(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01J 31/16
B01J 31/22
C08F 4/625
C08F 4/642

(45) 공고일자 2002년12월05일
(11) 등록번호 10-0342985
(24) 등록일자 2002년06월20일

(21) 출원번호	10-1996-0707287	(65) 공개번호	특1997-0703815
(22) 출원일자	1996년12월19일	(43) 공개일자	1997년08월09일
번역문제출일자	1996년12월19일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1995/06794	(87) 국제공개번호	WO 1995/35164
(86) 국제출원일자	1995년05월26일	(87) 국제공개일자	1995년12월28일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 캐나다 중국 일본 대한민국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 08/264,206 1994년06월22일 미국(US)

(73) 특허권자 엑손모빌 오일 코포레이션
미국 텍사스주 75039-2298 어빙 라스 콜리나스 불바드 5959
(72) 발명자 유리 빅토로비치 키신
미국, 뉴저지 08816, 이스트 브룬스윅, 파인 리지 드라이브 35
로버트 이반 밍크
미국, 뉴저지 07059, 워렌, 게이츠 애비뉴 30 에이
(74) 대리인 나영환, 이상섭

심사관 : 성영환

(54) 올레핀중합반응촉매

명세서

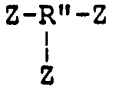
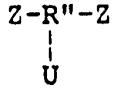
기술분야

<1> 본 발명은 전이 금속의 착물 및 그 착물을 활성화시키는 데 유효한 조촉매 혼합물을 포함하는 올레핀 중합 반응 및 공중합 반응용 촉매에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

<2> 본 발명의 촉매는 에틸렌 단독 중합 반응 및 에틸렌-알파 올레핀 공중합 반응에서 매우 높은 활성을 나타낸다. 본 발명의 촉매에 의해 제조된 에틸렌 공중합체는 통상의 시판되는 지글러 촉매에 의해 제조된 수지에 비해서 저하된 융점을 갖는데, 이것은 공중합체의 조성 분포가 더욱 균일하다는 것을 시사한다. 또한, 본 발명의 촉매는 고급 알파 올레핀류의 중합 반응, 고온 중합 반응 및 탄성중합체의 합성에 사용될 수도 있다.

<3> 본 발명은 하기 (A) 및 (B)를 포함하는 올레핀 중합 반응 및 공중합 반응용 촉매에 관한 것이다.

<4> (A) LMX_2, LMXY, L'MX 및 L_2M으로 이루어진 군 중에서 선택된 실험식으로 표시되는 착물(식 중, M은 전이 금속이고, X는 알콕시기 또는 아릴옥시기 또는 할로겐 원자이며, Y는 X와는 상이한 알콕시기 또는 아릴옥시기 또는 할로겐 원자, 또는 산소 원자이고, L은 2자리 배위 리간드 Z-R-Z 또는 Z-R-W-R-Z이며, 이때 R은 비치환되거나 알킬 치환된 알킬렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기이고, W는 CH_2, O, S, N-R' 또는 SiR'_2이며, 여기서 R'는 알킬기 또는 아릴기이고, Z는 산소 원자, 황원자, N-H기 또는 C(=O)-O기이며, L'는 3 자리 배위 리간드  또는  이고, 이때 U는 Z와는 상이한 것으로서, 산소 원자, 황 원자, N-H기 또는 C(=O)-O-기이며, R"는 알킬렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기임), 및

<5> (B) [Al]:[Mg] 몰 비율이 1 이상인 것을 특징으로 하는 알킬알루미늄 할라이드와 유기 마그네슘 화합물의 배합물.

<6> 본 발명의 촉매 조성물은 전이 금속 착물(A) 및 그 착물에 대한 조촉매 시스템(B)를 포함한다.

<7> 조촉매 시스템(B)는 2 가지 성분, 즉 알킬알루미늄 할라이드와 유기 마그네슘 화합물을

포함하고, 이들은 1 이상의 [Al]:[Mg] 몰 비율로 사용된다. 알킬알루미늄 할라이드는 C_1~C_8의 알킬기를 함유하며, 그 할라이드는 염소인 것이 바람직하다. 알킬알루미늄 할라이드는 디알킬알루미늄 할라이드인 것이 바람직하며, 그 예로는 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디프로필알루미늄 클로라이드, 디부틸알루미늄 클로라이드, 디펜틸알루미늄 클로라이드 및 디헥실알루미늄 클로라이드를 들 수 있고, 이때 알킬기는 분지쇄형 또는 직쇄형이다. 유기 마그네슘 화합물은 R_1MgR_2의 디알킬마그네슘인 것이 바람직하고, 이때 R_1과 R_2는 동일하거나 상이하며, 1 개 내지 10 개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 개 내지 8 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이다. 따라서 R_1과 R_2는 각각 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 2급 부틸, 3급 부틸, 펜틸(분지쇄형 또는 직쇄형), 헥실(분지쇄형 또는 직쇄형), 또는 옥틸(분지쇄형 또는 직쇄형)로 이루어진 군 중에서 선택될 수 있다.

<8> 전이 금속 착물(A)는 LMX_2, LMXY, L'MX 및 L_2M으로 이루어진 군 중에서 선택된 실험식을 갖는다.

<9> 상기 착물의 실험식에서, M은 바람직하게는 Ti, V, Zr 또는 Hf로 이루어진 군 중에서 선택된 전이 금속이다.

<10> 상기 착물의 실험식에서, X는 알콕시기 또는 아릴옥시기 또는 할로겐 원자이다. 알콕시기는 1 개 내지 6 개의 탄소 원자를 가질 수 있으며, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, i-부톡시, t-부톡시 등으로 이루어진 군 중에서 선택될 수 있다. 아릴옥시는 페녹시기, 알킬페녹시기, 아릴페녹시기, 나프톡시기, 알킬 나프톡시기 또는 아릴나프톡시기일 수 있다. 할로겐 원자는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드일 수 있지만, 염소인 것이 바람직하다. X의 구체적인 예는 메톡시기, 에톡시기 또는 이소프로폭시기 또는 Cl이고, Y의 구체적인 예는 산소 원자이다.

<11> 상기 착물의 실험식에서, Y는 X와는 상이한 산소 원자 또는 알콕시기 또는 아릴옥시기 또는 할로겐 원자이다.

<12> 상기 착물의 실험식에서, L은 2 자리 배위 리간드 Z-R-Z 또는 Z-R-W-R-Z이고, 이때 R은 C_2~C_6의 알킬렌기, C_5 또는 C_6의 시클로알킬렌기, 또는 비치환되거나 알킬 치환된 아릴렌기(예, 페닐기 또는 나프틸기)이고, W는 CH_2, O, S, N-R' 또는 SiR'_2이며 R'는 C_1~C_{10}의 알킬기 또는 아릴기이며, Z는 산소 원자, 황 원자, N-H기 또는 C(=O)-O기이다.

<13> 상기 착물의 실험식에서, L'는 3 자리 배위 리간드  이고, 이때 U는 Z와는 상이한 것으로서, 산소 원자, 황 원자, N-H기 또는 C(=O)-O-기이며, R"는 알킬렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기이다.

<14> 여러자리 배위 리간드 L과 리간드 L'에 있어서 바람직한 치환 형태는 금속 원자 M에 대한 상기 리간드들의 저해되지 않은 배위를 제공할 수 있는 형태이다. L과 L'의 구체적인 예는 알킬디옥시 리간드, 알킬디아미노 리간드, 알킬디카르복시 리간드, 비아릴디옥시 리간드, 비아릴디카르복시 리간드 또는 알킬아미노디옥시 리간드이고, 이때 알킬기는 2 개 내지 6 개의 탄소 원자를 함유한다. 구체적인 리간드 L 또는 리간드 L'는 1,2,6-헥산트리올, 1,5-헥산디올, 디글리콜산, 캄포르산, 2-히드록시벤질 알코올, 1,1'-비-2-나프톨, 비스(2-히드록시페닐)메탄, 2,2'-비페놀, 디펜산, 시스-1,2-디아미노시클록헥산, 1,4,7-트리아자시클로노난, 디에탄올아민, L-글루탐산, 1-[N,N-비스(2-히드록시에틸)아미노]-2-프로판올로부터 유도된다.

<15> 전이 금속 착물을 형성하기 위한 반응은 전이 금속의 화합물을 L 및/또는 L'의 공급원인 화합물과 접촉시키므로써 수행한다. 전이 금속 화합물은 알콕사이드 또는 할라이드일 수 있다. 구체적인 전이 금속 화합물로는 티타늄 테트라이소프로폭사이드, 티타늄 테트라클로라이드, 지르코늄 테트라이소프로폭사이드, 바나딜 트리이소프로폭사이드를 들 수 있다. 이 접촉 단계는 테트라히드로푸란과 같은 극성 용매 중에서 0℃ 내지 100℃ 범위의 온도에서 불활성 조건 하에 수행하며, 전이 금속 착물의 회수 단계는 20℃ 내지 100℃, 바람직하게는 40℃ 내지 80℃의 온도에서 용매를 제거하는 단계를 포함한다. 용매의 제거는 증발에 의해 수행할 수 있다.

<16> 2 자리 배위 리간드 및 3 자리 배위 리간드를 함유하는 착물은 결정질 고형물 또는 비중이 큰 점성 액체이다. 각각의 착물은 전이 금속, 여러자리 배위 리간드 및 착물 조성의 유형에 따라 특정한 색상을 갖는다. 착물은 후술하는 실시예에 제시되어 있는 바와 같은 적외선 스펙트럼을 특징으로 한다.

<17> 여러자리 배위 리간드를 함유하는 전이 금속 착물은 순수한 상태 또는 불활성 담체 상에 지지된 상태(이하, '담지형'이라 칭함)로 사용할 수 있다. 촉매의 전이 금속 착물 부분은 촉매가 담지형인지의 여부와는 상관없이, 중합 반응기 내에 주입하기에 전에 조촉매에 의해 활성화시키거나 중합 반응기 내에서 활성화시킬 수 있다. 담지형의 경우에는, 다양한 순서(들)의 단계에 의해 촉매 조성물을 제조할 수 있다. 담지형 촉매는 불활성의 다공성 지지체 상에 부착되거나 함침된 전이 금속 착물을 함유할 수 있으며, 차후에 반응기 내로 주입하기 이전 또는 이후에 조촉매와 접촉시키는 것이 바람직하다.

<18> 본 발명의 담지형 촉매 조성물에 대한 담체 물질은 촉매 조성물의 다른 성분들과 반응 시스템의 다른 활성 성분들에 대해 불활성인 고형이 입자상 다공성, 바람직하게는 무기 물질이다. 이러한 담체 물질로는 실리콘 및/또는 알루미늄의 산화물과 같은 무기 물질을 들 수 있다. 담체 물질은 평균 입자 크기가 1 미크론 내지 250 미크론, 바람직하게는 10 미크론 내지 150 미크론인 건조 분말의 형태로 사용된다. 담체 물질은 다공성인 것이 바람직하며, 바람직하게는 50 ㎡/g 이상의 표면적을 갖는다. 담체 물질에는 흡수된 물이 없어야 한다. 담체 물질의 건조는 100℃ 내지 1000℃, 바람직하게는 약 600℃에서 가열하므로써 수행할 수 있다. 담체가 실리카인 경우, 이것은 200℃ 이상에서, 바람직하게는 200℃ 내지 850℃에서, 가장 바람직하게는 약 600℃에서 가열한다.

<19> 가장 바람직한 실시예에서, 담체는 실리카인데, 이것은 촉매 합성의 제1 단계에서 사용하기 전에 공기 또는 질소와 함께 유동시킨 후 약 600℃에서 가열하므로써 탈수시킨 것이다. 가장 바람직한 실시예의 실리카는 표면적이 큰 비정질 실리카로서, 300 ㎡/g의 비표면적을 갖는다.

<20> 담체 물질은 극성 용매 중에서 슬러리로 만들고, 형성된 슬러리는 본 발명의 촉매 조성물의 촉매 성분들과 접촉시킨다.

<21> 알파 올레핀은 본 발명에 따른 촉매에 의해 임의의 적당한 방법으로 중합 또는 공중합된다. 그와 같은 방법으로는 현탁액 중에서, 용액 중에서 또는 기체상 중에서 수행하는 중합 반응을 들 수 있다.

<22> 중합체의 분자량은 공지된 방식으로, 예를 들면 수소를 사용하여 조절할 수 있다. 본 발명의 촉매의 존재 하에서 제조된 중합체의 분자량 분포는, MFR 값으로 표현했을 때, 밀도가 0.900 g/cc 내지 0.940 g/cc이고 I_2(용융 지수)가 0.1 내지 100인 LLDPE 생성물의 경우 25 내지 80이다. 본 명세서에서 MFR은 고하중 용융 지수(HLMI 또는 I_{21})을 용융 지수로 나눈 비율, 즉 MFR= I_{21}/I_2로 정의된다.

<23> 본 발명에 따라 제조된 직쇄형 중합체는 알파 올레핀(예: 에틸렌, 프로필렌, 4-메틸/1-펜텐 등)의 단독중합체 또는 에틸렌과 하나 이상의 C_3~C_{10}의 알파 올레핀과의 공중합체와 같은 공중합체이다. 따라서, 2 개의 단량체 단위를 가진 공중합체 뿐만 아니라 3 개의 단량체 단위를 가진 삼원중합체도 제조할 수 있다. 공중합체는 그 조성에 따라 부분적으로 결정질이거나 완전히 비정질일 수 있다. 에틸렌 공중합체의 구체적인 예로는 에틸렌/1-부텐 공중합체, 에틸렌/1-헥센 공중합체, 에틸렌/1-옥텐 공중합체 및 에틸렌/4-메틸-1-펜텐 공중합체를 들 수 있다.

<24> 이하에서는 실시예 및 첨부된 도면과 관련하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하고자 한다.

도면의 간단한 설명

<25> 도 1은 본 발명의 촉매 시스템을 사용하여 제조한 경우(점), 메탈로센 촉매를 사용하여 제조한 경우(아래쪽 곡선) 및 통상의 티탄계 촉매를 사용하여 제조한 경우(위쪽 곡선)의 에틸렌-1-헥센 공중합체의 1-헥센 함량과 융점(℃)과의 관계를 도시한 그래프이다.

실시예

<26> 모든 촉매의 합성은 질소 대기 하에 건조된 용매 중에서 수행하였다. 중합 실험은 각각 0.5 리터 및 1.6 리터의 용량을 가진 2 개의 상이한 스테인레스 스틸 반응기에서 수행하였다. 각각의 오토클레이브는 교반기, 열전쌍 및 반응 성분들을 첨가하기 위한 몇 개의 입구를 구비하였다. 중합 실험에 앞서 반응기를 100℃에서 1 시간 동안 질소 흐름으로 소기하였다. 중합 반응에 사용된 모든 용매와 단량체는 사용하기에 앞서 탈산소화시키고 건조시켰다.

<27> **실시예 1**

<28> **(A) 1,2,6-헥산트리올과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 1:1 착물의 합성**

<29> 1,2,6-헥산트리올(0.134 g, 1.0 mmol)을 25℃에서 5 cc의 무수 테트라히드로푸란(THF)에 용해시켰다. 이 용액에 티타늄 테트라이소프로폭사이드, $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$(0.30 cc, 1.0 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 55℃에서 30 분 동안 교반시킨 후에 55~60℃에서 증발에 의해 용매를 제거하였다. 잔류물은 백색 결정질 고형물이었다(0.150 g 회수됨). 회수된 고형물 IR 스펙트럼에서 OH 신장 띠(약 3430 cm^{-1}에서)는 원래의 1,2,6-헥산트리올 스펙트럼에 비해 크게 감소되었으며, C-O 신장 띠는 트리올 스펙트럼에서의 1057 cm^{-1}로부터 착물 스펙트럼에서의 1126 cm^{-1}로 이동하였다.

<30> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<31> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc와 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(CH_3)_2Cl$ 1 몰/ℓ 용액 2.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 1.0 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) 실시예 1-A의 착물 0.0020 g($8.4 \cdot 10^{-3}$ mmol). 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 100 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 15 분 동안 수행하여 4.2 몰%의 헥센을 함유하는 에틸렌-헥센 공중합체 25.0 g을 얻었다. 그 수지의 I_2 값은 0.12이었고, MFR 값은 44.6 이었다.

<32> **실시예 2**

<33> **(A) 1,5-헥산디올과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 제조한 1:1 착물을 함유하는 담지형 촉매의 제조**

<34> 실리카(Davison 955-600, 공기 중에서 16 시간 동안 600℃ 하에 하소 처리됨, 0.5 g)을 1,5-헥산디올(0.118 g, 1.0 mmol)과 혼합하고, 그 혼합물을 25℃ 하에 THF 3 cc 중에서 슬러리로 만들었다. $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$(0.30 cc, 1.0 mmol)을 슬러리에 첨가하고 55~60℃에서 용매를 증발시켜 백색 분말을 얻었다.

<35> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<36> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc와 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 100℃로 가열함), (c) 실시예 2-A의 착물 0.0012 g($2.4 \cdot 10^{-3}$ mmol의 Ti를 함유함). 반응기를 수소로 가압시키고(10 psi) 에틸렌을 넣어서

전체 압력을 120 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 15 분 동안 수행하여 4.4 몰%의 헥센을 함유하는 에틸렌-헥센 공중합체 25.5 g을 얻었다(생산율 약 22,000 g/g 촉매). 그 수지의 I_{21} 값은 6.4이었고, MFR 값은 59.9 이었다.

<37> **실시예 3**

<38> **(A) 디글리콜산과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 1:1 착물의 합성**

<39> 디그리콜산(0.134 g, 1.0 mmol)을 25℃에서 THF 3 cc에 용해시켰다. 이 용액에 $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$(0.30 cc, 1.0 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 55℃에서 30분 동안 교반시킨 후에 55~60℃에서 증발에 의해 용매를 제거하였다. 잔류물은 백색 결정질 고형물이었다(0.240 g 회수됨).

<40> **(B) 에틸렌의 단독 중합**

<41> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 2.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 1.0 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) 실시예 3-A의 착물 0.0020 g($6.7 \cdot 10^{-3}$ mmol). 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 100 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 15 분 동안 수행하여 에틸렌 단독중합체 30.0 g을 얻었다(생산율 약 11,200 g/g 촉매).

<42> **(C) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<43> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc와 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 2.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 1.0 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) 실시예 3-A의 착물 0.010 g과 불활성 희석제로서 사용된 무수 실리카 1.0 g으로부터 제조된 물리적 혼합물($6.6 \cdot 10^{-4}$ mmol의 Ti를 함유함) 0.0198 g. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 100 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 20 분 동안 수행하여 1.0 몰%의 헥센을 함유하는 에틸렌-헥센 공중합체 12.8 g을 얻었다(생산율 약 64,600 g/g 촉매). 그 수지의 I_{21} 값은 0.28이었다. 공중합체의 융점은 124.7℃이었다.

<44> **(D) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<45> 0.5 리터 반응기에 1-헥센 100 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) 실시예 3-A의 착물 0.010 g과 무수 실리카 1.0 g 으로부터 제조된 혼합물($6.6 \cdot 10^{-4}$ mmol의 Ti를 함유함) 0.020 g. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 100 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 60 분 동안 수행하여 30.0 몰%의 헥센을 함유하는 비정질 에틸렌-헥센 탄성중합체 13.1 g을 얻었다.

<46> **실시예 4**

<47> **(A) 디글리콜산과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 제조한 1:1 착물을 함유하는 담지형 촉매의 제조**

<48> 실리카(Davison 955-600, 공기 중에서 16 시간 동안 600℃ 하에 하소 처리됨, 1.0 g)을 디글리콜산(0.067 g, 0.50 mmol)과 혼합하고, 그 혼합물을 25℃ 하에 THF 4 cc 중에서 슬러리로 만들었다. $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$(0.15 cc, 0.50 mmol)을 슬러리에 첨가하고 55~60℃에서 용매를 증발시켜 백색 분말을 얻었다.

<49> **(B) 에틸렌-1-헥센의 중합**

<50> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 100℃로 가열함), (c) 실시예 4-A의 촉매 0.0103 g($5.2 \cdot 10^{-3}$ mmol의 Ti를 함유함). 반응기를 수소로 가압시키고(25 psi) 에틸렌을 넣어서 전체 압력을 143 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 60 분 동안 수행하여 고밀도 폴리에틸렌 14.0 g을 얻었으며(생산율 약 2,700 g/mmol Ti), 이것의 I_2 값은 1.1이었고, MFR 값은 32.9이었다.

<51> **(C) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<52> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 90℃로 가열함), (c) 실시예 4-A의 촉매 0.0023 g($1.15 \cdot 10^{-3}$ mmol의 Ti를 함유함). 반응기를 수소로 가압시키고(10 psi) 에틸렌을 넣어서 전체 압력을 120 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 20 분 동안 수행하여 7.0 몰%의 헥센을 함유하는 에틸렌-헥센 공중합체 28.3 g을 얻었다(생산율 약 24,600 g/g 촉매). 그 수지의 I_{21} 값은 7.7이었고, MFR 값은 42.4이었다.

<53> **(D) 고온 공중합**

<54> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 100 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 2.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 1.0 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 150℃로 가열함), (c) 실시예 4-A의 촉매 0.0198 g. 에틸렌을 넣어서 전체 압력을 150 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 60 분 동안

수행하여 16.0 몰%의 헥센을 함유하는 에틸렌-헥센 탄성중합체 12.5 g을 얻었다.

<55> **실시예 5**

<56> **(A) 디글리콜산과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 2:1 착물의 합성**

<57> 디글리콜산(0.268 g, 2.0 mmol)을 25℃ 하에 THF 5 cc에 용해시켰다. 이 용액에 $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$(0.30 cc, 1.0 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 55~60℃에서 증발에 의해 제거하였다. 잔류물은 황색 점성 액체이었다.

<58> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<59> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 5 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 90℃로 가열함), (c) 실시예 5-A의 착물 0.0005 g.($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol Ti). 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 100 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 120 분 동안 수행하여 0.6 몰%의 헥센을 함유하는 에틸렌-헥센 공중합체 10.1 g을 얻었다(생산율 약 6,300 g/mmol Ti).

<60> **실시예 6**

<61> **(A) 캄포르산과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 2:1 착물의 합성**

<62> 캄포르산(0.200 g, 1.0 mmol)을 25℃ 하에 THF 3 cc에 용해시켰다. 이 용액에 $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$(0.30 cc, 1.0 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 30 분 동안 55℃에서 교반시킨 후에 용매를 55~60℃에서 증발에 의해 제거하였다. 잔류물은 비중이 큰 황색 액체이었다(0.168 g 회수됨). 그 IR 스펙트럼은 캄포르산의 스펙트럼에 존재하는 약 2800 cm^{-1}에서의 O-H 신장 띠 및 1699 cm^{-1}에서의 C=O 신장 띠를 함유하지 않았다.

<63> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<64> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) 실시예 6-A의 착물 0.0008 g($2.2 \cdot 10^{-3}$ mmol Ti). 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 100 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 18 분 동안 수행하여 1.4 몰%의 헥센을 함유하는 에틸렌-헥센 공중합체 12.9 g을 얻었으며(생산율 약 16,100 g/g 촉매, 약 5,800 g/mmol Ti), 그 공중합체의 I_{21}은 0.34이었다. 공중합체의 융점은 124.7℃이었다.

<65> **실시예 7**

<66> **(A) 2-히드록시벤질 알코올과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 1:1 착물의 합성**

<67> 2-히드록시벤질 알코올(0.124 g, 1.0 mmol)을 25℃에서 THF 5 cc에 용해시켰다. 이 용액에 $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$ (0.30 cc, 1.0 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 30 분 동안 55℃에서 교반시킨 후에 용매를 55~60℃에서 증발에 의해 제거하였다. 잔류물은 톨루엔에 쉽게 용해될 수 있는 암황색 타르이었다(0.238 g 회수됨).

<68> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<69> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 80℃로 가열함), (c) $1.0 \cdot 10^{-3}$ mmol의 Ti를 함유하는 실시예 7-A의 착물의 톨루엔 용액 0.5 cc. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 100 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 10 분 동안 수행하여 3.5 몰%의 헥센을 함유하는 에틸렌-헥센 공중합체 15.0 g을 얻었으며(생산율 15,000 g/mmol Ti), 그 공중합체의 I_2은 0.27이고 MFR은 42.3이었다.

<70> **실시예 8**

<71> **(A) 1,1'-비-2-나프톨과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 1:1 착물의 합성**

<72> 1,1'-비-2-나프톨(0.290 g, 1.0 mmol)을 25℃에서 THF 30 cc에 용해시켰다. 이 용액에 $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$ (0.30 cc, 1.0 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 2 시간 동안 55℃에서 교반시킨 후에 용매를 55~60℃에서 증발에 의해 제거하였다. 잔류물은 갈색 고형물이었다. 그 IR 스펙트럼은 1,1'-비-2-나프톨의 스펙트럼에 존재하는 3485 cm^{-1} 및 3402 cm^{-1}에서의 OH 신장 띠를 함유하지 않았다.

<73> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<74> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(CH_3)_2Cl$ 1 몰/ℓ 용액 2.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 1.0 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) $2.31 \cdot 10^{-4}$ mmol의 Ti를 함유하는 실시예 8-A의 착물의 톨루엔 용액 1 cc. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 70 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 90 분 동안 수행하여 6.0 몰%의 헥센을 함유하는 에틸렌-헥센

공중합체 15.5g을 얻었다(생산율 44,700 g/mmol Ti·h). 그 수지의 I_2은 0.99이고 MFR 값은 33.3이며, 그 융점은 123.5℃이었다.

<75> **(C) 프로필렌의 중합**

<76> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 100 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 3.5 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 1.8 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) 톨루엔 3 cc 중에 용해된 실시예 8-A의 착물 0.0034 g. 프로필렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 95 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 120 분 동안 수행하여 반결정질의 부분적인 이소택틱 폴리프로필렌 4.3 g을 얻었으며, 그 융점은 158.3℃이었다.

<77> **(D) 4-메틸-1-펜텐의 중합**

<78> 자기 교반 막대를 구비한 50 cc 유리병을 격막으로 막고, 질소로 소기한 후에 4-메틸-1-펜텐 20 cc, 헵탄에 용해된 $Al(CH_3)_2Cl$ 1.0 몰/ℓ용액 3.0 cc, 및 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/1ℓ 1.5 cc를 채워 넣었다. 60℃로 가열한 후에 톨루엔 1.5 cc 중에 용해된 실시예 8-A의 착물 0.0033 g을 그 병에 첨가하고 중합 반응을 110분 동안 수행하였다. 그 후에 병의 내용물을 이소프로판올에 부어 넣고 비정질 폴리-4-메틸-1-펜텐 8.8 g을 회수하였다.

<79> **실시예 9**

<80> **(A) 비스(2-히드록시페닐)메탄과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 1:1 착물의 합성**

<81> 비스(2-히드록시페닐)메탄(0.200 g, 1.0 mmol)을 25℃에서 THF 30 cc에 용해시켰다. 이 용액에 $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$(0.30 cc, 1.0 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 2 시간 동안 55℃에서 교반시킨 후에 용매를 55~60℃에서 증발에 의해 제거하였다. 잔류물은 광택이 있는 황색 고형물이었다.

<82> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<83> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 2.0 cc, (b) $2.58 \cdot 10^{-4}$ mmol의 Ti를 함유하는 실시예 9-A의 착물의 톨루엔 용액 1 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) 헵탄에 용해된 $Mg(C_6H_{13})_2$ 10 중량% 용액 1.0 cc, 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 100 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 80~85℃에서 10 분 동안 수행하여 3.2 몰%의 헥센을 함유하는 에틸렌-헥센 공중합체 18.2g을 얻었다(생산율 423,000 g/mmol Ti·h). 그 수지의 I_2 값은 0.28이고 MFR 값은 40.2이며, 그 융점은 122.4℃이었다.

<84> **실시예 10**

<85> **(A) 비스(2-히드록시페닐)메탄과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 제조한 1:1 착물을 함유하는 담지형 촉매의 제조**

<86> 실리카(Davison 955-600, 공기 중에서 16 시간 600℃ 하에 하소 처리됨, 1.0 g)을 THF 15 cc 중에 착물 0.50 mmol(0.281 g)을 함유하는 실시예 8-A의 착물 용액과 혼합하고 55~60℃에서 용매를 증발시켰다.

<87> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<88> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 30 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(CH_3)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) 0.00156 mmol의 Ti 착물을 함유하는 실시예 10-A로부터 얻은 담지형 촉매 0.0040 g. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 60 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 55 분 동안 수행하여 3.3 몰%의 헥센을 함유하는 에틸렌-헥센 공중합체 23.1g을 얻었다(생산율 16,200 g/mmol Ti·h). 그 수지의 용융 지수는 0.21이었고, MFR 값은 35.6이었다.

<89> **(C) 고온 중합**

<90> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 150 cc 및 1-헥센 20 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 0.5 몰/ℓ 용액 1.0 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 150℃로 가열함), (c) 실시예 11-A의 착물 0.010 g. 에틸렌을 반응기에 넣어서 전체 압력을 150 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 60 분 동안 수행하여, 2.6 몰%의 헥센을 함유하며 I_{21}은 18.6이고 MFR은 61.5인 에틸렌-헥센 공중합체 10.7g을 얻었다.

<91> **실시예 11**

<92> **(A) 2,2'-비페놀과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 2:1 착물의 합성**

<93> 2,2-'비페놀(0.372 g, 2.0 mmol)을 25℃에서 THF 10 cc에 용해시켰다. 이 용액에 $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$(0.30 cc, 1.0 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 2 시간 동안 55℃에서 교반시킨 후에 용매를 55~60℃에서 증발에 의해 제거하였다. 잔류물은 암갈색 고형물이었다. 그 IR 스펙트럼은 2,2'-비페놀의 스펙트럼에 존재하는 3130 cm^{-1}에서의 폭넓고 강한 OH 신장 띠를 함유하지 않았다.

<94> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<95> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 150 cc 및 1-헥센 100 cc를 채워 넣었다. 오토클레이브에 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) $9.60 \cdot 10^{-4}$ mmol의 Ti를 함유하는 실시예 12-A의 착물의 톨루엔 용액 1.5 cc. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 80 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 60 분 동안 수행하여 6.7 몰%의 헥센을 함유하는 에틸렌-헥센 공중합체 26.5 g을 얻었다. 그 수지의 용융융 지수는 0.69이고 MFR 값은 40.1이었다. 촉매의 생산율은 18,100 g/mmol Ti·h이었다.

<96> **실시예 12**

<97> **(A) 2,2'-비페놀과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 제조한 1:1 착물을 함유하는 예비 중합되고 예비 활성화된 담지형 촉매의 제조**

<98> 무수 실리카(0.50 g, Davison 955-600, 공기 중에서 16 시간 동안 600℃ 하에 하소 처리되고, 0.72 mmol/g의 $Al:SiO_2$ 비율 하에 $AlEt_3$로 처리됨)을 헵탄 3 cc 중에서 슬러리로 만들었다. $Al(C_2H_5)_2Cl$ (2.18 mmol, 헵탄 용액 1.5 cc)를 슬러리에 첨가하고 이를 약 0℃로 냉각시켰다. $Mg(C_4H_9)_2$ (1 mmol, 헵탄 용액 1.0 cc)를 2 분의 기간에 걸쳐 슬러리에 적가하였다. 슬러리를 25℃로 가온시키고 톨루엔 3 cc 중에 착물 0.074 g(약 0.21 mmol)을 함유하는 실시예 10-A로부터 얻은 착물의 용액을 슬러리에 첨가하였다. 에틸렌 스트림을 3 분 동안 교반된 슬러리 상에 통과시켜서 예비 중합된 담지형 촉매를 생성시켰다.

<99> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<100> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_3$ 20 중량% 용액 0.3 cc를 혼합물에 첨가한 후, 오토클레이브를 70℃로 가열하고, 실시예 13-A로부터 얻은 예비 중합되고 예비 활성화된 담지형 촉매 0.0375 g을 그 반응기에 첨가하였다. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 80 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 120 분 동안 수행하여 0.7 몰%의 헥센을 함유하는 융점이 128.2℃인 고분자량의 에틸렌-헥센 공중합체 53.4g을 얻었다.

<101> **실시예 13**

<102> **(A) 2,2'-비페놀과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 제조한 1:1 착물을 함유하는 촉매의 합성**

<103> 2,2'-비페놀(0.0813 g, 0.436 mmol)을 25℃에서 THF 40 cc에 용해시키고 55℃로 가열하였다. 티타늄 테트라클로라이드 $TiCl_4$(헵탄 중의 0.145 M 용액 3.0 cc, 0.436 mmol)을 용액에 첨가한 후에 55℃에서 40 분 동안 교반하였다. 이 용액에 실리카(Davison 955-600, 600℃ 하에 공기 중에서 16 시간 동안 하소 처리됨) 2.0 g을 첨가하고, 그 용액을 1 시간 동안 교반시킨 후에 55~60℃에서 증발에 의해 용매를 제거하였다.

<104> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<105> 1.6 리터 반응기에 n-헵탄 750 cc 및 1-헥센 60 cc를 채워 넣었다. 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 오토클레이브에 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(CH_3)_2Cl$ 1 몰/ℓ 용액 3.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 0.74 몰/ℓ 용액 1.35 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 80℃로 가열함), (c) $1.64 \cdot 10^{-3}$ mmol의 Ti를 함유하는 실시예 14-A의 촉매 0.0080 g. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 40 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 60 분 동안 수행하여 2.4 몰%의 헥센을 함유하는 에틸렌-헥센 공중합체 67.8 g을 얻었다. 그 수지의 I_{21} 값은 2.7이고, 융점은 122.2℃이었다. 촉매의 생산율은 41,400 g/mmol Ti·h이었다.

<106> **실시예 14**

<107> **(A) 1,1'-비-2-나프톨과 티타늄 테트라클로라이드로부터 제조한 1:1 착물을 함유하는 촉매의 합성**

<108> 1,1'-비나프톨(0.123 g, 0.430 mmol)을 25℃에서 질소 하에 THF 40 cc에 용해시키고 55℃로 가열하였다. 이 용액에 $TiCl_4$(헵탄 중의 0.145 M 용액 2.97 cc, 0.436 mmol)을 첨가한 후에 55℃에서 1.5 시간 동안 교반하였다. 이 용액에 실리카(Davison 955-600, 600℃ 하에 공기 중에서 16 시간 동안 하소 처리됨) 2.0 g을 첨가하고, 그 용액을 1 시간 동안 교반시킨 후에 55~60℃에서 증발에 의해 용매를 제거하였다.

<109> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<110> 1.6 리터 반응기에 n-헵탄 750 cc 및 1-헥센 60 cc를 채워 넣었다. 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 오토클레이브에 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(CH_3)_2Cl$ 1 몰/ℓ 용액 3.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 0.74 몰/ℓ 용액 1.35 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 80℃로 가열함), (c) $2.16 \cdot 10^{-3}$ mmol의 Ti를 함유하는 실시예 15-A의 촉매 0.0109 g. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 40 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 60 분 동안 수행하여 2.4 몰%의 헥센을 함유하는 에틸렌-헥센 공중합체 82.8 g을 얻었다. 그 수지의 I_{21} 값은 2.4이고, 융점은 122.4℃이었다. 촉매의 생산율은 38,300 g/mmol Ti·h이었다.

<111> **(C) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<112> 1.6 리터 반응기에 n-헵탄 750 cc 및 1-헥센 60 cc를 채워 넣었다. 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 오토클레이브에 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(CH_3)_2Cl$ 1 몰/ℓ 용액 3.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 0.74 몰/ℓ 용액 1.35 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 80℃로 가열하고 5.5 psi의 수소로 가압시킴), (c) $3.23 \cdot 10^{-3}$ mmol의 Ti를 함유하는 실시예 15-A의 촉매 0.0163 g. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 41 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 60 분 동안 수행하여 3.2 몰%의 헥센을 함유하는 에틸렌-헥센 공중합체 53.4 g을 얻었다. 그 수지의 I_{21} 값은 1.25이고 MFR은 29.9이며, 융점은 125.7℃이었다. 촉매의 생산율은 16,500 g/mmol Ti·h이었다.

<113> **실시예 15**

<114> **(A) 1,1'-비-2-나프톨과 지르코늄 테트라이소프로폭사이드로부터 1:1 착물의 합성**

<115> 1,1'-비나프톨(0.290 g, 1.0 mmol)을 25℃에서 THF 10 cc에 용해시켰다. 이 용액에 지르코늄 테트라이소프로폭사이드(0.30 cc, 1.0 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 55℃에서 2 시간 동안 교반한 후에 55~60℃에서 증발에 의해 용매를 제거하였다. 잔류물은 담황색 고형물이었다.

<116> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<117> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 오토클레이브에 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(CH_3)_2Cl$ 1 몰/ℓ 용액 2.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/1 용액 1.0 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) 0.0187 mmol의 Zr을 함유하는 실시예 16-A의 착물의 톨루엔 용액 2 cc. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 100 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 60 분 동안 수행하여 1.0 몰%의 헥센을 함유하고 융점이 126.6℃인 고분자량의 에틸렌-헥센 공중합체 13.5 g을 얻었다.

<118> **실시예 16**

<119> **(A) 2.2'-비페놀과 바나딜 트리이소프로폭사이드로부터 1:1 착물의 합성**

<120> 2,2'-비페놀(0.186 g, 1.0 mmol)을 25℃에서 THF 5 cc에 용해시켰다. 이 용액에 바나딜 트리이소프로폭사이드 $V(=O)(O\text{i-}Pr)_3$ (0.242 cc, 1.0 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 55℃에서 2 시간 동안 교반시킨 후에 55~60℃에서 증발에 의해 용매를 제거하였다. 잔류물은 톨루엔에 쉽게 용해될 수 있는 흑색 타르이었다.

<121> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<122> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 오토클레이브에 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) 0.0145 mmol의 V를 함유하는 실시예 16-A의 착물의 톨루엔 용액 1 cc. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 100 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 60 분 동안 수행하여 3.1 몰%의 헥센을 함유하고 융점이 125.5℃인 고분자량의 에틸렌-헥센 공중합체 8.7 g을 얻었다.

<123> **(C) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<124> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 오토클레이브에 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) 1,1,1-트리클로로에탄(촉매 개질제) 1.325 mmol, (d) 0.0145 mmol의 V를 함유하는 실시예 17-A의 착물의 톨루엔 용액 1 cc. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 100 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 120 분 동안 수행하여 22.5 몰%의 헥센을 함유하고 비정질 에틸렌-헥센 탄성중합체 23.8 g을 얻었다.

<125> **실시예 17**

<126> **(A) 시스-1,2-디아미노시클로헥산과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 1:1 착물의 합성**

<127> 1,2-디아미노시클로헥산(0.124 g, 1.09 mmol)을 25℃에서 THF 2.5 cc에 용해시켰다. 이 용액에 $Ti(O\text{i-}Pr)_4$(0.33 cc, 1.1 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 55℃에서 30 분 동안 교반시킨 후에 55~60℃에서 증발에 의해 용매를 제거하였다. 잔류물은 황색 액체이었다(0.355 g 회수됨).

<128> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<129> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 오토클레이브에 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) 톨루엔 2 cc 중에 용해된 $2.9 \cdot 10^{-3}$ mmol의 Ti를 함유하는 실시예 18-A의 착물의 0.0008 g. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 100 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 25 분 동안 수행하여 0.9 몰%의 헥센을 함유하는 고분자량의 에틸렌-헥센 공중합체 17.1 g을 얻었다(수율 21,400 g/g 촉매).

<130> **실시예 18**

<131> **(A) 1,4,7-트리아자시클로노난과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 1:1 착물의 합성**

<132> 1,4,7-트리아자시클로노나(0.095 g, 0.736 mmol)을 25℃에서 THF 2.5 cc에 용해시켰다. 이 용액에 $Ti(O\text{i-}Pr)_4$ (0.22 cc, 0.74 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 55℃에서 30 분 동안 교반시킨 후에 55~60

℃에서 증발에 의해 용매를 제거하였다. 잔류물은 톨루엔에 쉽게 용해될 수 있는 비정질 회갈색 고형물이었다(0.162 g 회수됨).

<133> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<134> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 오토클레이브에 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) 톨루엔 2 cc 중에 용해된 0.0106 mmol의 Ti를 함유하는 실시예 19-A의 착물 0.0025 g. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 100 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 12 분 동안 수행하여, 1.6 몰%의 헥센을 함유하고 I_{21}이 0.23인 에틸렌-헥센 공중합체 11.1 g을 얻었다. 공중합체의 융점은 123.9℃이었다.

<135> **실시예 19**

<136> **(A) 디에탄올아민과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 1:1 착물의 합성**

<137> 디에탄올아민(0.234 g, 2.23 mmol)을 25℃에서 THF 5 cc에 용해시켰다. 이 용액에 $Ti(Or\text{-}Pr)_4$ (0.67 cc, 2.23 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 55℃에서 30 분 동안 교반시킨 후에 55~60℃에서 증발에 의해 용매를 제거하였다. 잔류물은 톨루엔에 쉽게 용해될 수 있는 비정질 황색 고형물이었다(0.288 g 회수됨).

<138> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<139> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 오토클레이브에 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) 실시예 20-A의 착물 $7 \cdot 10^{-5}$ g을 함유하는 톨루엔 용액 1 cc. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 100 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 120 분 동안 수행하여, 0.6 몰%의 헥센을 함유하고 I_{21}이 0.12인 에틸렌-헥센 공중합체 14.7 g을 얻었다. 공중합체의 융점은 127.7℃이었다.

<140> **실시예 20**

<141> **(A) L-글루탐산과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 1:1 착물의 합성**

<142> L-글루탐산(0.147 g, 1.0 mmol)을 25℃에서 THF 3 cc에 용해시켰다. 이 용액에 $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$ (0.30 cc, 1.0 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 55℃에서 30 분 동안 교반시킨 후에 55~60℃에서 증발에 의해 용매를 제거하였다. 잔류물은 비중이 큰 황색 액체이었다(0.173 g 회수됨).

<143> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<144> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 오토클레이브에 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) 실시예 21-A의 착물 0.0014 g. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 100 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 60 분 동안 수행하여, 0.9 몰%의 헥센을 함유하고 I_{21}이 0.17인 에틸렌-헥센 공중합체 8.2 g을 얻었다.

<145> **실시예 21**

<146> **(A) 1-[N,N-비스(2-히드록시에틸)아미노]-2-프로판올과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 1:1 착물의 합성**

<147> 1-[N,N-비스(2-히드록시에틸)아미노]-2-프로판올(0.164 g, 1.01 mmol)을 25℃에서 THF 3 cc에 용해시켰다. 이 용액에 $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$ (0.30 cc, 1.0 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 55℃에서 30 분 동안 교반시킨 후에 55~60℃에서 증발에 의해 용매를 제거하였다. 잔류물은 비중이 큰 황색 액체이었다(0.204 g 회수됨). 클로로포름을 용매로 사용해서 상기 합성 절차를 반복하여 동일한 생성물을 생성시켰다.

<148> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<149> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 오토클레이브에 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ용액 1.0 cc, (b) 헵탄에 용해된 $Mg(C_4H_9)_2$ 1.0 몰/ℓ용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 70℃로 가열함), (c) 실시예 22-A의 착물 0.0020 g. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 100 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 32 분 동안 수행하여 0.65 몰%의 헥센을 함유하는 고분자량의 에틸렌-헥센 공중합체 14.7 g을 얻었다.

<150> **실시예 22**

<151> **(A) 디펜산과 티타늄 테트라이소프로폭사이드로부터 1:1 착물의 합성**

<152> 디펜산(0.242 g, 1.01 mmol)을 25℃에서 THF 4 cc에 용해시켰다. 이 용액에 $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$ (0.30 cc, 1.0 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 55℃에서 30 분 동안 교반시킨 후에 55~60℃에서 증발에 의해 용매를 제거하였다. 잔류물은 백색 결정질 고형물이었다.

<153> **(B) 에틸렌-1-헥센의 공중합**

<154> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 촉매 성분들을 다음과 같은 순서로 오토클레이브에 첨가하였다: (a) 헵탄에 용해된 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 1.5 몰/ℓ 용액 1.0 cc, (b) 헵탄에

용해된 $Mg(C_4H_{9})_2$ 1.0 몰/ℓ 용액 0.5 cc(이를 첨가한 후에 오토클레이브를 90℃로 가열함), (c) 수소, 20 psi, (d) $7.4 \cdot 10^{-4}$ mmol의 Ti를 함유하는 실시예 23-A의 착물의 톨루엔 용액 0.2 cc. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 130 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 30 분 동안 수행하여 2.2 몰%의 헥센을 함유하는 에틸렌-헥센 공중합체 32.2 g을 얻었다(생산율 85,000 g/mmol Ti·h). 그 수지의 I_2 값은 1.5이고 MFR 값은 29.2이었다.

<155> **비교예 1**

<156> 0.5 리터 반응기에 n-헵탄 200 cc 및 1-헥센 50 cc를 채워 넣었다. 메틸-알루미녹산(톨루엔 용액 1 cc, 15.8 중량%의 Al을 함유함)을 조촉매로 사용하였다. 오토클레이브를 70℃로 가열하고 0.0069 mmol의 Ti를 함유하는 실시예 8-A의 착물의 톨루엔 용액을 반응기에 첨가하였다. 에틸렌을 오토클레이브에 넣어서 전체 압력을 180 psig로 유지시켰다. 중합 반응을 50 분 동안 수행하여, 6.0 몰%의 헥센을 함유하고 융점이 123.9℃인 에틸렌-헥센 공중합체 6.0 g을 얻었다. 촉매 생산율은 1040 g/mmol Ti·h이며, 이것은 디알킬알루미늄 클로라이드와 디알킬마그네슘의 배합물에 의해 활성화된 동일한 Ti 착물을 사용하는 경우(실시예 8-B)에 비해서 약 40 배나 작은 것이었다.

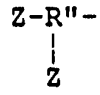
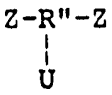
<157> **비교예 2~7**

<158> 실시예 7, 실시예 8 및 실시예 11의 착물을 사용해서(사용량 범위: 0.0005 mmol 내지 0.0012 mmol) 일련의 에틸렌 중합 반응 실험을 수행하여 다음과 같은 각종 유기 금속 화합물을 조촉매로서 시험 평가하였다: $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(CH_3)_2Cl$, $Mg(C_4H_9)$, $Mg(C_4H_9)$와 $Al(C_2H_5)_2F$의 배합물 및 $Mg(C_4H_9)$와 $Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$의 배합물, 상기 유기 금속 화합물들 중 어떠한 것도 단독으로 사용하거나 또는 상기한 바와 같은 배합물로 사용했을 때 에틸렌 중합 반응을 위한 Ti 착물을 활성화 시킬 수 있는 것은 없었다.

<159> 도 1은 본 발명의 촉매를 사용하여 제조한 에틸렌-헥센 공중합체들의 융점간의 관계를 그 헥센 함량의 함수로서 도시한 것이다. 도 1에는 2개의 선이 도시되어 있다. 위쪽 선은 $Al(C_2H_5)_3$를 조촉매로 사용하는 통상의 담지형 티탄계 중합 반응 촉매를 사용하여 제조한 공중합체들의 융점을 나타낸 것이다. 이들 공중합체의 융점은 그 헥센 함량이 증가함에 따라 약간만 감소한다. 아래쪽 곡선은 메틸알루미녹산에 의해 활성화된 메탈로센 촉매를 사용하여 제조한 에틸렌 공중합체의 융점을 제시한 것으로서, 이와 같은 공중합체는 균일한 조성 분포를 갖는다. 본 발명의 촉매를 사용하여 제조한 공중합체에 대한 데이타(점)은, 그 융점이 통상의 티탄계 중합 반응 촉매를 사용하여 제조한 동일 헥센 함량을 갖는 공중합체의 융점보다 균일하게 더 낮다는 것을 보여준다. 이러한 차이는 본 발명의 촉매 시스템을 사용하여 제조한 에틸렌 공중합체가 매우 균일한 조성 분포를 갖는다는 것을 시사한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) LMX_2, LMXY, L'MX 및 L_2M으로 이루어진 군 중에서 선택된 실험식으로 표시되는 착물(식 중, M은 Ti, V, Zr 또는 Hf로 이루어진 군 중에서 선택되고, X는 알콕시기 또는 아릴옥시기 또는 할로겐 원자이며, Y는 X와는 상이한 알콕시기 또는 아릴옥시기 또는 할로겐 원자 또는 산소 원자이고, L은 2 자리 배위 리간드 Z-R-Z 또는 Z-R-W-R-Z이며, 이때 R은 비치환되거나 알킬 치환된 알킬렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기이고, W는 CH_2, O, S, N-R' 또는 SiR'_2이며, 여기서 R'는 알킬기 또는 아릴기이고, Z는 산소 원자, 황 원자, N-H기 또는 C(=O)-O기이며, L'는 3 자리 배위 리간드  또는  이며, 이때 U는 Z와는 상이한 것으로서, 산소 원자, 황 원자, N-H기 또는 C(=O)-O기이고, R"는 알킬렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기임), 및

(B) [Al]:[Mg] 몰 비율이 1 이상인 알킬알루미늄 할라이드와 유기 마그네슘 화합물의 배합물

을 포함하는 올레핀 중합 반응 및 공중합 반응용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, L과 L'는 각각 1,2,6-헥산트리올, 1,5-헥산디올, 디글리콜산, 비스(2-히드록시페닐)메탄, 2,2'-비페놀, 디펜산, 시스-1,2-디아미노시클로헥산, 1,4,7-트리아자시클로노난, 디에탄올아민, L-글루탐산, 1-[N,N-비스(2-히드록시에틸)아미노]-2-프로판올 중에서 선택되는 것인 촉매.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 착물 (A)는 리간드 L 또는 리간드 L'와 티타늄 테트라이소프로폭사이드, 티타늄 테트라클로라이드, 지르코늄 테트라이소프로폭사이드 또는 바나딜 트리이소프로폭사이드와의 반응 생성물인 것인 촉매.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 디알킬알루미늄 할라이드는 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드 및 디이소부틸알루미늄 클로라이드 중에서 선택되는 것인 촉매.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 마그네슘 화합물은 디부틸마그네슘인 것인 촉매.

요약

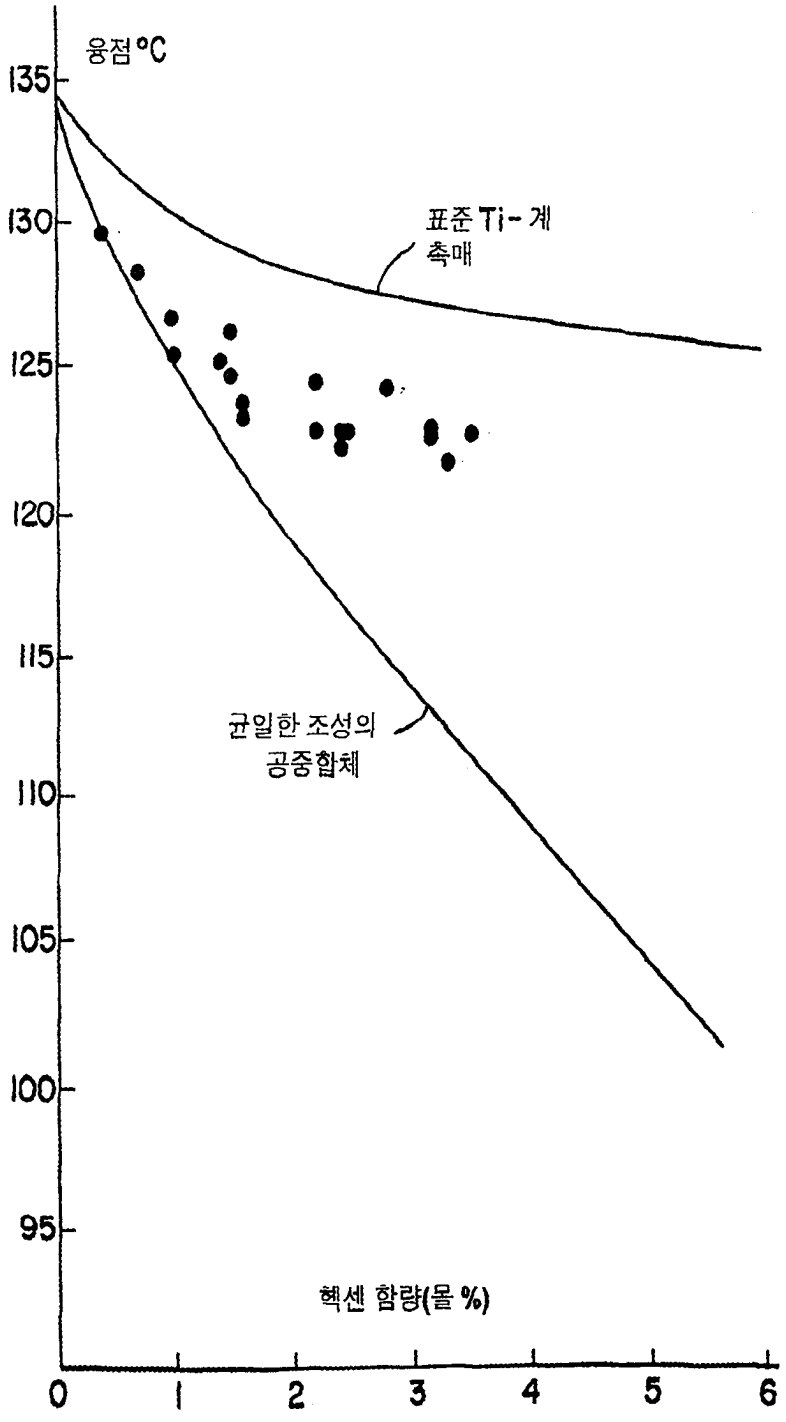
본 발명은 Ti, V, Zr 또는 Hf 와 2 자리 배위 리간드 또는 3 자리 배위 리간드와의 착물 및 디알킬알루미늄 할라이드와 디알킬마그네슘을 함유하는 조촉매 혼합물을 포함하는 올레핀 중합반응 및 공중합 반응용 촉매 조성물에 관한 것이다. 상기 2 자리 배위 리간드는 일반식 Z-R-Z 또는 Z-R-W-R-Z 으로 표시되고, 이때 R 은 알킬렌, 시클로알킬렌, 아릴렌 또는 알킬아릴렌기이고; W 는 CH_2, O, S, N-R' 또는 SiR'_2 이고, R' 는 알킬 또는 아릴기이고; Z 는 O, S, N-H 또는 C(=O)-O 기이다. 3 자리 배위 리간드는 식 Z-(R-Z)-Z 또는 Z-(R-U)-Z 로 표시되고, 이때 R 은 알킬렌 또는 아릴렌기이며; Z 와 U 는 상이하고, O, S, N-H 또는 C(=O)-O 기이다.

대표도

도1

도면

도면1


융점 °C
135
130
125
120
115
110
105
100
95
표준 Ti-계
촉매
균일한 조성의
공중합체
헥센 함량(몰 %)
0
1
2
3
4
5
6