



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08F 4/00 (2006.01)

C08F 4/32 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 210/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0004712

(43) 공개일자 2007년01월09일

(21) 출원번호 10-2006-7018722

(22) 출원일자 2006년09월12일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년09월12일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/002479

(87) 국제공개번호 WO 2005/095468

국제출원일자 2005년03월08일

국제공개일자 2005년10월13일

(30) 우선권주장 04101020.8 2004년03월12일 유럽특허청(EPO)(EP)
60/554,110 2004년03월17일 미국(US)

(71) 출원인 바젤 폴리올레핀 게엠베하
독일 50389 베셀링 브뤼러 스트라쎄 60

(72) 발명자 레스코니 루이지
이탈리아 아이-44100 페라라 비아 팔레스트로 101
모스카르디 질베르토
이탈리아 아이-44100 페라라 비아 포사토 26
콰이트 안나
이탈리아 아이-44100 페라라 비아 팔레스트로 101

(74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 올레핀 중합용 촉매 시스템

(57) 요약

하기 단계들을 포함하는 방법에 의해 수득가능한 촉매 시스템 용액: a) 방향족 용매 (용매 a)) 중의 메틸알루미늄 산 용액을, 용매 (용매 b)) 중의 하나 이상의 유기-알루미늄 화합물의 용액, 또는 용매 (용매 b)) 중의, 메틸알루미늄이 아닌 하나 이상의 알루미늄 산의 용액과 접촉시키는 단계; (b) 용매 b) 가 방향족 용매이거나 또는 용매 b) 가 용매 a) 보다 비등점이 낮은 경우, 단계 a) 에서 형성된 용액에 용매 a) 및 용매 b) 보다 비등점이 높은 지방족 용매 (용매 c)) 를 첨가하는 단계; 또는 (c) 단계 a) 또는 단계 b) 에서 수득한 용액에 메탈로센 화합물을 용해시키는 단계; 및 (d) 상기 용액으로부터 용매 a) 또는, 용매 a) 및 용매 b) 를 실질적으로 제거하는 단계.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 단계들을 포함하는 방법에 의해 수득가능한 촉매 용액:

a) 방향족 용매 (용매 a)) 중의 메틸알루미늄 (MAO) 용액을, 용매 (용매 b)) 중의, 메틸알루미늄이 아닌 하나 이상의 알루미늄 또는 식 H_jAlU_{3-j} 또는 $H_jAl_2U_{6-j}$ 중 하나 이상의 유기-알루미늄 화합물의 용액과 접촉시키는 단계 {식 중, 치환기 U 는 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 규소 또는 게르마늄 원자를 임의로 포함하는 탄소수 2 내지 20 의 탄화수소기이고, 단 하나 이상의 U 는 할로젠이 아니고, 하나 이상의 U 는 수소가 아니고, j 는 0 내지 1 의 범위이고, 이는 또한 정수가 아닌 수임};

b) 용매 b) 가 방향족 용매이거나 또는 용매 b) 가 용매 a) 보다 비등점이 낮은 경우, 단계 a) 에서 형성된 용액에 용매 a) 및 용매 b) 보다 비등점이 높은 지방족 용매 (용매 c)) 를 첨가하는 단계;

c) 단계 a) 또는 단계 b) 에서 수득한 용액에 메탈로센 화합물을 용해시키는 단계; 및

d) 상기 용액으로부터 방향족 용매(들) (용매 a) 또는, 단계 b) 가 수행되었을 경우 용매 a) 및 용매 b)) 을 실질적으로 제거하는 단계

{이때, 단계 d) 에서 수득한 용액 중의 방향족 용매(들)의 함량은 2 중량% 미만이고; 단계 d) 에서 수득한 최종 용액 중의 메탈로센 화합물의 몰농도는 $1 \cdot 10^{-5}$ 내지 $1 \cdot 10^{-1}$ 몰/ℓ 범위이고, 메틸알루미늄과 유기-알루미늄 화합물 간의 몰비 또는 메틸알루미늄과 단계 b) 에서 사용된 알루미늄 간의 몰비는 10:1 내지 1:10 범위이다}.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 하기 단계들을 포함하는 방법에 의해 수득가능한 촉매 시스템 용액:

a1) 방향족 용매 (용매 a)) 중의 메틸알루미늄의 용액을, 비등점이 용매 a) 보다 높은 지방족 용매 (용매 b)) 중의, 식 H_jAlU_{3-j} 또는 $H_jAl_2U_{6-j}$ 의 하나 이상의 유기-알루미늄 화합물 용액과 접촉시키는 단계 {식 중, 치환기 U 는 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 규소 또는 게르마늄 원자를 임의로 포함하는 탄소수 2 내지 20 의 탄화수소기이고, 단, 하나 이상의 U 는 할로젠 및 수소가 아니고, j 는 0 내지 1 의 범위이고, 이는 또한 정수가 아닌 수이다};

b1) 메탈로센 화합물을 상기 단계 a1) 에서 수득한 용액 중에 용해시키는 단계; 및

c1) 상기 용액으로부터 용매 a) 를 실질적으로 제거하는 단계;

{이 때, 단계 c1) 에서 수득한 용액 중의 용매 a) 의 함량은 2 중량% 미만이고; 단계 c1) 에서 수득한 최종 용액 중의 메탈로센 화합물의 몰농도는 $1 \cdot 10^{-5}$ 내지 $1 \cdot 10^{-1}$ 몰/ℓ 범위이고, 메틸알루미늄과 유기-알루미늄 화합물 간의 몰비는 10:1 내지 1:10 범위이다}.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 식 H_jAlU_{3-j} 또는 $H_jAl_2U_{6-j}$ 의 유기-알루미늄 화합물에서, U 가 선형 또는 분지형 $C_1 - C_{20}$ 알킬 라디칼인 촉매 시스템 용액.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a) 또는 a1) 에서 메틸알루미늄의 용액을 수득하는데 사용되는 용매 a) 가 탄소수 6 내지 12 의 지방족 용매인 촉매 시스템 용액.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 용매 b) 가 탄소수 5 내지 30 의 지방족 용매인 촉매 시스템 용액.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 용매 b) 가 이소도데칸, 이소헥사데칸, 이소에이코산인 촉매 시스템 용액.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 용매 b) 의 비등점이 110 °C 를 초과하는 촉매 시스템 용액.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d) 또는 c1) 이, 단계 b) 또는 b1) 에서 수득된 촉매 시스템을 함유한 용액을 증류함으로써 수행되는 촉매 시스템 용액.

청구항 9.

탄소수 5 내지 30 의 지방족 용매 중에 용해된, 메틸알루미늄, 식 H_jAlU_{3-j} 또는 $H_jAl_2U_{6-j}$ {식 중, U 는 상기 기재되어 있음} 의 유기-알루미늄 화합물 및 메탈로센 화합물의 반응 생성물을 포함하는, 올레핀 중합용 촉매 시스템으로 사용되는 용액.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 촉매 시스템의 존재하에서 탄소수 2 내지 20 의 하나 이상의 올레핀을 접촉시키는 단계를 포함하는, 탄소수 2 내지 20 의 하나 이상의 올레핀을 중합하는 방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 촉매 시스템의 존재하에서 탄소수 2 내지 20 의 하나 이상의 올레핀을 접촉시키는 단계를 포함하는, 탄소수 2 내지 20 의 하나 이상의 올레핀을 중합하기 위한, 용액 중합 방법.

청구항 12.

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 상기 올레핀이 식 $CH_2=CHT$ {식 중, T 는 수소 원자 또는 C_1-C_{18} 알킬 라디칼임} 의 알파-올레핀인 중합 방법.

청구항 13.

하기 특징을 갖는 1-부텐 단일중합체:

- (i) 135 °C 에서 테트라히드로나프탈렌 (THN) 중에서 측정된 고유 점도가 2.5 초과; 바람직하게는 3 초과임;
- (ii) 분자량 분포 Mw/Mn 이 2 내지 4 에 포함됨; 및
- (iii) 용점이 100 °C 내지 115 °C 에 포함됨.

명세서

기술분야

본 발명은 올레핀의 슬러리 (slurry) 및 용액 중합에 유용한 가용성 메탈로센계 촉매 시스템에 관한 것이다.

배경기술

메탈로센 화합물은 올레핀, 특히 알파-올레핀의 중합용의 주지의 촉매 성분이다. 비(非)지지 메탈로센계 촉매 시스템은, 메탈로센 화합물과 알루미나를 용매 중에서 반응시켜 제조한다. 가장 흔히 사용되는 활성화제는 톨루엔 용액 중의 메틸알루미록산이다. MAO 의 주된 단점은, 상대적으로 고비용이고, 많은 양이 필요하다는 것이다(전형적으로, Al/Zr = $10^2 \sim 10^4$ 몰이 사용된다). 더욱이, 중합체 용도 (예를 들어, 최종 중합체의 가능한 식품 응용의 관점에서) 및 공정 폐기물 및 재활용 관리의 견지에서, 톨루엔은, 독성과 관련된 문제들 때문에, 존재하지 않도록 하거나 가능한 한 많이 감소시켜야 한다.

CA 2200243 은, 메틸알루미록산 (MAO) 의 톨루엔 용액에 파라핀을 첨가한 후, 톨루엔을 증류제거하여 톨루엔 사용의 문제를 해결한다. 이의 실시예들에서 나타나듯이, 톨루엔이 제거되더라도, 생성된 혼합물 중에서 MAO 는 용해되지 않고 현탁물로 존재한다. US 6,444,607 에서는, 메탈로센 화합물을 활성화제와 반응시키고, 하나 이상의 알파-올레핀을 첨가하고, 10 부피부 (parts by volume) 이상의 지방족 탄화수소와 혼합하여 알파-올레핀 중합용 촉매 용액을 수득한다. 이러한 방식으로 상기 양이온 활성화 메탈로센 화합물의 용해도는 하나 이상의 알파 올레핀과의 반응에 의해 증가된다.

본 출원인은, MAO/톨루엔-활성화 메탈로센에 의해 성취가능한 것들과 비교하여, (예를 들어 이의 고유 점도값 (I.V.) 으로 나타나는 바) 더 큰 분자량을 가진 중합체가 수득되도록 하는, 톨루엔 함량이 감소된 가용성 촉매 시스템의 신규한 제조 방법을 발견하였다. 더욱이, 상기 방법으로 수득되는 촉매 시스템은, 이용되는 메틸알루미록산의 양을 참조할 때, 개선된 중합 생산성을 나타내고, 시간에 따른 현저한 활성 손실을 겪지 않는다.

발명의 상세한 설명

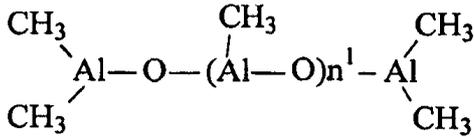
본 발명의 대상은 하기 단계들을 포함하는 방법에 의해 수득가능한 촉매 용액이다:

- a) 방향족 용매 (용매 a)) 중의 메틸알루미록산 (MAO) 용액을, 용매 (용매 b)) 중의, 메틸알루미록산이 아닌 하나 이상의 알루미록산 또는 식 H_jAlU_{3-j} 또는 $H_jAl_2U_{6-j}$ 중 하나 이상의 유기-알루미늄 화합물의 용액과 접촉시키는 단계 {식 중, 치환기 U 는 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 임의로 규소 또는 게르마늄 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 20 의 탄화수소기이고, 단 하나 이상의 U 는 할로젠이 아니고, 적어도 하나 이상의 U 는 수소가 아니고, j 는 0 내지 1 의 범위이고, 또한 이는 정수가 아닌 수임};
- b) 용매 b) 가 방향족 용매이거나 또는 용매 b) 가 용매 a) 보다 비등점이 낮은 경우, 단계 a) 에서 형성된 용액에 용매 a) 및 용매 b) 보다 비등점이 높은 지방족 용매 (용매 c)) 를 첨가하는 단계;
- c) 단계 a) 또는 단계 b) 에서 수득한 용액에 메탈로센 화합물을 용해시키는 단계; 및
- d) 상기 용액으로부터 방향족 용매(들) (용매 a) 또는, 단계 b) 가 수행되었을 경우 용매 a) 및 용매 b)) 을 실질적으로 제거하는 단계

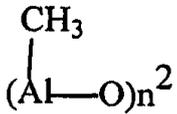
{이때, 단계 d) 에서 수득한 용액 중의 방향족 용매(들)의 함량은 2 중량% 미만이고; 바람직하게는 1 중량% 이하이고; 단계 d) 에서 수득한 최종 용액 중의 메탈로센 화합물의 몰농도는 $1 \cdot 10^{-5}$ 내지 $1 \cdot 10^{-1}$ 몰/l 범위이고, 메틸알루미늄과 유기-알루미늄 화합물 간의 몰비 또는 메틸알루미늄과 단계 b) 에서 사용된 알루미늄 간의 몰비는 10:1 내지 1:10 범위이고; 바람직하게는 5:1 내지 1:5 범위이고; 더욱 바람직하게는 3:1 내지 1:3 범위이다}.

단계 a) 에서 사용된 메틸알루미늄 (MAO) 은, 물을 트리메틸알루미늄과 반응시켜 수득할 수 있다. 이 반응에서, Al/물의 몰비는 바람직하게는 1:1 내지 100:1 사이에 포함된다.

본 발명에 따른 촉매에서 사용되는 메틸알루미늄은 하기 식 중 하나 이상의 화합물:



{식 중, n^1 은 0 또는 1 내지 40 의 정수임}; 또는 고리형 화합물의 경우, 하기 식의 화합물:

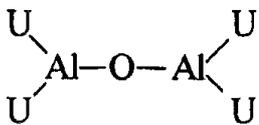


{식 중, n^2 는 2 내지 40 의 정수임} 을 포함하는 선형, 분지형 또는 고리형 화합물인 것으로 고려된다.

상기 식 $\text{H}_j\text{AlU}_{3-j}$ 또는 $\text{H}_j\text{Al}_2\text{U}_{6-j}$ 의 유기-알루미늄 화합물에서, 바람직하게는 치환기 U 는 서로 동일 또는 상이하고, 선형 또는 분지형 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -알킬 또는 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -시클로알킬 라디칼이다. 바람직하게는 U 는 선형 또는 분지형 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -알킬 라디칼이고; 더욱 바람직하게는 U 는 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 헥실 또는 옥틸 라디칼이다.

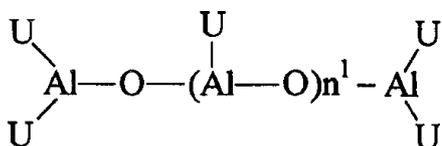
바람직한 유기 알루미늄 화합물은 트리에틸알루미늄 (TEA), 트리이소부틸알루미늄 (TIBA), 트리이소헥실알루미늄, 트리이소옥틸알루미늄이다.

용매 b) 의 용액에 사용가능한 알루미늄산은, 하기 종류의 기를 하나 이상 포함하는 화합물이다:

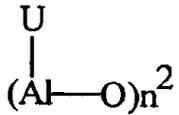


{식 중, 치환기 U 는 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 할로젠 원자, 임의로 규소 또는 게르마늄 원자를 포함하는, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -알킬, $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -시클로알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -아릴, $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -알킬아릴 또는 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -아릴알킬 라디칼이고, 단, 하나 이상의 U 는 할로젠 및 수소 원자가 아니다}.

특히, 선형 화합물의 경우 하기 식:



{식 중, n^1 은 0 또는 1 내지 40 의 정수이고, 치환기 U 는 상기와 같이 정의된다}의 알루미늄산이 사용될 수 있고; 또는 고리형 화합물의 경우 하기 식:



{식 중, n^2 는 2 내지 40 의 정수이고, 치환기 U 는 상기와 같이 정의된다}의 알루미늄산이 사용될 수 있다.

이들은, 물을 알킬 또는 아릴 알루미늄 화합물과 반응시켜 수득할 수 있다. 특히 관심 대상인 알루미늄산은 WO 99/21899 및 WO 01/21674 에 기재된, 알킬 및 아릴기가 특이적 분지형 패턴을 가지는 것들이다.

물과 반응하여 적당한 알루미늄산을 생성할 수 있는 알루미늄 화합물의 비제한적인 예는 WO 99/21899 및 WO 01/21674 에 기재되어 있는데, 하기와 같다: 트리스(2,3,3-트리메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-헥실)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-헵틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-헥실)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-헵틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-프로필-헥실)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3-디에틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-프로필-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-이소프로필-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-이소부틸-3-메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3,3-트리메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3,3-트리메틸-헥실)알루미늄, 트리스(2-에틸-3,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3,3-디메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-이소프로필-3,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-트리메틸실릴-프로필)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-페닐-프로필)알루미늄, 트리스[2-(4-플루오로-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2-(4-클로로-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2-(3-이소프로필-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스(2-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(3-메틸-2-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-페닐-펜틸)알루미늄, 트리스[2-(펜타플루오로페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2,2-디페닐-에틸]알루미늄 및 트리스[2-페닐-2-메틸-프로필]알루미늄, 및 히드로카르빌기 중 하나가 수소 원자로 대체된 대응하는 화합물, 및 히드로카르빌기 중 1 개 또는 2 개가 이소부틸기로 대체된 것들.

본 발명에 따른 사용에 적당한 바람직한 알루미늄산은, 테트라-(이소부틸)알루미늄산 (TIBAO), 테트라-(2,4,4-트리메틸-펜틸)알루미늄산 (TIOAO), 테트라-(2,3-디메틸부틸)알루미늄산 (TDMBAO) 및 테트라-(2,3,3-트리메틸부틸)알루미늄산 (TTMBAO) 이다.

메틸알루미늄산의 용액을 수득하는데 사용가능한 용매 a) 는 탄소수 6 내지 12 의 방향족 용매이다. 바람직하게는 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌이 사용된다.

단계 a) 에 따라, 메틸알루미늄산이 아닌 유기-알루미늄 화합물 또는 알루미늄산을 용매 b) 중에 용해시킨다. 적당한 용매는 방향족 또는 지방족 탄화수소 용매 또는 이들의 혼합물이고, 적당한 방향족 용매는 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌 등 탄소수가 6 내지 12 이며; 적당한 지방족 용매는 펜탄, 헵탄, 이소도데칸, 이소헥사데칸, 이소에이코산 등 탄소수가 5 내지 30 이며, 평균 분자량이 100 내지 200 범위, 바람직하게는 160 내지 180 범위 (ISOPAR® L) 인 ISOPAR® 용매 등의 지방족 용매의 혼합물을 사용할 수 있다. 바람직하게는 용매 b) 는 탄소수 8 내지 30 의 지방족 탄화수소이고(이 경우에 용매 c) 는 사용되지 않음); 더욱 바람직하게는 이는 이소도데칸, 데카히드로나프탈렌 및 이소헥사데칸이다.

바람직하게는 용매 b) 는 비등점이 110 °C 를 초과하는 것이다.

용매 b) 가 방향족 화합물, 또는 방향족 화합물을 포함하는 용매들의 혼합물인 경우, 또는 용매 b) 의 비등점이 용매 a) 보다 낮은 경우에는, 본 발명의 방법에 따르면 용매 c) 가 사용된다. 용매 c) 는 비등점이 용매 a) 및 용매 b) 보다 높은 지방족 화합물 또는 지방족 화합물들의 혼합물이다. 적당한 용매 c) 는 탄소수가 8 내지 30 인 것이고; 용매 c) 의 예는, 옥탄, 데칸, 이소도데칸, 데카히드로나프탈렌, 이소헥사데칸, 이소에이코산, ISOPAR® 이다.

바람직하게는 용매 c) 는 비등점이 110 °C 를 초과하는 것이다.

바람직하게는 본 발명의 방법은 하기 단계들을 포함한다:

a1) 방향족 용매 (용매 a)) 중의 메틸알루미늄의 용액을, 비등점이 용매 a) 보다 높은 지방족 용매 (용매 b)) 중의, 식 H_3AlU_{3-j} 또는 $H_3Al_2U_{6-j}$ 의 하나 이상의 유기-알루미늄 화합물 용액과 접촉시키는 단계 {식 중, 치환기 U 는 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 임의로 규소 또는 게르마늄 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 20 의 탄화수소기이고, 단, 하나 이상의 U 는 할로젠이 아니고, 하나 이상의 U 는 수소가 아니고, j 는 0 내지 1 의 범위이고, 이는 또한 정수가 아닌 수이다};

b1) 메탈로센 화합물을 상기 단계 a1) 에서 수득한 용액 중에 용해시키는 단계; 및

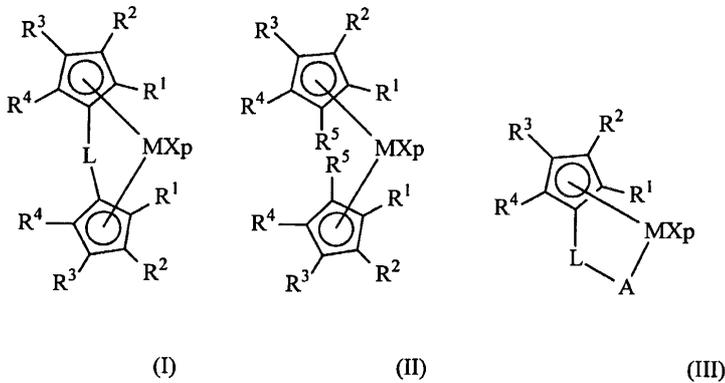
c1) 상기 용액으로부터 용매 a) 를 실질적으로 제거하는 단계;

{이 때, 단계 c1) 에서 수득한 용액 중의 용매 a) 의 함량은 2 중량% 미만이고; 바람직하게는 이는 1 중량% 이하이고; 단계 c1) 에서 수득한 최종 용액 중의 메탈로센 화합물의 몰농도는 10^{-5} 내지 10^{-1} 몰/l 범위이고, 메틸알루미늄과 유기-알루미늄 화합물 간의 몰비는 10:1 내지 1:10 범위이고; 바람직하게는 이는 5:1 내지 1:5 범위이고; 더욱 바람직하게는 3:1 내지 1:3 범위이다}.

본 발명의 목적상, 메탈로센 화합물은 원소 주기율표의 4, 5 족에 속하는 중심 금속 원자에 π -결합을 통해 연결된 하나 이상의 시클로펜타디에닐 부분을 가지는 화합물이고; 바람직하게는 상기 중심 금속은 지르코늄, 티탄 또는 hafnium이다.

상기 촉매 시스템 중의 메탈로센 화합물의 몰농도는 바람직하게는 10^{-5} 내지 10^{-2} 몰/l, 더욱 바람직하게는 10^{-4} 내지 10^{-2} 몰/l 범위이다.

메탈로센 화합물의 바람직한 부류는 하기 식 (I), (II) 또는 (III) 을 가진다.



{식 중, M 은 원소 주기율표의 4, 5 족 또는 란탄족 또는 악티늄족에 속하는 전이금속이고; 바람직하게는 M 은 지르코늄, 티탄 또는 hafnium이고; 치환기 X 는 서로 동일 또는 상이하고, 수소, 할로젠, R^6 , OR^6 , $OCOR^6$, SR^6 , NR^6_2 및 PR^6_2 로 이루어진 군에서 선택되는 모노음이온성 (monoanionic) 시그마 리간드이고, 이 때, R^6 은, 하나 이상의 Si 또는 Ge 원자를 임의로 포함하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴 또는 C_7-C_{20} 아릴알킬기이고; 상기 치환기 X 는 바람직하게는 동일하고, 바람직하게는 수소, 할로젠, R^6 또는 OR^6 이고; 이 때, R^6 은 바람직하게는, 하나 이상의 Si 또는 Ge 원자를 임의로 포함하는 C_1-C_7 알킬, C_6-C_{14} 아릴 또는 C_7-C_{14} 아릴알킬기이고; 더욱 바람직하게는, 상기 치환기 X 는 Cl 또는 Me 이고;

p 는 [상기 금속 M 의 산화 상태 - 2] 에 해당하는 정수이고; 바람직하게는 p 는 2 이고;

L 은, 원소 주기율표의 13 ~ 17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 포함하는 C_1-C_{20} 알킬리덴, C_3-C_{20} 시클로알킬리덴, C_6-C_{20} 아릴리덴, C_7-C_{20} 알킬아릴리덴 또는 C_7-C_{20} 아릴알킬리덴 라디칼, 및 $SiMe_2$, $SiPh_2$ 등의 5 개 이하의 규소 원자

를 포함하는 실릴리덴 라디칼에서 선택되는 2 개의 다리 원자단이고; 바람직하게는 L 은 2 개의 기 $(ZR^7_m)_n$ 이고; Z 는 C, Si, Ge, N 또는 P 이고, 상기 R^7 기는 서로 동일 또는 상이하고, 수소, 또는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴 또는 C_7-C_{20} 아릴알킬기이거나, 또는 2 개의 R^7 이 지방족 또는 방향족 C_4-C_7 고리를 형성할 수 있고;

더욱 바람직하게는 L 은 $Si(CH_3)_2$, $SiPh_2$, $SiPhMe$, $SiMe(SiMe_3)$, CH_2 , $(CH_2)_2$, $(CH_2)_3$ 또는 $C(CH_3)_2$ 에서 선택되고;

R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 는 서로 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 또는 원소 주기율표의 13 ~ 17 족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 포함하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} -알킬, C_3-C_{20} -시클로알킬, C_6-C_{20} -아릴, C_7-C_{20} -알킬아릴 또는 C_7-C_{20} -아릴알킬 라디칼이거나; 또는 2 개의 인접한 R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 는 주기율표의 13 ~ 17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 포함하는 하나 이상의 3 ~ 7 원의 고리를 형성하는데; 예컨대, 상기 시클로펜타디에닐 부분과 함께 하기 라디칼들을 형성하고: 인데닐; 모노-, 디-, 트리- 및 테트라-메틸 인데닐; 2-메틸 인데닐, 3-^t부틸-인데닐, 2-이소프로필-4-페닐 인데닐, 2-메틸-4-페닐 인데닐, 2-메틸-4,5 벤조 인데닐; 3-트리메틸실릴-인데닐; 4,5,6,7-테트라히드로인데닐; 플루오레닐; 5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일; N-메틸- 또는 N-페닐-5,10-디히드로인데노 [1,2-b]인돌-10-일; 5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일; N-메틸- 또는 N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일; 아자펜탈렌-4-일; 티아펜탈렌-4-일; 아자펜탈렌-6-일; 티아펜탈렌-6-일; 모노-, 디- 및 트리-메틸-아자펜탈렌-4-일, 2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디티오펜;

A 는 NR^8 기 또는 산소 또는 황 원자이고, 이 때 상기 기 R^8 은, 원소 주기율표의 13 또는 15 ~ 17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 포함하는, 선형 또는 분지형, 고리형 또는 비고리형, C_1-C_{20} -알킬, C_2-C_{20} 알케닐, C_2-C_{20} 알키닐, C_6-C_{20} -아릴, C_7-C_{20} -알킬아릴 또는 C_7-C_{20} -아릴알킬 라디칼이고; 바람직하게는 A 는 NR^8 기이고, 이때, R^8 은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, 페닐, p-n-부틸-페닐, 벤질, 시클로헥실 및 시클로도데실로 이루어진 군에서 선택되고; 더욱 바람직하게는 R^8 은 t-부틸이다}.

식 (I), (II) 또는 (III) 에 속하는 화합물의 비제한적인 예는 하기 화합물들이다(이들의 메조 (meso) 또는 라세미 이성질체, 또는 이들의 혼합물 중 가능한 경우):

디메틸실란디일비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4-이소프로필인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2,4-디메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2,4,7-트리메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2,4,6-트리메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2,5,6-트리메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2-이소프로필-4-(4'-tert-부틸)-페닐-인데닐)(2,7-메틸-4-(4'-tert-부틸)-페닐-인데닐)-지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2-이소프로필-4-(4'-tert-부틸)-페닐-인데닐)(2-메틸-4-(4'-tert-부틸)-페닐-인데닐)-지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2-이소프로필-4-페닐-인데닐)(2-메틸-4-페닐-인데닐)- 지르코늄 디클로라이드,

메틸(페닐)실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)-지르코늄 디클로라이드,

메틸(페닐)실란디일비스(2-메틸-4-이소프로필인데닐)-지르코늄 디클로라이드,

1,2-에틸렌비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드,

1,2-에틸렌비스(4,7-디메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

1,2-에틸렌비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드,

1,2-에틸렌비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디클로라이드,

1,2-에틸렌비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일(3-tert-부틸-시클로펜타디에닐)(9-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스-6-(3-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜) 디클로라이드;

디메틸실란디일비스-6-(4-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일비스-6-(4-이소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일비스-6-(4-tert-부틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일비스-6-(3-이소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디클로라이드-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디클로라이드-3-(2-메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜]지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디클로라이드-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜]지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디클로라이드-3-메시틸렌시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜]지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일비스-6-(2,4,5-트리메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디tert-부틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디트리메틸실릴-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실릴(*tert*-부틸아미도)(*N*-메틸-2-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-*b*]인돌-6-일)디메틸 티탄

디메틸실릴(*tert*-부틸아미도)(*N*-메틸-2-메톡시-5,6-디히드로인데노[2,1-*b*]인돌-6-일)디메틸 티탄

디메틸실릴(*tert*-부틸아미도)(*N*-메틸-2-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-*b*]피롤-6-일)디메틸 티탄

디메틸실릴(*tert*-부틸아미도)(*N*-메틸-2-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-*b*]피롤-6-일)디메틸 티탄

디메틸실릴(*tert*-부틸아미도)(*N*-에틸-5,6-디히드로인데노[2,1-*b*]인돌-6-일)디메틸 티탄

디메틸실릴(*tert*-부틸아미도)(2,5-디메틸-7*H*-티에노[3',2':3,4]시클로펜타[1,2-*b*]티오펜-7-일) 디메틸 티탄

디메틸실릴(*tert*-부틸아미도)(인데닐)디메틸 티탄

디메틸실릴(*tert*-부틸아미도)(2-메틸-인데닐)디메틸 티탄

디메틸실릴{(2-메틸-1-인데닐)-7-(2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-*b*:4,3-*b'*]-디티오펜)} 지르코늄 디클로라이드

디메틸실릴{(2,4,7-트리메틸-1-인데닐)-7-(2,5-디메틸시클로펜타[1,2-*b*:4,3-*b'*]-디티오펜)} 지르코늄 디클로라이드

디메틸실릴{(2,4,6-트리메틸-1-인데닐)-7-(2,5-디메틸시클로펜타[1,2-*b*:4,3-*b'*]-디티오펜)} 지르코늄 디클로라이드

및 대응하는 디메틸, 클로로메틸, 디히드로 및 n^4 -부타디엔 화합물.

식 (I) 또는 (II) 에 속하는 적당한 메탈로센 착물은 WO 98/22486, WO 99/58539, WO 99/24446, USP 5,556,928, WO 96/22995, EP-485822, EP-485820, USP 5,324,800, EP-A-0 129 368, USP 5,145,819, EP-A-0 485 823, WO 01/47939, WO 01/44318 및 PCT/EP02/13552 에 기재되어 있다.

단계 d) 및 c1) 은 당업계에 공지된 절차에 따라 수행될 수 있다. 바람직하게는 단계 d) 또는 c1) 는, 단계 b) 또는 b1) 에서 수득된 촉매 시스템을 함유한 용매를 증류하여 수행되고, 상기 증류는 대기압에서, 또는 더욱 낮은 증류 온도를 사용하기 위하여 감압하에서 수행될 수 있다.

본 발명에 따라 수득가능한 촉매 시스템의 총 알루미늄/금속 몰비는 10:1 내지 100000:1, 바람직하게는 10:1 내지 50000:1; 더욱 바람직하게는 10:1 내지 10000:1; 더욱 더 바람직하게는 50:1 내지 1000:1 범위이다.

본 발명의 방법에 따라 수득가능한 촉매 시스템은, 이용되는 메틸알루미늄의 양을 참조하면 고효성을 나타내는데, 상기 활성은, 이 촉매가 장시간 후에 사용되더라도 보유하고, 통상의 톨루엔 함유 촉매 시스템보다 더 큰 분자량을 가지는 중합체가 수득되도록 한다. 게다가, 상기 촉매를 사용함으로써, 방향족 용매의 존재가 크게 감소된다.

본 발명의 또 다른 대상은, 메틸알루미늄, 식 H_jAlU_{3-j} 또는 $H_jAl_2U_{6-j}$ {식 중, U 는 상기 기재되어 있음} 의 유기-알루미늄 화합물 및 메탈로센 화합물의 반응 생성물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 시스템으로 사용되는 탄소수 5 내지 30 의 지방족 용매 중의 용액이다.

본 발명의 또 다른 대상은, 상기 기술한 촉매 시스템의 존재하에서 하나 이상의 올레핀을 접촉시키는 단계를 포함하는, 탄소수 2 내지 20 의 하나 이상의 올레핀을 중합하는 방법이다.

탄소수 2 내지 20 의 올레핀의 예는, $CH_2=CHT$ {식 중, T 는 수소 원자 또는 C_1-C_{18} 알킬 라디칼, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센임} 의 알파-올레핀; 고리형 올레핀, 및 폴리엔 예컨대 1,5-헥사디엔, 1,6-헵타디엔, 2-메틸-1,5-헥사디엔, 부타디엔, 이소프렌, 트랜스 1,4-헥사디엔, 시스 1,4-헥사디엔, 6-메틸-1,5-헵타디엔, 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔, 11-메틸-1,10-도데카디엔, 5-에틸리덴-2-노르보르넨이다.

본 발명의 촉매는 특별히 용액 중합 방법을 위해 고안되며, 따라서 본 발명의 또 다른 대상은, 탄소수 2 내지 20 의 하나 이상의 올레핀을 상기 기술한 촉매 시스템의 존재하에서 접촉시키는 단계를 포함하는, 탄소수 2 내지 20 의 하나 이상의 올레핀을 중합하는 용액 중합 방법이다.

본 발명의 방법에 따라 사용되는 바람직한 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 및 1-옥텐 및 이들의 혼합물이다.

상기 보고한 바와 같이, 본 발명의 촉매 시스템을 사용함으로써 고분자량의 중합체를 수득할 수 있다.

따라서, 본 발명의 또 다른 대상은, 하기 특징을 갖는 1-부텐 단일중합체이다:

- (i) 135 °C 에서 테트라히드로나프탈렌 (THN) 중에서 측정된 고유 점도가 2.5 초과; 바람직하게는 3 초과임;
- (ii) 분자량 분포 Mw/Mn 이 2 내지 4; 바람직하게는 2 내지 3 에 포함됨; 및
- (iii) 용점이 100 °C 내지 115 °C; 바람직하게는 100 °C 내지 110 °C 에 포함됨.

하기 실시예들은 예시적이고 비제한적인 목적으로 보고되는 것이다.

실시예

일반 절차 및 특징

화학 약품.

모든 화학 약품들은 표준 Schlenk 방법을 사용하여 취급되어야 한다.

메틸알루미늄옥산 (MAO) 은 Albemarle 사로부터 30 중량%/vol 톨루엔 용액 (d = 0.83 g/cc) 으로 입수되었고, 상기와 같이 사용되었다.

촉매에 C-5 에서, 이용된 공촉매는 MAO 10 중량%/vol 이었고, 이는 Crompton AG (Al 중 톨루엔 용액 1.7 M) 사로부터 입수되었다.

순수한 트리이소부틸알루미늄 (TIBA) 을 상기와 같이 사용하였다.

이소도데칸을 알루미늄으로 정제하여 물 함량이 10 ppm 미만이 되게 하였다.

상기 성분들을 혼합하여 101 g/l TIBA/이소도데칸 용액을 수득하였다.

표준 방법에 따라, Perkin Elmer DSC-7 기기 상의 시차주사열량계 (Differential Scanning Calorimetry, D.S.C.) 로 중합체들의 용점 (T_m) 을 측정하였다. 상기 중합으로부터 수득한 중량 측정된 시료 (5 ~ 7 mg) 를 알루미늄 팬 내에 밀봉하고, 10 °C/분으로 180 °C 가 되도록 가열하였다. 상기 시료를 180 °C 에서 5 분간 유지하여 모든 결정체들이 완전히 용융 되도록 한 후, 10 °C/분으로 20 °C 가 되도록 냉각시켰다. 상기 시료를 20 °C 에서 2 분간 방치한 후, 다시 10 °C/분으로 180 °C 가 되도록 가열하였다. 이 두번째 가열 작업에서, 피크 온도를 용융 온도 (T_m) 로 하였고, 피크의 면적을 용융 엔탈피 (ΔH_f) 로 하였다.

4 개의 혼합-겔 컬럼 PLgel 20 μ m Mixed-A LS (Polymer Laboratories, Church Stretton, United Kingdom) 이 구비된 Waters 150C ALC/GPC 기기 (Waters, Milford, Massachusetts, USA) 를 사용하여 분자량 변수들을 측정하였다. 상기 컬럼의 치수는 300 x 7.8 mm 이었다. 사용된 용매는 TCB 이었고, 유속은 1.0 ml/분으로 유지되었다. 용액 농도는 1,2,4 트리클로로벤젠 (TCB) 중 0.1 g/dl 이었다. 분해를 방지하기 위하여 0.1 g/l 의 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸 페놀 (BHT) 을 첨가하였고, 주입 부피는 300 μ l 이었다. 모든 측정은 135 °C 에서 수행되었다. 1-헥센 중합체 또는 1-부텐 중합체에 대하여 이용가능한 잘 규명된 좁은 분자량 분포의 표준 기준 물질이 없기 때문에, GPC 검정은 복잡하다. 따라서, 분자량이

580 내지 13,200,000 범위인 12 개의 폴리스티렌 표준 시료를 사용하여 보편적 검정 곡선을 획득하였다. Mark-Houwink 관계식의 K 값을 하기로 가정하였다: 폴리스티렌 및 폴리-1-부텐 각각에 대하여 $K_{PS} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$ 및 $K_{PB} = 1.78 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$. 상기 Mark-Houwink 지수 α 를, 폴리스티렌에 대하여는 0.706 으로 및 폴리-1-부텐에 대하여는 0.725 로 가정하였다. 이 접근법에서, 획득된 분자 변수들이 단지 각 쇠의 수력학적 (hydrodynamic) 부피의 추정치이긴 하지만, 이들은 상대적인 비교가 이루어지도록 하였다.

하기 절차에 따라 Rac 디메틸실릴{(2,4,7-트리메틸-1-인데닐)-7-(2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디티오펜)} 지르코늄 디메틸 (A-1) 을 제조하였다: WO 01/47939 에 기재된 바와 같이 하여, 리간드인 [3-(2,4,7-트리메틸인데닐)] [7-(2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디티오펜)] 디메틸 실란을 제조하였다. 이 리간드 30.40 g (72.26 mmol) 및 무수 THF 170 ml 을 질소하에서, 자석 교반 막대가 구비된 원통형의 유리 반응기에 채워넣었다. 이렇게 획득된 갈색 용액을 냉각시키고, 0 °C 로 유지하면서, 헥산 중의 n-BuLi 2.5M 58.4 ml (146 mmol) 를 적하 깔때기 (dropping funnel) 를 통해 적가하였다. 상기 적가 종료 시점에서, 암갈색 용액을 실온에서 1 시간동안 교반한 후, -50 °C 가 되도록 냉각시키고, 그 후 거기에 디에톡시메탄 중의 MeLi 3.05 M 48.6 ml (148.2 mmol) 를 첨가하였다. Schlenk 에서, 16.84 g 의 ZrCl_4 (72.26 mmol) 을 톨루엔 170 ml 중에 슬러리화하였다. 상기 두 혼합물을 -50 °C 에서 유지시키고, ZrCl_4 슬러리를 상기 리간드 2가 음이온 (dianion) 용액에 재빨리 첨가하였다. 첨가 종료시, 상기 반응 혼합물을 실온에 도달하도록 하고, 추가로 1 시간동안 교반하였다. 황록색의 현탁물이 획득되었다. ^1H NMR 분석은 목적 착물로 완전히 전환되었음을 나타낸다. 모든 휘발성 물질을 감압하에서 제거하고, 획득된 갈색의 자유 유동 분말을 Et_2O 100 ml 에 현탁하였다. 수 분동안 교반한 후, 상기 현탁물을 G4 프리트 (frit) 로 여과하였다. 그 후, 상기 프리트 상의 고체를 Et_2O 로 2 회 세정한 후(상기 세정 용매가 갈색에서 황색으로 변할 때까지), 진공하에서 건조하고, 마지막으로, 여과 용액이 황색에서 무색으로 변할 때까지 가온된 톨루엔(60 °C) 으로 상기 프리트 상에서 추출하였다(톨루엔 약 650 ml); 추출물을 감압하에서 건조하여 28.6 g 의 황색 분말을 획득하였는데, 이의 ^1H -NMR 은 불순물이 없는 목적 착물임을 나타내었다. 상기 리간드를 기준으로 한 수율은 73.3% 이었다.

^1H -NMR: (CD_2Cl_2 , 실온), ppm: -2.09 (s, 3H), -0.79 (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 1.04 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.43 (d, 3H, J = 1.37 Hz), 2.52 (s, 3H), 2.57 (d, 3H, J = 1.37 Hz), 6.61 (dq, 1H, J = 7.04 Hz, J = 0.78 Hz), 6.81 (q, 1H, J = 1.37 Hz), 6.85 (dq, 1H, J = 7.04 Hz, J = 0.78 Hz), 6.87 (q, 1H, J = 1.37 Hz), 6.91 (s, 1H).

WO 01/47939 에 따라, Rac 디메틸실릴{(2,4,7-트리메틸-1-인데닐)-7-(2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디티오펜)} 지르코늄 디클로라이드 (A-2) 를 제조하였다.

촉매 시스템의 제조

실시예 1: 촉매 시스템 C-1 의 제조

3.6 cc 의 TIBA/이소도데칸을 2.15 cc 의 10% MAO/톨루엔 용액 (MAO/TIBA, 몰비 2:1) 과 혼합하였다. 그 후, 이 용액에 15 mg 의 A-1 을 용해시켰다. 생성된 용액의 색상은 적자색이었다. 감압하 및 50 °C 에서 증류를 수행하여 상기 용액으로부터 2.12 cc 의 부피를 제거하였다. 최종 용액은 투명한 암자색이었고, 미량의 고체도 없었다. $\text{Al}_{\text{tot}}/\text{Zr} = 200$; MAO/TIBA 2:1 몰/몰. 이 용액을 사용하여 1-헥센 중합을 수행하였다(표 1 참조).

비교예 2: 촉매 시스템 C-2 의 제조

이 실시예는, 13 mg 의 A-1 및 2.8 cc 의 MAO/톨루엔 10% 를 사용하여 실시예 1 과 같이 수행되었다. 실온에서 혼합을 수행하였고, 증류 공정은 수행하지 않았다. 생성된 투명한 적자색 용액을, 제조 후 10 분 후에 1-헥센 중합을 위하여 상기와 같이 사용하였다. $\text{Al}/\text{Zr} = 200$. 이 용액을 사용하여 1-헥센 중합을 수행하였다(표 1 참조).

실시예 3: 촉매 시스템 C-3 의 제조

9.7 cc 의 TIBA/이소도데칸 용액을 1.9 cc 의 30% MAO/톨루엔 용액 (MAO/TIBA, 몰비 2:1) 과 혼합하였다. 그 후, 이 용액에 20 mg 의 A-1 을 용해시켰다. 상기 메탈로센은 완전히 용해하였고, 암자색의 용액은 임의의 미량 잔류 고체를 보이지 않았다. 증류에 의한 회수 시에 2.0 cc 의 용액이 수득되었다. MAO/TIBA 2:1 몰/몰; $Al_{tot}/Zr = 400$. 이 용액을 사용하여 1-헥센 중합을 수행하였다(표 1 참조).

실시예 4: 촉매 시스템 C-4 의 제조

응축기가 구비된 10L 자켓 (jacketed) 교반 탱크 반응기를 사용하여 촉매 용액을 제조하였다. 질소 흐름하에서, 상기 용기 내로 이소도데칸 중의 110 g/l TIBA 용액 2300 g 및 톨루엔 중의 30 중량% MAO 용액 790 ml (Albemarle, $d=0.83$ g/ml) 을 적재하고, 교반하에서 실온에서 1 시간동안 반응시켰다. 이 시간 후, 13.5 g 의 A-1 을 첨가하여 상기 촉매 용액을 형성하였다. 수득된 자주색 용액을 그 후 추가적인 1460 g 의 이소도데칸으로 희석하여 목적하는 최종 농도에 이르게 하였다. 반응기 온도를 55 °C 로 증가시키고, 진공 펌프를 사용하여 압력을 14 mbar-a 로 감소시켜 증류에 의해 톨루엔을 제거하였다. 3 시간 후, 75/25 몰/몰 톨루엔/이소도데칸 혼합물 660 cc 를 응축하였다. 상기 촉매 용액 중의 잔류 톨루엔은 < 1 중량% 이었다. 하기 분석 결과를 가진 촉매 용액 3900 g 이 수득되었다:

Al 3.4 중량%, Zr 580 ppm, Al/Zr 몰비 203 및 촉매 시스템 (촉매 + 공촉매) 농도 107 g/l. 이 용액을 사용하여 1-부텐 중합 테스트를 수행하였다.

비교예 5: 촉매 시스템 C-5 의 제조

Al/Zr 비가 200 및 500 이 되도록 하는데 필요한 적절한 양의 MAO/톨루엔 용액에 A-2 를 용해시켜, 촉매 혼합물을 제조하였다. 상기 용액을 1-부텐 중합 테스트를 수행하는데 사용하기 전에 실온에서 10 분간 교반하였다. 중합 조건 및 수득된 중합체의 특성 데이터는 표 2 에 기록되어 있다.

중합 테스트

1-헥센 중합, 일반 절차.

50 °C 에서, 액체 1-헥센 20 g 에, 상기 보고한 바와 같이 수득된, 메탈로센 0.5 mg 을 함유한 촉매 용액 일정량을 첨가한다. 30 분 후에, 에탄올로 상기 중합을 중지시킨다. 그 후, 아세톤을 첨가하여 중합체를 분리시킨다. 마지막으로, 상기 중합체를 진공하 50 °C 에서 수 시간동안 건조시킨다. 실시예 3 ~ 6 에서는, 활성 변화를 테스트하기 위해서, 수일 후에 동일 촉매 용액을 사용하여 중합 테스트를 반복하였다. 상기 1-헥센 중합 테스트의 결과는 표 1 에 기록되어 있다.

오토클레이브 내에서의 1-부텐 중합, 일반 절차.

자기구동 (magnetically driven) 교반기가 구비된 4-L 자켓 스테인리스-스틸 오토클레이브 및 Flow Record & Control 시스템을 사용한다. 상기 오토클레이브 내로의 모든 유량 (flux), 압력 및 온도는 DCS PC 를 통해 조절한다. 각 테스트 전에, 오토클레이브를 더운 질소 (1.5 barg N_2 , 70 °C, 1 시간) 로 세정한다. 그 후, 실온에서 1-부텐 1350 g 및 $Al(i-Bu)_3$ (헥산 중의 1 M 용액으로서) 6 mmol 를 채운다. 그 후, 상기 오토클레이브를 중합 온도에서 항온시키고, 질소 압력을 이용하여 스테인리스-스틸 바이알 (vial) 을 통해 상기 오토클레이브 내로 상기 촉매/공촉매 혼합물을 함유한 용액을 주입한다. 실시예 13 에서는, 촉매 용액 주입 전에 상기 오토클레이브 내로 300 ml 의 수소를 주입한다. 일정한 온도에서 1 시간동안 중합을 수행한다. 그 후, 교반을 중지하고, 질소를 이용하여 오토클레이브 내의 압력을 20 bar-g 로 증가시킨다. 70 °C 의 물이 담긴 가열된 스테인리스-스틸 탱크 내로 1-부텐/폴리-1-부텐 혼합물을 바닥으로부터 배출한다. 탱크 가열을 중지하고, 0.5 bar-g 의 질소 흐름을 공급한다. 실온으로 냉각시킨 후, 상기 스테인리스-스틸 탱크를 열고, 젖은 중합체를 수습한다. 상기 젖은 중합체를 감압하, 70 °C 에서 오븐에서 건조한다. 135 °C 에서 THN 중에서 폴리부텐의 고유점도 (I.V.) 를 측정하였다.

실시예 9 에서 수득한 중합체는, I.V.가 3.05 이고; 분자량 분포 (Mw/Mn) 가 2.8 이고, 용점 (T_m) 이 103 °C 인 것이 특징이었다.

[표 1]

1-헥센 중합 결과.

실시 예	촉매	노화, 일수	수율, g	활성 Kg/g _{met} h	활성 Kg/g _{tsolid} h	활성 Kg/g _{MAOH}	Mw, GPC	Mn, GPC
1	C-1	0	11.4	45.6	2.1	1.2	355049	128232
2*	C-2	0	10.4	41.5	1.9	1.1	236433	76258
3	C-3	1	13.46	53.8	2.45	1.4	n.a.	n.a.
4		4	12.63	50.5	2.30	1.3	n.a.	n.a.
5		11	11.4	45.6	2.07	1.2	n.a.	n.a.
6		14	12.7	50.8	2.31	1.3	n.a.	n.a.

n.a.: 불가능

* 비교예

실시예 1 및 비교예 2의 촉매 시스템의 성능을 비교한 결과, 본 발명에 따라 제조된 촉매 용액을 사용함으로써 보다 고분자량의 중합체가 수득될 수 있음을 알 수 있다. 또한, 실시예 3은, 촉매 활성이 노화시에도 실질적으로 변하지 않고 남아있음을 나타낸다.

[표 2]

1-부텐 중합 데이터.

실시 예	촉매	mg ⁺	Al(MAO)/Zr	T _{pol}	수율 (g)	활성 kg/(gMAO*h)	I.V. (dL/g, THN)
7*	C-5	2	500	60	130	1.3	2.37
8*	C-5	2	500	80	100	1.0	1.33
9	C-4	2.7	135	60	119	3.3	3.04
10	C-4	2.7	135	70	140	3.9	2.45
11	C-4	2.7	135	80	137	3.8	1.64
12#	C-4	1.35	135	70	159	8.8	1.19

⁺ 사용된 메탈로센 화합물의 mg * 비교예. # 300 ml의 H2를 첨가하였음.

촉매 시스템을 톨루엔에 용해시킨 비교예의 중합 결과와 본 발명에 따른 것들과의 비교에 의하면, 1-헥센 중합에서 나타난 바와 같이, 중합체 분자량의 증가가 본 발명의 촉매 제형물의 장점을 대표하는 것이 명백하다. 또한, 본 발명의 촉매 시스템의 활성이 선행 기술(비교예 7~9)의 것보다 더 높다.