

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ C08F 10/02 C08F 4/642	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년11월23일 10-0530795 2005년11월17일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2001-0085072 2001년12월26일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2003-0055509 2003년07월04일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 삼성토탈 주식회사
 충청남도 서산시 대산읍 독곳리 411-1

(72) 발명자 양춘병
 대전광역시유성구전민동세종아파트111동208호

 이용복
 충청남도서산시대산읍대산리성화생활관235호

 김상열
 경기도성남시분당구금곡동(청솔마을)301-1401

 김원영
 대전광역시유성구전민동세종아파트101동1306호

(74) 대리인 특허법인 원전

심사관 : 허수준

(54) 에틸렌 중합 및 공중합 방법

요약

본 발명은 에틸렌 중합 및 공중합 방법에 관한 것으로서, (a) 다음의 단계를 포함하여 이루어지는 제조방법에 의하여 제조된 전환성화된 고체 착물 티타늄 촉매; (i) 할로젠화 마그네슘 화합물과 알코올을 접촉 반응시켜 마그네슘 용액을 제조하는 단계, (ii) 여기에 적어도 한개의 히드록시기를 포함하는 에스테르 화합물과 알콕시기를 갖는 실리콘 화합물을 반응시키는 단계, (iii) 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합물을 반응시켜 고품질의 티타늄 촉매를 얻는 단계, (iv) 고품질의 티타늄 촉매를 디에틸알루미늄클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄세스퀴클로라이드, 이소프레닐알루미늄 또는 이들의 혼합물로 전환성화시키는 단계; 및 (b) 주기율표 제Ⅱ족 또는 제Ⅲ족 유기금속 화합물의 존재 하에 에틸렌을 중합 또는 공중합하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

색인어

티타늄 촉매, 디에틸알루미늄클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄세스퀴클로라이드, 이소프레닐알루미늄, 전환성화, 유기알루미늄

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 마그네슘을 포함하는 담지체에 지지된 티타늄 고체 촉매를 전환성화하여 이용하는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법에 관한 것이다.

마그네슘을 포함하는 에틸렌 중합 및 공중합용 촉매는 매우 높은 촉매활성과 중합체의 겉보기 밀도를 주는 것으로 알려져 있으며 액상 및 기상 중합용으로도 적합한 것으로 알려져 있다. 에틸렌 액상 중합은 벌크 에틸렌이나 이소 펜탄 및 헥산과 같은 매질 내에서 이루어지는 중합 공정을 일컫으며, 이에 사용되는 촉매의 활성의 정도, 중합체의 겉보기 밀도 또는 매질에 녹는 저분자량 함량 등이 공정 적용성을 판단할 때 고려되는 촉매의 중요한 특성들이다. 그리고, 중합체의 분자량 분포는 촉매 자체의 특성과 제조 조건에 따라서 달라지는 것으로서, 슬러리 또는 기상의 단일 반응기에서 지글러-나타 형태의 촉매에 의해 중합된 고분자는 일반적으로 좁은 분자량 분포를 갖게 된다. 이런 분자 구조 특성은 가공성이 떨어지고, 용융 상태에서의 강성에 한계를 유발하여 가공시 형태 변경 및 축소, 패리슨 처짐 현상 등을 나타내게 된다. 또한, 용융 상태에서의 높은 기계적 저항을 요구하는 대구경 파이프, 대형 블로우 몰딩 제품 등에는 적용하기가 어렵다. 제조하는 고분자의 분자량을 높이게 되면, 인장 강도가 높아지는 장점이 있으나, 가공성이 떨어져서 가공시 갈라진 틈이 생기는 등의 문제점이 발생한다. 이의 문제점을 극복하기 위해서는 분자량을 높이면서, 분자량 분포를 넓히는 것이 분자 구조 디자인 관점에서 인장 강도를 높게 유지하면서, 우수한 가공성을 나타낼 수 있기 때문에 이상적인 방법이라 할 수 있다.

마그네슘을 포함하고 티타늄에 기초를 둔 많은 올레핀 중합용 촉매 및 촉매의 제조방법이 보고되어 왔다. 특히 위에서 언급한 중합체의 겉보기 밀도가 높은 올레핀 중합용 촉매를 얻기 위해 마그네슘 용액을 이용한 방법이 많이 알려져 있다. 탄화수소 용매 존재 하에서 마그네슘 화합물을 알코올, 아민, 환상 에테르 및 유기카르복시산과 같은 전자공여체와 반응시켜 마그네슘 용액을 얻는 방법이 있는데, 알콜을 사용한 경우는 미국 특허 제3,642,746호, 제4,336,360호, 제4,330,649호 및 제5,106,807호에 언급되어 있다. 그리고, 이 액상 마그네슘 용액을 사염화 티타늄과 같은 할로젠 화합물과 반응시켜 마그네슘 담지 촉매를 제조하는 방법이 잘 알려져 있다. 이와 같은 촉매는 중합체의 높은 겉보기 밀도를 제공하나, 촉매의 활성면이나 수소 반응성면에서 개선되어야 할 점이 있다. 환상 에테르인 테트라하이드로퓨란은 마그네슘 화합물의 용매로 미국 특허 제4,477,639호 및 제 4,518,706호에 이용되고 있다.

미국 특허 제4,847,227호, 제4,816,433호, 제4,829,037호, 제4,970,186호 및 제5,130,284호는 디알킬 프탈레이트 및 프탈로일 클로라이드와 같은 전자공여체 및 염화 티타늄 화합물을 반응시켜 중합활성이 우수하며, 중합체의 겉보기 밀도가 향상된 올레핀 중합용 촉매를 제조하는 방법을 보고하고 있다.

미국특허 제5,459,116호에서는 적어도 하나의 히드록시기를 가지는 에스테르류를 전자공여체로 포함하는 마그네슘 용액과 티타늄 화합물을 접촉 반응시켜 담지 티타늄 고체 촉매를 제조하는 방법을 보고하고 있다. 이 방법을 이용하여 촉매의 중합 활성과 합성된 중합체의 겉보기 밀도가 우수한 촉매를 얻을 수 있지만, 분자량 분포면에서는 개선해야 할 여지가 있다.

미국 특허 제3,899,477호에서 티타늄 할라이드, 바나듐 할라이드 및 유기알루미늄 화합물을 함께 사용한 촉매에 대해서 밝혔다. 중합하기 전에 이 촉매에 알킬알루미늄 세스퀴에톡사이드와 트리알킬알루미늄을 처리하면 넓은 분자량 분포를 가지는 중합체를 제조할 수 있다. 그러나, 본 선행 기술은 촉매 제조 과정이 복잡하고, 티타늄과 바나듐의 수소 반응성, 단량체 및 공단량체에 대한 반응성이 상이함으로 인해, 중합 공정 조건의 제어가 까다로운 단점이 있다.

상기에 나타낸 바와 같이 통상적인 지글러-나타 형태의 촉매로서 높은 활성을 나타내며 높은 중합체의 겉보기 밀도를 유지한 채, 넓은 분자량 분포의 중합체를 제조하기란 쉽지 않으며 복잡한 촉매 제조 과정을 요구하거나, 중합 반응 공정상의 까다로운 어려움이 있다. 그러나, 에틸렌 중합체의 용도 확대, 가공성 및 물성 등을 향상시키기 위해서는 분자량 분포의 조절이 요구되고 있다.

따라서, 본 발명에서는 제조 공정이 간단하면서도, 높은 중합 활성과, 촉매 입자가 조절되어 높은 중합체 겉보기 밀도를 줄 수 있고, 특히 분자량 분포가 넓은 중합체를 제공할 수 있는 새로운 에틸렌 중합 및 공중합 방법을 제안하고자 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 촉매활성과 중합된 폴리머의 겉보기 밀도가 높으며, 분자량 분포가 넓은 중합체를 제공할 수 있는 에틸렌 중합 및 공중합 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 에틸렌 중합 및 공중합 방법은,

(a) 다음의 단계를 포함하여 이루어지는 제조방법에 의하여 제조된 마그네슘, 티타늄, 할로젠 및 전자 공여체로 이루어진 전활성화된 고체 착물 티타늄 촉매;

- (i) 할로젠화 마그네슘 화합물과 알코올을 접촉 반응시켜 마그네슘 화합물 용액을 제조하는 단계;
- (ii) 여기에 적어도 한개의 히드록시기를 포함하는 에스테르 화합물과 알콕시기를 갖는 실리콘화합물을 반응시키는 단계;
- (iii) 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합물을 반응시켜 고형의 티타늄 촉매를 얻는 단계;
- (iv) 고형의 티타늄 촉매를 디에틸알루미늄클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄세스퀴클로라이드, 이소프레닐알루미늄 또는 이들의 혼합물로 전활성화시키는 단계; 및

(b) 주기율표 제II족 또는 제III족 유기금속 화합물의 존재 하에 에틸렌을 중합 또는 공중합하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 에틸렌 중합 및 공중합 방법에 사용되는 전활성화된 고체 착물 티타늄 촉매 (a)는 (iv) 단계에서 전활성화되기 전에 상기 (iii) 단계에서 얻은 고형의 티타늄 촉매 성분을 티타늄 화합물과 최소 1회 이상 반응시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

본 발명에 이용된 할로젠화 마그네슘 화합물의 종류에는 먼저 염화마그네슘, 요드화마그네슘, 불화마그네슘 및 브롬화마그네슘과 같은 디할로젠화마그네슘; 메틸마그네슘 할라이드, 에틸마그네슘 할라이드, 프로필마그네슘 할라이드, 부틸마그네슘 할라이드, 이소부틸마그네슘 할라이드, 헥실마그네슘 할라이드, 아밀마그네슘 할라이드와 같은 알킬마그네슘 할라이드; 메톡시마그네슘 할라이드, 에톡시마그네슘 할라이드, 이소프로폭시마그네슘 할라이드, 부톡시마그네슘 할라이드 및 옥톡시마그네슘 할라이드와 같은 알콕시마그네슘 할라이드; 페녹시마그네슘 할라이드 및 메틸페녹시마그네슘 할라이드와 같은 아릴옥시마그네슘 할라이드가 포함된다. 상기 마그네슘 화합물 중 2개 이상이 혼합물로 사용되어도 무방하다. 또한, 마그네슘 화합물은 다른 금속과의 착화합물 형태로 사용되어도 효과적이다.

위에서 열거한 화합물들은 간단한 화학식으로 나타낼 수 있으나, 어떤 경우에는 마그네슘 화합물의 제조방법에 따라 간단한 식으로 나타낼수 없는 경우가 있다. 이런 경우에는 일반적으로 열거한 마그네슘 화합물의 혼합물로 간주할수 있다. 예를 들어, 마그네슘 화합물을 폴리실록산 화합물, 할로젠 함유 실란 화합물, 에스테르 또는 알코올 등과 반응시켜 얻은 화합물; 마그네슘 금속을 할로 실란, 오염화인 또는 염화티오닐 존재하에서 알코올, 페놀 또는 에테르와 반응시켜 얻은 화합물 들도 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직한 마그네슘 화합물은 마그네슘 할라이드, 특히 염화 마그네슘, 알킬 마그네슘 클로라이드, 바람직하기로는 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기를 갖는 것, 알콕시 마그네슘 클로라이드, 바람직하기로는 C₁ 내지 C₁₀ 알콕시를 갖는 것, 그리고 아릴옥시 마그네슘 클로라이드, 바람직하기로는 C₆ 내지 C₂₀ 아릴옥시를 갖는 것이 좋다. 본 발명에서 사용한 마그네슘 용액은 전술한 마그네슘 화합물을 탄화수소 용매의 존재 또는 부재하에서 알코올 용매를 사용하여 용액으로 제조 할 수 있다.

여기에 사용된 탄화수소 용매의 종류에는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸 및 케로센과 같은 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산 및 메틸시클로헥산과 같은 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 큐멘 및 시멘과 같은 방향족 탄화수소; 디클로로프로판, 디클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 사염화탄소 및 클로로벤젠과 같은 할로젠화 탄화수소가 포함된다.

마그네슘 화합물을 마그네슘 화합물 용액으로 전환시, 바람직하게는 전술한 탄화수소의 존재하에서 알코올이 사용된다. 알코올의 종류에는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 옥탄올, 데칸올, 도데칸올, 옥타데실알코올, 벤질알코올, 페닐에틸알코올, 이소프로필벤질알코올 및 쿠밀알코올과 같은 1 내지 20개의 탄소원자를 함유하는 알코올이 포함되고, 바람직한 알코올은 1 내지 12개의 탄소원자를 포함하는 알코올이 좋다. 원하는 촉매 평균 크기, 입자 분포도는 알코올

의 종류, 전체양, 마그네슘 화합물의 종류 또는 마그네슘과 알코올의 비 등에 따라 변하지만, 마그네슘 용액을 얻기 위해서는 알코올의 전체양은 마그네슘 화합물 1몰당 최소 0.5몰, 바람직하기로는 약 1.0몰 내지 20몰, 더욱 바람직하기로는 약 2.0몰 내지 10몰이 좋다.

마그네슘 화합물 용액의 제조시 마그네슘 화합물과 알코올의 반응은 탄화수소 매질중에서 수행하는 것이 바람직하며, 반응온도는 알코올의 종류 및 양에 따라 다르지만, 최소 약 -25°C, 바람직하기로는 -10 내지 200°C, 더욱 바람직하기로는 약 0 내지 150°C에서 약 15분 내지 5시간, 바람직하기로는 약 30분 내지 4시간 동안 실시하는 것이 좋다.

본 발명에서 사용된 전자 공여체 중 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 에스테르 화합물로는 2-히드록시 에틸아크릴레이트, 2-히드록시 에틸메타아크릴레이트, 2-히드록시 프로필아크릴레이트, 2-히드록시 프로필메타아크릴레이트, 4-히드록시 부틸아크릴레이트 및 펜타에리스톨 트리아크릴레이트와 같은 적어도 1개의 히드록시기를 포함하는 불포화 지방산 에스테르류; 2-히드록시 에틸 아세테이트, 메틸 3-히드록시 부틸레이트, 에틸 3-히드록시 부틸레이트, 메틸 2-히드록시 이소부틸레이트, 에틸 2-히드록시 이소부틸레이트, 메틸-3-히드록시-2-메틸 프로피오네이트, 2,2-디메틸-3-히드록시 프로피오네이트, 에틸-6-히드록시 헥사노에트, t-부틸-2-히드록시 이소부틸레이트, 디에틸-3-히드록시 글루타레이트, 에틸락테이트, 이소프로필 락테이트, 부틸 이소부틸 락테이트, 이소부틸 락테이트, 에틸 만델레이트, 디메틸 에틸 타르트레이트, 에틸 타르트레이트, 디부틸 타르트레이트, 디에틸 시트레이트, 트리에틸 시트레이트, 에틸 2-히드록시 카프로에이트, 디에틸 비스-(히드록시 메틸)말로네이트와 같은 적어도 1개의 히드록시기를 포함하는 지방족 모노에스테르 또는 폴리에스테르류; 2-히드록시 에틸 벤조에이트, 2-히드록시 에틸 살리실레이트, 메틸 4-(히드록시 메틸)벤조에이트, 메틸 4-히드록시 벤조에이트, 에틸 3-히드록시 벤조에이트, 4-메틸 살리실레이트, 에틸 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 프로필 4-히드록시 벤조에이트, 페닐 3-히드록시 나프타노에이트, 모노에틸렌 글리콜 모노벤조에이트, 디에틸렌 글리콜 모노벤조에이트, 트리에틸렌 글리콜 모노벤조에이트와 같은 적어도 1개의 히드록시기를 포함하는 방향족 에스테르류; 또는 히드록시 부틸락톤과 같은 적어도 1개의 히드록시기를 포함하는 지환족 에스테르류 등을 사용 할 수 있다. 적어도 1개의 히드록시기를 포함하는 에스테르 화합물의 양은 마그네슘 1몰당 0.001 내지 5몰이며, 바람직하게는 1몰당 0.01 내지 2몰이 적당하다.

본 발명에 사용되는 또 다른 전자 공여체로 알콕시기를 가지는 실리콘 화합물로는 $R_nSi(OR)_{4-n}$ (여기서 R은 탄소수가 1 내지 12인 탄화 수소, n은 1에서 3의 자연수)의 일반식을 갖는 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸페닐메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 에틸트리아이소프로폭시실란, 비닐트리부톡시실란, 에틸실리케이트, 부틸실리케이트 및 메틸트리아릴록시실란 등의 화합물을 사용할 수 있다. 이들의 양은 마그네슘 1몰당 0.05 내지 3몰이 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 0.1 내지 2몰이다.

액상의 마그네슘 화합물 용액과 적어도 1개의 히드록시기를 포함하는 에스테르 화합물과 알콕시 실리콘 화합물의 접촉 반응 온도는 0 내지 100°C가 적당하며, 10 내지 70°C가 더욱 바람직하다.

마그네슘 화합물 용액은 일반식 $Ti(OR)_aX_{4-a}$ (R은 탄화수소기, X는 할로젠원자 및 a는 $0 \leq a \leq 4$ 의 자연수)로 나타내어지는 액체 상태의 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합물과 반응시켜 촉매입자를 재결정시킨다. 일반식 중 R은, 바람직하게는 탄소원자 1 내지 10개의 알킬기를 가르킨다. 일반식을 만족하는 티타늄 화합물의 종류에는 $TiCl_4$, $TiBr_4$ 및 TiI_4 와 같은 사할로젠화 티타늄; $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 및 $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ 과 같은 삼할로젠화 알콕시 티타늄; $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ 및 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 와 같은 이할로젠화 알콕시 티타늄; $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$ 및 $Ti(OC_4H_9)_4$ 와 같은 테트라알콕시 티타늄이 포함된다. 또한, 상기한 티타늄 화합물의 혼합물도 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직한 티타늄 화합물은 할로젠 함유 티타늄 화합물이며, 더욱 바람직한 티타늄 화합물은 사염화티타늄이다.

할로알칸 화합물은 최소 하나 이상의 할로젠을 포함하는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가진 화합물이며, 이들의 혼합물도 사용할 수 있다. 예로는 모노클로로메탄, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 테트라클로로메탄, 모노클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 모노클로로프로판, 모노클로로부탄, 모노클로로-세컨더리부탄, 모노클로로-터셔리부탄, 모노클로로시클로hexan, 클로로벤젠, 모노브로모메탄, 모노브로모프로판, 모노브로모부탄 및 모노아이오도메탄 등이 있다. 바람직한 할로알칸 화합물은 클로로알칸 화합물이다.

마그네슘 화합물 용액을 재결정시킬 때 사용하는 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합물의 양은 마그네슘 화합물 1 몰당 0.1 내지 200몰이 적당하며, 바람직하기로는 0.1몰 내지 100몰이고, 더욱 바람직하기로는 0.2몰 내지 80몰이다. 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합비는 몰비로 0.05 내지 0.95가 적당하며, 더욱 바람직하기로는 0.1 내지 0.8이다. 마그네슘 화합물 용액과 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합물을 반응시킬 때 반응조건에 따라 재결정된 고체 성분의 모양, 크기는 많이 변화한다. 따라서 마그네슘 화합물 용액과 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합물과의 반응은 충분히 낮은 온도에서 행하여, 고체 성분을 생성시키는 것이 좋다. 바람직하기로는 -70°C 내지 70°C에서 접촉반응을 실시하는 것이 좋고, 더욱 바람직하기로는 -50°C 내지 50°C에서 수행하는 것이 유리하다. 접촉 반응 후 서서히 반응 온도를 올려서 50°C 내지 150°C에서 0.5시간 내지 5시간 동안 충분히 반응시킨다.

상기에서 얻은 고체 촉매 입자는 티타늄 화합물과 더 반응시킬 수 있다. 이때 사용하는 티타늄 화합물은 티타늄 할라이드 및 알콕시 관능기의 탄소수가 1 내지 20개인 할로겐화알콕시 티타늄이 유리하다. 경우에 따라서는 이들의 혼합물도 사용할 수가 있다. 이들 중 바람직하기로는 티타늄 할라이드와 알콕시 관능기의 탄소수가 1 내지 8개인 할로겐화알콕시 티타늄이 적절하며, 보다 바람직하기로는 티타늄 테트라할라이드가 적당하다.

상기의 과정을 통해서 제조된 고체 티타늄 촉매 성분은 디에틸알루미늄클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄세스퀴클로라이드, 이소프레닐알루미늄 또는 이들의 혼합물과의 접촉 반응을 통해서 전환성화시키게 된다.

이들 유기 알루미늄 화합물은 촉매 티타늄 화합물 1몰당 0.05몰~50.0몰의 양을 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하기로는 티타늄 화합물 1몰당 0.1몰~10.0몰의 비율로 주입하는 것이 좋다. 반응 온도는 바람직하게는 -50°C~50°C, 더욱 바람직하기로는 -20°C~30°C에서 수행하는 것이 유리하다. 접촉 반응 후 서서히 반응 온도를 올려서 0°C~150°C에서 0.5시간~7시간 동안 반응시킨다.

본 발명에서 고체 착물 티타늄 촉매 성분(a)은 중합 반응에 성분으로 사용되기 전에 에틸렌 또는 α -올레핀으로 전중합하여 사용할 수 있다. 전중합은 헥산과 같은 탄화수소 용매 존재 하에서 충분히 낮은 온도와 에틸렌 또는 α -올레핀 압력 조건에서 상기의 촉매 성분과 트리에틸알루미늄과 같은 유기알루미늄 화합물의 존재하에 행할 수 있다. 전중합은 촉매 입자를 중합체로 둘러싸서 촉매 형상을 유지시켜 중합후에 중합체의 형상을 좋게 하는데 도움을 준다. 전중합후의 중합체/촉매의 무게비는 대개 0.1:1 내지 20:1 이다.

본 발명의 에틸렌 중합 및 공중합 방법은, 상기 (a) 전환성화된 고체착물 티타늄 촉매 및 (b) 주기율표 제II족 또는 제III족 유기금속 화합물로 구성된 촉매계를 사용하여 수행된다. 특히 상기 촉매(a)는 에틸렌의 단독 중합 및 에틸렌과 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐 및 1-헥센과 같은 탄소수 3개 이상의 α -올레핀과의 공중합에 유용하게 사용된다.

본 발명에서 유익한 유기금속 화합물(b)은 MR_n 의 일반식으로 표기할 수 있는데, 여기에서 M은 마그네슘, 칼슘, 아연, 붕소, 알루미늄 및 갈륨과 같은 주기율표 II족 또는 IIIA족 금속 성분이며, R은 메틸, 에틸, 부틸, 헥실, 옥틸 및 데실과 같은 탄소수 1 내지 20개의 알킬기를 나타내며, n은 금속 성분의 원자수를 표시한다. 보다 바람직한 유기금속 화합물로는 트리 에틸알루미늄 및 트리이소부틸알루미늄과 같은 탄소수 1개 내지 6개의 알킬기를 가진 트리알킬알루미늄과 이들의 혼합물이 유익하다. 경우에 따라서는 에틸알루미늄 디클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드 및 디이소부틸알루미늄히드라이드와 같은 한개 이상의 할로젠 또는 히드라이드를 함유하는 유기알루미늄 화합물이 사용될 수 있다.

중합 반응은 유기용매 부재 하에서 기상 또는 벌크 중합이나 유기용매 존재 하에서 액상 슬러리 중합 방법으로 가능하다. 이들 중합법은 산소, 물 및 촉매독으로 작용할 수 있는 기타 화합물의 부재 하에서 수행된다. 액상 슬러리 중합의 경우에 바람직한 고체 착물 티타늄 촉매(a)의 중합 반응계상의 농도는 용제 1리터에 대하여 촉매의 티타늄 원자를 기준으로 약 0.001 내지 5 밀리몰, 바람직하기로는 약 0.001 내지 0.5 밀리몰이다. 용제로는 펜탄, 헥산, 헵탄, n-옥탄, 이소옥탄, 시클로헥산 및 메틸시클로헥산과 같은 알칸 또는 시클로알칸; 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 이소프로필벤젠, 에틸톨루엔, n-프로필벤젠 및 디에틸벤젠과 같은 알킬아로마틱; 클로로벤젠, 클로로나프탈렌 및 오소-디클로로벤젠과 같은 할로겐화 아로마틱; 및 이들의 혼합물이 유익하다. 기상중합의 경우 고체 착물 티타늄 촉매(a)의 양은 중합반응 용량 1리터에 대하여 촉매의 티타늄 원자 기준으로 약 0.001 내지 5 밀리몰, 바람직하기로는 약 0.001 내지 1.0밀리몰, 더욱 바람직하기로는 약 0.01 내지 0.5밀리몰로 하는 것이 좋다. 유기 금속 화합물(b)의 바람직한 농도는 알루미늄 원자로 계산하여 촉매(a)중 티타늄 원자의 몰당 약 1 내지 2,000몰이며, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 500몰이 유익하다.

높은 중합속도를 얻기위해 중합 반응은 중합 공정에 상관없이 충분히 높은 온도에서 수행한다. 일반적으로 약 20 내지 200°C가 적당하며, 더욱 바람직하기로는 20 내지 95°C가 좋다. 중합시의 단량체의 압력은 대기압 내지 100기압이 적절하며, 더욱 바람직하기로는 2 내지 50기압의 압력이 적당하다.

본 발명에서 분자량은 이 분야에서 통상적으로 널리 알려진 용융지수 (ASTM D 1238)로 나타낸다. 용융지수는 일반적으로 분자량이 적을수록 그 값이 크게 나타난다. 그리고, 중합체의 분자량 분포는 GPC(Gel Permeation Chromatography)로 측정하여 얻었으며, 이의 측정방법은 이 분야에서 통상적으로 알려진 방법을 사용하였다.

본 발명의 중합방법에서 얻어진 생성물은 고체의 에틸렌 단독 중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체이며, 중합체의 수율도 충분히 높아서 촉매 잔사의 제거가 필요하지 않고, 우수한 겔보기 밀도와 유동성을 갖고 있다.

이하 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예1

촉매 제조

고체 착물 티타늄 촉매성분은 다음의 3단계의 과정을 통하여 제조되었다.

(i) 단계 : 마그네슘 용액의 제조

질소 분위기로 치환된, 기계식 교반기가 설치된 1.0l 반응기에 $MgCl_2$ 19.0g, 데칸 400ml를 넣고 700rpm으로 교반시킨 다음, 2-에틸헥산올 120ml를 투입한 후, 온도를 120°C로 올린 다음 3시간 동안 반응시켰다. 반응 후에 얻어진 균일용액을 실온(25°C)으로 식혔다.

(ii) 단계 : 마그네슘 용액과 히드록시기를 포함하는 에스테르와 알콕시 실란 화합물의 접촉반응

실온으로 식힌 마그네슘 용액에 2-히드록시에틸 메타아크릴레이트 1.2ml와 에틸실리케이트 12.0ml를 첨가하여 1시간 동안 반응시켰다.

(iii) 단계: 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합물의 처리 및 티타늄 화합물 반응

상기 용액을 15°C로 조정하고 사염화티타늄 40ml와 사염화메탄 40ml 혼합용액을 1시간 동안 적가하였다. 적가가 완료되면 1시간에 걸쳐 반응기의 온도를 70°C로 승온시켜 1시간 동안 유지하였다. 교반을 정지한 후 상층의 용액을 분리한 다음 남은 고체층에 데칸 150ml와 사염화티타늄 150ml를 연속으로 주입하고 온도를 90°C로 상승시킨 후 2시간 동안 유지하였다. 반응 후 반응기를 실온으로 냉각하여 미반응 유리 사염화티타늄이 제거될 때까지 헥산 400ml를 주입하여 세척하였다. 제조된 고체 촉매의 티타늄 함량은 4.6%이었다.

전활성화

제조된 고체 티타늄 촉매를 티타늄 원자 기준으로 6mmol/l가 되도록 200ml의 헥산 슬러리로 소분하였다. 고체 티타늄 촉매 헥산 슬러리 용액의 온도를 0°C로 낮추고, 교반시키면서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml를 천천히 주입하였다. 주입이 완료된 후에 용액 온도를 20°C로 상승시키고, 5시간 동안 교반시켜 고체 티타늄 촉매 성분을 전활성화시켰다. 5시간 경과 후에는 교반을 종료하고, -10°C에서 보관하였다.

중합

용량 2리터의 고압 반응기를 오븐에 말린 후 뜨거운 상태로 조립한 후 질소와 진공을 교대로 3회 조작하여 반응기 안을 질소 분위기로 만들었다. n-헥산 1,000ml를 반응기에 주입한 후 트리이소부틸알루미늄 1밀리몰과 고체 촉매를 티타늄 원자 기준으로 0.03밀리몰을 주입하고, 수소 1,000ml를 주입하였다. 교반기를 700rpm으로 교반시키면서 반응기의 온도를

80°C로 올리고 에틸렌 압력을 80psi로 조정된 다음, 한 시간 동안 중합을 실시하였다. 중합이 끝난 후 반응기의 온도를 상온으로 내리고, 중합 내용물에 과량의 에탄올 용액을 가하였다. 생성된 중합체는 분리수집하고, 50°C의 진공오븐에서 최소한 6시간 동안 건조하여 백색 분말의 폴리에틸렌을 얻었다.

중합 활성(kg폴리에틸렌/g촉매)은 사용한 촉매량(g)당 생성된 중합체의 무게(kg)비로 계산하였다. 중합 결과는 중합체의 겉보기 밀도(g/ml), 용융지수(g/10분) 및 분자량 분포 (Mw/Mn)와 함께 표1에 나타내었다.

실시예2

실시예1의 전활성화 과정에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml를 1M 에틸알루미늄디클로라이드 3.0ml로 바꾸어 전활성화를 실시하였다. 중합반응은 실시예1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표1에 나타내었다.

실시예3

실시예1의 전활성화 과정에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml를 1M 에틸알루미늄세스퀴클로라이드 3.0ml로 바꾸어 전활성화를 실시하였다. 중합반응은 실시예1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표1에 나타내었다.

실시예4

실시예1의 전활성화 과정에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml를 1M 이소프레닐알루미늄 3.0ml로 바꾸어 전활성화를 실시하였다. 중합반응은 실시예1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표1에 나타내었다.

실시예5

실시예1의 전활성화 과정에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml를 1M 에틸알루미늄세스퀴클로라이드 6.0ml로 바꾸어 전활성화를 실시하였다. 중합반응은 실시예1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표1에 나타내었다.

실시예6

실시예1의 전활성화 과정에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml를 1M 에틸알루미늄세스퀴클로라이드 7.5ml로 바꾸어 전활성화를 실시하였다. 중합반응은 실시예1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표1에 나타내었다.

실시예7

실시예1의 전활성화 과정에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml를 1M 에틸알루미늄디클로라이드 1.5ml 및 1M 에틸알루미늄세스퀴클로라이드 1.5ml로 바꾸어 전활성화를 실시하였다. 중합반응은 실시예1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표1에 나타내었다.

실시예8

실시예1의 전활성화 과정에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml를 1M 이소프레닐알루미늄 1.5ml 및 1M 에틸알루미늄세스퀴클로라이드 1.5ml로 바꾸어 전활성화를 실시하였다. 중합반응은 실시예1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표1에 나타내었다.

비교예1

실시예1의 전활성화를 실시하지 않고, 중합반응은 실시예1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표1에 나타내었다.

비교예2

실시예1의 전활성화를 실시하지 않고, 중합반응은 실시예1의 조건으로 트리이소부틸알루미늄 1밀리몰 대신 트리에틸알루미늄 1밀리몰을 사용하여 실시하였으며 그 결과는 표1에 나타내었다.

표1. 중합 결과

실시에	활성 (kg PE/g촉매)	겉보기 밀도 (g/ml)	용융지수 (g/10min)	분자량 분포 (Mw/Mn)
1	5.6	0.39	2.7	8.3
2	5.4	0.39	2.6	8.4
3	6.1	0.37	2.9	7.6
4	6.2	0.38	2.4	8.9
5	6.1	0.38	2.6	7.9
6	5.8	0.37	2.7	8.1
7	6.3	0.38	2.2	8.4
8	6.3	0.39	2.6	8.6
비교예1	5.8	0.23	2.4	7.2
비교예2	4.3	0.37	2.2	6.7

발명의 효과

본 발명의 방법에 따르면, 간단하고 용이한 공정으로 촉매 활성을 높게 유지하면서, 중합체의 겉보기 밀도가 높으면서도 넓은 분자량 분포를 가진 에틸렌 중합체 및 공중합체를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음의 (a) 및 (b)의 존재 하에 에틸렌을 중합 또는 공중합하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법:

(a) 다음의 단계를 포함하여 이루어지는 제조방법에 의하여 제조된 전환성화된 고체 착물 티타늄 촉매;

(i) 할로젠화 마그네슘 화합물과 알코올을 접촉 반응시켜 마그네슘 용액을 제조하는 단계;

(ii) 여기에 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 에스테르 화합물과 알콕시기를 갖는 실리콘 화합물을 반응시키는 단계;

(iii) 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합물을 반응시켜 고형의 티타늄 촉매를 얻는 단계;

(iv) 상기 고형의 티타늄 촉매를 디에틸알루미늄클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄세스퀴클로라이드, 이소프레닐알루미늄 또는 이들의 혼합물로 전환성화시키는 단계; 및

(b) 주기율표 제Ⅱ족 또는 제Ⅲ족 유기금속 화합물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 (iii) 단계에서 얻은 고형의 티타늄 촉매 성분을 전환성화하기 전에 티타늄 화합물과 최소 1회 이상 반응시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 에스테르 화합물은 2-히드록시 에틸아크릴레이트, 2-히드록시 에틸메타아크릴레이트, 2-히드록시 프로필 아크릴레이트, 2-히드록시 프로필메타아크릴레이트, 4-히드록시

부틸아크릴레이트, 펜타에리스톨 트리아크릴레이트와 같은 적어도 1개의 히드록시기를 포함하는 불포화 지방산 에스테르류; 2-히드록시에틸 아세테이트, 메틸 3-히드록시 부틸레이트, 에틸 3-히드록시 부틸레이트, 메틸 2-히드록시 이소부틸레이트, 에틸 2-히드록시 이소부틸레이트, 메틸-3-히드록시-2-메틸 프로피오네이트, 2,2-디메틸-3-히드록시 프로피오네이트, 에틸-6-히드록시 헥사노에트, t-부틸-2-히드록시 이소부틸레이트, 디에틸-3-히드록시 글루타레이트, 에틸락테이트, 이소프로필 락테이트, 부틸 이소부틸 락테이트, 이소부틸 락테이트, 에틸 만델레이트, 디메틸 에틸 타르트레이트, 에틸 타르트레이트, 디부틸 타르트레이트, 디에틸 시트레이트, 트리에틸 시트레이트, 에틸 2-히드록시 카프로에이트, 디에틸 비스-(히드록시 메틸)말로네이트와 같은 적어도 1개의 히드록시기를 포함하는 지방족 모노에스테르 또는 폴리에스테르류; 2-히드록시 에틸 벤조에이트, 2-히드록시 에틸 살리실레이트, 메틸 4-(히드록시 메틸)벤조에이트, 메틸 4-히드록시 벤조에이트, 에틸 3-히드록시 벤조에이트, 4-메틸 살리실레이트, 에틸 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 프로필 4-히드록시 벤조에이트, 페닐 3-히드록시 나프타노에이트, 모노에틸렌 글리콜 모노 벤조에이트, 디에틸렌 글리콜 모노벤조에이트, 트리에틸렌 글리콜 모노벤조에이트와 같은 적어도 1개의 히드록시기를 포함하는 방향족 에스테르류; 또는 히드록시 부틸락톤과 같은 적어도 1개의 히드록시기를 포함하는 지환족 에스테르류이고, 상기 알콕시기를 가지는 실리콘 화합물은 $R_nSi(OR)_{4-n}$ (여기서 R은 탄소수가 1 내지 12인 탄화 수소, n은 1 내지 3의 자연수)의 일반식을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 알콕시기를 가지는 실리콘 화합물은 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸페닐메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 에틸트리아이소프로톡시실란, 비닐트리부톡시실란, 에틸실리케이트, 부틸실리케이트 또는 메틸트리아릴록시실란인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 티타늄 화합물은 일반식 $Ti(OR)_aX_{4-a}$ (R은 탄화수소기, X는 할로젠원자 및 a는 $0 \leq a \leq 4$ 의 자연수)를 만족하는 것이고, 상기 할로알칸 화합물은 최소 하나 이상의 할로젠을 포함하는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가진 화합물 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 티타늄 화합물은 $TiCl_4$, $TiBr_4$ 및 TiI_4 와 같은 사할로젠화 티타늄; $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 및 $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ 와 같은 삼할로젠화 알콕시티타늄; $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ 및 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 와 같은 이할로젠화 알콕시티타늄; 또는 $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$ 및 $Ti(OC_4H_9)_4$ 와 같은 테트라알콕시티타늄이고, 상기 할로알칸 화합물은 모노클로로메탄, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 테트라클로로메탄, 모노클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 모노클로로프로판, 모노클로로부탄, 모노클로로-세컨더리부탄, 모노클로로-터셔리부탄, 모노클로로시클로헥산, 클로로벤젠, 모노브로모메탄, 모노브로모프로판, 모노브로모부탄 또는 모노아이오도메탄인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 주기율표 제Ⅱ족 또는 제Ⅲ족 유기금속 화합물은 다음의 일반식을 갖는 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법:



[여기에서, M은 마그네슘, 칼슘, 아연, 붕소, 알루미늄 및 갈륨과 같은 주기율표 II족 또는 IIIA족 금속 성분이고, R은 메틸, 에틸, 부틸, 헥실, 옥틸 및 데실과 같은 탄소수 1 내지 20개의 알킬기이고, n은 금속 성분의 원자가임].