

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 10/00
C08F 4/64

(45) 공고일자 1995년07월25일
(11) 공고번호 특1995-0008155

(21) 출원번호	특1987-0011263	(65) 공개번호	특1988-0012653
(22) 출원일자	1987년10월12일	(43) 공개일자	1988년11월28일
(30) 우선권주장	034,472 1987년04월03일 미국(US)		
(71) 출원인	코스덴 테크날러지 ,인코포레이티드 마이클 제이. 카델 미합중국 텍사스 75221 달라스 피. 오. 박스 410		

(72) 발명자 존 에이. 에웬
미합중국 텍사스 77058 휴스턴 켄트우드 애비뉴 16615
(74) 대리인 이병호

심사관 : 황여현 (책자공보 제4058호)

(54) 메탈로센 촉매 시스템을 이용한 폴리올레핀의 융점 및 분자량 조절방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

메탈로센 촉매 시스템을 이용한 폴리올레핀의 융점 및 분자량 조절방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 중합공정에서 메탈로센 촉매를 사용하여 폴리올레핀의 융점과 분자량을 변화시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명에서 사용하는 촉매는 키랄성 및 입체강성이며 사이클로펜타디에닐 그룹 사이에 가교를 포함한다. 가교의 구조와 조성을 변화시키면 중합체 생성물의 융점과 분자량이 변화됨을 발견하였다. 사이클로펜타디에닐 환에 치환체를 부가하면 이들 중합체 특성에 영향을 끼친다는 사실도 또한 발견하였다. 본 발명은 중합체 쇄의 크실렌 불용성 분획중의 역배열단위(inversions) 수를 조정함으로써 폴리올레핀, 특히 폴리프로필렌의 융점을 조절하는 능력을 포함한다.

본 발명은 폴리올레핀, 특히 폴리프로필렌의 제조시 메탈로센 촉매의 용도 및 촉매의 구조를 변화시켜 중합체 생성물의 특정 성질을 변화시키는 능력에 관한 것이다. 특히, 본 발명에 이르러 메탈로센 촉매에 존재하는 2개의 사이클로펜타디에닐 그룹을 연결하는 가교의 구조와 조성을 변화시키면 중합체 생성물의 융점과 분자량이 변한다는 사실을 발견하였다.

에틸렌 중합용 촉매로서의 메탈로센의 용도는 당해 분야에 공지되어 있다. 독일연방공화국 특허원 제2,608,863호에는 비스(사이클로펜타디에닐)-티타늄 디알킬, 알루미늄 트리알킬 및 몰로 이루어진 에틸렌 중합용 촉매계가 기술되어 있다. 독일연방공화국 특허원 제2,608,933호에는 일반식 (사이클로펜타디에닐)_nZrY_{4-n} [여기서, Y는 R₁CH₂AlR₂, CH₂CH₂AlR₂ 및 CH₂CH(AlR₂)₂ 이고, R은 알킬 또는 메탈로알킬이며, n은 1 내지 4의 수이다]의 지르코늄 메탈로센으로 이루어진 에틸렌 중합반응 촉매계가 기술되어 있으며 당해 메탈로센 촉매는 알루미늄 트리알킬 공촉매 및 몰과 병용된다.

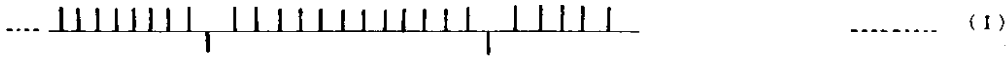
에틸렌 및 다른 알파-올레핀의 공중합반응에서 촉매로서의 메탈로센의 용도도 또한 당해 분야에 공지되어 있다. 카민스키(Kaminsky)등의 미합중국 특허 제4,542,199호에는 올레핀의 중합방법, 특히 폴리에틸렌과 다른 알파-올레핀과의 공중합체 및 폴리에틸렌의 제조방법이 기술되어 있다. 이 특허에 기술된 촉매계는 일반식 (사이클로펜타디에닐)₂ MeRHal [여기서, R은 할로겐, 사이클로펜타디에닐 또는 C₁-C₆ 알킬 라디칼이고, Me는 전이금속, 특히 지르코늄이며, Hal은 할로겐, 특히 염소이다]의 촉매를 포함한다. 이 촉매계는 또한 선형분자의 경우 일반식 Al₂OR₄ (Al(R)-O)_n 및/또는 환형 분자의 경우 일반식 (Al(R)-O)_{n+2} 의 알루미늄옥산도 포함한다[일반식에서, n은 4 내지 20의 수이고 R은 메틸 또는 에틸 라디칼이다]. 유사한 촉매계가 미합중국 특허 제4,404,344호에 기술되어 있다.

미합중국 특허 제4,530,914호에는 분자량 분포가 광범위한, 특히 분자량 분포가 이정(bimodal) 또는 다정(multimodal)인 폴리에틸렌을 제조하기 위한 에틸렌 중합용 촉매계가 기술되어 있다. 이 촉매계는 2개 이상의 상이한 메탈로센 및 알루미늄옥산으로 구성된다. 이 특허에는 2개의 사이클로펜타디에닐 환 사이에 환이 입체강성이 되도록 작용하는 가교를 함유할 수 있는 메탈로센이 기술되어 있다. 이 가교는 C₁-C₄ 알킬렌 라디칼, 디알킬 게르마늄 또는 실리콘, 또는 알킬 포스핀 또는 아민 라디칼인 것으로 기술되어 있다.

유럽 특허원 제0185918호에는 올레핀 중합용 입체강성, 키랄성 메탈로센 촉매가 기술되어 있다. 사

이클로펜타디에닐 그룹 사이의 가교는 탄소수 1 내지 4의 선형 탄화수소 또는 탄소수 3 내지 6의 환형 탄화수소인 것으로 기술되어 있다. 상기 특허원에서는 촉매의 전이금속으로서 지르코늄을 사용하고 공촉매로서 선형 또는 환형 알콧옥산을 사용하였다. 또한, 이 특허원에는 촉매계가 아이소택틱 지수가 높은 중합체를 생성하는 것으로 기술되어 있다.

폴리올레핀, 주로 폴리프로필렌은 여러 가지 형태, 즉 아이소택틱, 신디오택틱, 어택틱 및 아이소택틱 스테레오 블록의 형태로 생성될 수 있는 것으로 당해 분야의 숙련자에게 알려져 있다. 아이소택틱 폴리프로필렌은 쇠에 주로 입체 배열이 동일한 반복단위와 단지 몇개의 불규칙한 짧은 역배열단위를 함유한다. 아이소택틱 폴리프로필렌은 구조적으 다음과 같이 나타낼 수 있다 :



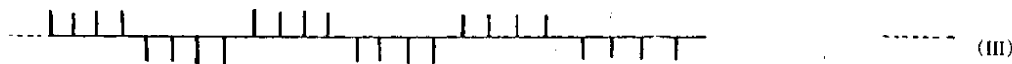
아이소택틱 폴리프로필렌은 무정형, 또는 비결정성 상태의 동일한 중합체와는 현저히 다른 결정성 용점 및 다른 바람직한 물리적 특성을 갖는 고도의 결정성 중합체를 형성할 수 있다.

신디오택틱 중합체는 주로 교호 입체배열의 단위를 함유하며 구조식



로 표시된다. 반복단위 입체배열이 불규칙적으로 나타나는 중합체 쇠는 어택틱 중합체이다. 상업적 용도로는, 대표적으로 일정 비율의 어택틱 중합체를 아이소택틱형과 함께 생성한다. 어택틱형을 비교적 낮은 수준으로 조절하는 것이 매우 바람직하다.

대향 입체배열의 반복단위를 갖는 중합체는 아이소택틱 스테레오 블록 중합체이며 다음 구조식으로 표시된다 :



후자의 형태, 즉 스테레오 블록 중합체는 미합중국 특허 제4,522,982호에 기술된 메탈로센 촉매를 사용하여 성공적으로 제조하였다.

또한, 폴리올레핀, 특히 폴리프로필렌의 순수한 아이소택틱 및 어택틱형 블록 공중합체를 생성할 수도 있다. 티타늄 또는 지르코늄 메탈로센 촉매 및 알콧옥산 공촉매를 사용하는 아이소택틱 폴리프로필렌의 생산 시스템이 문헌에 기술되어 있다[참조 : "Mechanisms of Stereochemical Control in Propylene Polymerization with Soluble Group 4B Metallocene/Methylalumoxane Catalysts," J. Am. Chem. Soc., Vol. 106, pp 6355-64, 1984]. 이 논문은 에틸렌 가교결합된 인데닐 유도체의 라세미 에난티오머로부터 유도된 키랄성 촉매가 거울상 이성체-부위 입체 화학적 제어 모델에 의해 예상되는 통상의 구조로 아이소택틱 폴리프로필렌을 형성함을 보여준다. 그러나, 에틸렌 가교결합된 티타늄 인데닐 부분입체이성체의 메조 아키랄형 및 메조 아키랄 지르코노센 유도체는 순수한 어택틱 구조를 갖는 폴리프로필렌을 생성한다.

올레핀 중합반응에 미치는 메탈로센 촉매 구조의 영향에 관한 다른 연구는 문헌에 보고되어 있다[참조 : "Catalytic Polymerization of Olefins", Proceedings of the International Symposium on Future Aspects of Olefin Polymerization, pp. 271-92, published by Kodansha Ltd., Tokyo, Japan, 1986]. 이 논문에서는, 가용성 티타늄 및 지르코늄 메탈로센 촉매에 결합된 리간드의 키랄성, 입체요구도 및 염기도가 프로필렌 및 에틸렌의 중합과 공중합반응에 미치는 효과에 대해 재검토하였다. 이들 연구는 지르코노센 촉매를 사용하여 에틸렌 중합반응에서 수득한 중합체의 분자량 및 중합속도가 사이클로펜타디에닐 그룹의 염기도 및 입체요구도에 따라 변한다는 사실을 밝히고 있다. 리간드는 또한, 새로운 미세구조를 갖는 폴리프로필렌 및 협소한 일정 분자량 분포를 갖는 고밀도 폴리에틸렌의 합성에도 영향을 미친다.

본 발명은 프로필렌 및 고급 알파-올레핀의 중합반응을 위한 메탈로센 촉매의 사이클로펜타디에닐 환에 부가된 치환체 및 가교 구조를 변화시킴으로써 이루어진 발견에 관한 것이다. 특히, 이들 성분들을 변화시킴으로써 중합체의 물리적 특성을 조정할 수 있다는 사실을 발견하였다.

본 발명의 일부로서, 또한 메탈로센 촉매중의 사이클로펜타디에닐 환 사이의 가교를 형성하는 구성성분을 변화시킴으로써 크실렌 불용성 분획의 역배열단위 수를 변화시킬 수 있다는 사실을 밝혀내었다. 또한, 사이클로펜타디에닐 환에 여러 가지 치환체를 부가하면 역배열단위 수가 변화한다는 사실도 발견하였다. 따라서, 폴리올레핀의 용점을 변화시키는 방법을 발견하게 되었다. 이는, 지금까지 용점 범위가 다른 공중합체를 생성하기 위해서 에틸렌의 양을 달리하여 공중합시킴으로써 중합체 생성물의 용점을 변화시키는 방법이 상업적으로 실시되었기 때문에, 상당한 발견이다. 에틸렌을 사용하지 않고 용점이 다양한 단독중합체를 생성하는 것이 바람직하다. 본 발명은 중합반응에 사용되는 메탈로센 촉매의 구조를 변화시켜 용점이 다양한 단독중합체를 제조하는 방법을 제공한다.

유사하게, 메탈로센 촉매의 구조를 변화시켜 분자량이 다른 중합체를 생성할 수 있다는 사실을 발견하였다. 따라서, 중합체 생성물의 분자량은 촉매를 변화시킴으로써 변화시킬 수 있다. 따라서, 본 발명은 중합체 생성물의 용점과 분자량을 모두 변화시키는 방법을 제공한다.

본 발명은 또한 유기 알루미늄 화합물을 일반식(IV)의 메탈로센과 접촉시킴을 특징으로 하는 올레핀의 중합방법도 제공한다 :



상기식에서, $(C_5R'm)$ 은 사이클로펜타디에닐 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 환이고 ; R' 는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며 수소가거나 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이며 ; $R \sim$ 는 2개의 $(C_5R'm)$ 환 사이에 가교를 형성하며 탄소수 1 내지 4의 알킬렌 라디칼, 실리콘 하이드로카빌

화합물, 게르마늄 하이드로카빌 화합물, 알킬 포스핀, 알킬 아민, 붕소 화합물 또는 알루미늄 화합물로 이루어진 가교 그룹을 함유하고, 이들 가교 그룹 중의 어느 그룹이나 가교에 결합된 이들 그룹 또는 다른 하이드로카빌 그룹 중의 어느 그룹이라도 함유할 수 있으며 ; Q 는 탄소수 1내지 20의 알킬, 아릴, 알케닐, 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼과 같은 탄화수소 라디칼이거나 할로겐이고 ; Me 는 원소주기율표상의 4b,5b 또는 6b족 금속이며 ; m 은 $0 \leq m \leq 4$ 이고 ; p 는 $0 \leq p \leq 3$ 이다.

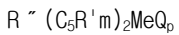
올레핀 단량체를 메탈로센 촉매 및 유기 알루미늄 화합물에 가한다. 그후 중합반응이 이루어지면 중합체 생성물을 회수한다. 이 공정은 중합체의 크실렌 불용성 분획중의 역배열단위 수를 조절함으로써 중합체 생성물의 용점을 조절할 수 있다는 점이 특징이다. 역배열단위 수는 $R \sim$ 그룹 및 R' 그룹에 영향을 받는다. 따라서, 중합체 생성물의 용점은 사이클로펜타디에닐 환의 R' 치환체 및/또는 $R \sim$ 가교를 변화시킴으로써 변화조절할 수 있다.

본 발명은 또한 중합체 생성물의 용점을 변화시키는 방법 및 중합체 생성물의 분자량을 변화시키는 방법을 제공한다. 이들 방법에는 상기 일반식(IV)의 메탈로센 촉매가 사용된다. 중합체 생성물의 용점과 분자량은 사이클로펜타디에닐 환의 $R \sim$ 가교 및/또는 R' 치환체를 변화시킴으로써 변화시킨다.

본 발명은 중합체의 크실렌 불용성 분획의 쇄중의 역배열단위 수를 조절함으로써 중합체의 용점을 조절하는 방법을 제공한다. 역배열단위 수를 촉매의 구조 및 조성, 이어서 역배열단위 수를 차례로 조절함으로써 조절하고, 따라서 중합체 생성물의 용점은 촉매를 변형시킴으로써 조절 및 변화시킬 수 있다. 특히, 사이클로펜타디에닐 환 사이의 $R \sim$ 가교를 변형시키면 중합체 생성물의 용점이 변할 것이라는 사실을 발견하였다. 사이클로펜타디에닐 환의 R' 치환체를 변화시키면 용점도 변화시킬 수 있다. 또한, 촉매의 $R \sim$ 가교 및/또는 R' 치환체를 변화시키면 중합체 생성물의 분자량을 변화시킬 수 있다는 사실도 발견하였다. 이들 잇점은 이하에 기술하는 본 발명의 상세한 설명과 이에 따른 실시예로 더욱 명백해질 것이다.

통상, 프로필렌, 또는 다른 알파-올레핀을 전이금속 화합물로부터 제조된 촉매계중에서 중합하는 경우, 중합체는 무정형 어택 및 적절산 용매를 사용하여 추출할 수 있는 결정성 크실렌 불용성 분획의 혼합물을 함유한다. 메탈로센 형태의 전이금속 촉매가 언젠가 알려졌기는 하나, 최근까지 그러한 촉매는 아이소택틱형만큼 유용하지 못한 어택틱 중합체를 더 많이 생성할 수 있었을 뿐이다. 화합물이 입체강성과 키랄성을 모두 갖도록 메탈로센 촉매에 존재하는 사이클로펜타디에닐 환 사이에 가교를 결합시키고 사이클로펜타디에닐 환에 치환체를 부가함으로써, 높은 비율의 아이소택틱 중합체를 생성시킬 수 있다는 사실을 발견하였다. 본 발명에 기술한 바와 같이, 환에 부가된 치환체 및 가교의 합성은 용점 및 분자량과 같은 중합체의 성질에 영향을 미친다.

본 발명에 사용된 메탈로센 촉매는 키랄성 및 입체강성이어야 한다. 강성은 환 사이의 가교에 의해 얻어진다. 이 촉매는 일반식(IV)로 나타낼 수 있다 :



상기식에서, $(C_5R'm)$ 은 사이클로펜타디에닐 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 환이고 ; R' 는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소가거나 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이며 ; $R \sim$ 는 2개의 $(C_5R'm)$ 환 사이의 가교로서, 탄소수 1 내지 4의 알킬렌 라디칼, 실리콘 하이드로카빌 화합물, 게르마늄 하이드로카빌 화합물, 알킬 포스핀, 또는 알킬 아민이고 ; Q 는 탄소수 1내지 20의 알킬, 아릴, 알케닐, 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼과 같은 탄화수소 라디칼이거나 할로겐이며 ; Me 는 원소주기율표상의 4b,5b 또는 6b족 금속이고 ; m 은 $0 \leq m \leq 4$ 이며 ; p 는 $0 \leq p \leq 3$ 이다.

하이드로카빌 라디칼의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 아밀, 이소아밀, 헥실, 이소부틸, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 세틸, 페닐 등이 있다. 알킬렌 라디칼의 예로는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 등이 있다. 할로겐 원자의 예에는 염소, 브롬 및 요오드가 포함되며, 염소가 바람직하다.

바람직한 전이금속은 티타늄, 지르코늄 및 hafnium이다. Q 는 바람직하게는 할로겐이고, p 는 바람직하게는 2이다. R' 은 $(C_5R'm)$ 이 수화될 수 있는 인데닐 라디칼을 형성하도록 페닐 또는 사이클로헥실 그룹이 바람직하다. 언급한 바와 같이, 다른 탄화수소 그룹은 사이클로펜타디에닐 환에 가할 수 있다. 바람직한 $R \sim$ 가교 성분은 메틸렌(-CH₂-), 에틸렌(-C₂H₄-), 알킬 실리콘 및 사이클로알킬 실리콘 (예 : 사이클로프로필실리콘)이다. 본 발명은 상이한 특성을 갖는 중합체 생성물을 제공하기 위해서 상기 일반식의 화합물중에서 $R \sim$ 가교 및 R' 치환체를 변화시킬 수 있도록 하는 것이다.

위에서 언급한 메탈로센 촉매는 알루미늄 화합물과 병용된다. 바람직하게는, 유기 알루미늄 화합물은 환형인 경우에는 일반식 $(R-Al-O)$ 이고 선형인 경우에는 일반식 $R(R-Al-O)_nAlR_2$ 인 알루미늄 산이다. 상기 일반식에서, R 은 탄소수 1 내지 5의 알킬 그룹이고, n 은 1 내지 약 20의 정수이다. 가장 바람직하게는, R 은 메틸 그룹이다. 일반적으로, 트리메틸 알루미늄 및 물로부터 알루미늄 산을 제조하는 경우, 선형 및 환형 화합물의 혼합물이 수득된다.

알루미늄 산은 여러 가지 방법으로 제조할 수 있다. 알루미늄 산은 물을 벤젠과 같은 적절한 용매중의 트리알킬 알루미늄(예 : 트리메틸 알루미늄)의 용액과 접촉시켜 제조하는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는, 알루미늄 산은 본원에서 참고로 인용한 미합중국 특허 제4,404,344호에 기술된 바와 같이 수화 황산구리의 존재하에 제조한다. 이 방법은 예를들면, 톨루엔중의 트리메틸 알루미늄의 묽은 용액을 일반식 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 의 황산구리로 처리하는 방법이다. 이 반응은 메탄의 생성으로 입증된다.

본 발명에 사용된 메탈로센 촉매는 당해 분야의 숙련자에게 공지된 방법을 사용하여 제조한다. 전형적으로, 이 방법은 단순히 위에서 언급한 MeQ 그룹 및 Rⁿ 그룹을 인덴 또는 몇가지 다른 치환된 디사이클로펜타디엔과 같은 출발 화합물에 부가하는 방법이다.

본 발명에 유용한 중합공정은 당해 분야에 공지된 공정을 포함한다. 바람직한 공정의 예는 본원에 참고로 인용한 동시 계류중인 미합중국 특허원 제009,712호에 기술된 방법으로, 촉매를 중합반응 영역내로 혼입시키기 전에 촉매를 예비중합시키는 방법을 말한다.

이하에 기술하는 실시예에서, 상이한 세 가지 중합공정을 사용한다. A, B 및 C로 구분한 이들 공정은 다음과 같다 :

[공정 A]

2 l 건조 스테인레스 강철 지퍼클레이브(Zipperclave)를 반응용기로 사용하고 2psig의 질소를 퍼어지한다. 주사기를 사용하여 알루미늄 용액을 반응용기에 도입한 다음, 제2의 주사기를 사용하여 메탈로센 촉매 용액을 도입시킨다. 대략적으로, 프로필렌 1.2 l를 실온에서 가한 다음 2 내지 5분 동안 조작온도를 가열하고 교반기를 1200rpm에서 작동시킨다. 반응용기의 온도를 조작온도로 유지시킨다. 1시간 동안 교반한 후에 교반기를 정지시키고 프로필렌을 배출시킨 다음, 질소압력을 이용하여 헵탄 또는 톨루엔 500ml를 가한다. 반응기를 5분간 교반한 다음 내용물을 메탄올/4N HCl의 50/50용액 300ml가 들어있는 비커에 붓는다. 30분간 교반한 후에, 유기층을 분리하고 증류수로 3회 세척한 다음 증발접시에 붓는다. 용매를 증발시킨 후, 잔류 중합체를 진공 오븐에서 더 건조시킨다.

[방법 B]

이 공정은 프로필렌 1.0 l를 먼저 반응기에 가하는 것을 제외하고는 공정 A와 유사하다. 알루미늄 및 촉매를 75cc 스테인레스 강철 샘플 실린더에 가한후 반응기로 부어 넣기 전에 수분간 프로필렌 0.2 l와 예비접촉시킨다. 나머지 과정은 공정 A에서 기술한 바와 같다.

[공정 C]

500cc 건조 스테인레스 강철 지퍼클레이브에 무수 톨루엔 120cc를 가하고 온도를 지정된 조작온도로 조정한다. 알루미늄 용액을 주사기로 반응기에 도입한 다음, 주사기로 촉매용액을 가한다. 이어서, 질소압을 이용하여 프로필렌 약 120cc를 반응기에 가한다. 1시간 동안 교반하고 온도를 조정한 후에, 교반기를 멈추고 프로필렌을 배출시킨다. 이어서, 중합체를 공정 A에서 기술한 바와 같이 추출한다.

이들은 가능한 중합공정의 예에 불과하며 본 발명을 실시하는 데에는 어떠한 공지 방법이라도 사용할 수 있다.

중합체 생성물은 특성들을 분별하기 위해서 여러 가지 방법으로 분석할 수 있다. 특히 본 발명과 관련하여서는 용점, 분자량 및 쇠의 역배열단위에 대해서 분석한다.

하기 실시예에서 용점은 당해 분야에서 공지된 바와 같은 DSC(차동주사열량 ; Differential Scanning Calorimetry) 데이터로부터 얻는다. 표에 반영된 용점은 순수 평형 용점이 아니라 DSC 피크 온도이다. 폴리프로필렌의 경우에는 최상 및 최저 피크 온도, 즉 2개의 피크가 수득되는 것이 보통이며, 이 데이터는 최저 피크 온도를 나타낸 것이다. 수시간에 걸쳐 수득된 순수 평형 용점은 DSC 최저 피크 용점보다 5 내지 12°C 더 높다. 폴리프로필렌의 용점은 중합체의 크실렌 불용성 분획의 결정화도로 결정한다. 이는 중합체의 크실렌 가용성 부분 또는 어택틱형을 제거하기 전후에 DSC 용점을 측정함으로써 알 수 있다. 대부분의 어택틱 중합체를 제거하고 아이소택틱 중합체가 남은 후의 용점이 단지 1 내지 2°C 정도 차이가 나는 점에서 이 결과는 입증된다. 중합체의 크실렌 불용성 분획은 더욱 분명하고 예리한 용점 피크를 나타낸다.

NMR 분석법을 사용하여, 크실렌 불용성 분획의 쇠중의 역배열단위의 물분율을 포함하여 중합체의 정확한 미세구조를 측정한다. NMR 데이터는 실질적으로 관측할 수 있거나 통계 모델을 사용하여 산출해낼 수 있다. NMR 분석법은 중합체의 크실렌 불용성 분획중의 역배열단위 수 및 어택틱 중합체의 중량%를 측정하는데 사용된다.

중합체의 크실렌 불용성 분획의 분자량은 GPC(겔 투과 크로마토그래피) 분석법을 사용하여 산출한다. 하기 실시예의 경우에는 조르디 겔의 컬럼(a column of Jordi gel) 및 초고분자량 혼합상(ultra high molecular weight mixed bed)이 부착된 워터스 150C 장치상에서 분석을 수행한다. 용매는 트리클로로벤젠이며 조작온도는 140°C이다. GPC에서는 Mw(중량평균분자량) 및 Mn이 수득된다. Mw를 Mn으로 나눈 값이 분자량 분포도 측정치이다.

당해 분야에 공지된 바와 같이, 중합체의 분자량은 중합체 연쇄 전파속도를 연쇄 종결속도로 나눈 값에 비례한다. 이 비율이 변화하면 분자량이 변한다. 본 발명에 의해 기술된 바와 같이, 촉매구조를 변화시키면 중합체의 용점이 변할 뿐만 아니라 중합반응속도의 비율도 변한다.

하기의 실시예는 본 발명 및 이의 여러 가지 잇점을 더욱 상세히 설명하는 것이다. 이들 실시예에서는 각종 지르코노센을 사용하여 본 발명을 설명하였으나, 티타노센, 하프노센 및 다른 메탈로센 촉매를 사용하는 경우에도 유사한 결과가 예측된다. 결과는 표 1에 요약하였다.

[실시예 1]

촉매로서 에틸렌비스(인덴닐)지르코늄 디클로라이드 3mg을 사용하여 상술한 중합공정 B에 따라 프로필렌 중합반응을 수행한다. 충분한 알루미늄을 사용하여 Al/Zr 금속원자비가 1.4몰 Al/Zr 밀리몰이 되도록 한다. 반응온도는 30°C이다. 이 중합반응으로 폴리프로필렌 51.0g이 수득되는데, 이는 1시간에 폴리프로필렌 17.0kg/촉매g (kg/g.cat.1h)의 효율이다. 중합체 생성물을 뜨거운 크실렌에 용해시키고 용액을 0°C로 냉각시킨 다음 아이소택틱형을 침전시켜 어택틱 중합체를 제거한다. 크실렌 불용

성 분획의 고유점도는 데칼린중 135℃에서 자동점도계로 얻은 측정치로부터 0.495dl/gm으로 산출된다. 크실렌 불용성 분획에 대한 GPC 분석 결과 Mw는 40,000이고, Mw/Mn은 2.2이다. 결과는 하기 표 1에 기재하였다.

[실시예 2]

촉매로서 에틸렌비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드 2.00mg을 사용하여 상술한 종합공정 C를 수행한다. Al/Zr비는 2.1몰(몰/밀리몰)이며 반응온도는 50℃이다. 실시예 1에서 수행한 분석이외에도, 크실렌 불용성 분획의 피크 온도 또는 용점(Tm)에 대한 DSC 분석 및 쇠중의 아이소택틱 분획의 역배열 단위 몰 분획에 대한 NMR 스펙트럼 분석을 수행한다. 결과는 표 1에 요약하였다.

[실시예 3]

촉매로서 에틸렌비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드 0.6mg을 사용하여 종합공정 A를 수행한다. Al/Zr비는 7.0(몰/밀리몰)이고 반응온도는 50℃이다. 종합반응 및 분석결과는 표 1에 기재하였다.

[실시예 4]

촉매 1.43mg을 사용하고 Al/Zr비가 2.9(몰/밀리몰)이며 반응온도가 80℃인 것을 제외하고는 실시예 3의 공정을 반복한다. 촉매의 효율 및 수율이 상당히 증가한다. 결과는 표 1에 요약하였다.

[실시예 5 내지 8]

당해 실시예에서는 촉매로서, 실시예 1 내지 4에서 사용한 촉매의 4수화된 형태인 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드를 사용한다. 당해 실시예는 사이클로펜타디에닐 환위의 다른 치환체의 효과를 입증하기 위해서 수행한다. 공정, 촉매량, Al/Zr비 및 온도를 표 1에 지시한 바와 같이 변화시켜 종합반응을 수행한다. 표 1의 결과는 촉매를 수소화한 경우 상이한 범위의 용점(Tm) 및 분자량 (Mw)을 나타낸다.

[실시예 9 내지 11]

당해 실시예에서는 에틸렌 가교 대신에 디메틸 실리콘 가교를 갖는 지르코노센 촉매를 사용한다. 사용된 촉매는 디메틸실릴비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드이다. 종합반응조건 및 결과는 표 1에 기재하였다. 에틸렌 가교를 실리콘 가교로 치환하면 분자량과 용점이 증가한다.

[실시예 12 내지 17]

당해 실시예에서는 실리콘 가교에 결합된 사이클로프로필 그룹을 함유하는 촉매, 사이클로프로필 실릴비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드를 사용한다. 종합조건 및 결과는 표 1에 기재하였다. 이러한 구조의 촉매를 사용함으로써 약간 더 높은 용점 및 분자량이 수득된다.

[실시예 18]

당해 실시예에서는 거대 가교 구조를 갖는 지르코노센 촉매, 1,1,4,4-테트라메틸-디실릴에틸렌비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드 1.45mg을 사용한다. Al/Zr비는 6.0몰/밀리몰이며, 반응온도는 50℃이다. 반응은 1시간 동안 수행하는데, 상당량의 폴리프로필렌의 형성된다. 다른 시험에서, 이 촉매는 에틸렌 및 에틸렌과 프로필렌의 공중합체의 종합반응에 유용한 것으로 나타났다.

[표 1]

샘플	종합공정	촉매 (mg)	Al/Zr 몰/밀리몰	온도 (℃)	수율 (gms)	효율 (kg/g 촉매 1시간)	온도 ℃ DSC, 피크	아이소택틱 분획중의 역배열 단위몰%	고유점도 dl/gm	Mw/1000	Mw/Mn
1	B	3.0	1.4	30	51.0	17.0	140		0.50	40	2.2
2	C	2.0	2.1	50	20.0	12.7	135.2	2.5	0.23		
3	A	0.6	7.0	50	25.4	33.3	135.3		0.33	23	2.2
4	A	1.43	2.9	80	221.0	154.5	125.6	4.5	0.23	14	2.1
5	A	19.6	0.2	20	16.5	0.8	143.0	1.2	0.39		
6	B	49.9	0.1	10	13.0	0.3	139.7		0.42	29	3.5
7	A	1.86	2.3	50	33.0	17.7	136.8		0.18	11	2.3
8	A	3.38	1.3	80	265.0	78.4	120.9		0.10		
9	A	3.5	1.3	30	8.7	2.5	145.2		0.61	50	2.2
10	C	2.0	2.2	50	64.0	32.0	142.3	1.6	0.46	36	2.3
11	A	0.7	6.4	80	20.5	29.3	135.3	3.1	0.27	18	2.2
12	B	10.0	0.5	30	1.8	0.2	146.7		0.41		
13	B	1.0	4.6	30	6.0	6.0			0.55		
14	B	3.1	1.5	50	1.8	0.6	141.5		0.40	30	3.4
15	B	1.0	4.6	50	14.0	14.0			0.48		
16	A	2.89	1.6	80	5.8	2.0	138.2		0.36	26	2.7
17	B	2.50	1.8	80	69.0	27.6			0.41		
18	B	1.45	6.0	50	0	0					

표 1에 나타난 결과는 본 발명의 잇점 몇가지를 예증하는 것이다. 사이클로펜타디에닐 환의 치환체 및 환사이의 가교의 구성 및 구조는 중합체의 입체규칙성, 용점 및 분자량에 상당한 영향을 미친다. 이들 효과는 치환체 및 가교 구조의 입체특성 및 전자특성에 기인한다.

종합반응온도는 중합체 생성물의 형성에 있어서 한 인자임이 주지된다. 저온의 반응온도에서, 동일 촉매에 대한 용점과 분자량은 더 높다. 반응온도가 상승함에 따라, 용점과 분자량은 감소된다.

또한, 반응온도가 상승함에 따라, 수율과 촉매 효율도 극적으로 증가된다.

본 발명의 몇가지 잇점은 상이한 촉매를 사용하면서 동일한 중합반응온도에서 수행한 실시예들의 중합체 특성을 비교함으로써 명확히 알 수 있다. 이들을 비교함에 있어서, R[~] 가교 구조를 에틸렌에서 알킬 실리콘 가교로 바꾸면 융점은 증가하고 역배열단위 물분율은 감소함을 알 수 있다. 에틸렌을 실리콘으로 치환하면 분자량도 증가한다. 이 결과로, 저분자량 중합체는 염기도가 더 높은 거대리간드를 함유하는 촉매에 의해 생성됨을 알 수 있다. 또한 인데닐 그룹을 수화시키는 경우에도 증가가 주지된다. 따라서, R' 및 R[~] 그룹이 더 많은 전자를 제공할수록, 생성물의 분자량은 더욱 커지리라고 예상할 수 있다. 융점과 분자량은 사이클로펜타디에닐 환의 가교 구조와 치환체 그룹을 변화시킴으로써 변할 수 있다는 점에서 이러한 결과는 명백히 입증된다.

실시에 18은 R[~] 가교를 형성하는 원자수의 제한을 예증하는 것이다. 명백히, 2개의 탄소원자 및 2개의 알킬 실리콘 그룹의 삽입에 대한 입체 효과는 너무커서, 프로필렌의 생성을 방해하는 방법으로 촉매를 전위시킨다.

아이소택틱 중합체 쇄중의 역배열단위의 물분율은 융점과 상호 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 물분율을 log T_m에 대해 도시하면, 점들은 실시예에서 시험된 영역들을 거쳐 직선을 이룬다. 이 선에 대한 등식은 역배열단위의 물분율 = -0.51 log T_m(°C) + 1.094이다. 역배열단위 수가 증가하면, 중합체의 융점은 감소한다. 역배열단위 수는 또한 R[~] 가교가 변하면 따라서 변한다.

본 발명의 몇가지 실시양태를 기술하였으나, 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 변경 및 수정할 수 있음이 당해 분야의 숙련자에게 인지될 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 올레핀 단량체를 중합하는 동안에 폴리올레핀의 크실렌 불용성 분획의 쇄중의 역배열단위 (inversions) 수를 조절하고 ; (b) 다음 일반식(IV)의 메탈로센 촉매와 유기 알루미늄 화합물을 접촉시키며 ; (c) 단계(b)와 동시에 또는 단계(b) 이후에 올레핀 단량체를 메탈로센 촉매 및 유기 알루미늄 화합물과 접촉시킴을 특징으로 하여, 올레핀의 중합시에 폴리올레핀의 융점을 조절하는 방법.



상기식에서, (C₅R¹m)은 사이클로펜타디에닐 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 환이고 ; R¹는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소이거나 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이며 ; R[~]는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌 라디칼, 실리콘 하이드로카빌 화합물, 게르마늄 하이드로카빌 화합물, 알킬 포스핀, 또는 알킬 아민이며, R[~]는 2개의 (C₅R¹m) 환 사이의 가교로 작용하고 ; Q는 탄소수 1내지 20의 아릴, 알킬, 알케닐, 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼과 같은 탄화수소 라디칼이거나 할로겐이며 ; Me는 원소주기율표의 4b, 5b 또는 6b족 금속이고 ; m은 0 ≤ m ≤ 4이며 ; p는 0 ≤ p ≤ 3이다.

청구항 2

(a) 올레핀 단량체의 중합반응 동안에 폴리올레핀의 크실렌 불용성 분획의 쇄중의 역배열단위 수를 조절하고 ; (b) 유기 알루미늄 화합물을 일반식(IV)의 메탈로센 촉매와 접촉시키며 ; (c) 단계(b)와 동시에 또는 단계(b) 이후에 올레핀 단량체를 알루미늄 화합물 및 메탈로센 촉매와 접촉시킴을 특징으로 하는 방법에 의해 제조된 폴리올레핀.



상기식에서, (C₅R¹m)은 사이클로펜타디에닐 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 환이고 ; R¹는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소이거나 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고 ; R[~]는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌 라디칼, 실리콘 하이드로카빌 화합물, 게르마늄 하이드로카빌 화합물, 알킬 포스핀, 알킬 아민이며, R[~]는 2개의 (C₅R¹m) 환 사이의 가교로 작용하고 ; Q는 탄소수 1내지 20의 아릴, 알킬, 알케닐, 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼과 같은 탄화수소 라디칼이거나 할로겐이며 ; Me는 원소주기율표의 4b, 5b 또는 6b족 금속이며 ; m은 0 ≤ m ≤ 4이며 ; p는 0 ≤ p ≤ 3이다.

청구항 3

(a) 유기 알루미늄 화합물을 일반식(IV)의 메탈로센 촉매와 접촉시키고 ; (b) 단계(a)와 동시에 또는 단계(a) 이후에 올레핀 단량체를 메탈로센 촉매 및 유기 알루미늄 화합물과 접촉시키며 ; (c) 중합체 생성물을 회수함을 특징으로 하는 올레핀의 중합방법[단, 당해 방법은 중합 동안에 중합체의 크실렌 불용성 분획중의 역배열단위 수를 조절함으로써 중합체 생성물의 융점을 조절하는 방법을 제공하며, 중합체의 융점은 메탈로센 촉매의 R' 또는 R[~] 그룹을 변화시킴으로써 변화시킬 수 있다].



상기식에서, (C₅R¹m)은 사이클로펜타디에닐 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 환이고 ; R¹는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소이거나 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고 ; R[~]는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌 라디칼, 실리콘 하이드로카빌 화합물, 게르마늄 하이드로카빌 화합물, 알킬 포스핀 또는 알킬 아민이며, R[~]는 2개의 (C₅R¹m) 환 사이의 가교로 작용하고 ; Q는 탄소수 1내지 20의 아릴, 알킬, 알케닐, 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼과 같은 탄화수소 라디칼이거나 할로겐이며 ; Me는 원소주기율표의 4b, 5b 또는 6b족 금속이며 ; m은 0 ≤ m ≤ 4이며 ; p는 0 ≤ p ≤ 3이다.

청구항 4

제3항에 있어서, 메탈로센 촉매가 지르코노센인 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 메탈로센 촉매가 티타노센인 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 메탈로센 촉매의 R[~] 가교가 알킬 실리콘 화합물인 방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 유기 알루미늄 화합물이 알루미늄산인 방법.

청구항 8

제3항에 있어서, 올레핀 단량체가 프로필렌인 방법.

청구항 9

제3항에 있어서, 크실렌 불용성 분획중의 역배열단위 수를 메탈로센 촉매중의 R[~] 그룹으로 조절하는 방법.

청구항 10

제3항에 있어서, 크실렌 불용성 분획중의 역배열단위 수를 사이클로펜타디에닐 환에 결합된 R' 그룹으로 조절하는 방법.

청구항 11

환 사이의 가교 구조를 변화시킴을 특징으로 하여, 환 사이에 가교를 함유하는 키랄성, 입체강성 메탈로센 촉매의 존재하에서 생성된 올레핀 중합체의 용점을 조절하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 메탈로센 촉매가 다음 방정식(IV)로 표시되는 방법.



상기식에서, (C₅R'm)은 사이클로펜타디에닐 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 환이고 ; R'는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소이거나 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이며 ; R[~]는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌 라디칼, 실리콘 하이드로카빌 화합물, 게르마늄 하이드로카빌 화합물, 알킬 포스핀 또는 알킬 아민이며, R[~]는 2개의 (C₅R'm) 환 사이의 가교이고 ; Q는 탄소수 1내지 20의 아릴, 알킬, 알케닐, 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼과 같은 탄화수소 라디칼이거나 할로겐이며 ; Me는 원소주기율표의 4b,5b 또는 6b족 금속이며 ; m은 0≤m≤4이며 ; p는 0≤p≤3이다.

청구항 13

제12항에 있어서, 가교중에 실리콘 원자가 포함되도록 R[~] 가교를 변화시키는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 알킬 실리콘 화합물이 포함되도록 R[~] 가교를 변화시키는 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 알킬렌 화합물이 포함되도록 R[~] 가교를 변화시키는 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 메탈로센 촉매를 티타노센, 지르코노센 및 하프노센으로 이루어진 그룹중에서 선택하는 방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 올레핀의 단량체가 프로필렌인 방법.

청구항 18

제12항에 있어서, 메탈로센 촉매중의 사이클로펜타디에닐 환에 결합된 R' 그룹을 변화시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 19

환 사이의 가교 구조를 변화시킴을 특징으로 하여, 환 사이에 가교를 함유하는 키랄성, 입체강성 메탈로센 촉매의 존재하에서 생성된 올레핀 중합체의 분자량을 조절하는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 메탈로센 촉매가 다음 일반식(IV)로 표시되는 방법.



상기식에서, $(C_5R'm)$ 은 사이클로펜타디에닐 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 환이고 ; R' 는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소이거나 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고 ; $R \sim$ 는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌 라디칼, 실리콘 하이드로카빌 화합물, 게르마늄 하이드로카빌 화합물, 알킬 포스핀, 또는 알킬 아민이며, $R \sim$ 는 2개의 $(C_5R'm)$ 환 사이의 가교이고 ; Q 는 탄소수 1내지 20의 아릴, 알킬, 알케닐, 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼과 같은 탄화수소 라디칼이거나 할로겐이며 ; Me 는 원소주기율표의 4b,5b 또는 6b족 금속이고 ; m 은 $0 \leq m \leq 4$ 이며 ; p 는 $0 \leq p \leq 3$ 이다.

청구항 21

제19항에 있어서, 메탈로센 촉매를 티타노센, 지르코노센 및 haf노센으로 이루어진 그룹중에서 선택하는 방법.

청구항 22

제19항에 있어서, 가교중에 실리콘 원자가 포함되도록 $R \sim$ 가교를 변화시키는 방법.

청구항 23

제19항에 있어서, 알킬 실리콘 화합물이 포함되도록 $R \sim$ 가교를 변화시키는 방법.

청구항 24

제20항에 있어서, $(C_5R'm)$ 이 인덴인 방법.

청구항 25

제20항에 있어서, 알킬렌 화합물이 포함되도록 $R \sim$ 가교를 변화시키는 방법.

청구항 26

제20항에 있어서, R' 그룹을 변화시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 27

(a) 중합반응에 유기 알루미늄 화합물, 메탈로센 촉매 및 올레핀 단량체를 사용하고[여기서, 메탈로센 촉매는 입체강성 및 키랄성이고 일반식(IV)로 표시된다] ; (b) 사이클로펜타디에닐 환상의 R' 그룹을 변화시키는 특징으로 하여, 올레핀 단량체의 중합시에 폴리올레핀의 용점을 변화시키는 방법.



상기식에서, $(C_5R'm)$ 은 사이클로펜타디에닐 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 환이고 ; R' 는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소이거나 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고 ; $R \sim$ 는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌 라디칼, 실리콘 하이드로카빌 화합물, 게르마늄 하이드로카빌 화합물, 알킬 포스핀 또는 알킬 아민이며, $R \sim$ 는 2개의 $(C_5R'm)$ 환 사이의 가교이고 ; Q 는 탄소수 1내지 20의 아릴, 알킬, 알케닐, 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼과 같은 탄화수소 라디칼이거나 할로겐이며 ; Me 는 원소주기율표의 4b,5b 또는 6b족 금속이고 ; m 은 $0 \leq m \leq 4$ 이며 ; p 는 $0 \leq p \leq 3$ 이다.

청구항 28

제27항에 있어서, 수소가 포함되도록 R' 를 변화시키는 방법.

청구항 29

제27항에 있어서, 메탈로센 촉매가 지르코노센인 방법.

청구항 30

제27항에 있어서, 올레핀 단량체가 프로필렌인 방법.

청구항 31

제27항에 있어서, 메탈로센 촉매가 haf노센인 방법.

청구항 32

(a) 일반식(IV)의 메탈로센 촉매, 유기 알루미늄 화합물 및 올레핀 단량체를 이용하고 ; (b) 사이클로펜타디에닐 환상의 R' 그룹을 변화시키는 특징으로 하여, 올레핀 단량체의 중합시에 폴리올레핀의 분자량을 변화시키는 방법.



상기식에서, $(C_5R'm)$ 은 사이클로펜타디에닐 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 환이고 ; R' 는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소이거나 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고 ; $R \sim$ 는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌 라디칼, 실리콘 하이드로카빌 화합물, 게르마늄 하이드로카빌 화합물, 알킬 포스핀, 또는 알킬 아민이며, $R \sim$ 는 2개의 $(C_5R'm)$ 환 사이의 가교이고 ; Q 는 탄소수 1내지 20의 아릴, 알킬, 알케닐, 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼과 같은 탄화수소 라디칼이거나 할로겐이며 ; Me

는 원소주기율표의 4b,5b 또는 6b족 금속이고 ; m은 $0 \leq m \leq 4$ 이며 ; p는 $0 \leq p \leq 3$ 이다.

청구항 33

제32항에 있어서, 수소가 포함되도록 R'를 변화시키는 방법.

청구항 34

제32항에 있어서, 메탈로센 촉매를 티타노센, 지르코노센 및 하프노센으로 이루어진 그룹중에서 선택하는 방법.

청구항 35

제32항에 있어서, 올레핀 단량체가 프로필렌인 방법.

청구항 36

제32항에 있어서, 메탈로센 촉매가 하프노센인 방법.