기 보록신을 메탈로센을 위한 보조 촉매로서 사용하기에 적합한 고체를 생산하는데 충분한 조건하에서 접촉시켜 제조하는 촉매 시스템.

청구항 32

제27-31항 중 임의의 한 항에 있어서, 상기 제1메탈로센이 일반식(Z)-R'-(Z')MeQ_k의 플루오레닐-함유 브릿징된 메탈로센이고 식에서 R' 은 Z 및 Z' 을 연결하는 유기 기이고; Z는 치환 또는 비치환 플루오레닐 라디칼이고; Z' 은 치환 또는 비치환 플루오레닐 라디칼, 치환 또는 비치환 인데닐 라디칼, 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐 라디칼, 옥타히드로플루오레닐 라디칼, 또는 테트라히드로인덴일 라디칼이고, 상기 Z 및 Z' 상 각각의 치환체는 C₁₋₁₀ 히드로카르빌 또는 히드로바르빌옥시 라디칼이고; Me는 전이 금속으로 Ti, Zr, 또는 Hf이고; 각각의 Q는 수소, C₁₋₁₀ 알킬 기, C₁₋₁₀ 알콕시 기, C₆₋₁₀ 아릴 기, C₆₋₁₀ 아릴옥시 기, C₂₋₁₀ 알케닐 기, C₇₋₄₀ 아릴알킬 기, C₈₋₄₀ 알킬아릴 기, 또는 할로이고; 및 k는 전자가를 채우

기에 충분한 수인 방법.

청구항 33

제27-31항 중 임의의 한 항에 있어서, 상기 촉매 시스템의 메탈로센이 상기 제1 및 제2메탈로센 만으로 구성되고 상기 메탈로센이 지르코늄-함유 메탈로센인 촉매 시스템.

청구항 34

제27-31항 중 임의의 한 항에 있어서, 상기 제1메탈로센이 1,2-비스(플루오레닐) 에탄 지르코늄 디클로라이드, 비스(플루오레닐)(디메틸) 실릴 지르코늄 디클로라이드, 비스(플루오레닐)(디페닐) 실릴 지르코늄 디클로라이드, (플루오레닐)-메틸렌-(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 또는 (인데닐)-메틸렌-(플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드이고 상기 제2메탈로센이 (시클로펜타디에닐)(플루오레닐) 지르코늄 디지르코늄 디클로라이드, (9-메틸플루오레닐)(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 또는 비스 (9-메틸플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드인 촉매 시스템.

※ 참고사항 : 최초출원 내용에 의하여 공개하는 것임.