

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁸ (45) 공고일자 2006년01월27일
C08F 4/52 (2006.01) (11) 등록번호 10-0522281

(24) 등록일자 2005년10월11일

(21) 출원번호 10-1998-0041605

(65) 공개번호 10-1999-0036831

(22) 출원일자 1998년10월02일

(43) 공개일자 1999년05월25일

(30) 우선권주장 97/12270 1997년10월02일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 토탈 페트로케미컬스 프랑스
프랑스 에프-92800 뿌또 꾸르 미슐레 4/8

(72) 발명자 쏘드몽 띠에리
프랑스 64270 쌀리에 드 베아른 루뜨 도르페즈 메종 베르제라스

스삐쯔 로제
프랑스 69006 리용 튀 장 브로깅 30

브로이에 장-삐에르
프랑스 69500 브롱 튀 로맹 롤랑 1쎄

말린뉴 장
프랑스 64300 루비엥 메종 라세르

베르델 나탈리
프랑스 81600 가일락 아브뉴 샤를 드 골 76

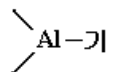
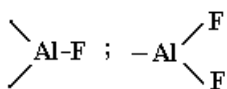
(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 허수준

(54) 올레핀의중합중메탈로센촉매용활성제고체담체, 이와같은담체의제조방법및, 해당하는촉매계및중합방법

요약

하나 이상의 다공성 무기 산화물로부터 형성된 고체 촉매 성분용 담체 입자의 군으로 이루어지며, 이 입자는 표면에, 식:



또는 -Mg-F 의 알루미늄 및/또는 마그네슘 루이스-산 부위를 운반하기 위해 변성되며, 는 담체의 염기 입자에 의해 운반되는 -OH 라디칼과 반응한 관능화제로부터 유래하며, 관능화 반응에 이어서 플루오르화 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는, 올레핀의 중합중 촉매인 메탈로센용 활성제 고체 담체.

하기 (a) - (c) 를 포함하는, 본 발명에 따른 촉매계:

(a) 필요하다면 예비알킬화 처리를 한, 메탈로센 촉매; (b) 조촉매; 및 (c) 상기에 정의된, 메탈로센용 활성제 고체 담체 (메탈로센 촉매 (a) 를 예비알킬화한 경우, 조촉매 (b) 는 생략할 수 있으며, 담체 (c) 는 메탈로센 촉매 (a) 에 함침시킬 수 있으며, 이 촉매는 필요하다면, 상기 담체를 예비-함침하기 전 또는 후에, 예비알킬화 처리할 수 있다).

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 올레핀의 중합에 사용되는 메탈로센 촉매용 활성제 고체 담체, 이와 같은 담체의 제조 방법, 해당하는 촉매계 및, 이와 같은 촉매계를 사용하는 올레핀의 서스펜션 또는 기체-상 중합에 관한 것이다.

메탈로센/알루미늄옥산 촉매계의 존재하에 에틸렌 및 α -올레핀을 (공)중합하는 것은 잘 알려져 있다. 첫번째 발견된, 상기 유형의 매우 활성인 촉매계는 지르코노센: Cp_2ZrCl_2 /알루미늄옥산 기재의 것이다. 메탈로센/알루미늄옥산 촉매계는 중합 매질에 가용성이다. 이 분야에서 연구를 확장한 결과, α -올레핀으로 에틸렌 공중합하는 경우, 분자 사슬내의 공단량체의 분산에 있어 균일성을 향상시킬 수 있는, 가교 메탈로센과 같은 다른 메탈로센 촉매가 발견되었다.

그러나, 알루미늄옥산, 특히 가장 보편적으로 사용되는 메틸알루미늄옥산은 비경제적이며 불안정한 물질이라는 단점을 가지며, 이는 부분적으로, 반응물기를 오염시키고 전달 공정을 매우 복잡하게 하는 상황인, 중합체의 불량한 형태의 원인이 된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 출원사는 올레핀의 중합에 있어 활성이며, 알루미늄옥산을 사용하지 않거나, 이전보다 적은 알루미늄옥산을 사용하는 메탈로센-기재 촉매계를 제공할 목적으로, 상기 문제점을 해결하고자 하였다.

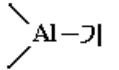
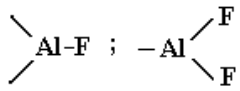
현재, 메탈로센 착화합물은 그의 활성형태에 양이온성을 갖는 것으로 알려져있다. 이는 여러 가지 분광학적 방법 및, 메탈로센/알루미늄옥산 계에 의해 생성된 하나와 메탈로센/안정한 양이온염 계에 의해 생성된 다른 하나의 두 가지 중합체의 동등성에 의하여 확인되었다. 알루미늄옥산의 역할은 메탈로센의 알킬화, 양이온성 착화합물의 형성에 의한 메틸화된 종의 활성화 및 이러한 활성종의 안정화인 것으로 추측된다. 다수의 비-배위결합 카운터음이온이 그의 활성제 역할에 있어 알루미늄옥산을 대신하는 것으로 제안되어 있다 (문헌 [J. Ewen, M. Elder, R. Jones, L. Haspeslagh, J. Atwood, S. Bott and K. Robinson, Makromol. Chem. Macromol. Symp. 48/49, 253 (1991)] 및 [M. Bochmann and S. Lancaster : Organometallics, 12, 633 (1993)]).

본 출원사는 활성 양이온성 착화합물의 카운터음이온이 유리하게는, 중합을 물리적으로 전개시키기 위해 통상적인 찌글러-나타 촉매반응에 사용되는 담체의 것에 필적하도록 정의되고 조절된 구조를 갖는 고체 담체로 이루어질 수 있으며, 상기 담체는 메탈로센을 착화하지 않고 활성화시키는 산 부위를 생성하기 위해 관능화된다는 것을 발견하였다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 따른 고체 담체는 하기에 정의된 바와 같이, 올레핀의 중합중에 활성도의 레벨을 적어도, 순수한 균일계에 의해 나타나는 활성도와 같거나, 종종 그 보다 더 크게 할 수 있는 활성제 담체를 포함한다.

따라서, 본 발명의 주제는 첫째로, 하나 이상의 다공성 무기 산화물로부터 형성된 고체 촉매 성분용 담체 입자의 균으로 이루어지며, 이 입자는 표면에, 하기 식:



또는 -Mg-F의 알루미늄 및/또는 마그네슘 루이스-산 부위를 운반하기 위해 변성되며, 는 담체의 염기 입자에 의해 운반되는 -OH 라디칼과 반응한 관능화제로부터 유래하며, 관능화 반응에 이어 플루오르화 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는, 올레핀의 중합중 촉매인 메탈로센용 활성화제 고체 담체이다.

알루미늄 및/또는 마그네슘 플루오라이드를 직접 사용하면, 적당한 입자-크기 및 다공도를 갖는 담체를 형성함에 있어서, 거의 극복할 수 없는 어려움이 생긴다.

다공성 무기 산화물은 유리하게는, 실리카, 알루미나 및 이들의 혼합물에서 선택된다.

다공성 무기 산화물 입자는 바람직하게는, 하기 특성중 하나 이상을 가진다:

- 7.5 내지 30 nm (75-300 Å) 범위의 직경을 갖는 세공을 포함한다;
- 1 내지 4 cm³/g 범위의 다공도를 갖는다;
- 100 내지 600 m²/g 범위의 비표면적을 갖는다;
- 1 내지 100 μm 범위의 평균 직경을 갖는다.

변성되기 전에, 담체는 그 표면에 nm² 당 특히, 0.25 내지 10 개의 -OH 라디칼, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 4 개의 -OH 라디칼을 갖는다. 변성된 후에, 상기 담체는 nm² 당 적어도 부분적으로 플루오르화된 알루미늄 및/또는 마그네슘 루이스-산 부위 수 만큼의 -OH 라디칼을 갖는다.

담체는 다양한 종류일 수 있다. 그것의 성질, 수화 상태 및 물을 보유할 수 있는 능력에 따라, 목적하는 -OH 라디칼의 표면 함량에 따른 다소의 강도로 탈수 처리를 행할 수 있다.

숙련된 당업자는 일상 시험에 의하여, 목적하는 -OH 라디칼의 표면 함량에 따라 선택한 담체에 적용하여야 할 탈수 처리를 결정할 수 있다.

예를 들어, 담체가 본 발명의 바람직한 구현예에 따른 실리카로 만들어진 경우, 이 실리카를, 100 내지 1000 °C, 바람직하게는 140 내지 800 °C 에서, 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체로 퍼지하면서, 예를 들어 절대 압력 1 x 10⁻² 밀리바의 진공하 또는 대기압하에서, 예를 들어 적어도 60 분동안 가열할 수 있다. 이와 같은 열처리에 있어서, 탈수를 가속화하기 위해, 실리카를 예를 들어 NH₄Cl 과 혼합할 수 있다.

상기 열처리가 100 내지 450 °C 인 경우, 이어서 실란화 처리를 하는 것도 가능하다. 이러한 종류의 처리로써, 담체의 표면을 더욱 소수성으로 하기 위해 담체의 표면에 그래프트된 규소로부터 유도된 종을 생성할 수 있다. 이러한 실란은 예를 들어, 메톡시트리메틸실란과 같은 알콕시트리알킬실란, 또는 트리메틸클로로실란 또는 트리에틸클로로실란과 같은 트리알킬클로로실란일 수 있다.

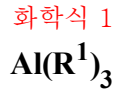
일반적으로, 이러한 실란은 유기 실란 용액내에서 상기 담체의 서스펜션을 형성함으로써 담체에 적용된다. 이러한 실란은 예를 들어, 담체상의 OH 라디칼의 몰당 0.1 내지 10 몰의 농도를 가질 수 있다. 이와 같은 용액용 용매는 헥산 또는 헵탄과 같은 직쇄 또는 측쇄 지방족 탄화수소, 시클로헥산과 같은, 임의로 치환된 지환족 탄화수소, 톨루엔, 벤젠 또는 크실렌과 같은 방향족 탄화수소에서 선택될 수 있다. 실란 용액에 의한 담체의 처리는 일반적으로, 50 °C 내지 150 °C 에서 1 내지 48 시간동안 교반하면서 수행된다.

실란화 후에, 예를 들어 시폰화 또는 여과에 의해 용매를 제거하고, 이어서 바람직하게는, 예를 들어 담체의 그램 당 0.3 l 의 용매를 사용하여 담체를 완전히 세척한다.

담체의 표면 -OH 라디칼 함량은 예를 들어, 하기와 같은 공지된 기술을 사용하여 분석할 수 있다: 담체를 CH₃MgI 와 같은 유기마그네슘 화합물과 반응시키고, 발생된 메탄의 양을 측정하는 것 (문헌 [McDaniel, J. Catal., 67, 71 (1981)]); 담체를 트리에틸알루미늄과 반응시키고, 발생된 에탄의 양을 측정하는 것 (문헌 [Thesis of Veronique Gachard-Pasquet, Universite Claude Bernard, Lyon 1, France, 1985, pages 221-224]).

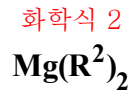
본 발명에 따라, 상기의, 적어도 부분적으로 플루오르화된 알루미늄 및/또는 마그네슘 루이스-산 부위는 담체 염기 입자에 의해 운반되는 -OH 라디칼과 하기에서 선택된 하나 이상의 관능화제의 반응에 의해 형성되며, 상기 관능화 반응에 이어서 플루오르화 반응을 수행한다:

- 하기 화학식 (1) 의 화합물:



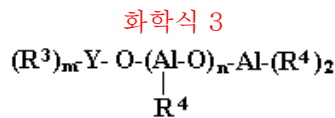
[식중, 동일하거나 상이한 R¹ 기는 각각 C₁-C₂₀ 알킬기를 나타낸다];

- 하기 화학식 (2) 의 화합물:



[식중, 동일하거나 상이한 R² 기는 각각 C₁-C₂₀ 알킬기를 나타낸다];

- 하기 화학식 (3) 의 화합물:



[식중,

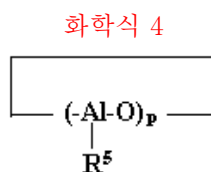
- 동일하거나 상이한 R³ 기는 각각 C₁-C₁₂ 알킬기 또는 C₁-C₁₂ 알콕시기를 나타내며;

- 동일하거나 상이한 R⁴ 기는 각각 C₁-C₁₂ 알킬기 또는 C₁-C₁₂ 알콕시기를 나타내며;

- Y 는 Al 또는 Si 를 나타내며, Y = Al 일 때, m 은 2 의 값 이고, Y = Si 일 때, m 은 3 의 값이며;

- n 은 0 의 값이거나, 1 내지 40 의 정수이며, 바람직하게는, n 은 0 의 값이거나 1 내지 20 의 정수이다];

- 하기 화학식 (4) 의 화합물:



[식중,

- R⁵ 기는 각각 C₁-C₈ 알킬기를 나타내며;

- p 는 3 내지 20 의 정수이다].

화합물 (1) 의 예로, 식중 R¹ 기가 메틸, 에틸, 부틸 및 헥실을 나타내며, 알루미늄이 1, 2 또는 3 개의 다른 기를 운반할 수 있는 것을 언급할 수 있으며; 바람직한 화합물 (1) 은 트리에틸알루미늄이다.

화합물 (2) 의 예로, 식중 R² 기가 메틸, 에틸 및 부틸을 나타내는 것을 언급할 수 있으며; 바람직한 화합물 (2) 는 (n-부틸)(sec-부틸)마그네슘이다.

화합물 (3) 의 예로, 디부톡시알루미늄옥시트리에톡시실란 (C₂H₅O)₃Si-O-Al-(OC₄H₉)₂, 테트라이소부틸디알루미늄옥산 (iBu)₂Al-O-Al(iBu)₂ 및 직쇄 알킬알루미늄옥산 올리고머, 특히 식중 R³ 및 R⁴ 가 메틸기인 것을 언급할 수 있다.

화합물 (4) 는 시클릭 알킬알루미늄옥산 올리고머이며; 특히, 식중 R⁵ 가 메틸기인 것을 언급할 수 있다.

본 발명은 또한, 메탈로센 촉매로 예비-함침한 상태의, 상기 언급한 바와 같은 플루오르화 관능화 담체에 관한 것이며, 이 메탈로센 촉매는 필요하다면, 담체를 예비-함침하기 전 또는 후에 예비알킬화 처리한다.

본 발명은 또한, 하나 이상의 다공성 무기 산화물로부터 형성되며, 표면에 -OH 라디칼을 운반하는, 고체 촉매 성분용 담체 입자의 기를, 그 입자 상의 알루미늄 및/또는 마그네슘 루이스-산 부위를 그래프트할 수 있는 관능화제를 사용하여 관능화하고; 이어서, 이와 같이 그래프트된 상기 담체 입자를 플루오르화 처리하는 것을 특징으로 하는, 올레핀의 중합중 촉매인 메탈로센용 활성제 고체 담체의 제조 방법에 관한 것이다.

이 방법을 수행하기 위해, 상기에 기재한 것과 같은 담체 입자 및 상기에 기재한 것과 같은 관능화제를 사용할 수 있다.

이 공정을 수행하는 바람직한 방법에서, 관능화는 상기 관능화제를 함유한 용매 매질중의 상기 입자의 서스펜션을, - 150 °C 내지 + 150 °C 범위의 온도에서, 1 분 내지 12 시간 범위의 시간동안 처리하고, 이어서 세척후, 그래프트된 입자를 회수함으로써 수행된다. 용매는 특히, 지방족, 지환족 및 방향족 탄화수소에서 선택되며, 더욱 바람직하게는, 온도 및 시간 조건이 30 내지 100 °C 및 1 내지 3 시간이다. 특히, 입자의 그램당 0.5 내지 20 mmol 의 관능화제를 사용한다.

관능화후, (아르곤 또는 질소와 같은) 불활성 기체 중에서의 열처리를 바람직하게는, 상기 불활성 기체에 의한 유동층베드 내에서, 임의로 수행할 수 있으며, 상기 처리는 R³ 및/또는 R⁴ 알콕시 라디칼을 운반하는 관능화제로부터 유래할 수 있는, 표면에 존재하는 알콕시기를 제거하기 위한 것이다. 이러한 열처리, 또는 열분해는 유리하게는 약 200 - 600 °C 에서, 약 1 - 10 시간동안 수행한다. 이 처리를 수행하지 않는다면, 알콕시기가 최종 플루오르화 전에 시도될 수 있는 산화 처리중 산소와의 반응에 의해 형성되는 물의 원인이 될 수 있다. 이는 물이 고체 담체에 역효과 또는 독작용을 일으키기 쉬우므로, 미량의 물이라도 제거하는 것이 바람직하기 때문이다.

상기에 지정한 산화 처리는 유리하게는, 산소에 의한 유동층베드 내에서 예를 들어 200 - 600 °C 에서 1 - 10 시간동안 관능화된 담체 입자를 열처리하는 것으로 이루어진다. 이러한 처리로써, 담체 표면의 산성을 증가시켜, 결과적으로 촉매계의 성능을 증가시킬 수 있다.

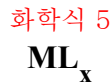
라디칼 R¹, R², R³, R⁴ 및 R⁵ 는 최종 플루오르화 단계중에 적어도 부분적으로 F 로 치환된다. 플루오르화 처리는, 관능화된 담체 입자를 필요하다면, 불활성 기체내 열처리후, 및/또는 산화후에 1 분 내지 24 시간 범위의 시간동안, 20 내지 800 °C 범위의 온도에서 기체상 히드로플루오르산과 접촉시킴으로써, 수행할 수 있으며; 그러나, 히드로플루오르산은 유리하게는, (NH₄)₂SiF₆ 에 의해 치환될 수 있으며, 이 경우, 필요하다면, 불활성 기체내 열처리후, 및/또는 산화후에 관능화된 담체 입자를 분말상 (NH₄)₂SiF₆ 과 혼합하며; (NH₄)₂SiF₆ 에 의한 실질적인 플루오르화 처리는 특히, 앞서 언급한 담체 입자 및 (NH₄)₂SiF₆ 의 혼합물을 아르곤 또는 질소와 같은 불활성 기체로 서서히 유동화하는 것과 열처리를 약 300 내지 500 °C 의 온도에서 약 1 내지 10 시간동안 수행하는 것으로 이루어진다. 일반적으로, 특히 상기 담체 입자에 대해 1 내지 5 중량 %, 특히 3 내지 5 중량 % 의 플루오르를 플루오르화에 사용한다 (5 중량 % 초과외 값일 때, 담체는 분해된다.).

본 발명은 또한 하기를 포함하는, 올레핀의 중합용 촉매계에 관한 것이며:

- (a) 필요하다면 예비알킬화 처리를 한, 메탈로센 촉매;
- (b) 조촉매; 및
- (c) 상기에 정의된, 또는 상기에 정의된 방법으로 제조된, 메탈로센용 활성제 고체 담체,

메탈로센 촉매 (a) 를 예비알킬화한 경우, 조촉매 (b) 는 생략할 수 있으며, 담체 (c) 는 메탈로센 촉매 (a) 에 함침시킬 수 있으며, 이 촉매는 필요하다면, 상기 담체를 예비-함침하기 전 또는 후에, 예비알킬화 처리할 수 있다.

메탈로센 촉매 (a) 는 일반적으로 하기 화학식 (5) 의 화합물로 이루어진다:



[식중,

- M 은 문헌 [Handbook of Chemistry and Physics, 61st ed.] 에 따른 원소 주기율표의 4b 족에 속하는 전이금속을 나타내며;

- L 은 전이금속에 배워된 리간드를 나타내며, 이중 하나 이상의 리간드 L 은 시클로알카디에닐-형 주쇄를 가지며,

- x 는 전이금속의 원자가와 같고, 그 수가 전이금속 M 의 원자가와 같은 리간드 L 은 동일하거나 상이하다].

특히, M 은 Ti, Zr 또는 Hf 이다.

"시클로알카디에닐-형 주쇄를 갖는 기" 의 표현은 시클로알카디에닐기 그 자체 또는 치환된 시클로알카디에닐기를 의미하는 것으로 해석하여야 한다.

바람직하게는, 시클로알카디에닐기는 시클로펜타디에닐기이다.

화학식 ML_x 의 화합물이 시클로알카디에닐-형 주쇄를 갖는 기를 둘 이상 함유하는 경우, 둘 이상의 이들 기는 2 가 라디칼에 의해 서로 연결될 수 있다. 각각의 2 가 라디칼은 메틸렌 라디칼 ($-\text{CH}_2-$), 에틸렌 라디칼 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 또는 트리메틸렌 라디칼 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 과 같은 알킬렌 라디칼일 수 있으며, 이와 같은 알킬렌 라디칼은 예를 들어, 이소프로필리덴 라디칼과 같은 하나 이상의 탄화수소기로 또한 치환될 수 있으며; 2 가 라디칼은 또한, 디알킬실릴렌 (디메틸실릴렌), 디아릴실릴렌 (디페닐실릴렌) 또는 알킬아릴실릴렌 (메틸페닐실릴렌) 라디칼의 예와 같이, 예를 들어 하나 이상의 탄화수소기에 의해 임의로 치환된 실릴렌 ($-\text{SiH}_2$) 기일 수 있다.

시클로알카디에닐기가 치환되는 경우, 치환기는 특히, C_1 - C_{20} 알킬, C_2 - C_{20} 알케닐, 아릴 및 아랄킬기에서 선택된다. 동일한 시클로알카디에닐 고리상의 인접한 위치에 있는 두 치환기는 서로 연결되어, 상기 시클로알카디에닐 고리상에 축합된 방향족 또는 비-방향족 고리를 형성할 수 있다. 상기 시클로알카디에닐 고리가 시클로펜타디에닐 고리인 경우, 생성되는 축합환은 인테닐, 테트라히드로인테닐, 플루오레닐 또는 옥타히드로플루오레닐 고리일 수 있다.

또한, 하나 이상의 리간드 L 은 하기에서 선택될 수 있다:

- 하기 식의 기:

$-\text{O}-$; $-\text{S}-$; $-\text{NR}^6-$; 또는 $-\text{PR}^6$

(식중, R^6 는 수소 또는, 실릴, 알킬 또는 아릴기에서 선택된 기를 나타내며, 여기서 알킬 및 아릴기는 임의로 할로겐화될 수 있다), 이것의 유리 원자중 하나는 전이금속 M 원자와 연결되어 있고, 유리 원자의 다른 하나는, 시클로알카디에닐 주쇄를 갖는 리간드 L 에 그 자체가 연결된 2 가 라디칼에 연결되어 있다;

- 하기 식의 기:



(식중, R^7 은 상기 R^6 과 동일한 의미를 갖는다), 이것의 유리 원자는 시클로알카디에닐 주쇄를 갖는 리간드 L 에 그 자체가 연결된 2 가 라디칼에 연결되어 있다;

2 가 라디칼의 예는 2 개의 시클로알카디에닐 리간드를 운반하는 시약을 설명한 상기에 기재되어 있다.

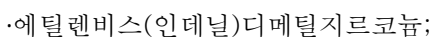
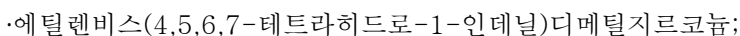
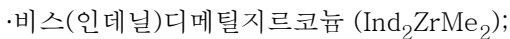
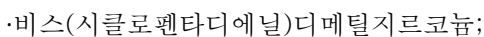
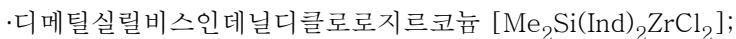
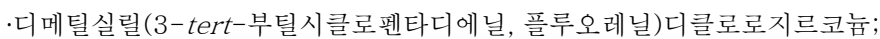
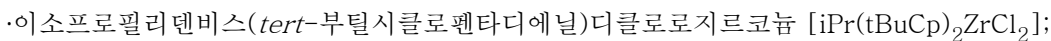
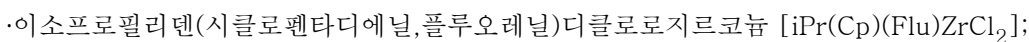
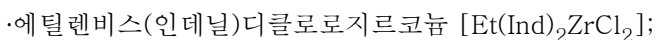
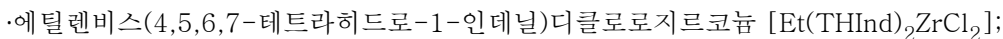
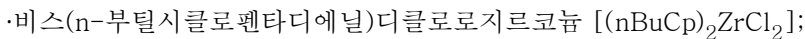
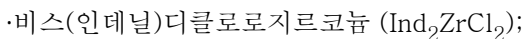
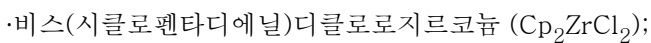
상기에 언급한 것과 다른 리간드 L 은 하기에서 선택될 수 있다:

- 직쇄 또는 측쇄 알킬기 (예로, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 및 부틸) 와 같은 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기; 시클로알킬기 (예로, 시클로펜틸 및 시클로헥실); 아릴기 (예로, 페닐); 알카릴기 (예로, 톨릴); 및 아랄킬기 (예로, 벤질);

- 메톡시, 에톡시, 부톡시 및 페녹시와 같은 알콕시기; 및

- 플루오르, 염소, 브롬 및 요드와 같은 할로젠.

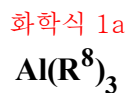
예를 들면, 메탈로센 촉매는 하기 화합물에서 선택될 수 있다:



- 이소프로필리텐(시클로펜타디에닐, 플루오레닐)디메틸지르코늄;
- 디메틸실릴(3-*tert*-부틸시클로펜타디에닐, 플루오레닐)디메틸지르코늄;
- 비스(시클로펜타디에닐)디페닐지르코늄;
- 비스(시클로펜타디에닐)디벤질지르코늄;
- 디메틸실릴(테트라메틸시클로펜타디에닐, *tert*-부틸아미노)디클로로지르코늄 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}((\text{CH}_3)_4\text{C}_5, (\text{CH}_3)_3\text{CN})\text{ZrCl}_2$;
- 디메틸실릴(테트라메틸시클로펜타디에닐, *tert*-부틸아미노)디메틸티타늄 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}((\text{CH}_3)_4\text{C}_5, (\text{CH}_3)_3\text{CN})\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$;
- 비스(시클로펜타디에닐)디클로로티타늄;
- 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라히드로-1-인데닐)디클로로티타늄;
- 에틸렌비스(인데닐)디클로로티타늄;
- 이소프로필리텐(시클로펜타디에닐, 플루오레닐)디클로로티타늄;
- 디메틸실릴(3-*tert*-부틸시클로펜타디에닐, 플루오레닐)디클로로티타늄;
- 비스(시클로펜타디에닐)디메틸티타늄;
- 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라히드로-1-인데닐)디메틸티타늄;
- 에틸렌비스(인데닐)디메틸티타늄;
- 이소프로필리텐(시클로펜타디에닐, 플루오레닐)디메틸티타늄;
- 디메틸실릴(3-*tert*-부틸시클로펜타디에닐, 플루오레닐)디메틸티타늄;
- 디메틸실릴(테트라메틸시클로펜타디에닐, *tert*-부틸아미노)디클로로티타늄 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}((\text{CH}_3)_4\text{C}_5, (\text{CH}_3)_3\text{CN})\text{TiCl}_2$.

조촉매 (b) 에 있어서, 이들은 특히 하기에서 선택된다:

(b1) 하기 화학식 (1a) 의 알킬알루미늄:



[식중, 동일하거나 상이한 R^8 기는 에틸, 이소부틸, n-헥실 및 n-옥틸과 같은, 탄소수 1 내지 12 의 치환 또는 비치환된 알킬; 알콕시; 아릴; 할로겐; 수소 또는 산소를 나타내며; R^8 중 적어도 하나는 알킬을 나타낸다]

(b2) 알루미늄 세스퀴할라이드;

(b3) $\text{Y} = \text{Al}$ 인 상기에 정의한 바와 같은 화학식 (3) 의 화합물로 이루어진 화학식 (3a) 의 화합물;

(b4) 상기에 정의한 바와 같은 화학식 (4) 의 화합물.

조촉매 (b) 의 예로, 메틸알루미늄옥산, 트리이소부틸알루미늄 및 트리에틸알루미늄을 들 수 있다.

상기에 언급한 바와 같이, 메탈로센 촉매는 활성제 담체상에 예비-함침될 수 있다. 이러한 예비-함침은 하기와 같이 수행될 수 있다:

활성제 담체를 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소에서 선택된 용매와 메탈로센의 서스펜션에 담근다. 이 조작을 0 내지 140 °C 에서 1 시간 내지 10 시간동안 수행한다. 메탈로센의 비율은 활성제 담체에 대해 0.01 내지 20 질량 % 를 나타낸다. 이 조작후, 상청액을 제거하기 위해 혼합물을 가만히 따른다. 이어서, 담체를, 담체의 그램당 50 내지 300 ml 의 용매량으로, 20 내지 140 °C 에서 수회 세척한다.

또한, 이미 언급한 바와 같이, 메탈로센 (a) 를 예비알킬화할 수 있으며; 활성제 담체를 메탈로센 (a) 로 예비-함침하는 경우, 상기 예비알킬화는 예비-함침 전 또는 후에 수행할 수 있다.

예비알킬화는 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 또는 측쇄 알킬기를 갖는, 알킬리튬 또는 알킬마그네슘과 같은 알킬화제를 사용하여, 하기 조건하에 수행할 수 있다:

메탈로센 또는 함침된 고체 담체를, 메탈로센 10 밀리그램당 또는 담체 그램당 10 내지 50 ml 의 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소에서 선택된 용매를 함유한 슈렌크 튜브에 채운다. 혼합물의 온도는 -100 내지 0 °C 로 한다. 메탈로센 몰당 1 내지 5 몰의 알킬화제를 도입한다. 이것들을 도입한 후, 반응 혼합물을, 서서히 실온에 가까워지도록 방치한다. 조작 시간은 1 내지 10 시간으로 한다.

본 발명에 따른 촉매계내에서, 메탈로센의 전이금속에 대한 조촉매 (b1) 또는 (b2) 의 Al 몰비는 특히 1 내지 10,000, 특히 1 내지 2000 이며; 메탈로센 (a) 의 전이금속에 대한 조촉매 (b3) 또는 (b4) 의 Al 몰비는 특히 1 내지 10,000, 특히 10 내지 200 이다. 또한, 활성제 고체 담체는 특히, 메탈로센 촉매의 μmole 당 0.01 내지 2000 mg, 특히 0.01 내지 200 mg 범위의 양으로 사용한다.

본 발명은 또한, 상기 정의한 바와 같은 촉매계의 존재하에, 서스펜션 또는 기체상내의 올레핀 호모중합 또는 공중합 방법에 관한 것이다.

중합 (호모중합 및 공중합) 에 사용될 수 있는 올레핀은 예를 들면, 탄소수 2 내지 20 의 올레핀, 특히 이러한 기의 α -올레핀이다. 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-헥센, 3-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-데센 및 1-테트라데센, 또는 이들의 혼합물을 올레핀으로서 언급할 수 있다. 특히, 올레핀은 에틸렌이다.

중합 공정을 서스펜션내에서 수행할 경우, 이는 하기 방법으로 수행할 수 있다: 지방족 탄화수소와 같은 불활성 매질내 촉매계의 서스펜션을 반응기로 도입하고, 이 때, 메탈로센 (a) 의 농도는 0.5 $\mu\text{mol/l}$ 내지 10 $\mu\text{mol/l}$ 로, 조촉매 (b) 의 농도는 0.01 내지 5 mmol/l 로, 활성제 고체 담체의 양은 0.5 내지 1000 mg/l 로 하며, 이어서, 올레핀 또는 올레핀들을 1 내지 250 바 범위의 압력에서 도입하고, 이 때, (공)중합을 -20 °C 내지 250 °C 범위의 온도에서, 5 분 내지 10 시간 범위의 시간동안 수행한다.

지방족 탄화수소로서 n-헵탄, n-헥산, 이소헥산, 이소펜탄 또는 이소부탄을 사용할 수 있다.

바람직한 조건은 하기와 같다:

- 0.5 내지 60 바 범위의 압력;

- 10 °C 내지 중합체의 용점보다 조금 낮은 (이 용점보다 5 °C 낮은) 온도사이의 온도.

중합을 기체상내에서 수행하는 경우, 이는 하기와 같이 수행할 수 있다: 올레핀 또는 올레핀들을 1 - 60 바의 압력, 10 내지 110 °C 범위의 온도에서, 촉매계의 교반 베드 및/또는 유동층베드가 있는 반응기내로 주입한다. 이 경우, 메탈로센 촉매는 활성제 담체내로 함침시키고, 조촉매는 반응기내로 주입에 의하여 또는, 반응기내로 주입된 고체 충전물의 함침에 의하여 도입한다.

앞서 언급한 중합 방법은 생산할 중합체의 용융흐름지수를 조절하기 위해 사슬-전달제를 포함할 수 있다. 수소를 사슬-전달제로 사용할 수 있으며, 이는 반응기로 주입된 올레핀/수소 혼합물의 물을 기준으로 90 % 이하, 바람직하게는 0.01 내지 60 % 범위의 양으로 도입한다.

중합체 입자의 우수한 형태학적 조절이 요구된다면, 본 발명의 촉매계상에서 서스펜션, 또는 바람직하게는 기체-상 중합 단계를 수행하고, 이어서 수득한 예비중합체 입자를 적당한 서스펜션 또는 기체-상 (공)중합 공정에 도입하는 것이 바람직하다. 예비중합은, 예비중합체가 뒤이어 사용될 중합 공정에 어느 정도 맞추어 수행한다.

하기 실시예에 의하여 본 발명의 범위를 제한하지 않고 설명한다. 이들 실시예에서, 하기 약자를 제조된 (공)중합체에 대해 사용한다.

\bar{M}_w = 중량-평균 분자질량,

\bar{M}_n = SEC 로 측정된 수-평균 분자질량,

\bar{M}_w/\bar{M}_n = 다분산도,

% mm = NMR 로 측정된 메조 디아드(diads) 의 백분율.

제조된 메탈로센 촉매용 활성제 고체 담체는 하기 제조 단계에 따라 나타낸다: SiO₂/ 관능화제/ O₂ (산화)/ F (플루오르화).

활성도 및 생산율은 각각 10² g/mol·h 및 g/mol 미만일 때 0 으로 간주한다.

사용한 모든 용기 및 반응기는 다른 언급이 없다면, 아르곤으로 퍼지하고, 합성은 아르곤 대기하에 수행한다.

(공)중합 반응에 있어서, 다른 언급이 없다면, 농도는 (공)중합에 사용되는 용매의 양을 기준으로 한다.

실리카의 실란올기를 관능화하는 데 사용되는 시약:

디(sec-부톡시)알루미늄옥시트리에톡시실란, (C₂H₅O)₃-Si-O-Al-(OC₄H₉)₂

MgBu₂ = (n-부틸)(sec-부틸) 마그네슘

TEA = 트리에틸알루미늄

사용되는 메탈로센 촉매:

Cp₂ZrCl₂, Ind₂ZrCl₂, Ind₂ZrMe₂, Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, Et(Ind)₂ZrCl₂: 상기에 정의됨.

사용되는 조촉매:

MAO = 메틸알루미늄옥산

TiBA = 트리이소부틸알루미늄

TEA = 트리에틸알루미늄

활성도 (다른 언급이 없다면 이는 최대 활성도임) 에 대해 (공)중합체/g_{cat}·h 의 g 및 생산율에 대해 (공)중합체/g_{cat} 의 g 으로 나타낸 표현에서, g_{cat} 는 활성제 고체의 질량 + 메탈로센의 질량을 의미한다.

I - 에틸렌의 중합

압력 : 4 바

온도 : 80 °C

서스펜션 매질 : 300 cm³ 의 헵탄

실시예 1:

(a) 활성제 고체 담체 SiO₂/디부톡시알루미늄옥시트리에톡시실란/O₂/F 의 제조

300 m²/g 의 비표면적을 갖는 실리카 (그레이스(Grace)사에서 상품명 "GRACE 332" 로 시판중) 를 하기 온도 프로그램에 따라 동적진공(dynamic vacuum) 처리하였다:

- 20°C 내지 100°C, 30 분;
- 100°C 내지 130°C, 30 분;
- 130°C 내지 450°C, 1 시간 30 분; 및
- 450°C 유지, 2 시간.

이 처리를 하여 1 mmol OH/g 함유 실리카를 수득하였다. 열처리한 실리카 1 그램을 헵탄 20 cm³ 에 넣어 서스펜션을 만들었다. 이 서스펜션을 디부톡시알루미늄옥시트리에톡시실란 (352.5 g/mol) 846 mg 으로 50°C에서 1 시간동안 처리하였다. 반응 종료시, 헵탄 100 cm³ 을 가했다. 10 분간 교반후, 서스펜션을 따라내어 상청액을 제거하였다. 세척조작을 3 회 반복하였다. 최종 세척후, 스톡 (stock) 을 100 °C에서 1 시간 동적진공하에 건조시켰다. 이어서, 이 스톡을 하기 온도 프로그램에 따라 아르곤으로 유동화된 베드로서 처리하였다:

- 20°C 내지 130°C, 1 시간;
- 130°C 내지 450°C, 1 시간;
- 450°C 유지, 1 시간;
- 450°C 내지 20°C, 2시간.

산소로 스톡을 유동화시키는 것외에는 앞의 것과 동일하게 열처리하였다.

이어 (NH₄)₂SiF₆ (178 g/mol) 62 mg 을 가했다. 아르곤 기류를 사용하여 완만히 유동화된 이 혼합물을 하기 열처리하였다:

- 20°C 내지 130°C, 1 시간;
- 130°C 내지 450°C, 1시간;
- 450°C 유지, 1 시간;
- 450°C 내지 20°C, 2 시간.

이리하여 고체 담체 ① 을 수득하였다.

(b) 에틸렌의 중합

1 리터 둥근바닥플라스크에 다음을 넣었다: 헵탄 300 cm³, MAO 용액 (톨루엔내 알루미늄 1.53 mol/l) 0.1 cm³, 고체 담체 화합물 ① 17 mg 및 Cp₂ZrCl₂ 0.9 μmol. 이 서스펜션을 500 cm³ 반응기에 주입하였다. 중합온도는 80℃ 이고 에틸렌 압력을 4 바 에서 60 분간 유지하였다. 다음과 같은 폴리에틸렌 6.6 g 을 회수하였다:

$$- \bar{M}_w = 227,000$$

$$- \bar{M}_n = 43,330$$

$$- \bar{M}_w/\bar{M}_n = 5.2$$

실시예 2:

(a) 활성제 고체 담체 SiO₂/MgBu₂/F 의 제조

이 실시예에서 사용되는 실리카는 실시예 1 과 같고 동일한 열처리를 하였다. 이 실리카 4.6 g 을 헵탄 20 cm³ 중 서스펜션에 넣었다. 이 서스펜션을 헥산중 MgBu₂ 용액 13.5 cm³ (1 mol/l) 로 50 °C 에서 1 시간 처리하였다. 반응 종료시, 헵탄 100 cm³ 을 가했다. 10 분간 교반후, 서스펜션을 따라내어 상청액을 제거하였다. 세척조작을 3 회 반복하였다. 최종 세척 후, 스탁을 동적진공하에 100 °C에서 1 시간 건조시켰다.

다음, (NH₄)₂SiF₆ 238 mg 을 가했다. 아르곤 기류로 완전히 유동화한 이 혼합물을 실시예 1 의 (a) 지점 끝에 정의된 열처리를 시켰다.

이리하여 고체 담체 ② 를 수득하였다.

(b) 에틸렌의 중합

이 중합은 고체 담체 화합물 ② 16 mg 을 사용하는 것외에는 실시예 1(b) 에서와 같이 수행하였다.

결과를 표 1 에 나타내었다.

실시예 3:

(a) 활성제 고체 담체 SiO₂/TEA/F 의 제조

이 실시예에서 사용되는 실리카는 실시예 1 의 것과 같고, 동일한 열처리를 하였다. 이 실리카 1 g 을 헵탄 20 cm³ 중 서스펜션에 넣었다. 이 서스펜션을 TEA (헵탄중의 1.5 mol/l) 0.8 cm³ 로 50 °C 에서 1 시간 처리하였다. 반응 종료시, 헵탄 100 cm³ 를 가했다. 10 분간 교반후, 서스펜션을 따라내어 상청액을 제거하였다. 세척조작을 3 회 반복하였다. 최종 세척 후, 동적진공하에 스탁을 100 °C 에서 1 시간 건조시켰다.

다음, (NH₄)₂SiF₆ (178 g/mol) 62 mg 을 가했다. 질소 기류로 완전히 유동화한 이 혼합물을 실시예 1 의 (a) 지점 끝에 정의된 열처리를 가했다.

이리하여 고체 담체 ③ 을 수득하였다.

(b) 에틸렌의 중합

고체 담체 화합물 ③ 14 mg 을 사용하는 것외에는 실시예 1(b) 에서와 동일하게 이 중합을 수행하였다.

결과를 또한 표 1 에 나타내었다.

실시예 4 (비교예):

메탈로센 촉매용 활성제 고체 담체 부재하의 에틸렌 중합

고체 담체 화합물을 사용하지 않는 것외에는 실시예 1 에서와 동일하게 이 중합을 수행하였다. 하기 특성을 갖는 폴리에틸렌을 수득하였다:

- $\bar{M}_w = 214,600$

- $\bar{M}_n = 30,940$

- $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6.9$

결과를 또한 표 1 에 나타내었다.

[표 1]

에틸렌 중합

메탈로센 촉매: Cp_2ZrCl_2 3 $\mu\text{mol/l}$

조촉매 = MAO 0.5 mmol/l

[표 1]

실시예	촉매용 활성제 고체 담체 (mg)	활성도 (gPE/mol Zr · h)	생산율 (gPE/mol Zr)	활성도 (gPE/ g _{cat} · h)	생산율 (gPE/g _{cat})	활성화율*
1	고체 담체 ① (17)	7.31×10^6	4.30×10^6	433.5	255	5.0
2	고체 담체 ② (16)	2.19×10^6	1.36×10^6	147	91	1.5
3	고체 담체 ③ (14)	2.04×10^6	1.61×10^6	137	108	1.4
4 (비교예)	-	1.46×10^6	0.89×10^6	-	-	-

* 활성화율 = 고체의 존재하 및 부재하 활성도의 비
(지르코늄량에 대한 활성도 고려)

실시예 5:

TiBA (헵탄중 1.4 mol/l, 즉 2 mmol/l) 0.4 cm³ 로 MAO 를 대신하고 고체 담체 ① 을 17 mg 대신 15 mg 의 양으로 사용하는 것외에는 실시예 1(b) 의 조건하에서 에틸렌중합 반응을 수행하였다.

결과는 다음과 같았다:

· 활성도 (gPE/mol Zr·h): 0.90×10^6

· 생산율 (gPE/mol Zr): 0.70×10^6

실시예 6 (비교예):

촉매용 활성제 고체 담체를 사용하지 않는 것외에는 실시예 5 에서와 동일하게 에틸렌 중합반응을 수행하였다.

활성도 및 생산율은 영(零)이었다.

실시예 7:

TEA (헵탄중 1.5 mol/l, 즉 5 mmol/l) 1.0 cm³ 로 TiBA 를 대신하는 것외에는 실시예 5 를 반복하였다.

결과는 다음과 같았다:

· 활성도 (gPE/mol Zr·h): 0.49×10^6

· 생산율 (gPE/mol Zr): 0.36×10^6

실시예 8 (비교예):

촉매용 활성제 고체 담체 화합물을 사용하지 않는 것외에는 실시예 7 에서와 동일하게 에틸렌 중합반응을 수행하였다.

결과는 다음과 같았다:

· 활성도 (gPE/mol Zr·h): 1100

· 생산율 (gPE/mol Zr): 880

실시예 9:

Ind₂ZrCl₂ 0.9 μmol 로 Cp₂ZrCl₂ 0.9 μmol 을 대신하는 것외에는 실시예 5 에서와 동일하게 에틸렌 호모중합 반응을 수행하였다.

결과를 표 2 에 나타내었다.

실시예 10:

TiBA 0.1 mmol/l 를 조촉매로 사용하는 것외에는 실시예 9 에서와 동일하게 에틸렌 호모중합 반응을 수행하였다.

결과를 표 2 에 나타내었다.

실시예 11 (비교예):

촉매용 활성제 고체 담체 화합물을 사용하지 않는 것외에는 실시예 9 에서와 동일하게 에틸렌 호모중합 반응을 수행하였다.

결과를 표 2 에 나타내었다.

[표 2]

에틸렌의 중합

메탈로센 촉매: $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ 3 $\mu\text{mol/l}$

촉매용 활성제 고체 담체 (실시에 11 제외) = 고체 담체 ① 10 mg

[표 2]

실시에	조촉매 (mmol/l)	활성도 (gPE/mol Zr · h)	생산율 (gPE/mol Zr)
9	TiBA (2)	1.06×10^6	6.67×10^5
10	TiBA (0.1)	6.72×10^6	4.08×10^5
11 (비교예)	TiBA (2)	1.89×10^5	1.57×10^5

실시에 12:

$\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$ 0.9 μmol 로 Cp_2ZrCl_2 0.9 μmol 을 대신하는 것외에는 실시에 5 에서와 동일하게 에틸렌 호모중합 반응을 수행하였다.

결과를 표 3 에 나타내었다.

실시에 13 및 14:

TiBA 0.5 및 0.1 mmol/l 를 각각 조촉매로 사용하는 것외에는 실시에 12 에서와 동일하게 에틸렌 호모중합 반응을 수행하였다.

결과를 표 3 에 나타내었다.

실시에 15 (비교예):

촉매용 활성제 고체 담체 화합물을 사용하지 않는 것외에는 실시에 12 에서와 동일하게 에틸렌 호모중합 반응을 수행하였다.

결과를 표 3 에 나타내었다.

[표 3]

에틸렌의 중합

메탈로센 촉매: $\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$ 3 $\mu\text{mol/l}$

촉매용 활성제 고체 담체 (실시에 15 제외) = 고체 담체 ① 7.5 mg

[표 3]

실시예	조촉매 (mmol/l)	활성도 (gPE/mol Zr · h)	생산율 (gPE/mol Zr)
12	TiBA (2)	2.37×10^6	1.38×10^6
13	TiBA (0.5)	2.46×10^6	1.40×10^6
14	TiBA (0.1)	1.32×10^7	7.37×10^6
15 (비교예)	TiBA (2)	0	0

실시예 16:

Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ 0.9 μmol 로 Cp₂ZrCl₂ 0.9 μmol 을 대신하고 TiBA 조촉매를 5 mmol/l 의 양으로 사용하는 것외에는 실시예 5 에서와 동일하게 에틸렌 호모중합 반응을 수행하였다.

결과는 다음과 같았다:

·활성도 (gPE/mol Zr·h): 2.02×10^6

·생산율 (gPE/mol Zr): 1.88×10^6

실시예 17 (비교예):

촉매 활성제 고체 담체 화합물을 사용하지 않는 것외에는 실시예 16 에서와 동일하게 에틸렌 호모중합 반응을 수행하였다.

활성도 및 생산율은 영(零)이었다.

실시예 18:

(a) 활성제 고체 담체의 제조: 고체 담체 ①

과정은 실시예 1(a) 에서와 동일하게 수행하였다.

(b) Cp₂ZrCl₂ 로 고체 담체의 예비함침

이어 고체 담체 ① 417 mg 을 70℃ 에서 15 시간동안, Cp₂ZrCl₂ 70 mg 과 함께 톨루엔 50 cm³ 중 서스펜션에 넣었다. 조작 종료시, 혼합물을 따라내어 상청액을 제거하였다. 70 ℃ 에서 15 분간 톨루엔으로 세척조작을 4 회 수행하였다. 각 세척 작업마다 침강조작후 상청액을 제거하였다. 최종적으로, 40 ℃ 에서 40 분간 건조작업을 수행하였다.

고체 담체 ①' 을 수득하였다.

(c) 에틸렌 중합

다음을 1 리터 둥근바닥플라스크에 넣었다: 헵탄 300 cm³, MAO 0.10 cm³ (톨루엔중 알루미늄 1.53 mol/l) 및 예비함침된 고체 담체 ①' 10 mg. 이 서스펜션을 500 cm³ 반응기에 주입하였다. 중합 온도는 80 ℃ 이고 에틸렌의 압력은 4 바였다. 60 분후, 폴리에틸렌 2.2 g 을 회수하였다.

수득한 결과를 표 4 에 나타내었다.

실시예 19 및 20:

고체 담체 ②' 및 ③' 을 수득하기 위해 각각 활성제 고체 담체 ② 및 ③ 을 사용하는 것외에는 실시예 18 에서와 동일한 과정을 수행하였다.

실시예 19 에서, 활성제 고체 담체 ② 1.19 g 및 Cp_2ZrCl_2 55 mg 을 사용하였다.

실시예 20 에서, 활성제 고체 담체 ③ 877 mg 및 Cp_2ZrCl_2 80 mg 을 사용하였다.

결과를 표 4 에 나타내었다.

[표 4]

에틸렌 중합

메탈로센 촉매: Cp_2ZrCl_2

조촉매: MAO 0.5 mmol/l

[표 4]

실시예	고체 담체내로 함침된 메탈로센 촉매의 Zr %	함침된 활성제 고체 담체 또는 촉매의 질량(mg)	활성도 (gPE/mol Zr · h)	활성도 (gPE/g _{cat} · h)
18	0.93	고체 담체 ①' (10)	4.71×10^6	480
19	1.05	고체 담체 ②' (10)	6.08×10^6	700
20	0.45	고체 담체 ③' (9)	1.43×10^7	220

실시예 21:

(a) 활성제 고체 담체의 제조

실시예 2(a) 에서의 고체 담체 ② 에 대해서와 동일한 과정을 수행하였다.

(b) 메탈로센의 예비알킬화

Cp_2ZrCl_2 80 mg 을 톨루엔 20 cm³ 에 용해시켰다. 이어 용액의 온도를 -80℃로 냉각하였다. 다음, 메틸리튬 (에테르중 1.6 mol/l) 0.35 cm³ 을 적가하였다. 첨가 완료후, 반응혼합물을 서서히 실온으로 돌아오도록 방치하였다. 침강후, 상청액을 제거하였다.

(c) 예비함침

단계 (a) 로부터의 고체 담체 ② 및 단계 (b) 로부터의 상청액을 헵탄 30 cm³ 에 혼합하였다. 예비함침 조작의 나머지는 실시예 18(b) 에서와 동일하였다.

(d) 에틸렌의 중합

실시에 18(c) 에서와 동일하게 에틸렌 중합을 수행하였다.

수득한 결과는 다음과 같았다:

- 고체 담체내로 함침된 Zr %: 1.60
- 조촉매: MAO 0.5 mmol/l
- 활성도 (gPE/mol Zr·h): 2.85×10^6
- 활성도 (gPE/g_{cat}·h): 500.

실시에 22:

(a) 활성제 고체 담체의 제조

실시에 2(a) 에서의 고체 담체 ② 에 대해서와 동일한 과정을 수행하였다.

(b) 메탈로센의 예비함침

실시에 18(b) 에서와 동일한 과정을 수행하였다.

(c) 메탈로센의 예비알킬화

예비함침된 고체 담체를 톨루엔 20 cm³ 중 서스펜션에 넣었다. 이어 서스펜션의 온도를 -80 °C 로 냉각하였다. 다음 (에테르중 1.6 mol/l) 메틸리튬 0.14 cm³ 를 적가하였다. 첨가 종료후, 반응혼합물이 서서히 실온으로 돌아오도록 방치하였다. 침강후, 상청액을 제거하였다. 고체 담체를 40 °C 에서 30 분간 건조시켰다.

(d) 중합

에틸렌 중합을 실시에 18(c) 에서와 동일하게 수행하였다.

결과는 다음과 같았다:

- 고체 담체내 함침된 Zr %: 0.60
- 조촉매: MAO 0.5 mmol/l
- 활성도 (gPE/mol Zr·h): 3.64×10^6
- 활성도 (gPE/g_{cat}·h): 240.

실시에 23:

MAO 조촉매 대신 TiBA 조촉매 0.5 mmol/l 를 사용하는 것외에는 실시에 1에서와 동일한 과정을 수행하였다.

결과를 표 6 에 나타내었다.

실시에 24 내지 29 (비교예):

실시예 1(a)의 기술에 따라 하소된 실리카 SiO₂ 또는, 본 발명과 다른 방법, 즉 실시예 25 및 27의 경우에 있어, 각각 (NH₄)₂SiF₆로 SiO₂ 또는 SiO₂/디부톡시알루미늄옥시트리에톡시실란의 플루오르화; 실시예 26 및 28의 경우에 있어, 각각 SiO₂/디부톡시알루미늄옥시트리에톡시실란 및 SiO₂/디부톡시알루미늄옥시트리에톡시실란/O₂ 단계에서의 정지; 및 실시예 29의 경우에 있어, NH₄Cl을 사용한 SiO₂/디부톡시알루미늄옥시트리에톡시실란/O₂의 클로르화에 의해 변성된 실리카를 활성제 고체 담체로서 사용하는 것을 제외하고는 실시예 23을 반복하였다.

실시예 25, 27 및 29에서의 조작 방법을 다음과 같이 요약할 수 있다:

실시예 25

초기 열처리한 실시예 1의 실리카 (1 mmol OH/g 함유 실리카)를 사용하였다.

(NH₄)₂SiF₆ 140 mg을 이 실리카 2 g에 가하고 아르곤 기류로 완전히 유동화한 혼합물에 실시예 1(a)의 끝에 지시된 열처리를 했다.

실시예 27

(NH₄)₂SiF₆ 62 mg을 디부톡시알루미늄옥시트리에톡시실란에 의해 관능화된 스톱에 가하고 동적진공하에 100 °C에서 1시간 건조시키며, 아르곤 기류로 완전히 유동화한 이 혼합물에 실시예 1(a)의 끝에 지시된 열처리를 하는 것을 제외하고는 실시예 1(a)와 동일한 과정을 수행하였다. 실시예 1(a)의 산소 열처리는 여기에서 수행하지 않았다.

실시예 29

NH₄Cl로 (NH₄)₂SiF₆를 대신하는 것외에는 실시예 1(a)에서와 동일한 과정을 수행하였다.

결과를 또한 표 5에 나타내었다.

[표 5]

에틸렌의 중합

메탈로센 촉매: Cp₂ZrCl₂ 3 μmol/l

조촉매: TiBA 0.5 mmol/l

활성제 고체 담체의 양

[표 5]

실시예	활성제 고체 담체	생산율 (gPE/mol Zr)
23	SiO ₂ /디부톡시알루미늄옥시트리에톡시실란/O ₂ /F	6.20 × 10 ⁵
24 (비교예)	SiO ₂	0
25 (비교예)	SiO ₂ /F	0
26 (비교예)	SiO ₂ /디부톡시알루미늄옥시트리에톡시실란	0
27 (비교예)	SiO ₂ /디부톡시알루미늄옥시트리에톡시실란/F	9.76 × 10 ⁴
28 (비교예)	SiO ₂ /디부톡시알루미늄옥시트리에톡시실란/O ₂	0
29 (비교예)	SiO ₂ /디부톡시알루미늄옥시트리에톡시실란/O ₂ /Cl	0

II - 프로필렌 중합

압력 : 4 바

온도 : 40℃

서스펜션 매질 : 헵탄 500 cm³

실시예 30:

(a) 고체 담체 ①의 제조

실시예 1(a) 에서와 동일한 과정을 수행하였다.

(b) 프로필렌의 중합

1 리터 둥근바닥플라스크에 다음을 넣었다: 헵탄 500 cm³, MAO (톨루엔중 알루미늄 1.53 mol/l) 0.16 cm³, (a) 에서 수득된 고체 담체 화합물 17 mg 및 Et(Ind)₂ZrCl₂ (톨루엔중 5.56×10⁻⁴ mol/l) 1.5 μmol. 이 서스펜션을 1 l 반응기에 주입하였다. 중합온도는 40 ℃ 이고 프로필렌 압력은 4 바였다. 75 분후, 용점이 137.6 ℃ 이고, % mm 가 89.6 인 폴리프로필렌 24 g 을 회수한다.

결과를 표 6 에 나타내었다.

실시예 31 (비교예):

촉매활성제 고체 담체를 사용하지 않는 것외에는 실시예 30 에서와 동일한 과정을 수행하였다.

결과를 또한 표 6 에 나타내었다.

실시예 32:

Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ 1.5 μmol 로 Et(Ind)₂ZrCl₂ 1.5 μmol 을 대신하는 것외에는 실시예 30 에서와 동일한 과정을 수행하였다.

결과를 또한 표 6 에 나타내었다.

실시예 33 (비교예):

촉매 활성제 고체 담체를 사용하지 않는 것외에는 실시예 32 에서와 동일한 과정을 수행하였다.

결과를 또한 표 6 에 나타내었다.

[표 6]

메탈로센 촉매 3 $\mu\text{mol/l}$ 사용

조촉매: MAO 0.5 mmol/l

[표 6]

실시예	메탈로센 촉매	촉매용 활성제 고체 담체 (mg)	활성도 (gPP/mol Zr · h)	생산율 (gPP/mol Zr)	활성도 (gPP/ g _{cat} · h)	생산율 (gPP/g _{cat})
30	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	고체 담체 ① (16)	1.67×10^7	1.17×10^7	1582	1108
31 (비교예)	"	-	1.04×10^7	0.81×10^7	-	-
32	Me ₂ (Ind) ₂ ZrCl ₂	고체 담체 ① (16)	0.89×10^7	0.37×10^7	974	405
33 (비교예)	"	-	0.44×10^7	0.34×10^7	-	-

실시예	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	T _{융점} (°C)	% mm
30	37890	16970	2.23	137.6	89.6
31 (비교예)	38150	19270	1.98	135.8	89.8
32	62830	27930	2.25	145.0	92.8
33 (비교예)	61740	26670	2.31	144.3	90.9

III - 에틸렌-헥센 공중합

실시예 34:

1 리터 둥근바닥플라스크에 연속적으로 다음을 도입하였다: 헵탄 300 cm³, 1-헥센 5 cm³, TiBA (헵탄중 1 mol/l) 0.15 cm³, 고체 담체 ① 18 mg 및 Et(Ind)₂ZrCl₂ 1×10^{-7} mol. 이 서스펜션을 불활성 대기하에 500 cm³ 반응기에 도입하였다. 서스펜션 도입후, 에틸렌을 증온(增溫)하에 서서히 도입하여, 80 °C 에서 4 바에 도달시켰다.

30 분간 중합후, 헥센 6.9 중량 % (적외선 분석) 및 융점 113 °C 의 공중합체 17.1 g 을 회수하였다.

결과를 표 7 에 나타내었다.

실시예 35 (비교예):

활성제 고체 담체를 사용하지 않고 메탈로센 촉매 3 $\mu\text{mol/l}$ 및 TiBA 1 mmol/l 을 사용하는 것외에는 실시예 34 에서와 동일한 과정을 수행한다.

회수되는 중합체가 없었다 (참고. 표 7).

실시예 36:

1 리터 둥근바닥플라스크에 연속적으로 다음을 가했다: 헵탄 300 cm³, 1-헥센 5 cm³ 및 TiBA (헵탄중 1 mol/l) 0.13 cm³.

고체 담체 ① 22 mg 및 TiBA 0.2 cm³ 을 50 cm³ 둥근바닥플라스크에 도입하고, 5 분간 교반후, 톨루엔중에 용해된 Et(Ind)₂ZrCl₂ 1.5×10⁻⁷ mol 을 도입하였다.

50 cm³ 플라스크의 내용물을 500 cm³ 플라스크에 도입하였다. 이어 이 모두를 중합 반응기에 도입하였다. 실험은 에틸렌 압력 4 바, 80 °C 에서 수행하였다. 30 분간 중합후, 중합체 20.2 g 을 수득하였다.

결과를 표 7 에 나타내었다.

실시예 37 (비교예):

메탈로센 촉매 0.5 μmol/l 를 사용하고, MAO 0.5 mmol/l 로 TiBA 를 대신하여 사용하며, 알루미늄 비율을 유지하는 것외에는 실시예 35 에서와 동일한 과정을 수행하였다.

30 분간 중합후 공중합체 14.6 g 을 회수하였다.

결과를 또한 표 7 에 나타내었다.

[표 7]

에틸렌 및 1-헥센의 공중합

에틸렌 압력 = 4 바

온도 = 80°C

서스펜션 매질 = 헵탄 300 cm³

[표 7]

실시예	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ 촉매의 μmol/l	촉매용 활성제 고체 담체 (mg)	조촉매 (mmol/l)	30 분후 생산율 (gCOP0/mol Zr)
34	0.5	고체 담체 ① (18)	TiBA (0.5)	1.71 × 10 ⁸
35 (비교예)	3	-	TiBA (1)	0
36	0.5	고체 담체 ① (22)	TiBA (0.5)	1.34 × 10 ⁸
37 (비교예)	0.5	-	MAO (0.5)	9.73 × 10 ⁷

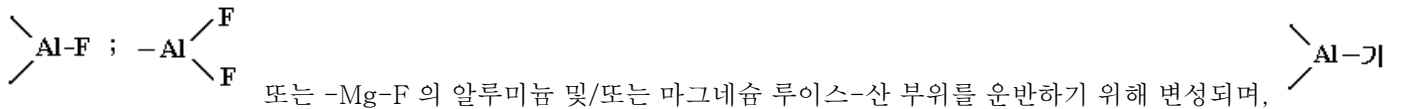
발명의 효과

본 출원사는 비경제적이며 불안정한 물질이라는 단점을 가지며, 중합체의 불량한 형태를 야기함으로써 부분적으로 반응기를 오염시키고 전달 공정을 매우 복잡하게 하는 기존의 알루미늄옥산을 사용하지 않거나, 이전보다 적은 알루미늄옥산을 사용한, 올레핀의 중합에 있어 활성인 메탈로센-기재 촉매계, 메탈로센 촉매계용 활성제 고체 담체, 메탈로센 촉매계용 고체 담체의 제조 방법, 및 이와 같은 중합 방법을 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(1 회 정정) 하나 이상의 다공성 무기 산화물로부터 형성된 고체 촉매 성분용 담체 입자의 군으로 이루어지며, 이 입자는 표면에, 식:



또는 -Mg-F의 알루미늄 및/또는 마그네슘 루이스-산 부위를 운반하기 위해 변성되며, 또는 -Mg-기는 담체의 염기 입자에 의해 운반되는 -OH 라디칼과 반응한 관능화제로부터 유래하며, 관능화 반응에 이어서 플루오르화 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는, 올레핀의 중합중 촉매인 메탈로센용 활성제 고체 담체.

청구항 2.

(1 회 정정) 제 1 항에 있어서, 적어도 부분적으로 플루오르화된 알루미늄 및/또는 마그네슘 루이스-산 부위가 담체 염기 입자에 의해 운반된 -OH 라디칼과 하기에서 선택된 하나 이상의 관능화제의 반응에 의해 형성되며, 이 관능화 반응에 이어서 플루오르화 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 담체:

- 하기 화학식 (1)의 화합물:

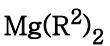
[화학식 1]



[식중, 동일하거나 상이한 R¹ 기는 각각 C₁-C₂₀ 알킬기를 나타낸다.];

- 하기 화학식 (2)의 화합물:

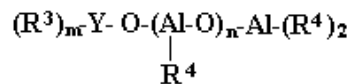
[화학식 2]



[식중, 동일하거나 상이한 R² 기는 각각 C₁-C₂₀ 알킬기를 나타낸다.];

- 하기 화학식 (3)의 화합물:

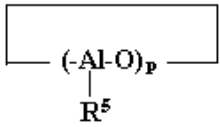
[화학식 3]



[식중,

- 동일하거나 상이한 R³ 기는 각각 C₁-C₁₂ 알킬기 또는 C₁-C₁₂ 알콕시기를 나타내며;
- 동일하거나 상이한 R⁴ 기는 각각 C₁-C₁₂ 알킬기 또는 C₁-C₁₂ 알콕시기를 나타내며;
- Y 는 Al 또는 Si 를 나타내며, Y = Al 일 때, m 은 2 의 값이고, Y = Si 일 때, m 은 3 의 값이며;
- n 은 0 의 값이거나, 1 내지 40 의 정수이다];
- 하기 화학식 (4) 의 화합물:

[화학식 4]



[식중,

- R⁵ 기는 각각 C₁-C₈ 알킬기를 나타내며;
- p 는 3 내지 20 의 정수이다.]

청구항 3.

(1 회 정정) 제 2 항에 있어서, 화합물 (1) 이 트리에틸알루미늄이고, 화합물 (2) 가 (n-부틸)(sec-부틸)마그네슘이고, 화합물 (3) 이 디부톡시알루미늄옥시트리에톡시실란 (C₂H₅O)₃Si-O-Al-(OC₄H₉)₂, 테트라이소부틸디알루미늄옥산 (iBu)₂Al-O-Al(iBu)₂ 및 선형 알킬알루미늄옥산 올리고머인 것을 특징으로 하는 담체.

청구항 4.

(2 회 정정) 하나 이상의 다공성 무기 산화물로부터 형성되며, 표면에 -OH 라디칼을 운반하는, 고체 촉매 성분용 담체 입자의 기를, 그 입자 상에 알루미늄 및/또는 마그네슘 루이스-산 부위를 그래프트할 수 있는 관능화제를 사용하여 관능화하고; 이어서, 이와 같이 그래프트된 담체 입자를 플루오르화 처리하는 것을 특징으로 하는, 올레핀의 중합중 촉매인 메탈로센용 활성화제 고체 담체의 제조 방법.

청구항 5.

(2 회 정정) 제 4 항에 있어서, 제 2 항 또는 제 3 항에 정의된 관능화제를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

(2 회 정정) 제 4 항에 있어서, 관능화된 담체 입자를, 또는 불활성 기체내에서 열처리한 관능화된 담체 입자를, 또는 산화시킨 관능화된 담체 입자를, 또는 불활성 기체내에서 열처리한 후 산화시킨 관능화된 담체 입자를, 담체 입자에 대해 1 내지 5 중량 %의 플루오르 양으로 1 분 내지 24 시간 동안, 20 내지 800 °C 범위의 온도에서 기체상 히드로플루오르산과 접촉시킴으로써, 플루오르화 처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

(2 회 정정) 제 4 항에 있어서, 관능화된 담체 입자를, 또는 불활성 기체내에서 열처리한 관능화된 담체 입자를, 또는 산화시킨 관능화된 담체 입자를, 또는 불활성 기체내에서 열처리한 후 산화시킨 관능화된 담체 입자를, 담체 입자에 대해 1 내지 5 중량 %의 플루오르 양으로 분말상 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 과 혼합하고, 이어서, 이 혼합물을, 불활성 기체로 서서히 유동화하고, 약 300 내지 500 °C 의 온도에서 약 1 내지 10 시간동안 열처리함으로써, 플루오르화 처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

(2 회 정정) 하기 (a) - (c) 를 포함하는 올레핀의 중합용 촉매계:

(a) 필요하다면 예비알킬화 처리를 한, 메탈로센 촉매;

(b) 조촉매; 및

(c) 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 정의된, 또는 제 4 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 정의된 방법으로 제조된, 메탈로센용 활성제 고체 담체,

(메탈로센 촉매 (a) 를 예비알킬화한 경우, 조촉매 (b) 는 생략할 수 있으며, 담체 (c) 는 메탈로센 촉매 (a) 에 함침시킬 수 있으며, 이 촉매는 필요하다면, 상기 담체를 예비-함침하기 전 또는 후에, 예비알킬화 처리할 수 있다).

청구항 9.

(1 회 정정) 제 8 항에 정의된 촉매계의 존재하에, 서스펜션 또는 기체상내의, 올레핀 호모중합 또는 공중합 방법.

청구항 10.

(삭제)

청구항 11.

(삭제)

청구항 12.

(삭제)

청구항 13.

(삭제)

청구항 14.

(삭제)

청구항 15.

(삭제)

청구항 16.

(삭제)

청구항 17.

(삭제)

청구항 18.

(삭제)

청구항 19.

(삭제)

청구항 20.

(삭제)

청구항 21.

(삭제)

청구항 22.

(삭제)

청구항 23.

(삭제)

청구항 24.

(삭제)

청구항 25.

(삭제)

청구항 26.

(삭제)

청구항 27.

(삭제)

청구항 28.

(삭제)

청구항 29.

(삭제)

청구항 30.

(삭제)

청구항 31.

(삭제)

청구항 32.

(삭제)

청구항 33.

(삭제)

청구항 34.

(삭제)

청구항 35.

(삭제)

청구항 36.

(삭제)

청구항 37.

(삭제)

청구항 38.

(삭제)

청구항 39.

(삭제)

청구항 40.

(삭제)