(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.6
C08F 10/00

(45) 공고일자 2004년05월17일
(11) 등록번호 10-0409411
(24) 등록일자 2003년12월01일

(21) 출원번호 10-1996-0001010
(22) 출원일자 1996년01월18일
(65) 공개번호 10-1996-0029354
(43) 공개일자 1996년08월17일

(30) 우선권주장 95 00788 1995년01월18일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 비피 케미칼즈 리미티드
영국 이씨2엠 7비에이 런던 핀스베리 써커스 1 브리태닉 하우스

(72) 발명자 에릭 데르
프랑스공화국 에프-13220 샤또네프-레-마르띠그 뤼 데 라방드 1

(74) 대리인 특허법인코리아나
윤여범

심사관 : 김장강

(54) 올레핀의중합방법

요약

본 발명은 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 형의 하나 이상의 리간드를 가지는 전이 금속의 하나 이상의 유기금속 화합물을 함유하는 촉매로써 하나 이상의 올레핀을 중합하는 방법에 관한 것이다. 할로겐화 탄화수소 중에 선택된 중합성분 및 수소의 존재 하에서 포화 또는 불포화 탄화수소 중에서 선택된 액상 중합 매질내 현탁액으로 또는 기체상으로 중합을 수행한다. 상기 중합 방법에서 수소 및 할로겐화 탄화수소를 혼합하여 사용하는 것은 촉매 활성 및 중합체의 분자량 조절을 동시에 개선한다.

명세서

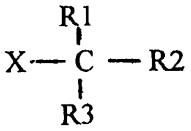
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 형의 하나 이상의 리간드를 가지는 전이 금속의 유기금속 화합물의 형태의 촉매를 포함하는 촉매계의 존재에서 에틸렌과 같은 올레핀의 중합 방법에 관한 것이다.
티타늄, 지르코늄 또는 하프늄과 같은 금속원소 문헌 [IUPAC version in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd Edition, CRC Press Inc., 1992-1993] 의 주기율 표의 IVA, VA 또는 VIA 족으로부터 전이 금속의 유기금속 화합물을 포함하고 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 형의 하나 이상의 리간드를 가지는 촉매로써 에틸렌과 같은 올레핀을 중합시키는 것이 공지되어 있다. 특히, 지르코노센, 티타노센 또는 하프노센 특히, (시클로펜타디에닐) $_2$ ZrCl $_2$ 과 같은 메탈로센 착화물을 포함하는 촉매들은 적합한 조촉매의 존재에서 올레핀의 중합 시에 촉매로서 공지되어 있다. 상기 촉매계는 매우 좁은 분자 질량 분포의 폴리올레핀을 제공 함으로써 에틸렌 및 알파 - 올

레핀의 중합 시에 매우 고 활성임을 입증했다.
그러나, 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 형의 하나 이상을 가진 전이 금속의 유기금속 화합물을 함유하는 촉매, 예를 들어, 지르코노센, 티타노센 또는 하프노센을 포함하는 촉매로 중합할 때 수소의 사용은 몇 가지 경우에서 중합 반응이 완전히 블록킹될 때까지 올레핀 중합에서 촉매계의 활성을 상당히 감소 시킬 수 있다는 것을 알게 되었다.
EP 제 0 459 320 호는 용액 또는 현탁액에서 메탈로센 촉매계의 도움으로 인한 올레핀 중합 방법에 관한 것이다. 할로겐화 탄화수소 용매를 특별하게 액성 중합 매질로서 사용할 수 있다.
EP 제 0 602 509 호는 탄화수소 또는 할로겐화 탄화수소 중에서 선택된 액상 매질의 현탁액에서 메탈로센 촉매계의 도움으로 인한 올레핀 중합 방법에 관한 것이다.
상기 언급된 문제점을 해결하기 위한 한 방법이 제안되어 왔다. 특히, 상기 언급된 바로서 촉매를 포함한 촉매계의 존재에서 올레핀 중합을 위한 한 방법이 제안 되었는데, 그 방법은 중합 시에 고 활성을 충분히 유지시키고 특별히 수소로 폴리올레핀의 분자 질량을 조절하는 것을 동시에 가능하게 하는 방법이다.
본 발명의 주제는 수소, 및 할로겐화 탄화수소에서 선택한 중합 성분의 존재 하에서 기체상 또는 포화 또는 불포화 탄화수소 중에서 선택된 액성 중합 매질의 현탁액에서 중합을 수행하는 것을 특징으로 하는, 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 형의 하나 이상의 리간드를 가진 전이 금속의 하나 이상의 유기금속 화합물을 함유하는 촉매를 포함하는 촉매계로 하나 이상의 올레핀을 중합하는 방법이다.
할로겐화 탄화수소는 불소, 염소 또는 브롬과 같은 하나 이상의 할로겐 원자를 포함할 수 있다. 바람직하게는 하나 이상의 염소 원자를 함유한다. 그것은 하기 일반식 :



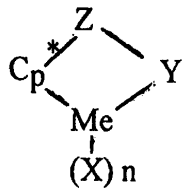
(식중, X 는 불소, 염소 또는 브롬과 같은 할로겐 원자를 나타내고 동일 또는 상이한 R_1, R_2 및 R_3 는 불소, 염소 또는 브롬과 같은 할로겐 원자, 수소 원자, 예를 들어, 메틸 또는 에틸 라디칼과 같은 1 7, 바람직하게는 1 5 개의 탄소 원자 및 불소, 염소 또는 브롬과 같은 0 5, 바람직하게는 0 3 개의 할로겐 원자를 함유하는 임의 할로겐화 알킬 라디칼, 페닐 라디칼과 같은 6 10, 바람직하게는 6 8 개의 탄소 원자 및 불소, 염소 또는 브롬과 같은 0 5, 바람직하게는 0 3 개의 할로겐 원자를 함유하는 임의 할로겐화 아릴 라디칼, 또는 벤질 라디칼과 같은 7 14, 바람직하게는 7 11 개의 탄소 원자 및 불소, 염소 또는 브롬과 같은 0 5, 바람직하게는 0 3 개의 할로겐 원자를 함유하는 임의로 할로겐화 아랄킬 라디칼을 나타낸다.)에 상응할 수 있다.
할로겐화 탄화수소를 특히 클로로메탄, 디클로로메탄, 클로로포름, 카본 테트라클로라이드, 디클로로모노플루오로메탄, 디클로로디플루오로메탄, 1, 2 - 디클로로에탄, 1, 1 - 디클로로에탄, 1, 1, 1 - 트리클로로에탄, t - 부틸 클로라이드 및 벤질 클로라이드로 구성된 기로부터 선택 되어도 무방하다. 클로로포름이 바람 직하다.
촉매계는 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄과 같은 원소 주기율 표의 IVA, VA 또는 VIA 족, 특히 IVA 족으로부터 전이 금속의 하나 이상의 유기 금속 화합물을 함유하며 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 형의 하나 이상의 리간드를 가지는 촉매를 포함한다.
촉매는 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 형의 하나 이상의 리간드를 가지는 전이 금속의 유기금속 화합물, 및 전자와 동일하거나 상이하며 유기금속이 아니고 및 / 또는 상기 형의 리간드를 가지지 않는 전이 금속의 화합물, 예를 들어, 티타늄, 바나듐 또는 지르코늄과 같은 IVA 또는 VA 족 금속의 폴리할리드 또는 폴리알콜레이트 또는 폴리할로알콜레이트의 형태, 특히 티타늄 또는 바나듐 테트라할리드, 티타늄 또는 바나듐 트리할로모노알콜레이트, 티타늄 또는 바나듐 디할로디알콜레이트, 티타늄 또는 바나듐 모노할로트리알콜레이트, 티타늄 또는 바나듐 테트라알콜레이트, 바나딜 트리할리드, 바나딜 디할로모노알콜레이트, 바나딜 모노할로디알콜레이트 또는 바나딜 트리알콜레이트를 동시에 포함해도 무방하다.
촉매는 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 형의 하나 이상의 리간드를 가지는 전이 금속의 하나 이상의 유기금속 화합물을 함유하며, 그 화합물은 바람직하게는 하기 일반식 중의 하나와 일치해도 무방하다 :

$$(C_5R'_m)_pR''_s(C_5R'_m)MeQ_{3-p} \qquad (\mathrm{I})$$

또는

$$R''_s(C_5R'_m)_2MeQ' \qquad (\mathrm{II})$$

(식중, Me 는 원소 주기율 표의 IVA, VA 또는 VIA 족, 바람직하게는 IVA 족의 전이 금속의 원자를 나타내며, ($C_5R'_m$) 는 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 라디칼을 나타내며, 동일하거나 상이한 각각의 R' 는 수소 원자 또는 예를 들어 1 20 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬, 알킬렌, 아릴 또는 아랄킬 라디칼을 나타내거나, 2 개의 치환체 R' 은 서로 예를 들어, 4 6 개의 탄소 원자를 함유하는 축합 환을 생성하며, R'' 는 예를 들어, 1 4 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬렌 라디칼을 나타내며, 디알킬게르마늄 또는 규소 원자 또는 알킬포스핀 라디칼 또는 브리지에 의해 2 개의 ($C_5R'_m$) 를 연결하는 아민 라디칼을 나타내며, 동일 하거나 또는 상이한 각각의 Q 는 예를 들어, 1 20 개의 탄소 원자, 또는 염소 또는 브롬과 같은 할로겐 원자를 함유하는 아릴, 알킬, 알킬렌 또는 아랄킬 라디칼을 나타내며, Q' 는 예를 들어, 1 20 탄소 원자를 함유하는 알킬리덴 라디칼을 나타내며, s 는 0 또는 1, p 는 0, 1 또는 2 이며 ; 단, p 가 0 일 때 s 는 0 이며 ; s 가 1 일 때 m 은 4 이며 ; s 가 0 일 때 m 은 5 이다) ;
또는 하기 일반식 :



(III)

(식중, Me 는 원소 주기율 표의 IVA, VA 또는 VIA 족, 바람직하게는 IVA 족의 전이 금속의 원자를 나타내며, Cp* 는 Me 에 η^5 결합 방식으로 결합된 시클로펜타디에 닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 라디칼을 나타내며, Z 는 붕소 또는 IVB 족으로부터의 원소 및 예를 들어, 임의로 황 또는 산소를 포함하는 2가의 기를 나타내고, 예를 들어, 20 이하의 비수소 원자를 함유하는 상기 기를 나타내며, 임의로 Cp* 및 Z 는 서로 축합 환을 생성하며, 동일 하거나 상이한 각각의 X 는 음이온 리간드 또는 30 이하의 유리 수소 원자를 포함하는 중성 루이스 염기를 나타내며, n 은 Me 의 원자가에 따라 0, 1, 2, 3, 또는 4 를 나타내며, 임의로 Y 는 Z 및 Me 에 결합되고, 질소, 인, 산소 또는 황을 포함하며 예를 들어, 20 이하의 비수소 원자를 함유하는 음이온 또는 비 - 이온 리간드를 나타내며, 임의로 Y 및 Z 는 서로 축합 환을 생성한다).

전술한 정의에서 의미는 다음과 같다 :

- 알킬 라디칼 : 특히 메틸 (CH_3-) ,
에틸 (CH_3CH_2-) , n - 프로필 ($CH_3CH_2CH_2$-) 및 n - 부틸($CH_3CH_2CH_2CH_2$-) 라디칼 ;
- 알킬렌 라디칼 : 에틸렌 탄소 화합물에 상응하며, 알키닐이라고도 불리는 비닐 (CH_2= CH -), 알릴 또는 β - 프로페닐 (CH_2= CH - CH_2-) 및 g - 부테닐 (CH_2= CH - CH_2 - CH_2-) 라디칼과 같은 1 가 라디칼 ;
- 아릴 라디칼 : 특히 페닐 라디칼 ;
- 아랄킬 라디칼 특히 벤질 라디칼 ;
- 알킬렌 라디칼 : 메틸렌 (- CH_2-) , 에틸렌 또는 디메틸렌 (- CH_2 - CH_2-) , 프 로필렌 (- $CHCH_3$ - CH_2-) , 트리메틸렌 (- CH_2 - CH_2 - CH_2-) , 부틸렌 (- CHC_2H_5 - CH_2-) 및 (- $CHCH_3$ - $CHCH_3$-) 및 테트라메틸렌 (- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2-) 라디칼과 같은 2 가 라디칼 ;
- 알킬리덴 라디칼 : R 이 알킬 라디칼임을 나타내는 R - CH = 형 의 2 가 라디칼, 특히 에틸리덴 (CH_3 - CH =) , 프로필리덴 (CH_3 - CH_2 - CH =) 또는 ((CH_3) $_2$C =) 및 부틸리덴 (CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH =) 라디칼.

문헌 [Dictionaire de la Chimie et de ses Applications, 3rd edtion, by C. Duval and R. Duval, published by Technique et Documentation, 1978].

예로서, Z 는 동일 하거나 상이한 각각의 R* 이 수소 원자 또는 알킬, 아릴, 실릴, 게르밀, 아릴옥시, 알콕시, 아미드 또는 실옥시 라디칼을 나타내도 무방한 SiR_2*, CR_2*, SiR_2*SiR_2*, CR_2*CR_2*, CR* = CR*, CR_2*SiR_2*, GeR_2*, BR* 또는 BR_2* 도 무방하다.

본 발명의 방법은 특히 예를 들어 메탈로센과 같은 고 활성 중합 촉매와의 사용에 적합하다.

메탈로센 촉매는 하기 일반식으로 적절히 표현해도 무방하다 :

$$(Cp)_mMR_xR^1_y$$

(식중, Cp 는 치환 또는 비 치환된 시클로펜타디에닐 환이며 ; M 은 IVA, VA 또는 VIA 족 전이 금속, 특히 Zr, Ti, Hf 이고 ; R 및 R^1 은 각각 1 - 20 개의 탄소 원자, 할로겐 또는 다른 적절한 1 가 리간드를 가지는 히드로카르빌이고, m = 1 - 3, x = 0 - 3 및 y = 0 - 3 (식중, m, x 및 y 의 합은 M 의 산화 상태와 같다) 이다).

상기 메탈로센 촉매의 예가 EP 제 129368 호, US 제 5324800 호 및 EP 제 206794 호에 개시되어 있음을 알 수 있다.

중합 촉매를 화합물을 포함하는 모노시클로펜타디에닐 헤테로원자로써 표현할 수 있다. 상기 촉매는 예를 들어 EP 제 416815 및 EP 제 420436 호에 개시되어 있다.

상기 고 활성 중합 촉매를 예를 들어 알루미노옥산과 같은 적절한 조촉매의 존재 하에서 사용해도 무방하다. 사용해도 무방한 다른 조촉매들은 트리알킬알루미늄 화합물, 이온성 활성체 또는 예를 들어, 보란과 같은 촉매를 이온화하는 화합물을 포함한다.

본 발명의 방법에서 사용된 촉매는 특히, 예를 들어 액체 또는 용액의 형태, 또는 바람직하게는 예를 들어 실리카와 같은 내화성 산화물처럼 유기 또는 무기 지지체에 지지된 고체 형태로 사용되어도 무방한, 티타노센, 지르코노센, 하프노센 착화물과 같은 메탈로센 착화물도 무방하다.

촉매를 바람직하게는 상기 언급된 것과 같은 적절한 조촉매의 존재 하에서, 있는 그대로 또는 올레핀으로 촉매를 예비 접촉시켜 수득된 올레핀 예비 중합체의 형태로 사용해도 무방하다.

조촉매는 주기율 표의 IA, IIA, IIB 또는 IIIB 족의 금속을 가지는 유기금속 화합물도 무방하다. 금속들은 바람직하게는 리튬, 알루미늄, 마그네슘, 아연 또는 붕소를 포함하는 군으로부터 선택된다. 그러한 조촉매는 올레핀 중합시 사용으로 공지되어 있고, 특별히 트리알킬알루미늄, 알킬알루미늄 하이드라이드, 알킬알루미늄 할리드 및 알킬알루미늄 알콜레이트와 같은 유기 알루미늄 화합물을 포함한다. 각각의 알킬 또는 알콜레이트 라디칼은 바람직하게는 1 16 개의 탄소 원자를 함유해도 무방하다. 예를 들어, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 디에틸알루미늄 하이드라이드, 트리이소부틸알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리데실알루미늄, 트리도데실알루미늄, 디에틸알루미늄 메탄올레이트, 디에틸알루미늄 에탄올레이트, 디에틸알루미늄 페놀레이트, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 메틸알루미늄 디에탄올레이트 및 메틸알루미녹산을 사용할 수 있다. 알킬알루미녹산, 예를 들어 1 10 개의

탄소 원자 특히 메틸알루미녹산을 포함하는 알킬 라디칼을 사용하는 것이 바람직하다.
조촉매는 촉매의 전이 금속 대 조촉매의 금속의 원자 비가 알킬 - 알루미녹산의 경우에 1 : 10000 10000 : 1 이고 다른 유기금속 화합물의 경우에 1 : 100 100 : 1 이다.
할로겐화 탄화수소를 중합의 초기 또는 바람직하게는 중합의 전 기간에 걸쳐 계속 (특히 후자는 그 자체 연속 공정으로 수행될 때) 중합 혼합물에 도입해도 무방하다. 할로겐화 탄화수소를 바람직하게는 충분한 양을 사용하여 특히 중합시의 촉매 활성 및 제조된 폴리올레핀의 분자량을 조절하는 데에 필요한 효과를 얻는다. 특히, 사용하는 할로겐화 탄화수소의 양은 할로겐화 탄화수소의 몰 수 대 촉매의 전이 금속의 그램 - 원자 수의 비가 1 : 10000 100 : 1, 바람직하게는 2 : 10000 50 : 1, 특히 5 : 10000 20 : 1 인 것이 무방하다.
할로겐화 탄화수소를 예를 들어, 기체 또는 액체의 형태, 또는 바람직하게는 탄화수소 용매, 특히 예를 들어, 4 10 개의 탄소 원자를 함유한 알칸 또는 시클로알칸 (예를 들어, n - 헥산 또는 n - 헵탄), 또는 2 이상의 상기 알칸 또는 시클로알칸의 혼합물 중 용액의 형태로 사용해도 무방하다.
중합을 예를 들어 특히 4 10 개의 탄소 원자를 함유하는 알칸 또는 시클로알칸 (예를 들어, n - 헥산 또는 n - 헵탄), 또는 상기 알칸 또는 시클로알칸의 혼합물과 같은 포화 탄화수소 중에서 및 이러한 경우에 중합되는 올레핀일 수 있는 불포화 탄화수소, 특히 예를 들어 3 10, 바람직하게는 3 8 개의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 올레핀 중에서 선택된 액성 중합 매질 중 현탁액에서 수행해도 무방하다.
중합을 필연적으로 기체성 중합 매질에서 즉, 기체상에서 특히 프랑스 특허 제 2 207 145 호, 제 2 335 526 호 및 제 2 634 486 호에 기술된 바 대로 유동 및 / 또는 기계적 교반층을 함유하는 반응기에서 유리하게 수행해도 무방하다. 이 경우에 중합 매질은 필연적으로 중합될 올레핀을 함유하는 가스 혼합물, 수소 및 임의로 하나 이상의 비활성 기체 특히, 질소, 또는 예를 들어 1 6, 바람직하게는 2 5 개의 탄소 원자를 함유하는 알칸 또는 시클로알칸과 같은 포화 탄화수소 (예를 들어 에탄, 프로판, n - 펜탄 또는 이소펜탄) 로 구성되어 있다. 중합은 WO 제 94 / 28 032 호에 개시된 방법에 따라 수행되어도 무방하다.
바람직하게는 중합을 총 압력 0.1 6 MPa, 바람직하게는 0.5 5 MPa 로 바람직하게는 30 180 ℃, 바람직하게는 30 110 ℃, 특히 50 100 ℃ 의 온도에서 수행한다.
본 발명의 방법은 예를 들어, 2 10, 바람직하게는 2 8 개의 탄소원자를 함유하는 하나 이상의 올레핀, 특히 에틸렌 또는 프로필렌, 또는 3 10, 바람직하게는 3 8 개의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 다른 올레핀을 가진 에틸렌을 중합 하는데 적합하다.
수소는 바람직하게는 충분한 양을 중합하는 동안 사용하여 제조된 폴리올레핀의 분자량을 조절한다. 수소의 양은 수소의 분압 대 올레핀의 분압 비가 1 : 10000 1 : 10, 바람직하게는 1 : 10000 1 : 100, 특히 5 : 10000 5 : 100 일 수 있다.
본 발명의 방법은 현탁액 또는 기상에서 올레핀의 연속 중합을 수행하기에 매우 적합하다. 총 압력 0.1 6 MPa, 바람직하게는 0.5 5 MPa 로 30 110 ℃, 바람직하게는 50 100 ℃ 의 온도에서 중합될 올레핀을 함유하는 기체 혼합물, 수소 및 임의의 비활성 기체를 할로겐화 탄화수소, 및 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 형의 하나 이상의 리간드를 가지는 전이 금속의 하나 이상의 유기금속 화합물을 함유하는 촉매 및 적절한 조촉매를 포함하는 촉매계와 접촉시키는 연속 기체상 중합을 수행하는 것이 바람직하다. 실제로 기체상 중합 매질 에서 올레핀의 연속 중합을 위한 방법은 바람직하게는 상기 언급된 온도 및 압력 조건에서, 올레핀, 수소, 할로겐화 탄화수소 및 임의로 비활성 기체의 연속적인 도입, 및 촉매계의 기상 중합 매질로의 연속 또는 반연속 도입 및 상기 기상 중합 매질로부터 제조된 폴리올레핀의 연속 또는 반연속 송출을 포함한다.
올레핀 중합 시에 억제 효과로 공지된 클로로포름과 같은 할로겐화 탄화수소의 사용이 수소를 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 형의 하나 이상의 리간드를 가지는 전이 금속의 하나 이상의 유기금속 화합물을 함유하는 촉매의 존재 하에서 사용할 때 촉매 활성을 고 수준으로 회복시킬 수 있다는 것을 발견한 것은 대단히 놀라운 것이다. 할로겐화 탄화수소를 사용 함으로써 촉매 활성이 회복 되는 것을 알게 된 것 뿐만 아니라 수소가 연쇄 전달제 및 폴리올레핀의 분자량을 조절하는 역할을 한다는 것도 알 수 있다.
그 자체로 공지된 수단들이 폴리올레핀 특히 폴리에틸렌 (특별히 3 10, 바람직하게는 3 8 개의 탄소 원자를 함유한 올레핀과 같은 공단량체와 에틸렌을 사용함) 의 밀도를 조절하면서 사용하여 예를 들어, 0.960 0.900 g / cm ^{3} 로 폴리에틸렌의 밀도를 감소 시킬 수 있다.
본 발명은 전이 금속의 상대적으로 낮은 잔류 함유물을, 예를 들어, 밀리언 당 (ppm) 1 20 중량부 이하의 수치, 바람직하게는 1 10 중량부 이하의 수치로 유지 하는 동안, 특별히 상대적으로 고 용융 지표, 예를 들어, 범위가 0.1 200, 바람직하게는 1 150 g / 10 분인 용융 지표 $MI_{2.16}$ (ASTM - D - 1238 - 조건 E) 를 가지는 폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀을 제조하는 것이 가능하다. 상기 수득된 폴리에틸렌의 분자 질량 분포는 특별히 Mw : Mn 비 (중량 - 평균 분자 질량 대 수 - 평균 분자 질량) 가 1.8 4.5, 특히 1.8 3 범위로 매우 협소하거나, 반대로, 촉매계가 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 형의 하나 이상의 리간드를 가지는 전이 금속의 유기금속 화합물, 및 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 형의 어떠한 리간드도 가지지 않는 전이 금속의 화합물을 함유하는 촉매를 함유할 때, Mw : Mn 비가 10 35, 특히, 15 30 의 범위로 매우 넓을 수 있다.
본 발명은 하기의 실시예들에 국한되지 않는다.
실시예 1
하프노센 기재 촉매의 제조

1. 비스 (γ - 부테닐시클로펜타디에닐) - 디클로로하프늄의 제조

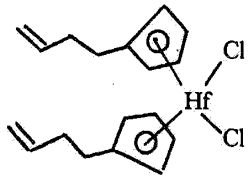
단계 (a) : γ - 부테닐 1 - 토실레이트의 제조

0 ℃ 로 냉각된 무수 피리딘 200 ml 중 p-톨루엔술포닐 클로라이드 525 밀리몰의 용액에 3 - 부텐 - 1 - 올 29.3 밀리몰을 첨가한다. 상기 수득된 혼합물을 -5℃ 에서 하룻밤 동안 계속 교반한다. 다음에 교반 하면서 200 g의 물 및 얼음 혼합물에 첨가한다. 오일성 생성물을 각각 300 ml 씩의 에테르로 3 번 세척하여 수성 혼합물로부터 추출한다. 에테르 분획을 차가운 염산 용액 (HCl : 물의 중량비는 1 : 1 임) 300 ml 로 2 회 세척하여 피리딘을 제거하고, 다음에 300 ml 의 물로 세척 하고 탄산칼륨 및 황산 나트륨으로 건조 시키고 활성탄으로 탈색 시킨다. 현탁액을 여과하고 에테르는 감압에서 여과로 증발시켜 오일성 생성물을 뽑아낸다. 오일성 생성물을 차가운 펜탄으로 세척하여 불순물을 제거하고 γ - 부틸 1 - 토실레이트를 수득한다.

단계 (b) : γ - 부테닐시클로펜타디엔의 제조

테트라히드로푸란 (THF) 중 시클로펜타디에닐 나트륨 2.0 M 용액 68.9ml 을 200 ml 의 0 ℃ 로 냉각된 THF 에서, 전 단계 (a) 에서 제조된 110 밀리몰의 γ - 부틸 1 - 토실레이트 용액에 첨가한다. 혼합물을 주위 온도 (20 ℃) 까지 가열하고 16 시간 동안 교반한다. 100 ml 의 수성 살린 용액을 혼합물에 첨가하고 생성물을 에테르 (3' 75 ml) 로 추출한다. 유기 분핵을 2 시간 동안 황산 마그네슘으로 건조 시켜 여과한 후 용매를 감압 하에서 제거하여 암갈색 오일성 조 생성물을 수득한다. 조 생성물을 감압 하에서 증류하여 무색 오일 형태의 γ - 부테닐시클로펜타디엔을 수득한다.

단계 (c) : 비스 (γ - 부테닐시클로 - 펜타디에닐) 디클로로하프늄 (1)의 제조 :



C_6 알칸으로 혼합된 47.5 밀리몰의 부틸리튬을, 0℃, 50 ml 의 THF 중 전 단 계 (b) 에서 제조한 47.5 밀리몰의 γ - 부테닐시클로펜타디엔에 천천히 첨가하고 1 시간 동안 교반한다. 상기에서 수득된 γ - 부테닐시클로펜타디에닐리튬 용액을 0℃, 50 ml 의 THF 중 19 밀리몰의 하프늄 테트라클로라이드에 첨가하고 65 시간 동안 교반한다. 휘발성 화합물을 진공 하에서 제거하고 잔류물을 에테르로 추출하여 여과한다. 생성물을 - 50 ℃ 까지 용액을 천천히 냉각시키고 -12 ℃ 에서 에테르로부터 재결정화하여 백색 고체 형태로 침전 시킨다.

2. 촉매의 제조

교반 계가 갖추어진, 1 리터 용량의 둥근 바닥 유리 플라스크에 주위 온도 (20 ℃) 및 질소 분위기 하에서 등록 상표 ' ES 70' ? 로 크로스필드 (영국) 에서 시판하는 20 g 의 실리카를 도입하고 비트코 (독일) 에서 시판하는 톨루엔 중 알루미늄 150 밀리몰을 함유한 10 % (중량) 의 메틸알루미녹산 용액 및 1 밀리몰의 비스 (γ - 부테닐시클로펜타디에닐)디클로로하프늄을 800 ℃ 에서 5 시간 동안 미리 건조시킨다.

상기에서 수득된 혼합물을 주위 온도에서 1 시간 동안 교반하고 톨루엔을 120 ℃ 까지 가열하여 증발시켜 g 당 0.033 밀리몰의 하프늄을 함유하는 약 30 g 의 고체 촉매를 수득한다.

실시예 2

에틸렌의 기상 (공) 중합

공정을 기체상 유동 혼합물을 재회수하기 위한 기체 압축기가 갖추어진, 직 경 15 cm 의 유동층을 포함한 중합 반응기에서 수행한다. 동일 조건에서 수행된 상기 중합으로부터 생성된 1 kg 의 폴리에틸렌 분말을 반응기에 도입하여 초기 유동층을 생성한다.

80 ℃ 에서 표 1 에 나타난 바와 같이 에틸렌의 분압 (pC_2) 및 수소 대 에틸렌의 분압비 (pH_2 / pC_2) 및 1 - 부텐 대 에틸렌의 분압비 (pC_4 / pC_2) 에 따라, 에틸렌 및 임의로 1 - 부텐 및 수소를 포함하는 기체 혼합물로 반응기를 가압한다.

클로로포름 및 실시예 1 에서 제조된 촉매를 표 1 에 나타난 바와 같은 양으로 반응기에 주입한다. 유동층의 온도를 표 1 에 나타난 (공) 중합 기간을 거치는 동안 80 ℃ 로 유지한다. 중합이 끝날 무렵에 반응기를 주위 온도(20 ℃) 로 냉각 시키고, 탈기시키고 질소로 정화한다. 상기 제조된 (공) 중합체의 양을 보충하고 밀도 및 용융 지표 $MI_{2.16}$ 을 측정한다. 조합된 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1 은 수소 및 클로로포름의 부존재 하에 수행된 비교 시험 제 1 번 및 제 2 번, 수소는 존재하지만 클로로포름은 존재하지 않는 상황에서 수행된 비교 시험 제 3 번, 및 본 발명에 따라 수행된 시험 제 4, 5 및 6 번을 보여준다.

표 1 의 분석은 수소 및 클로로포름의 부존재 하에서 촉매는 고 활성을 보여 주지만 (비교 시험 제 1 및 2 번), 낮은 용융 지표의 공중합체를 제공한다는 것을 나타낸다. 수소의 존재 및 클로로포름의 부존재 하에서 (비교 시험 제 3 번), 촉매는 활성을 나타내지 않고 중합체는 생성되지 않는다. 시험 제 4, 5 및 6 번에서 클로로포름 및 수소의 혼합 사용은 촉매의 활성을 회복시키고 높거나 매우 높은 용융 지표 $MI_{2.16}$ 를 가진 (공) 중합체를 수득하는 것을 가능하게 한다.

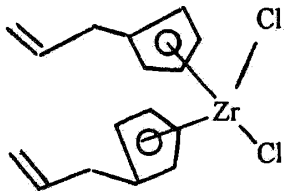
실시예 3

지르코노센 기재의 촉매의 제조

1. 비스 (β-프로페닐클로로펜타디에닐) - 디클로로지르코늄의 제조

단계 (a) : β - 프로페닐클로로펜타 - 디엔의 제조

THF 중 0.44 몰의 시클로펜타디에닐 - 나트륨 용액을 0℃, 200 ml 의 THF 에 격렬히 교반 용해된 0.35 몰의 브롬화 알릴 용액에 첨가한다. 혼합물을 온도를 주위 온도 (20 ℃) 로 되돌리는 2 시간 동안 교반한다. 1500 ml 의 빙수를 혼합물에 첨가하고 유기 생성물을 에테르 (3' 400 ml) 으로 추출한다. 유기 분핵을 하룻밤 동안 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과하여, 용매를 감압 하에서 제거하여 연갈색의 오일성 조 생성물을 수득한다. 조 생성물을 감압 하에서 증류시켜 무색 오일 형태의 β - 프로페닐시클로-펜타디엔을 수득한다.
단계 (b) : 비스 (β - 프로페닐시클로-펜타디에닐) 디클로로지르코늄 (2)의 제조 :



에테르 중 0.105 mol 의 메틸리튬 용액을, 에테르에 전 단계 (a) 에서 제조된 β - 프로페닐시클로펜타디엔을 0 ℃에서 격렬히 교반한 용액에 천천히 첨가한 다. 혼합물을 주위 온도 (20 ℃) 까지 가열하고 1 시간 동안 교반한다. β - 프로페닐시클로펜타디에닐리튬의 침전물을 여과로 분리하여, 에테르 (2' 100 ml) 로 세척하고 건조 시켜 백색 분말을 수득한다. 100 ml 의 THF에 용해된 47.5 밀리몰의 지르코늄 테트라클로라이드를 0 ℃, 100 ml 의 THF 에서 격렬히 교반된 β - 프로페닐시클로펜타디에닐리튬 용액에 첨가한다. 혼합물을 주위 온도 (20 ℃) 까지 가열하고 16 시간 동안 교반한다. 휘발성 화합물을 진공 하에 제거하고 잔류물을 에테르 (4' 100 ml) 로 추출하고 여과한다. 용액을 -78 ℃ 로 천천히 냉각하고 찬 에테르로부터 재결정화하여 생성물을 백색 고체의 형태로 수득한다.
2. 촉매의 제조
교반 계가 갖추어진, 5 리터 용량의 둥근 바닥 유리 플라스크에 주위 온도 (20 ℃) 및 질소 분위기 하에서 비트코 (독일) 에서 시판하는 톨루엔 중 15 몰의 알루미늄을 함유한 10 %(중량) 의 메틸알루미녹산 용액 및 이전에 제조된 100 밀리몰의 비스 (β - 프로페닐시클로펜타디에닐) 디클로로지르코늄을 도입한다. 상기에서 수득된 혼합물을 15 분간 교반한다. 5 시간 동안 800 ℃ 에서 예비 건조된 2 kg 의 실리카 (상표명 'SD 3217.50' 로 그레이스 (미국) 에서 시판) 를 둥근 바닥 플라스크에 주입한다. 상기에서 수득된 혼합물을 주위 온도에서 1 시간 동안 교반하고 톨루엔을 120 ℃ 까지 가열함으로써 증발 제거하여 지르코노센을 함유한 고체 촉매를 수득한다.
실시예 4
에틸렌의 기상 중합
공정을 기계적 교반 계 및 반응기를 가열 또는 냉각 할 수 있는 자켓이 갖추어진 2.6 리터 용량을 가진 스테인레스 강 기체상 중합 반응기에서 수행한다. 400 g 의 염화 나트륨을 질소 분위기 하에서 초기 층으로서 반응기에 주입한다. 반응기를 80 ℃ 까지 가열하고 실시예 3 에서 제조된 촉매를 반응기에 주입한다. 다음에 에틸렌을 첨가하여 중합 기간에 걸쳐 유지되는 0.8 MPa 분압 (pC_2) 이 수득될 때까지 에틸렌을 반응기에 주입한다. 초기에 수소를 에틸렌에 첨가하여 바람직한 수소 대 에틸렌의 분압비 ($pH_2 : pC_2$) 를 수득한다. 초기에 클로로포름을 반응기에 주입한다. 중합이 끝날 무렵에 염화나트륨을 물로 세척하여 제거하고 폴리에틸렌 분말을 회수한다.
중합 조건 및 제조된 폴리에틸렌용으로 수득된 결과들을 표 2 에서 모두 보여준다.
표 2 는 수소 및 클로로포름의 부존재 하에서 수행한 비교 시험 제 7 번, 클로로포름의 부존재 및 수소의 존재 하에서 수행한 비교 시험 제 8 번 및 본 발명에 따라 수행한 제 9 및 10 번을 모두 보여준다.
표 2 의 분석으로 수소 및 클로로포름의 부존재 (비교 시험 제 7 번) 하에서 촉매는 고 활성을 나타냄을 알 수 있다. 그러나 수소의 존재 및 클로로포름의 부존재 하에서 (비교 시험 제 8 번) 촉매는 매우 저 활성을 나타낸다. 시험 제 9 및 10 번에서 클로로포름 및 수소를 혼합한 것을 사용하는 것은 촉매의 활성을 회복 시키고 고 용융 지표를 가진 중합체를 수득하는 것을 가능하게 한다.
표 1 : 시험 제 1 6 번

시험	pC_2 (MPa)	pH_2 : pC_2	pC_4 : pC_2	$CHCl_3$ (mmol)	Hf (mmol)	시간 (h)	(공) 중합체 (g)	밀도 g/cm^3	$MI_{2.16}$ (g/10 분)
제1번 (비교예)	1.25	0	0.036	0	0.15	3.1	1700	0.920	0.04
제2번 (비교예)	0.96	0	0.040	0	0.17	4.7	2500	0.912	0.06
제3번 (비교예)	0.96	0.001	0.038	0	0.15	3.0	0		
제4번	0.97	0.001	0.032	2	0.22	3.5	2200	0.912	2
제5번	0.97	0.005	0.031	2	0.25	3.6	1800	0.924	100
제6번	0.97	0.001	0	1.5	0.15	3.3	1700	0.96	1

표 2 : 시험 제 7 10 번

시험	pC_2 (MPa)	pH_2 : pC_2	$CHCl_3$ (mmol)	Zr (mmol)	시간 (h)	중합체의 양 (g)	$MI_{2.16}$ (g/10분)
제7번 (비교예)	0.8	0	0	0.014	2.5	296	0.9
제8번 (비교예)	0.8	0.006	0	0.014	0.4	(미량)	--
제9번	0.8	0.006	0.003	0.020	2.4	310	5
제10번	0.8	0.006	0.00001	0.014	4.0	476	4

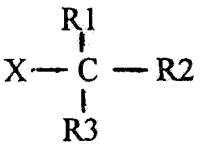
(57) 청구의 범위

청구항 1.

시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 형의 하나 이상의 리간드를 가지는 전이 금속의 하나 이상의 유기 금속 화합물을 함유하는 촉매를 포함하는 촉매계로써 하나 이상의 올레핀을 중합하는 방법에 있어서,
할로겐화 탄화수소 중에 선택된 중합성분 및 수소의 존재 하에서 포화 또는 불포화 탄화수소 중에서 선택된 액상 중합 매질 내 현탁액으로 또는 기체상으로 중합을 수행하고,
상기 할로겐화 탄화수소를, 할로겐화 탄화수소의 몰수 : 촉매의 전이금속의 그램-원자 수의 비가 1 : 10000 ~ 100 : 1 이 되도록 하는 양으로 사용하며, 또한
상기 수소를, 수소의 분압 : 올레핀의 분압의 비가 1 : 10000 ~ 1 : 10 이 되도록 하는 양으로 사용하는 것을 특징으로 하는 올레핀의 중합방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 할로겐화 탄화수소가 하기 일반식에 일치함을 특징으로 하는 방법 :



(식중, X 는 할로겐 원자를 나타내고, 동일 하거나 상이한 R_1, R_2 및 R_3 는 할로겐 원자, 수소 원자 또는 임의 할로겐화 알킬, 아릴 또는 아랄킬 라디칼을 나타낸다).

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 할로겐화 탄화수소가 클로로메탄, 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 디클로로모노플루오로메탄, 디클로로디플루오로메탄, 1,2 - 디클로로에탄, 1,1 - 디클로로에탄, 1,1,1 - 트리클로로에탄, t - 부틸 클로라이드 및 벤질 클로라이드로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 할로겐화 탄화수소가 클로로포름임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 촉매의 유기금속 화합물의 전이 금속이 티타늄, 지르코늄 및 하프늄으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 촉매의 유기금속 화합물이 하기 일반식 중 하나에 일치함을 특징으로 하는 방법 :

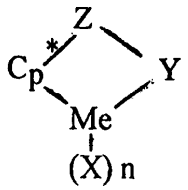
$$(C_5R'_m)_pR''_s(C_5R'_m)MeQ_{3-p}$$

또는 $R''_s(C_5R'_m)_2MeQ'$

(식중, Me 는 원소 주기율 표의 IVA, VA 또는 VIA 족으로부터의 전이 금속 원자를 나타내며, ($C_5R'_m$) 는 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 라디칼을 나 타내며, 동일하거나 상이한 각각의 R' 는 수소 원자 또는 알킬, 알킬렌, 아릴 또는 아랄킬 라디칼을 나타내거나, 두개의 치환체 R' 는 서로 축합 환을 생성하며, R' 는 알킬렌 라디칼을 나타내며, 디알킬게르마늄 또는 규소 원자 또는 알킬포스핀 라디칼 또는 브리지에 의해 2 개의 ($C_5R'_m$) 를 연결하는 아민 라디칼을 나타내고, 동일 하거나 또는 상이한 각각 의 Q 는 아릴, 알킬, 알킬렌 또는 아랄킬 라디칼 또는 할로겐 원자를 나타내며, Q' 는 알킬리덴 라디칼을 나타내며, s 는 0 또는 1, p 는 0, 1 또는 2 이며 ; 단, p 가 0 일 때 s 는 0 이며 ; s 가 1 일 때 m 은 4 이며 ; s 가 0 일 때 m 은 5 이다).

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 촉매의 유기금속 화합물이 하기 일반식에 일치함을 특징으로 하는 방법 :



(식중, Me 는 원소 주기율 표의 IVA, VA 또는 VIA 족으로부터의 전이 금속 원자를 나타내며, Cp* 는 Me 에 η^5 결합 방식으로 결합된 시클로펜타디에닐 또는 치환된 시클로펜타디에닐 라디칼을 나타내며, Z 는 붕소 또는 IVB 족으로부터의 원소 및 임의로 황 또는 산소를 포함하는 2 가의 기를 나타내고, 임의로 Cp* 및 Z 는 서로 축합 환을 생성하며, 동일 하거나 상이한 각각의 X 는 음이온 리간드 또는 중성 루 이스 염기를 나타내며, n 은 Me 의 원자가에 따라 0, 1, 2, 3, 또는 4 를 나타내며, Y 는 Z 및 Me 에 결합되고 질소, 인, 산소 또는 황을 포함하는 음이온 또는 비 - 이온 리간드를 나타내며, 임의로 Y 및 Z 는 서로 축합 환을 생성한다)

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 촉매계가 원소 주기율 표의 IA, IIA, IIB 또는 IIIB 족으로부터의 금속을 가지는 유기금속 화합물로부터 선택된 조촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 금속이 리튬, 알루미늄, 마그네슘, 아연 및 붕소로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 8 항에 있어서, 조촉매가 트리알킬알루미늄, 알킬알루미늄 하이드라이드 또는 할라이드 또는 알콜레이트 및 알킬알루미녹산으로부터 선택되는 유기알루미늄 화합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 조촉매를, 촉매의 전이 금속 대 조촉매의 금속의 원자 비가 알킬알루미녹산의 경우에 1 : 10000 10000 : 1 및 다른 유기 금속 화합물의 경우에 1 : 100 100 : 1 이 되도록 하는 양으로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제 1 항에 있어서, 중합이 유동층, 기계적 교반층 또는 유동 및 기계적 교반이 동시에 일어나는 층을 포함하는 반응기에서 기체상으로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제 1 항에 있어서, 중합이 연속적으로 수행되고 할로겐화 탄화수소가 중합 혼합물에 연속적으로 주입되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제 1 항에 있어서, 에틸렌을 3 10 개 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 올레핀과 임의로 중합하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제 1 항에 있어서, 촉매를 고체의 형태로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.