(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C08F 4/20

(11) 공개번호 특2002-0012346
(43) 공개일자 2002년02월16일

(21) 출원번호 10-2000-0045602
(22) 출원일자 2000년08월07일

(71) 출원인 삼성종합화학주식회사
유현식
충청남도 서산시 대산읍 독곶리 산 222-2번지

(72) 발명자 윤성철
서울시 중랑구 상봉2동 113-20 12/2
장학전
대전시 유성구 전민동 세종아파트 104-302
임재곤
대전시 유성구 전민동 세종아파트 101-708
이영섭
대전시 유성구 전민동 세종아파트 107-806

(74) 대리인 최덕규

심사청구 : 있음

(54) 신디오탁틱 폴리스티렌을 고수율로 제조하고 반응기부착물을 감소시키는 담지촉매

요약

본 발명의 담지촉매는 중합체, 담체 및 전이금속 화합물로 이루어지며, 상기 중합체는 상기 담체의 표면을 피복하여 상기 담체와 전이금속 화합물의 매개체 또는 피복층 물질로서의 역할을 하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 담지촉매는 선택적으로 알킬알루미녹산 및/또는 알킬알루미늄 화합물이 공촉매로서 첨가될 수 있다.

대표도
도 1

색인어
반응기 부착물(fouling), 메탈로센 담지촉매, 신디오탁틱 스티렌 중합체, 피복층(insulation layer)

명세서

도면의 간단한 설명

도1은 담체와 메탈로센 사이에 피복층이 형성되는 것을 나타내는 개략도이다.

도2는 본 발명의 담지촉매를 제조하는 공정을 나타낸 공정도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 신디오탁틱 폴리스티렌 제조에 사용되는 담지촉매에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 교반 탱크 반응기 사용시, 반응기 부착물(fouling)을 현저하게 감소시키고, 신디오탁틱 폴리스티렌의 생산성을 향상시키는 담지촉매에 관한 것이다.

발명의 배경

신디오탁틱 폴리스티렌(sPS)는 티타늄 화합물과 메틸 알루미녹산(MAO)를 기본으로 한 균일 유기금속 촉매계(Ishihara et al.,Macromolecules 1986, 19, 2464)를 이용하여, 1985년에 처음으로 합성되었다. 신디오탁틱 폴리스티렌은 낮은 비중, 낮은 유전율, 높은 탄성률 및 뛰어난 내화학성으로 자동차, 전자 및 포장산업에 많이 응용되고 있는 재료라는 점에서 매우 매력적인 폴리머라 할 수 있다.

최근 이러한 분야에 많은 특허가 속출하고 있으며, 초기에는 주로 촉매의 특성에 의한 합성이 주가 되었으나, 점점 공촉매와 미소성분에 관한 것에 관한 이루어졌고, 그러다가 중합반응공정에서의 문제가 제기되었다.

즉, 신디오탁틱 폴리스티렌의 상업화에서, 교반 탱크 반응기에서 균일계 촉매를 사용할 경우 심각한 반응기 부착물(fouling)문제 및 부적당한 형태(morphology)에 기인한 생성 파우더의 낮은 흐름능력과 같은 문제가 발생되었는데, 특히 반응기 벽에 중합체 덩어리가 들러붙어 중합열을 제거하기 위한 열전달을 막고 중합체의 교반과 이송을 방해하는 반응기 부착물(fouling)문제는 매우 심각하다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 다음의 두 가지의 방법이 가능하다. 즉, (1) 특별하게 설계된 반응기를 사용하거나, (2) 비용해성 고체에 담지된 촉매를 사용하는 것이다. 본 발명에서는 상기 두 번째의 담지된 촉매 시스템만을 다루기로 한다. 상기와 같이 중합된 입자의 형상(morphology)을 균일하게 유지하여 중합 공정내의 각종 조작과 이송을 편리하게 하고 반응기 부착물(fouling) 현상을 막기 위해서는 메탈로센 촉매를 적합한 고체 담체에 고정시켜 담지 촉매 형태로 사용하는 것이 일반적이다.

그런데, 담지된 메탈로센 촉매의 활성은 일반적으로 이에 대응하는 균일계 촉매에 비해 훨씬 작다. 더구나 신디오탁틱 스티렌의 중합활성은 일반적으로 폴리올레핀의 그것보다 현저하게 작으므로 신디오탁틱 폴리스티렌의 중합에 적당한 활성을 가지는 담지촉매의 제조는 더 어려운 실정이다. 담지촉매가 균일계 촉매와 유사한 고활성과 공중합 효율을 갖기 위해서는 담지 후에도 기본적인 메탈로센 촉매 구조가 유지되어야 하며, 반응기 부착물(fouling)을 막기 위해서는 중합과정에서 촉매가 담체에서 분리되지 않아야 한다.

지금까지는 폴레올레핀 제조를 위한 메탈로센 촉매 시스템에 대한 4가지의 기본적인 방법이 개발되었으며, 이는 하기와 같다.

1. 담체 표면에 메탈로센의 물리흡착 또는 화학흡착을 포함하는 직접흡착(직접 헤테로화).

2. 메틸알루미녹산(MAO)이 담체에 초기 흡착 후 메탈로센의 흡착(간접 헤테로화).

3. 메탈로센 리간드중 하나가 담체와 공유결합 후 MAO와 활성화.

4. 하기의 반응식과 같이 무기 담체(예로 실리카) 표면의 하이드록시기와 반응하고 메탈로센과 착물을 형성함으로써 담지될 수 있는 유기화합물의 사용.

Si-OH + OH-R-OH → Si-O-R-OH → Si-O-R-O···Metallocene

(R은 탄화수소 화합물)

메탈로센 촉매를 담체에 직접 담지하는 방법 1이나 MAO 처리된 담체에 담지하는 방법 2(Kaminsky at al., J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem. 1999, 37, 2959)는 스티렌 중합에 대해 활성이 낮다. 또한 방법 3은 담지 반응이 반드시 원하는 기능기 사이에만 일어나는 것이 아니고 염소(chlorine, Cl)와 같은 메탈로센 화합물의 다른 리간드와도 일어날 수 있기 때문에 비활성종을 형성하여 담지 효율이 낮고, 담지 반응의 부산물인 알코올과 할라이드가 촉매독으로 작용할 수 있어서 메탈로센이 담체 표면에 결합시 복잡한 화학작용으로 인해 어려움을 나타낸다. (Soga, Stud Surf. Sci. Cat. 1994, 89, 307). 방법 4에서는 담체와 메탈로센과의 간격자(spacer)가 도입되나. Spitz at. al(Macromol. Chem. Phys. 1999, 200, 1453)에 따르면, 스티렌 중합화 활성의 증가가 전혀 없다고 한다. 상기 방법 4와 같이 담체 표면의 하이드록실기(실리카의 경우 Si-OH)와 반응하여 메탈로센과 활성 착체를 형성할 수 있는 유기화합물을 사용하는 방법은 담체의 비하이드록실기 구역(실리카의 경우 -Si-O-Si-)은 유기화합물과 결합되지 않으므로 표면은 여전히 노출되어 있게되고, 이러한 노출된 산성 표면은 촉매에게 있어서는 유독하기 때문이다.

지금까지 신디오탁틱 폴리스티렌 제조에 사용되는 담지촉매에 관한 연구는 거의 없었다. 실리카(Kaminsky at al., J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem. 1999, 37, 2959), 알루미나(Spitz at al., Macromol. Chem. Phys. 1999, 200, 1453) 및 폴리머(Yu at al., J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem. 1996, 34, 2237)는 신디오탁틱 폴리스티렌 제조에 사용되는 담지촉매의 담체로 사용되어 왔다. 불행히도 상기의 모든 담지촉매는 매우 낮은 활성으로 인해 부적당하다는 문제점이 제기되고 있다. 따라서 신디오탁틱 스티렌 폴리머의 제조에 사용되는 고활성 담지촉매의 필요가 절실하게 요청되는 것이다.

이에 본 발명자들은 공촉매와 함께 본 발명에 의한 담지촉매를 스티렌 중합에 사용하였을 경우, 높은 신디오탁틱 배향의 폴리스티렌을 고수율로 얻을 수 있을뿐만 아니라, 반응기의 부착물을 현저하게 감소시키는 새로운 개념의 고활성 메탈로센 담지 촉매 시스템을 개발하기에 이른 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 교반-탱크 반응기로 신디오탁틱 폴리스티렌 제조시, 반응기 부착물을 현저하게 감소시키는 담지촉매를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 높은 수득율의 신디오탁틱 폴리스티렌 제조하는 담지촉매를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 본 발명에 의한 담지촉매를 이용하여 양호한 흐름성과 형태성을 가지는 스티렌 중합체 분말을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 모두 하기 설명되는 본 발명에 의해서 모두 달성될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 담지 촉매는 (a) 폴리머, (b) 담체, (c) 전이금속 화합물로 이루어지며, 선택적으로 (d) 알킬알루미녹산 및/또는 (e) 알킬알루미늄 화합물을 공촉매로 더 첨가할 수 있다. 본 발명의 담지 촉매는 공촉매와 함께 높은 신디오탁틱 구조를 갖는 스티렌 중합체를 생산한다. 이들 각각의 성분에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.

(A) 중합체

상기 중합체는 담체표면에서 피복층으로 사용된다. 즉, 메탈로센 촉매를 담체, 주로 실리카(고온에서 장시간 열처리된 것이라도)의 유해한 표면으로부터 담지촉매의 활성저하 없이 담지되도록 하기 위해서는 촉매와 담체의 사이에 피복층으로써 중합체를 사용하는 것이다.

제1도는 담체와 메탈로센 사이에 피복층이 형성되는 것을 나타내는 개략도이다. 상기 중합체는 상기 담체의 표면을 피복하여 상기 담체와 전이금속 화합물의 매개체 또는 피복층 물질로서의 역할을 하는 것이다. 상기한 바와 같이 담지 촉매가 균일계 촉매와 유사한 고활성과 공중합 효율을 갖기 위해서는 담지 후에도 기본적인 메탈로센 촉매 구조가 유지되어야 하며, 반응기 부착물을 막기 위해서는 중합과정에서 촉매가 담체에서 분리되지 않을 것이 요구된다. 그러나 메탈로센 촉매를 담체에 직접 담지하는 방법 1이나 MAO 처리된 담체에 담지하는 방법 2는 스티렌 중합에 대해 활성이 낮다는 문제점이 있으며, 방법 3은 담지 반응이 반드시 원하는 기능기 사이에만 일어나는 것이 아니고 염소(chlorine, Cl)와 같은 메탈로센 화합물의 다른 리간드와도 일어날 수 있으며, 담지 반응의 부산물인 알코올과 할라이드가 촉매독으로 작용할 수 있는 문제가 있고, 상기 방법 4와 같이 담체 표면의 하이드록실기(실리카의 경우 Si-OH)와 반응하여 메탈로센과 활성 착체를 형성할 수 있는 유기화합물을 사용하는 방법은 담체의 하이드록실기가 유기화합물과 결합하여 덮여져도 담체의 비하이드록실기 구역(실리카의 경우 -Si-O-Si-)의 표면은 여전히 노출되어 있으며, 이러한 노출된 산성 표면은 촉매독으로 작용할 수 있는 문제가 있다.

따라서 본 발명에서는 담체의 독성 표면으로부터 균일계 촉매를 완전히 피복(insulation)하기 위해 중합체를 사용하는 것이다.

피복층으로 사용되는 중합체는 하기의 조건을 구비하여야 한다. 즉, (1) 촉매작용에 무해하여야 하고, (2)촉매와 담체의 표면과 화학적 또는 물리적 작용을 하며, (3) 촉매 담지후, 스티렌 모노머나 중합용매에 용해되지 않아야 한다.

상기 조건에 부합하는 중합체는 극성기를 함유하는 중합체이다. 즉, 극성기는 담체의 표면과 화학적 또는 물리적 상호작용을 함으로써 중합체가 담체표면에 완전히 흡착되도록 하여 코팅공정처럼 피복막을 형성하게 되는 것이다. 피복막이 형성되는 한편, 극성기는 메탈로센 촉매를 흡착하여 안정된 착물를 형성하면서 담지함으로써, 중합체는 균일계 촉매를 담지하기 위한 매개체 또는 보결체로 작용하게 되는 것이다.

담체 표면의 피복층으로 담체 본연의 성질은 중요하지 않으며, 담체 자체는 단지 형태와 넓은 표면적을 제공하는 역할을 한다. 즉 담체표면의 화학적 성질은 피복층에 의해 보호될 수 있기 때문에, 더 완화된 조건에서도 무기 담체의 처리가 더 편해졌으며, 넓은 표면적과 양호한 형태를 가지나 비극성으로 인해 메탈로센 촉매를 담지할 수 없는 폴리올레핀 분말과 같은 유기분말도 촉매담체로 사용될 수 있게 된 것이다. 이는 담체표면의 피복층이 메탈로센 촉매를 담지할 수 있기 때문이다.

이러한 피복체로 작용하는 중합체는 폴리아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴-스티렌 블럭공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 랜덤공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔 랜덤공중합체, 아크릴로니트릴-이소프렌 랜덤공중합체 등의 아크릴로 니트릴을 함유하는 중합체 및 공중합체로 상기 공중합체에서 아크릴로니트릴의 함유량은 특별하게 제한되지는 않으나, 주로 0.1 내지 100 중량%이며, 바람직하게는 2 내지 50 중량%이다. 또한 폴리비닐알코올과 같은 하이드록실기를 가진 중합체 및 공중합체, 아크릴 및 아크릴레이트 중합체 및 공중합체, 무수말레산을 함유하는 공중합체 및 변형 무수말레산 중합체, 아세테이트를 함유하는 중합체 및 공중합체, 폴리에테르, 폴리

케톤, 폴리아미드 중합체 및 공중합체, 폴리우레탄이 있다.

본 발명의 담지촉매의 제조에 사용되는 중합체는 특별히 제한되지는 않으나, 0.0001 내지 99.999 중량%의 범위로 사용된다.

(b) 담체

본 발명의 담지촉매의 제조에 사용되는 담체는 무기 담체 및 유기 담체 모두를 포함한다.

무기 담체의 구체예로는 실리카 겔, 알루미나, 실리카-알루미나 겔, 제올라이트, 미카분말(mica powder), 점토(clay), 분자체, 금속 산화물, 할로겐화 금속, 카보네이트 금속 및 금속 분말 등이 있으며, 상기 무기 고체중 실리카, 실리카-알루미나 겔 및 알루미나 및 점토(clay)가 가장 바람직하다.

또한 유기담체로는 스티렌-디비닐벤젠 랜덤공중합체 비드, 전분 및 폴리에틸렌 분말, 폴리프로필렌 분말 및 올레핀 공중합체분말와 같은 폴리올레핀 분말이 있다.

상기 담체는 특별히 제한되지는 않으며, 0 내지 99.999 중량%이하의 범위로 사용되며, 다만 70 중량%이상의 범위로 사용하는 것이 바람직하다.

(c) 전이금속 화합물

본 발명의 균일계 촉매로 사용되는 전이금속화합물은 IVB족 금속 화합물이며, 하기의 일반식(A) 또는 (B)로 표기된다 :

$MR^1_aR^2_bR^3_cX_{4-(a+b+c)}$ (A)

$MR^1_dR^2_eX_{3-(d+e)}$ (B)

상기 식에서 M은 IVB족 원자이며, R^1, R^2 및 R^3는 각각 할로겐 원자, $C_{1\ 20}$ 의 알킬기, $C_{1\ 20}$ 의 알콕시기, $C_{6\ 20}$ 의 아릴기, $C_{6\ 20}$ 의 알킬아릴기, $C_{6\ 20}$ 의 아릴알킬기, $C_{1\ 20}$ 의 아릴옥시기, 시클로펜타디에닐기, 치환된 시클로펜타디에닐기 또는 인데닐기이고, X는 할로겐 원자이고, a, b 및 c는 각각 0 4의 정수이며, d와 e는 각각 0 3의 정수이다.

상기 R^1,R^2 및 R^3로 표시되는 $C_{1\ 20}$ 의 알킬기의 대표예는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 아밀기, 이소아밀기, 이소부틸기, 옥틸기 및 2-에틸헥실기이다.

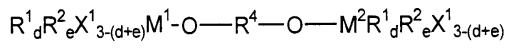
상기 $C_{1\ 20}$ 의 알콕시기의 구체예는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 아밀록시기, 헥실록시기 및 2-에틸헥실록시기이다.

상기 $C_{6\ 20}$ 의 아릴기, $C_{6\ 20}$ 의 알킬아릴기, $C_{6\ 20}$ 의 아릴알킬기의 구체예는 페닐기, 토릴기, 자일릴기 및 벤질기가 있다.

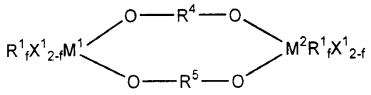
일반식 (A) 및 (B)에서 상기 R^1, R^2 및 R^3는 동일하거나 다를 수 있다.

본 발명에서 전이금속 화합물(c)은 상기 일반식 (A) 또는 (B)에서 나타난 단핵촉매뿐만 아니라 이핵촉매나 다핵촉매도 포함된다.

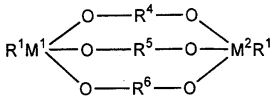
이핵촉매는 하기식(C), (D) 또는 (E)로 표시된다.



(C)



(D)



(E)

상기 식에서 M^1 및 M^2 는 각각 IVB족 원소이고, R^4, R^5 및 R^6 는 각각 $C_{1\ 20}$ 의 알킬기, $C_{6\ 20}$ 의 아릴기, $C_{6\ 20}$ 의 알킬아릴기, $C_{6\ 20}$ 의 아릴알킬기, 시클로펜타디에닐기, 치환된 시클로펜타디에닐기 또는 인데닐기이고, f는 0 2의 정수이다.

상기 R^4,R^5 및 R^6 로 표시되는 $C_{1\ 20}$ 의 알킬기의 대표예는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 아밀기, 이소아밀기, 이소부틸기, 옥틸기 및 2-에틸헥실기이다.

상기 $C_{6\ 20}$ 의 아릴기, $C_{6\ 20}$ 의 알킬아릴기, $C_{6\ 20}$ 의 아릴알킬기의 구체예는 페닐기, 토릴기, 자일릴기 및 벤질기가 있다.

일반식 (C), (D), (E)에서 상기 R^4,R^5 및 R^6 는 동일하거나 다를 수 있다.

다핵 촉매는 하기의 일반식(F)으로 표시된다.

$$R^7—(—O—MR^1_dR^2_eX^1_{3-(d+e)})_n \quad (F)$$

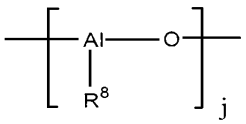
상기 식에서 R^7 은 $C_{1\ 20}$ 의 알킬기, $C_{6\ 20}$ 의 아릴기, $C_{6\ 20}$ 의 알킬아릴기, $C_{6\ 20}$ 의 아릴알킬기, 또는 5 내지 10000의 중합도를 가진 중합체이고, n은 0 1000의 정수이다.

전이금속화합물(c)은 단일 또는 2이상의 화합물의 형태로 사용되며, 특별히 제한되지는 않으나, 0.0001 내지 30 중량%으로 사용하는 것이 바람직하다

(d) 알킬알루미녹산

본 발명에 의해 제조되는 담지촉매는 신디오탁틱 스티렌 중합체의 제조에 있어서 공촉매와 함께 사용하면 바람직하다. 알킬알루미녹산은 단독으로 또는 하기 알킬알루미늄 화합물(e)과 결합하여 공촉매로서 사용된다.

상기 알킬알루미녹산 화합물은 알킬알루미늄과 결정수와의 반응 생성물이며, 하기의 일반식(G)로 표시된다.



(G)

상기 식에서 R^8 은 $C_{1\ 8}$ 의 알킬기이고, j는 2 50의 정수이다.

일반식(G)로 표시되는 알킬알루미녹산의 구조는 선형이거나 환형일 수 있다.

알킬알루미녹산은 특별히 제한되지는 않으나, 0 내지 50 중량%으로 사용하는 것이 바람직하다.

(e) 알킬알루미늄 화합물

본 발명의 담지촉매의 제조에 사용되는 알킬알루미늄 화합물은 선택적으로 첨가되며, 하기의 일반식(H)로 표시된다.

AlR^9_3 (H)

상기 식에서 R^9는 C_{1-8} 의 알킬기이다.

알킬알루미늄 화합물의 성분은 특별히 제한되지는 않으나, 0 내지 50 중량%가 바람직하다.

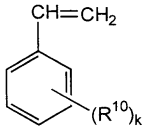
본 발명의 담지촉매의 제조방법은 상기 중합체, 담체, 전이금속을 필수 구성요소로 하며, 알킬알루미녹산 또는 알킬알루미늄 화합물은 단독 또는 혼합하여 필요한 경우 사용된다. 특별히 제한되지는 않으나, 상기 중합체는 0.0001 중량% 이상으로 사용하는 것이 바람직하며, 담체는 70중량%이상으로 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 전이금속 화합물은 역시 특별히 제한되지는 않으나, 0.001 내지 30 중량%가 바람직하고, 상기 알루미녹산 및 알킬알루미늄 화합물도 특별히 제한되지는 않으나, 0 내지 50 중량%가 바람직하다.

제2도는 본 발명의 담지촉매를 제조하는 공정을 나타낸 공정도이다.

본 발명의 담지촉매의 제조 공정은 특별히 제한되지는 않지만, 제2도에 의한 공정이 바람직하다. 즉, 먼저 피복막으로 사용되는 중합체와 담체성분을 용매와 함께 슬러리로 한 다음, 건조시키면 담체 전구체 I 을 얻는다. 여기에 알킬알루미녹산 및/또는 알킬알루미늄 화합물을 용매와 함께 첨가하여 다시 건조시키면 담체 전구체II를 얻게된다. 상기 담체전구체II에 전이금속 화합물을 용매와 함께 첨가하면 본 발명의 담지촉매를 얻게되는 것이다.

상기 용매는 특별히 제한되지는 않으나, 지방족과 방향족 용매가 바람직하다. 반응온도는 -100 내지 150 ℃이며, 20 내지 70℃가 바람직하다.

본 발명에 의한 담지촉매를 이용하여 신디오탁틱 폴리스티렌을 제조하기 위한 스티렌계 단량체는 하기의 일반식(I)으로 표시된다.

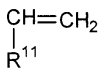


(I)

상기 식에서 R^{10} 은 각각 수소, 할로겐 또는 탄소, 산소, 질소, 황, 인 또는 규소원자이며, k는 1 3의 정수이다.

본 발명의 담지촉매에 의해 스티렌계 모노머는 단일중합되는 것뿐만 아니라, 2종 이상의 스티렌계 단량체가 사용될 경우 공중합될 수 있다.

본 발명의 담지촉매에 의해 중합될 수 있는 단량체는 스티렌계 단량체에만 제한되는 것이 아니라, 하기의 일반식(J)로 표시되는 올레핀 단량체도 중합되거나 공중합될 수 있다. 또한 공중합은 올레핀 단량체 상호간이나 올레핀 단량체와 스티렌 단량체 상호간에도 일어날 수 있다.



(J)

상기 식에서 R^{11} 은 수소원자 또는 $C_{1\ 20}$ 의 선형 또는 고리형 알킬기이다.

실시예

실시예 1 4 : HDPE-담지촉매를 이용한 중합실시예 1 4 : HDPE-담지촉매를 이용한 중합

HDPE-촉매담체의 제조

마그네틱 교반 막대가 구비된 건조된 250 ㎖의 플라스크에 10 g의 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 분말(삼성종합화학 주식회사, 상품명 : F120A, 분말 크기 : 80 150 메쉬, 용융 지수 : 0.045 g/10 min), 0.5 g의 SAN(스티렌-아크릴로니트릴 공중합체)(제일모직 주식회사, 상품명 : HF-9690, 아크릴로니트릴 함량 : 23 중량%, Mw : 90,000) 및 80 ㎖의 톨루엔을 질소 분위기에서 첨가하였다. 여기에서 생성된 생성물 슬러리를 SAN 중합체가 완벽하게 용해되도록 2 시간 동안 상온에서 교반하였고, 그 다음 톨루엔을 가만히 따라내어 제거한 후, 진공 상태하에서 건조시켰다. 그 결과 우수한 유동성을 갖는 백색의 분말 생성물을 수득하였다. 80 ㎖의 톨루엔에 용해된 2 mmol의 메틸알루미녹산(MAO)을 상온에서 상기 백색 분말에 첨가하였다. 상기 슬러리를 30 분 동안 상온에서 교반하였고, 그 다음 톨루엔을 가만히 따라내어 제거한 후 진공 건조시켰다. 그 결과, 백색의 미세하게 갈라진 고체가 HDPE-촉매 담체로써 수득되었다. ICP 분석에 의해 알루미늄 함유량은 1.33중량%(0.05mmol/g)로 측정되었다.

HDPE-촉매 담체를 이용한 중합

글로브 박스(glove box) 내의 25 ㎖의 유리병에서 0.5 g의 HDPE-촉매 담체의 중량을 측정한 후, 15 ㎖의 톨루엔에 용해된 0.02 mmol의 펜타메틸시클로펜타디에닐티타늄 트리메톡사이드($Cp^{*}Ti(OCH_3)_3$)를 주사기(syringe)를 이용하여 첨가하였다. 상기 슬러리를 1 시간 동안 상온에서 방치하였다.

온도 조절용 순환수 자켓(circulation water jacket) 및 앵커-패들 임펠러(anchor-paddle impeller)(스테인레스 스틸로 만들어짐)가 구비된 건조된 1 L의 유리 반응기에, 200 ㎖의 정제된 스티렌 단량체 및 3 ㎖의 트리이소부틸알루미늄(60 mmol/L-SM)이 첨가되었다. 상기 용액을 10 분 동안 70 ℃에서 400 rpm으로 교반한 후, 0.71 ㎖의 2.83 M 메틸알루미녹산 (2 mmol) 톨루엔 용액 및 상기에서 제조된 촉매 슬러리를 주입하였다. 1 시간 동안 중합시킨 후에, 상당량의 메탄올로 처리하여 종결하였다. 상기 중합체를 여과하였고 150 ℃의 진공상태에서 건조시켰다. 결과적으로, 114.8 g의 분말 중합체를 수득하였다. 전환률은 63.7 %이었고, 활성은 5.74 kg/mmol-Ti-hr이었고, 그리고 반응기 부착물(fouling)은 2.32 중량%였다.

여기에서 수득된 중합체는 ^{13}C NMR 및 DSC로 분석한 결과, 270 ℃의 용융점을 갖는 높은 신디오탁틱 배열성을 갖는 폴리스티렌이었다. GPC에 의하여 측정된 중량 평균 분자량(Mw)은 561,000이었고, 그리고 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.95였다.

실시예 2, 3, 4는 트리이소부틸알루미늄(TIBA)농도를 각각 40, 60, 80 mmol/L로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1에 기재된 방법과 동일한 중합 절차에 따라서 행하였다. 중합 결과는 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

실시예 5 8 : sPS-담지촉매를 이용한 중합실시예 5 8 : sPS-담지촉매를 이용한 중합

sPS-촉매담체의 제조

마그네틱 교반 막대가 구비된 건조된 250 ㎖의 플라스크에 10 g의 신디오탁틱 폴리에틸렌(sPS) 분말(실험실에서 제조됨, 분말 크기 : 20 150 메쉬, Mw : 1,280,000, Mw/Mn = 2.95), 0.5 g의 SAN(스티렌-아크릴로니트릴 공중

합체)(제일모직 주식회사, 상품명 : HF-9690, 아크릴로니트릴 함량 : 23 중량%, Mw : 90,000) 및 80 ㎖의 톨루엔을 질소 분위기 하에서 첨가하였다. 여기에서 생성된 생성물 슬러리를 SAN 중합체가 완벽하게 용해되도록 2 시간 동안 상온에서 교반하였고, 그 다음 톨루엔을 가만히 따라내어 제거한 후, 진공 상태하에서 건조시켰다. 그 결과 우수한 유동성을 갖는 백색의 분말 생성물을 수득하였다. 80 ㎖의 톨루엔에 용해된 2 mmol의 메틸알루미녹산(MAO)을 상온에서 상기 백색 분말에 첨가하였다. 상기 슬러리를 30 분 동안 상온에서 교반하였고, 그 다음 톨루엔을 가만히 따라내어 제거한 후 진공 건조시켰다. 그 결과, 백색의 미세하게 갈라진 고체가 신디오탁틱 폴리스티렌-촉매 담체로써 수득되었다.

sPS-담지촉매를 이용한 중합

글로브 박스(glove box) 내의 25 ㎖의 유리병에서 0.5 g의 신디오탁틱 폴리스티렌-촉매 담체의 중량을 측정한 후, 15 ㎖의 톨루엔에 용해된 0.02 mmol의 펜타메틸시클로펜타디에닐티타늄 트리메톡사이드($Cp^*Ti(OCH_3)_3$)를 주사기(syringe)를 이용하여 첨가하였다. 상기 슬러리를 1 시간 동안 상온에서 방치하였다.

온도 조절용 순환수 자켓(circulation water jacket) 및 앵커-패들 임펠러(anchor-paddle impeller)(강철로 만들어짐)가 구비된 건조된 1 L의 유리 반응기에, 200 ㎖의 정제된 스티렌 단량체 및 3 ㎖의 트리이소부틸알루미늄(60 mmol/L-SM)이 첨가되었다. 상기 용액을 10 분 동안 70 ℃에서 400 rpm으로 교반한 후, 0.71 ㎖의 2.83 M 메틸알루미녹산 (2 mmol) 톨루엔 용액 및 상기에서 제조된 촉매 슬러리를 주입하였다. 1 시간 동안 중합시킨 후에, 상당량의 메탄올로 처리하여 종결하였다. 상기 중합체를 여과하였고 150 ℃의 진공상태에서 건조시켰다. 결과적으로, 108.4 g의 분말 중합체가 수득되었다. 전환률은 59.6 %이었고, 활성은 5.42 kg/mmol-Ti-hr이었고, 그리고 반응기 부착물(fouling)은 0.46 중량%였다.

여기에서 수득된 중합체는 ^{13}C NMR 및 DSC로 분석한 결과, 270 ℃의 용융점을 갖는 높은 신디오탁틱 배열성을 갖는 폴리스티렌이었다. GPC에 의하여 측정된 중량 평균 분자량(Mw)은 607,000이었고, 그리고 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.45였다.

실시예 6, 7, 8은 트리이소부틸알루미늄(TIBA)농도를 각각 40, 60, 80 mmol/L로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 5에 기재된 방법과 동일한 중합 절차에 따라서 행하였다. 중합 결과는 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

비교실시예 1 4비교실시예 1 4

온도 조절용 순환수 자켓(circulation water jacket) 및 앵커-패들 임펠러(anchor-paddle impeller)(스테인레스 스틸로 만들어짐)가 구비된 건조된 1 L의 유리 반응기에, 200 ㎖의 정제된 스티렌 단량체 및 1 ㎖의 트리이소부틸알루미늄(20 mmol/L-SM)이 첨가되었다. 상기 용액을 10 분 동안 70 ℃에서 400 rpm으로 교반한 후, 0.71 ㎖의 2.83 M 메틸알루미녹산 (2 mmol) 톨루엔 용액, 및 0.02 mmol의 균일계 촉매인 펜타메틸시클로펜타디에닐티타늄 트리메톡사이드($Cp^*Ti(OCH_3)_3$)가 15 ㎖의 톨루엔 용액에 용해된 것을 주입하였다. 시스템은 매우 점성이 높아져서 결국엔 약 2 3 분의 중합 시간 후에는 덩어리가 형성되었다. 중합은 시스템이 교반될 수 없었기 때문에 더 이상 지속되지 못하였다. 중합은 메탄올로 처리하여 종결시켰다.

비교실시예 2, 3, 4는 트리이소부틸알루미늄(TIBA) 농도를 각각 40, 60, 80 mmol/L로 변경한 것을 제외하고는 상기 비교실시예 1에 기재된 방법과 동일한 중합 절차에 따라서 행하였으며, 균일계 촉매($Cp^*Ti(OCH_3)_3$)를 이용한 위와 유사한 덩어리 중합체를 얻을 수 있었다.

비교실시예 5비교실시예 5

예비 중합:온도 조절용 순환수 자켓(circulation water jacket) 및 앵커-패들 임펠러(anchor-paddle impeller)(스테인레스 스틸로 만들어짐)가 구비된 건조된 1 L의 유리 반응기에 200 ㎖의 정제된 스티렌 단량체 및 8 ㎖의 트리이소부틸알루미늄(32 mmol)을 첨가하였다. 상기 용액을 10 분 동안 70 ℃에서 400 rpm으로 교반한 후, 0.25 ㎖의 2.83 M 메틸알루미녹산 (0.72 mmol) 톨루엔 용액, 및 2 ㎖의 톨루엔 용액에 용해된 0.0072 mmol의 균일 촉매(Cp *Ti(OCH_3)$_3$)를 주입하였다. 예비 중합은 1 시간 동안 지속되었다.

중합 :0.16 ㎖의 메틸알루미녹산 2.83 M(0.47 mmol) 및 0.0047 mmol의 균일 촉매(Cp *Ti(OCH_3)$_3$)를 주입하면서 중합을 개시하였다. 0.47 mmol의 MAO 및 0.0047 mmol의 Cp *Ti(OCH_3)$_3$을 MAO가 4 mmol이고 Cp*Ti(OCH_3)$_3$이 0.04 mmol(예비 중합에서의 MAO 및 촉매 포함)에 이를 때까지, 5 분 간격을 두고 7 회에 걸쳐서 반복적으로 주입되었다. 촉매 및 MAO 주입 시간은 30 분이었으며, 중합은 30 분 동안 더 진행되었다. 중합은 상당량의 메탄올을 첨가함으로써 종결되었다. 마지막으로, 미세한 중합체가 연속 반응기 및 임펠러의 부착물(fouling)을 수반하면서 획득되었다. 총 수율은 121.8 g이었고, 전환률은 67.0 %이었으며, 반응기 부착물(fouling)은 25 %였고, 그리고 활성은 1.57 kg/mmol-Ti-hr이었다. 중합 조건은 하기 표 1에 열거한 바와 같다.

[표 1]

	촉매담체	[촉매]mmol/L	[TiBA]mmol/L	중합시간(min)	수율(%)	부착물(%)	활성(kg/mmol-Ti-h)	Mw×10^{-3}	Mw/Mn
실시예1	HDPE	0.1	20	60	47.4	1.28	4.3	852	1.88
실시예2	HDPE	0.1	40	60	58.3	1.30	5.3	666	2.21
실시예3	HDPE	0.1	60	60	63.7	2.32	5.8	561	1.95
실시예4	HDPE	0.1	80	60	54.3	0.80	4.9	424	1.93
실시예5	sPS	0.1	20	60	35.0	2.15	3.2	816	1.98
실시예6	sPS	0.1	40	60	38.0	2.17	3.5	762	1.90
실시예7	sPS	0.1	60	60	59.6	0.46	5.4	607	2.45
실시예8	sPS	0.1	80	60	48.3	1.02	4.4	604	2.09
비교실시예1	없음	0.1	20	3	-	덩어리	-		
비교실시예2	없음	0.1	40	3	-	덩어리	-		
비교실시예3	없음	0.1	60	3	-	덩어리	-		
비교실시예4	없음	0.1	80	3	-	덩어리	-		
비교실시예5	없음	0.2	160	120	57.0	25.0	1.5	358	1.75

중합조건: 스티렌 단량체(SM)는 200㎖사용하고, [MAO]/[Ti]=100이고, 중합온도는 70℃로 하고 rpm은 400/min으로 함.

상기 표 1에 나타낸 바와 같이, HDPE-촉매 담체(실시예 1 4) 또는 신디오탁틱 폴리스티렌-촉매 담체(실시예 5 8)가 이용되는 경우, 분말 중합체는 3 중량% 미만의 반응기 부착물을 수반하면서 수득되었다. 이에 반하여, 비교예1 4에서 사용한 균일 촉매 Cp*Ti(OCH_3)$_3$만을 사용한 경우, 축 늘어진 덩어리 중합체를 얻었다. 예비 중합을 하고 촉매와 공촉매의 공급속도가 조절되고, 단지 균일계 촉매 Cp*Ti(OCH_3)$_3$만을 사용한 비교실시예 5의 경우 중합체 분말을 얻을 수 있었다. 비교실시예5의 결과에서 sPS의 생산성은 현저히 감소되었으며, 반응기 부착물도 25중량%나 되었다.

표1에 나타난 분자량의 좁은 분포는 촉매-담체가 사용되었을지라도 촉매의 단일-위치 성질은 변하지 않았다. 또한 sPS의 분자량은 양호한 범위에 있었으며, 트리이소부틸알루미늄의 농도조절에 의해 제어가 가능하다.

실시예9: sPS-촉매담체를 이용한 10L 교반탱크반응기에서의 중합실시예9: sPS-촉매담체를 이용한 10L 교반탱크반응기에서의 중합

글로브 박스(glove box) 내의 100 ㎖의 유리병에서 5 g의 sPS-촉매 담체의 중량을 측정한 후, 15 ㎖의 톨루엔에 용해된 0.06 mmol의 Cp *Ti(OCH_3)$_3$를 주사기(syringe)를 이용하여 첨가하였다. 상기 슬러리를 1 시간 동안 상온에서 방치하였다.

10L 벤치 반응기를 질소로 100℃에서 2시간동안 퍼지(purge)한 다음, 80℃로 냉각한다. 톨루엔에 용해된 40 mmol의 트리이소부틸알루미늄(TIBA)과 2000 ㎖의 정제된 스티렌 단량체를 질소압에 의해 반응기로 이송시킨다. 반응기에서 질소분위기하에서 10 분 동안 80 ℃에서 300 rpm으로 교반하면서, 2.12 ㎖의 2.83 M 메틸알루미녹산 (6 mmol) 톨루엔 용액 및 상기에서 제조된 촉매 슬러리를 동시에 주입하였다. 40분 동안 중합시킨 후에, 중합체 분말을 반응기 바닥으로부터 배출하였다.

중합체 분말을 모아 진공건조하였다. 결과적으로, 781.7 g의 sPS중합체가 수득되었다. 전환률은 43.1 %이었고, 활성은 19.2 kg/mmol-Ti-hr이었다.

비교실시예 6비교실시예 6

10L 벤치반응기를 100℃에서 질소로 퍼지하고, 80℃로 냉각하였다. 톨루엔에 용해된 40mmol의 트리이소부틸알루미늄(TIBA)과 2000 ㎖의 정제된 스티렌 단량체를 질소압에 의해 반응기로 이송시킨다. 반응기에서 질소분위기하에서 10분 동안 80 ℃에서 300 rpm으로 교반하면서, 2.12 ㎖의 2.83 M 메틸알루미녹산 (6 mmol) 톨루엔 용액 및 15 ㎖의 톨루엔에 용해된 0.06mmol의 Cp*Ti$(OCH_3)_3$를 동시에 주입하였다. 중합이 약 10분가량 진행된 후, 중합은 높은 교반 하중으로 인해 더 이상 진행되지 않았다. 반응기를 열자 완전히 덩어리형상의 중합체를 얻었으며, 분말형 sPS는 수득하지 못하였다.

비교실시예 7비교실시예 7

예비중합:10L 벤치반응기를 100℃에서 질소로 퍼지하고, 80℃로 냉각하였다. 톨루엔에 용해된 40 mmol의 트리이소부틸알루미늄(TIBA)과 2000 ㎖의 정제된 스티렌 단량체를 질소압에 의해 반응기로 이송시켰다. 반응기에서 질소분위기하에서 10분 동안 70 ℃에서 300 rpm으로 교반하고, 0.83 ㎖의 2.83 M 메틸알루미녹산 (2.4 mmol) 톨루엔 용액 및 2 ㎖의 톨루엔에 용해된 0.024 mmol의 Cp*Ti$(OCH_3)_3$균일계 촉매를 주입하였다. 중합은 1시간 동안 진행시켰다.

중합:0.54 ㎖의 2.83 M 메틸알루미녹산 (1.5 mmol) 과 0.015 mmol의 Cp*Ti$(OCH_3)_3$균일계 촉매를 주입하면서 중합을 개시하였다. 1.5 mmol의 MAO와 0.015mmol의 Cp*Ti$(OCH_3)_3$균일계 촉매를 5분 간격으로 7회 반복적으로 주입하면, 총 13.2 mmol MAO와 0.132 mmol의 Cp*Ti$(OCH_3)_3$(예비중합에서 MAO와 촉매를 포함)를 얻는다. 촉매와 MAO의 주입시간은 30분이었고, 중합은 1시간동안 진행되었다. 결과적으로 순수한 중합체 분말을 얻었으나, 심각한 반응기와 임펠러 부착물을 수반하였다. 총 수득량은 1182 g이었고, 전환율은 65.0 %이었으며, 반응기 부착물은 25 %이었고, 활성은 3.58 kg/mmol-Ti-hr이었다. 중합조건은 표2에 나타내었다.

[표 2]

	담지촉매	[Cat]mmol/L	[TIBA]mmol/L	중합시간(min)	수율(%)	활성(kg/mmol-Ti-h)
실시예9	sPS	0.030	20	40	43.1	19.2
비교실시예6	없음	0.030	20	10	-	덩어리
비교실시예7	없음	0.066	50	150	65.0	3.58

중합조건: SM은 2000㎖사용하였고, [MAO]/[Ti]=100이며, 중합온도는 80℃로 하고, rpm은 400/min임.

상기 표2에는 10L 벤치 반응기에서의 중합데이터를 도표화 한 것이다. sPS-담지촉매를 사용한 경우(실시예9)의 생산성은 단지균일계 촉매를 사용하여 예비중합과 촉매의 주입속도를 조절한 경우(비교실시예7)보다 현저히 높은 것을 알 수 있다.

실시예 10 12 : 실리카-담지 촉매를 이용한 중합실시예 10 12 : 실리카-담지 촉매를 이용한 중합

실리카 담지 촉매의 제조

마그네틱 교반 막대가 구비된 건조된 250 ㎖의 플라스크에 10 g의 실리카(Davison 화학회사. 사용전 600℃에서 6시간 가량 건조), 0.5 g의 SAN(스티렌-아크릴로니트릴 공중합체)(제일모직 주식회사, 상품명 : HF-9690, 아크릴로니트릴 함량 : 23 중량%, Mw : 90,000) 및 80 ㎖의 톨루엔을 질소 분위기하에서 첨가하였다. 여기에서 생성된 생성물 슬러리를 SAN 중합체가 완벽하게 용해되도록 2 시간 동안 상온에서 교반하였고, 그 다음 톨루엔을 가만히 따라내어 제거한 후, 진공 상태하에서 건조시켰다. 그 결과 우수한 유동성을 갖는 백색의 분말 생성물을 수득하였다. 80 ㎖의 톨루엔에 용해된 2 mmol의 메틸알루미녹산(MAO)을 상온에서 상기 백색 분말에 첨가하였다. 상기 슬러리를 30 분 동안 상온에서 교반하였고, 그 다음 톨루엔을 가만히 따라내어 제거한 후 진공 건조시켰다. 그 결과, 백색의 미세하게 갈라진 고체가 신디오탁틱 폴리스티렌-촉매 담체로써 수득되었다.

실시예 11, 12는 실리카를 각각 200℃에서 열처리한 것과 400℃에서 열처리한 것으로 변경한 것을 제외하고는 상기의 방법을 반복하였다.

실리카-담지 촉매를 이용한 중합

글로브 박스(glove box) 내의 25 ㎖의 유리병에서 0.9 g의 실리카(600℃에서 열처리함)-촉매 담체의 중량을 측정한 후, 15 ㎖의 톨루엔에 용해된 0.04 mmol의 Cp $^{*}Ti(OCH_3)_3$ 용액을 주사기(syringe)를 이용하여 첨가하였다. 상기 슬러리를 1 시간 동안 상온에서 방치하였다.

온도 조절용 순환수 자켓(circulation water jacket) 및 앵커-패들 임펠러(anchor-paddle impeller)(스테인레스 스틸로 만들어짐)가 구비된 건조된 1 L의 유리 반응기에, 200 ㎖의 정제된 스티렌 단량체 및 4 ㎖의 트리이소부틸알루미늄(80 mmol/L-SM)이 첨가되었다. 상기 용액을 10 분 동안 70 ℃에서 400 rpm으로 교반한 후, 1.41 ㎖의 2.83 M 메틸알루미녹산 (4 mmol) 톨루엔 용액 및 상기에서 제조된 촉매 슬러리를 주입하였다. 2 시간 동안 중합시킨 후에, 상당량의 메탄올로 처리하였다. 상기 중합체를 여과하였고 150 ℃의 진공상태에서 건조시켰다. 결과적으로, 122.4 g의 분말 중합체가 수득되었다. 전환률은 67.3 %이었고, 활성은 1.53 kg/mmol-Ti-hr이었고, 그리고 반응기 부착물은 2.8 중량%였다.

여기에서 수득된 중합체는 ^{13}C NMR 및 DSC로 분석한 결과, 270 ℃의 용융점을 갖는 높은 신디오탁틱 배열성을 갖는 폴리스티렌이었다. GPC에 의하여 측정된 중량 평균 분자량(Mw)은 353,100이었고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 3.16였다.

실시예 11, 12는 상기 실시예 10에 기재된 방법과 동일한 중합 절차에 따라서 행하였다. 중합 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

실시예 13 16 : 실리카-촉매담체를 이용한 중합실시예 13 16 : 실리카-촉매담체를 이용한 중합

글로브 박스(glove box) 내의 25 ㎖의 유리병에서 0.2 g의 실리카(600℃에서 열처리함)-촉매 담체의 중량을 측정한 후, 15 ㎖의 톨루엔에 용해된 0.04 mmol의 Cp $^{*}Ti(OCH_3)_3$ 용액을 주사기(syringe)를 이용하여 첨가하였다. 상기 슬러리를 1 시간 동안 상온에서 방치하였다.

온도 조절용 순환수 자켓(circulation water jacket) 및 앵커-패들 임펠러(anchor-paddle impeller)(스테인레스 스틸로 만들어짐)가 구비된 건조된 1 L의 유리 반응기에, 200 ㎖의 정제된 스티렌 단량체 및 2 ㎖의 트리이소부틸알루미늄(40 mmol/L-SM)이 첨가되었다. 상기 용액을 10분 동안 70 ℃에서 400 rpm으로 교반한 후, 1.41 ㎖의 2.83 M 메틸알루미녹산 (4 mmol) 톨루엔 용액 및 상기에서 제조된 촉매 슬러리를 주입하였다. 1 시간 동안 중합시킨 후에, 상당량의 메탄올로 처리하였다. 상기 중합체를 여과하였고 150 ℃의 진공상태에서 건조시켰다. 결과적으로, 104.9 g의 분말 중합체가 수득되었다. 전환률은 57.7 %이었고, 활성은 2.62 kg/mmol-Ti-hr이었고, 그리고 반응기 부착물은

1.4 중량%였다.

여기에서 수득된 중합체는^{13} C NMR 및 DSC로 분석한 결과, 270 ℃의 용융점을 갖는 높은 신디오탁틱 배열성을 갖는 폴리스티렌이었다. GPC에 의하여 측정된 중량 평균 분자량(Mw)은 493,100이었고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.90였다.

실시예 14, 15, 16는 트리이소부틸알루미늄(TIBA)농도를 각각 40, 60, 80 mmol/L로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 13에 기재된 방법과 동일한 중합 절차에 따라서 행하였다. 중합 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

비교실시예 8비교실시예 8

실시예13 16의 중합과정과 동일하며, 다만 MAO 톨루엔 용액과 실리카-촉매담체를 사용하지 않고 실리카에 담지된 메틸알루미녹산(sMAO)과 균일계 촉매 $Cp^*Ti(OCH_3)_3$를사용하였다.

온도 조절용 순환수 자켓(circulation water jacket) 및 앵커-패들 임펠러(anchor-paddle impeller)(스테인레스 스틸로 만들어짐)가 구비된 건조된 1 L의 유리 반응기에, 200 ㎖의 정제된 스티렌 단량체 및 3 ㎖의 트리이소부틸알루미늄(60 mmol/L-SM)이 첨가되었다. 상기 용액을 10 분 동안 70 ℃에서 400 rpm으로 교반한 후, 0.73 g의 sMAO(4 mmol)(Akkzo Novel에 의해 제조. Al을 14.8 중량% 함유) 톨루엔 슬러리와 0.04 mmol의 $Cp^*Ti(OCH_3)_3$의 10 ㎖ 톨루엔 용액을 주입하였다. 2 시간 동안 중합시킨 후에, 상당량의 메탄올로 처리하였다. 상기 중합체를 여과하였고 150 ℃의 진공상태에서 건조시켰다. 결과적으로, 6.18 g의 분말 중합체가 수득되었다. 전환률은 3.40 %이었고, 활성은 0.08 kg/mmol-Ti-hr이었다. GPC에 의한 분석결과 중합체는 분자량 5000과 562,000에서 각각 바이모달 피크(bimadal peak)를 나타내었다. 분자량과 분자량 분포는 표3에 나타내었다.

[표 3]

	촉매담체	[Cat]mmol/L	[TIBA]mmol/L	중합시간	수율%	부착물%	활성kg/mmol-Ti-h	Mw×10^{-3}	Mw/Mn
실시예10	실리카[a)]	0.2	80	120	61.2	3.6	1.39	405	2.62
실시예11	실리카[b)]	0.2	80	120	60.8	4.7	1.38	380	3.16
실시예12	실리카[c)]	0.2	80	120	67.3	2.8	1.53	353	3.16
실시예13	실리카[c)]	0.2	20	60	49.9	7.8	2.27	624	2.39
실시예14	실리카[c)]	0.2	40	60	57.7	1.3	2.62	493	1.90
실시예15	실리카[c)]	0.2	60	60	51.6	2.3	2.35	464	2.33
실시예16	실리카[c)]	0.2	80	60	50.8	2.0	2.31	308	2.32
비교실시예8	SMAO(Al:4mmol)	0.2	60	120	3.40	0	0.08	376	35.5바이모달

상기a), b), c)는 각각 200℃, 400℃, 600℃에서 열처리된 실리카임.

중합조건: SM은 2000 ㎖을 사용하고, [MAO]/[Ti]=100이며, 중합온도는 70℃로 하고, rpm은 400/min임.

실시예 17 20 : 실리카-담지 촉매를 이용한 중합실시예 17 20 : 실리카-담지 촉매를 이용한 중합

실리카 담지 촉매의 제조

10 g 실리카 촉매담체 3 (실리카는 6시간 동안 600℃에서 열처리 됨)를 100 ㎖ 톨루엔에 현탁하고, 50 ㎖ 의 톨루엔에 용해된 2 mmol의 ($Cp^*Ti(OCH_3)_3$)를 케뉼러(cannula)를 사용하여 주입하였다. 슬러리를 70 ℃에서 2시간 동안 교반하고, 교반을 중지하자 톨루엔상이 점점 무색으로 되었다. 표면에 뜨는 톨루엔은 여과에 의해 제거하고, 고체는 70 ℃에서 톨루엔으로 다시 세척하였다. 여과 및 진공 건조에 의해 톨루엔을 제거한 다음, 밝은 황색의 미세한 분말이 실리카-촉매 담체로써 수득되었다. 담지촉매의 티타늄 함유량은 0.2 mmol/g으로 추산되었다.

실리카-담지 촉매를 이용한 중합

온도 조절용 순환수 자켓(circulation water jacket) 및 앵커-패들 임펠러(anchor-paddle impeller)(스테인레스 스틸로 만들어짐)가 구비된 건조된 1 L의 유리 반응기에, 200 ㎖의 정제된 스티렌 단량체 및 3 ㎖의 트리이소부틸알루미늄(60 mmol/L-SM)이 첨가되었다. 상기 용액을 10 분 동안 70 ℃에서 400 rpm으로 교반한 후, 1.41 ㎖의 2.83 M 메틸알루미녹산 (4 mmol) 톨루엔 용액 및 15 ㎖의 톨루엔에 현탁시킨 0.2 g 실리카 담지촉매를 주입하였다. 1 시간 동안 중합시킨 후에, 상당량의 메탄올로 처리하였다. 상기 중합체를 여과하였고 150 ℃의 진공상태에서 건조시켰다. 결과적으로, 90.5 g의 분말 중합체가 수득되었다. 전환률은 49.8 %이었고, 활성은 2.26 kg/mmol-Ti-hr이었고, 그리고 반응기 부착물은 3.0 중량%였다.

여기에서 수득된 중합체는^{13} C NMR 및 DSC로 분석한 결과, 270 ℃의 용융점을 갖는 높은 신디오탁틱 배열성을 갖는 폴리스티렌이었다. 중량 평균 분자량(Mw)과 분자량 분포(Mw/Mn)는 GPC에 의하여 측정하였다.

실시예 18, 19, 20는 트리이소부틸알루미늄(TIBA)농도를 각각 40, 60, 80 mmol/L로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 17에 기재된 방법과 동일한 중합 절차에 따라서 행하였다. 중합 결과는 하기 표 4에 나타내었다.

비교실시예 9비교실시예 9

SAN 중합체를 사용하지 않고 담지촉매를 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예10 및 실시예17을 반복하였다. 담지촉매는 메탈로센 촉매($Cp^*Ti(OCH_3)_3$)를 피복 중합체(SAN)을 사용하지 않고, MAO처리된 실리카 표면에 직접 담지하여 제조하였다.

비교실시예 10비교실시예 10

비교실시예 8에서 제조된 담지촉매를 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 17 20을 반복하였다. 결과적으로 전혀 중합체를 얻지 못하였다. 따라서 중합 작용에 있어서 피복층(SAN)이 결정적 역할을 함을 알 수 있다.

[표 4]

	실리카-담지촉매mmol/L	[TIBA]mmol/L	중합시간(min)	수율(%)	부착물(%)	활성kg/mmol-Ti-h	Mw×10^{-3}	Mw/Mn
실시예17	0.2	20	60	35.7	2.8	1.62	623	2.12
실시예18	0.2	40	60	40.6	5.0	1.85	586	1.94
실시예19	0.2	60	60	49.8	3.0	2.26	501	2.26
실시예20	0.2	80	60	33.6	2.3	1.53	454	2.25
비교실시예10	0.2	60	60	0.0	-	-		

중합조건: SM은 2000㎖를 사용하고, [MAO]/[Ti]=100(비교실시예 10에서 [SMAO]/[Ti]= 100)이며, 중합온도는 70℃로 하고, rpm은 400/min임.

표3 및 표4에서 보는 바와 같이 담지촉매로 메탈로센 촉매($Cp^*Ti(OCH_3)_3$)를 피복 중합체(SAN)을 사용하지 않고, MAO처리된 실리카 표면에 직접 담지하여 제조된 것을 사용할 경우 활성이 전혀 없었으며, SAN으로 피복된 실리카 담지 촉매를 사용하지 않고, SMAO/$Cp^*Ti(OCH_3)_3$를 사용할 경우 매우 낮은 활성을 나타내었다.

상기의 실시예 및 비교실시예에서 보는 바와 같이 중합체로 피복된 담지촉매를 사용함으로써 신디오탁틱 폴리스티렌의 수득률이 향상되었을 뿐만 아니라, 교반 탱크 반응기를 사용하였을 경우, 반응기 부착물도 균일계 촉매의 경우와 비교하여 현저하게 감소하였다.

발명의 효과

본 발명은 교반-탱크 반응기로 신디오탁틱 폴리스티렌 제조시, 높은 수득률과 반응기 부착물을 현저하게 감소시키는 담지촉매를 제공하며, 본 발명에 의한 담지촉매를 이용하여 양호한 흐름성과 형태성을 가지는 스티렌 중합체 분말을 제공하는 효과를 갖는다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

중합체, 담체 및 전이금속 화합물로 이루어지고, 상기 중합체는 상기 담체의 표면을 피복하여 상기 담체와 전이금속 화합물의 매개체 또는 피복층 물질로서의 역할을 하는 것을 특징으로 하는 신디오탁틱 스티렌계 중합체를 제조하기 위한 담지촉매.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 중합체는 촉매작용에 무해하고, 촉매와 담체의 표면과 화학적 또는 물리적 작용을 하며, 촉매 담지후, 스티렌 모노머나 중합용매에 용해되지 않는 것을 특징으로 하는 담지촉매.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 중합체는 극성기를 함유하는 것을 특징으로 하는 담지 촉매.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 중합체는 폴리아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴-스티렌 블럭공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 랜덤공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔 랜덤공중합체, 아크릴로니트릴-이소프렌 랜덤공중합체 등의 아크릴로니트릴을 함유하는 중합체, 폴리비닐알코올과 같은 하이드록실기를 가진 중합체, 아크릴 및 아크릴레이트 중합체, 무수말레산을 함유하는 공중합체, 아세테이트를 함유하는 중합체, 폴리에테르, 폴리케톤, 폴리아미드 중합체 및 공중합체, 및 폴리우레탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 담지 촉매.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 스티렌-아크릴로니트릴 랜덤공중합체는 중합도가 최소한 5이고, 중합체내의 아크릴로니트릴을 0.1 내지 100 중량%의 범위로 함유하는 스티렌-아크릴로 니트릴 공중합체(SAN)인 것을 특징으로 하는 담지 촉매.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 중합체는 전체 담지촉매 중에서 0.0001 내지 99.999 중량%인 것을 특징으로 하는 담지 촉매.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 담체는 유기담체 또는 무기담체인 것을 특징으로 하는 담지촉매.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 유기담체는 스티렌-디비닐벤젠 랜덤공중합체 비드, 전분 및 폴리에틸렌 분말, 폴리프로필렌 분말 및 올레핀 공중합체분말와 같은 폴리올레핀 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 담지 촉매.

청구항 9.

제7항에 있어서, 상기 무기담체는 실리카 겔, 알루미나, 실리카-알루미나 겔, 제올라이트, 미카분말(mica powder), 점토(clay), 분자체, 금속 산화물, 할로겐화 금속, 카보네이트 금속 및 금속 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 담지 촉매.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 전이금속 화합물은 IVB족 금속 화합물이며, 하기의 일반식(A) 또는 (B)로 표기되는 것을 특징으로 하는 담지 촉매:

$MR^1_aR^2_bR^3_cX_{4-(a+b+c)}$ (A)

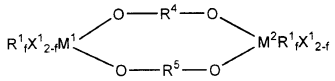
$MR^1_dR^2_eX_{3-(d+e)}$ (B)

상기 M은 IVB족 원자이며, R^1, R^2 및 R^3는 각각 할로겐 원자, $C_{1\ 20}$ 의 알킬기, $_{1\ 20}$ 의 알콕시기, $C_{6\ 20}$ 의 아릴기, $C_{6\ 20}$ 의 알킬아릴기, $C_{6\ 20}$ 의 아릴알킬기, $C_{1\ 20}$ 의 아릴옥시기, 시클로펜타디에닐기, 치환된 시클로펜타디에닐기 또는 인데닐기이고, X는 할로겐 원자이고, a, b 및 c는 각각 0 4의 정수이며, d와 e는 각각 0 3의 정수임.

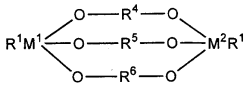
청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 전이금속 화합물은 하기식으로 표시되는 이핵촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 담지촉매:

$R^1_dR^2_eX^1_{3-(d+e)}M^1\text{-}O\text{—}R^4\text{—}O\text{—}M^2R^1_dR^2_eX^1_{3-(d+e)}$ (C)



(D)



(E)

상기 M^1 및 M^2는 각각 IVB족 원소이고, R^4, R^5 및 R^6는 각각 $C_{1\ 20}$ 의 알킬기, $C_{6\ 20}$ 의 아릴기, $C_{6\ 20}$ 의 알킬아릴기, $C_{6\ 20}$ 의 아릴알킬기, 시클로펜타디에닐기, 치환된 시클로펜타디에닐기 또는 인데닐기이고, f는 0 2의 정수이다.

청구항 12.

제10항에 있어서, 상기 전이금속 화합물은 하기식(F)으로 표시되는 다핵촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 담지 촉매:

$R^7\text{—}(\text{—}\ O\text{—}\ MR^1_dR^2_eX^1_{3-(d+e)}\ \ )_n$ (F)

상기식에서 R^7은 $C_{1\ 20}$ 의 알킬기, $C_{6\ 20}$ 의 아릴기, $C_{6\ 20}$ 의 알킬아릴기, $C_{6\ 20}$ 의 아릴알킬기, 또는 5 내지 10000의 중합도를 가진 중합체이고, n은 0 1000의 정수임.

청구항 13.

제10항에 있어서, 상기 전이금속 화합물은 단일 또는 2이상의 화합물의 형태로 사용되며, 전체 담지촉매중에서 0.0001 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 담지 촉매.

청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 담지촉매는 알킬알루미녹산 및/또는 알킬알루미늄 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 담지촉매.

청구항 15.

피복막으로 사용되는 중합체와 담체를 용매와 함께 슬러리로 하여 건조시켜 담체 전구체를 얻고; 그리고

상기 담체전구체에 전이금속 화합물을 용매와 함께 첨가하는;

단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 담지촉매의 제조방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 전이금속 화합물을 용매와 함께 첨가하기 전에 담체 전구체에 알킬알루미녹산 및/또는 알킬알루미늄 화합물을 용매와 함께 첨가하여 건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 담지촉매의 제조방법.

청구항 17.

중합체, 담체 및 전이금속 화합물로 이루어지고, 상기 중합체는 상기 담체의 표면을 피복하여 상기 담체와 전이금속 화합물의 매개체 또는 피복층 물질로서의 역할을 하는 담지촉매를 사용하는 것을 특징으로 하는 신디오탁틱 스티렌계 중합체의 제조방법.

청구항 18.

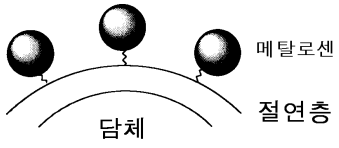
중합체, 담체 및 전이금속 화합물로 이루어지고, 상기 중합체는 상기 담체의 표면을 피복하여 상기 담체와 전이금속 화합물의 매개체 또는 피복층 물질로서의 역할을 하는 담지촉매를 사용하는 것을 특징으로 하는 신디오탁틱 올레핀 중합체의 제조방법.

청구항 19.

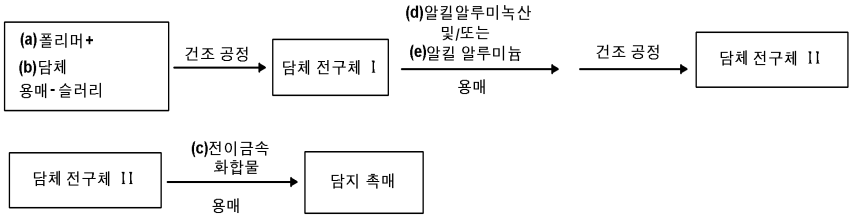
중합체, 담체 및 전이금속 화합물로 이루어지고, 상기 중합체는 상기 담체의 표면을 피복하여 상기 담체와 전이금속 화합물의 매개체 또는 피복층 물질로서의 역할을 하는 담지촉매를 사용하는 것을 특징으로 하는 신디오탁틱 스티렌-올레핀 공중합체의 제조방법.

도면

도면 1



도면 2


(a)폴리머+
(b)담체
용매-슬러리
건조 공정
담체 전구체 I
(d)알킬알루미녹산
및/또는
(e)알킬 알루미늄
용매
건조 공정
담체 전구체 II
담체 전구체 II
(c)전이금속
화합물
용매
담지 촉매