

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.⁷

C08F 4/02
C08F 10/00
C08F 10/06
C08F 4/654

(11) 공개번호 10-2005-0123125
(43) 공개일자 2005년12월29일

(21) 출원번호 10-2005-7018162

(22) 출원일자 2005년09월27일
번역문 제출일자 2005년09월27일(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/002519
국제출원일자 2004년03월09일(87) 국제공개번호 WO 2004/085495
국제공개일자 2004년10월07일(30) 우선권주장 03075872.6 2003년03월27일 유럽특허청(EPO)(EP)
60/460,643 2003년04월04일 미국(US)(71) 출원인 바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘
이탈리아 20124 밀라노 비아 페르골레시 25

(72) 발명자 모리니 잠피에로
이탈리아 이-35100 파도바 비아 조토 36
발본틴 줄리오
이탈리아 이-17100 사보나 비아 피렌체 44/16
페에몬테시 파브리치오
이탈리아 이-44100 페라라 비콜로 모초 델라 비토리아 2
푸스토 마리아
이탈리아 44100 페라라 비아 아리아누오바 136
비탈레 잔니
이탈리아 이-44100 페라라 비아 풀비오 테스티 22
프리니 잔시로
이탈리아 이-45020 카스텔구글리엘모 비아 피오 마추키 76

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음**(54) 마그네슘 디클로라이드-알코올 첨가 생성물 및 그로부터수득한 촉매 성분****요약**

본 발명은 $MgCl_2 \cdot (EtOH)_m(ROH)_n(H_2O)_p$ 첨가 생성물 {식 중, R은 에틸이 아닌 C1-C15 탄화수소기이고, n 및 m은 0을 초과하고 방정식 $(n+m) \geq 0.7$ 및 $0.05 \leq n/(n+m) \leq 0.95$ 를 충족시키는 지수이고, p는 0 내지 0.7 범위의 수이다 (단, R이 메틸이고 $(n+m)$ 이 0.7 내지 1 의 범위인 경우, $n/(n+m)$ 값은 0.05 내지 0.45 이다)}에 관한 것이다. 본 발명의 첨가 생성물로부터 수득된 촉매 성분은 선행 기술의 첨가 생성물로부터 제조된 촉매에 비하여 강화된 활성을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매를 제공할 수 있다.

명세서

기술분야

본 발명은 마그네슘 디클로라이드, 에탄올 및 특정량의 다른 알코올 간의 첨가 생성물에 관한 것이다. 본 발명의 첨가 생성물은 올레핀 중합용 촉매 성분의 전구체로서 특히 유용하다.

배경기술

$MgCl_2 \cdot$ 알코올 첨가 생성물 및 올레핀 중합용 촉매 성분의 제조에 있어서 그의 용도는 당업계에 주지되어 있다. $MgC_2 \cdot nEtOH$ 첨가 생성물과 할로겐화된 전이 금속 화합물을 반응시켜 수득되는, 올레핀 중합용 촉매 성분은 미국 특허 제 4,399,054 호에 기재되어 있다. 상기 첨가 생성물은 비혼화성 분산 매질 중에 용융 첨가 생성물을 에멀전화시키고, 상기 에멀전을 냉 유체에서 급냉시켜 구형 입자 형태로 상기 첨가 생성물을 채취하여 제조된다. 상기 첨가 생성물의 결정화도에 관한 어떤 물리적 특징도 보고되지 않았다.

WO98/44009에, 향상된 특징을 가지고, 5°내지 15°의 2θ 회절각 범위에서, 3 개의 주요 회절선이 $8.8 \pm 0.2^\circ$, $9.4 \pm 0.2^\circ$ 및 $9.8 \pm 0.2^\circ$ 의 회절각 2θ에 존재하고, 가장 강한 회절선이 $2\theta = 8.8 \pm 0.2^\circ$ 에 있는 것이고, 다른 2 개의 회절선의 강도가 가장 강한 회절선 강도의 0.2 배 이상인 특정 X-레이 회절 스펙트럼을 특징으로 하는 $MgCl_2 \cdot$ 알코올 첨가 생성물이 개시되어 있다. 상기 첨가 생성물은 화학식 $MgCl_2 \cdot mEtOH \cdot nH_2O$ (식 중, m은 2.2 내지 3.8이고, n은 0.01 내지 0.6이다)일 수 있다. 전술한 X-레이 스펙트럼에 더하여, 상기 첨가 생성물은, 90 °C 미만의 온도에서 피크가 존재하지 않거나 또는 비록 피크가 상기 온도 미만에서 존재하더라도 상기 피크와 연관된 용융 엔탈피 (fusion enthalpy)가 전체 용융 엔탈피의 30% 미만인, 시차 주사 열량법 (DSC) 프로파일을 특징으로 한다. 상기 첨가 생성물로부터 수득되는 촉매 성분은 선행 기술의 첨가 생성물로부터 수득된 것보다 증가된 활성을 갖는다. 그러나, 산업 공장의 가동에서 얻을 수 있는 경제적 잇점 면에서, 훨씬 향상된 활성을 갖는 촉매 성분의 이용 가능성이 언제나 필요하다.

유럽 특허 제 123767 호는 메탄올 및 에탄올의 혼합 용액에서 $MgCl_2$ 의 분무 건조에 의해 수득되는 고체 지지체와 티탄화합물 및 바나듐 화합물을 반응시켜 수득되는 촉매 성분을 개시한다. 상기 분무 건조된 지지체는, 일반적으로 에탄올에 비해 높은 몰 함량의 메탄올과 조합된, 소량의 전체 알코올 함량 ($MgCl_2$ 1 몰 당 약 1 몰 이하의 전체 알코올)을 함유한다. 상기 촉매에 의해 나타나는 활성은 일반적으로 낮고, 특히 에탄올을 메탄올로 부분 대체하는 것으로 향상되지 않는다. 실제로, 에탄올만이 사용된 실시예 2가 가장 높은 생산성을 가진다.

이제, 본 출원인은 $MgCl_2$, 에탄올 및 또 다른 알코올을 특정 비율로 함유하는 지지체로 개시하여 촉매 성분을 제조하는 경우, 선행 기술의 촉매의 중합 활성을 향상시킬 수 있다는 것을 발견하였다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명은 $MgCl_2 \cdot (EtOH)_m(ROH)_n(H_2O)_p$ {식 중, R은, 임의로 이종 원자 함유 기로 치환되는, 에틸이 아닌 C1-C15 탄화수소기이고, n 및 m은 0을 초과하고 방정식 $n+m \geq 0.7$ 및 $0.05 \leq n/(n+m) \leq 0.95$ 를 충족시키는 지수이고, p는 0 내지 0.7 범위의 수이다 (단, R이 메틸이고 $(n+m)$ 이 0.7 내지 1의 범위인 경우, $n/(n+m)$ 값은 0.05 내지 0.45이다)} 첨가 생성물에 관한 것이다. 바람직하게는, $(n+m)$ 은 1을 초과하고, 특히, 2 내지 5의 범위이다. 특별한 양태에서, $n/(n+m)$ 값은 0.1 내지 0.4, 바람직하게는 0.15 내지 0.35 범위이다. 지수 p는 통상적으로 0.01 내지 0.6이고, 특히 0.01 내지 0.4이다. 바람직한 R기는 메틸 및 C3-C10 포화 탄화수소기이고, 특히 메틸 및 C3-C8 알킬기이다. 본 발명에 따른 ROH 알코올의 특정 예는 메탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, i-프로판올, sec-부탄올, tert-부탄올, 펜탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-에틸-1-헥산올, 페놀, 4-메틸-1-페놀, 2,6-디메틸-1-페놀, 시클로헥산올, 시클로펜탄올이다. 메탄올, n-부탄올, sec-부탄올, i-프로판올, 및 2-메틸-1-펜탄올이 바람직하다. 메탄올이 특히 바람직하다.

본 발명의 첨가 생성물은 다수의 방법에 따라 제조될 수 있다. 상기 방법 중 하나에 따르면, 임의로 불활성 액체 희석제의 존재 하에, 목적량의 $MgCl_2$ 에탄올과 ROH 알코올을 접촉시키고, $MgCl_2$ -EtOH-알코올 첨가 생성물의 용융 온도 이상에서 상기 계를 가열하고, 상기 조건을 유지하여, 완전히 용융된 첨가 생성물을 수득하여 첨가 생성물을 제조한다. 이어서, 상기 용융 첨가 생성물을 그와 비혼화성이고 화학적으로 불활성인 액체 매질 중에 에멀전시키고, 최종적으로 상기 첨가 생성물

을 불활성 냉 액체와 접촉시켜 급냉시켜, 첨가 생성물을 응결시킨다. 상기 방법의 특정 구현예에서, 첨가 생성물은 10 시간 이상, 바람직하게는 10 내지 150 시간, 더욱 바람직하게는 20 내지 100 시간의 기간 동안, 교반 하에, 그의 용융 온도 이상의 온도에서 보관된다. 용융 첨가 생성물이 애멸전되는 액체는 용융 첨가 생성물과 비혼화성이고 화학적으로 불활성인 임의의 액체일 수 있다. 예를 들면, 지방족, 방향족 또는 시클로지방족 탄화수소 뿐만 아니라 실리콘 오일이 사용될 수 있다. 바셀린 오일 같은 지방족 탄화수소가 특히 바람직하다.

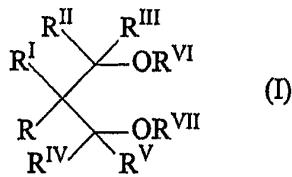
본 발명의 첨가 생성물을 고체 형태로 수득하는 선택적 방식은 전술한 바와 같이 용융 첨가 생성물을 형성하고, 첨가 생성물을 고체화하기 위해 연합된 분무 냉각 방법을 사용하는 것을 포함한다. 이를 선택하는 경우, 제 1 단계에서 마그네슘 클로라이드, 에탄올 및 ROH 알코올을 불활성 액체 희석제의 부재 하에서 서로 접촉시키는 것이 바람직하다. 첨가 생성물을 용융시킨 후, 시판되는 적합한 장치를 사용하여, 매우 낮은 온도를 갖는 환경에서 첨가 생성물을 분무시켜 입자의 금속 응결을 일으킨다. 상기 냉 환경은 냉 액체 또는 기체를 포함할 수 있다. 바람직한 양태에서, 첨가 생성물을 냉 액체 환경, 더욱 바람직하게는 냉 액체 탄화수소 중에 분무시킨다.

또 다른 사용가능한 방법은 ROH 알코올을 이미 예비형성된 고체 $MgCl_2$ -에탄올 첨가 생성물과 접촉시키는 것을 포함한다. 목적량의 $MgCl_2$ -에탄올 첨가 생성물과 ROH 알코올 간의 접촉은 교반 조건 하에 액체 탄화수소 매질에서 수행될 수 있다. 또한, ROH 알코올을 기체상에서, 특히는 WO98/44009에 기재된 바와 같은 루프 반응기 (loop reactor)에서 첨가할 수 있다. 에탄올 부분이 물리적 (예를 들면, 뜨거운 질소 흐름 하에서) 또는 화학적 탈알코올화에 의해 제거된 $MgCl_2$ -에탄올 첨가생성물을 사용하는 것이 특히 바람직할 것이다. 상기 탈알코올화 첨가 생성물 및 그의 제조가, 관련 부분이 참고로서 본원에 포함되는, EP395083의 실시예로 기재되어 있다.

상기 방법 모두는 실질적으로 올레핀 중합용, 특히 기체 상 중합 방법용 구형 촉매 성분의 제조에 특히 적합한 구형 형태를 갖는 고체 첨가 생성물을 제공한다. 실질적으로 구형 형태라는 용어는 장축과 단축 간의 비율이 1.5 이하, 바람직하게는 1.3 이하인 입자를 의미한다.

상기 설명된 바와 같이, 물은 첨가 생성물의 구성 요소 중 하나일 수 있으나, 너무 높은 수준의 물은 피하는 것이 바람직하다. 그와 같이 하는데 있어서, 반응물의 물 함량을 조절하는 것이 유용할 수 있다. 실제로, $MgCl_2$, EtOH 및 특정 ROH 알코올은 매우 흡습성이 있고, 그 구조 내에 물을 혼입하는 경향이 있다. 그 결과, 반응물의 물 함량이 비교적 높은 경우, 비록 별도의 성분으로서 물을 첨가하지 않았더라도, 최종 첨가 생성물은 목적하지 않은 물 함량을 함유할 수 있다. 고체물 또는 유체 물 중 물 함량을 조절하거나 낮추는 수단이 당업계에 주지되어 있다. 예를 들면, $MgCl_2$ 중의 물 함량은 고온의 오븐에서 이를 건조시키거나 물에 반응성인 화합물과 이를 반응시켜 저하시킬 수 있다. 예로서, HCl 증기를 사용하여 $MgCl_2$ 로부터 물을 제거할 수 있다. 유체로부터의 물은 중류와 같은 각종 기술에 의해 또는 분자체 (molecular sieve)와 같은 물을 제거 할 수 있는 물질과 접촉시켜 제거될 수 있다.

전술한 바와 같이, 상기 첨가 생성물은 올레핀 중합용 촉매 성분을 제조하는데 유리하게 사용될 수 있다. 상기 촉매 성분은 본 발명의 첨가 생성물을 (새로운 표기의) 주기율표의 4 내지 6 족 중 하나의 화합물 중 하나에 속하는 전이 금속 화합물과 접촉시켜 수득될 수 있다. 전이 금속 화합물 중 화학식 $Ti(OR)_nX_{y-n}$ (식 중, n은 0 내지 y를 포함하고, y는 티탄의 원자 가이고; X는 할로겐이고, R은 탄소수 1-10의 알킬 라디칼이거나 COR 기이다)의 티탄 화합물이 특히 바람직하다. 이 중, 티탄 테트라할라이드 또는 할로겐알코올레이트와 같은 하나 이상의 Ti-할로겐 결합을 갖는 티탄 화합물이 특히 바람직하다. 바람직한 특정 티탄 화합물은 $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OBu)_3Cl$ 이다. 바람직하게는, 상기 접촉은 냉 $TiCl_4$ (일반적으로 0 °C) 중에 첨가 생성물을 혼탁시키고, 이어서 그렇게 수득된 혼합물을 80-130 °C 까지 가열하고, 상기 온도에서 0.5 내지 2 시간 동안 보관하여 수행할 수 있다. 과량의 $TiCl_4$ 를 제거한 후, 고체 성분을 회수한다. $TiCl_4$ 로 1 회 이상 처리할 수 있다. 또한, 전이 금속 화합물과 첨가 생성물간의 반응은, 특히 올레핀 중합용 입체특이성 촉매 제제를 제조하고자 하는 경우, 전자 공여 화합물 (내부 공여체)의 존재하에 수행될 수 있다. 상기 전자 공여 화합물은 에스테르, 에테르, 아민, 실란 및 케톤으로부터 선택될 수 있다. 상기 접촉의 결과로서, 전자 공여 화합물은 통상적으로 촉매 성분 상에 침착되어 잔류한다. 특히, 예를 들면, 벤조산, 프탈산, 말론산, 글루타르산 및 숙신산의 에스테르와 같은 모노 또는 폴리카르복실산의 알킬 및 아릴 에스테르가 바람직하다. 상기 에스테르의 특정 예는 n-부틸프탈레이트, 디-이소부틸프탈레이트, 디-n-옥틸프탈레이트, 디에틸 2,2-디이소프로필숙시네이트, 디에틸 2,2-디시클로헥실-숙시네이트, 에틸-벤조에이트 및 p-에톡시 에틸-벤조에이트이다. 더욱이, 하기 화학식의 1,3 디에테르가 또한 유리하게 사용될 수 있다:



(식 중, 서로 동일하거나 상이한 R, R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV} 및 R^V는 수소 또는 탄소수 1 내지 18 인 탄화수소 라디칼이고, 서로 동일하거나 상이한 R^{VI} 및 R^{VII}는 그들이 수소일 수 없다는 것을 제외하고는 R-R^V 와 동일한 의미이고; R-R^{VII} 기 중 하나 이상은 연결되어 고리를 형성할 수 있다). R^{VI} 및 R^{VII} 가 C1-C4 의 알킬 라디칼로부터 선택되는 1,3-디에테르가 특히 바람직하다.

전자 공여 화합물은 일반적으로 마그네슘에 대하여 1:4 내지 1:20 의 몰비로 존재한다.

바람직하게는, 고체 촉매 성분의 입자는 실질적으로 구형 형태이고 5 내지 150 μm 의 평균 직경을 갖는다. 실질적 구형 형태라는 용어는 장축과 단축 간의 비가 1.5 이하, 바람직하게는 1.3 이하의 입자를 의미한다.

전이 금속 화합물과의 반응 전에, 본 발명의 첨가 생성물은 또한 알코올 함량을 낮추고 첨가 생성물 그 자체의 다공도를 증가시키는 것을 목적으로 하는 탈알코올화 처리가 수행될 수 있다. 상기 탈알코올화는 EP-A-395083 에 기재된 바와 같은 공지된 방법에 따라 수행될 수 있다. 탈알코올화 처리 정도에 의존하여, 알코올 함량이 일반적으로 MgCl₂ 1 몰 당 0.1 내지 2.6 몰 범위인, 부분적으로 탈알코올화된 첨가 생성물을 수득할 수 있다. 탈알코올화 처리 후, 첨가 생성물을 전술한 기술에 따라 전이 금속 화합물과 반응시켜 고체 촉매 성분을 수득한다.

본 발명에 따른 고체 촉매 성분은 일반적으로 10 내지 500 m²/g, 바람직하게는 20 내지 350 m²/g 의 표면적 (B.E.T. 방법) 및 0.15 cm³/g 초과, 바람직하게는 0.2 내지 0.6 cm³/g 인 총 다공도 (B.E.T. 방법)를 나타낸다. 놀랍게도, 본 발명의 첨가 생성물을 부분 탈알코올화시켜 수득되는 MgCl₂-알코올 첨가 생성물과의 전이 금속 화합물의 반응 생성물을 포함하는 촉매 성분은 선행 기술의 탈알코올화 첨가 생성물로부터 제조된 촉매 성분에 비하여 특히 활성 면에서 향상된 특성을 제시한다. 본 발명의 촉매 성분은 Al-알킬 화합물과의 반응 또는 접촉에 의해 알파-올레핀 CH₂=CHR (식 중, R은 수소 또는 탄소수 1-12 의 탄화수소 라디칼이다) 중합용 촉매를 형성한다. 바람직하게는, 알킬-Al 화합물은 예를 들면 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄과 같은 트리알킬 알루미늄 화합물 중에 선택된다. 또한, 임의로 상기 트리알킬 알루미늄 화합물과의 혼합물로, AlEt₂Cl 및 Al₂Et₃Cl₃ 와 같은, 알킬알루미늄 할라이드, 알킬알루미늄 히드라이드 또는 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드를 사용하는 것이 가능하다.

Al/Ti 비는 1 초과이고, 일반적으로 20 내지 800 이다.

예를 들면, 프로필렌 및 1-부텐과 같은 α-올레핀의 입체규칙성 중합의 경우에, 내부 공여체로서 사용되는 화합물과 동일하거나 상이할 수 있는 전자 공여 화합물 (외부 공여체)이 상기 개시된 촉매의 제조에 이용될 수 있다. 내부 공여체가 폴리카르복실산 에스테르, 특히 프탈레이트인 경우에, 외부 공여체는 바람직하게는 화학식 R_a¹R_b²Si(OR³)_c (식 중, a 및 b는 0 내지 2 의 정수이고, c는 1 내지 3 의 정수이고, 합계 (a+b+c)는 4 이고; R¹, R² 및 R³는 탄소수 1-18 인 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이다)인, 하나 이상의 Si-OR 결합을 함유하는 실란 화합물로부터 선택된다. 특히 바람직한 것은 a가 1 이고, b가 1 이고, c가 2 이고, R¹ 및 R² 중 하나 이상이 탄소수 3 내지 10 인 분지형 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기로부터 선택되고, R³이 C₁-C₁₀ 알킬기, 특히 메틸인 규소 화합물이다. 상기 바람직한 규소 화합물의 예는 메틸시클로헥실디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸-t-부틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란이다. 더욱이, a가 0 이고, c가 3 이고, R²가 분지형 알킬 또는 시클로알킬기이고, R³이 메틸인 규소 화합물이 또한 바람직하다. 상기 바람직한 규소 화합물의 예는 시클로헥실트리메톡시실란, t-부틸트리메톡시실란 및 텍실트리메톡시실란이다.

또한, 전술한 화학식을 갖는 1,3 디에테르를 외부 공여체로 사용할 수 있다.

그러나, 1,3-디에테르가 내부 공여체로서 사용되는 경우, 외부 공여체의 사용은 피할 수 있는데, 이는 촉매의 임체특이성이 이미 충분히 높기 때문이다.

이미 제시한 바와 같이, 본 발명의 성분 및 그로부터 수득된 촉매는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (식 중, R은 수소이거나 탄소수 1 내지 12인 탄화수소 라디칼이다)의 올레핀의 (공)중합 방법에 적용된다.

본 발명의 촉매는 당업계에 공지된 임의의 올레핀 중합 방법에 사용될 수 있다. 이는 예를 들면 희석제로서 불활성 탄화수소 용매를 사용하는 슬러리 (slurry) 중합 또는 반응 매질로서 액체 단량체 (예를 들면 프로필렌)을 사용하는 별크 (bulk) 중합에 사용될 수 있다. 더욱이, 이는 또한 하나 이상의 유동화 또는 기계적으로 교반되는 층 반응기 내에서 실행되는, 기체 상에서 수행되는 중합 방법에 사용될 수 있다.

상기 중합은 20 내지 120 °C, 바람직하게는 40 내지 80 °C의 온도에서 일반적으로 수행된다. 상기 중합이 기체 상에서 수행되는 경우, 작용 압력은 일반적으로 0.1 내지 10 MPa, 바람직하게는 1 내지 5 MPa이다. 별크 중합에서, 작용 압력은 일반적으로 1 내지 6 MPa, 바람직하게는 1.5 내지 4 MPa이다.

본 발명의 촉매는 광범위한 폴리올레핀 생성물을 제조하는데 매우 유용하다. 제조될 수 있는 올레핀 중합체의 특정예는, 에틸렌 단독중합체 및 탄소수 3 내지 12의 알파-올레핀과 에틸렌의 공중합체를 포함하는, 고밀도 에틸렌 중합체 (HDPE, 밀도가 0.940 g/cc 초과); 에틸렌으로부터 유래되는 단위체의 몰 함량이 80 %를 초과하는, 탄소수 3 내지 12의 알파-올레핀 하나 이상과 에틸렌의 공중합체로 이루어진 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE, 밀도가 0.940 g/cc 미만) 및 초저밀도 및 극초저밀도 (VLDPE 및 ULDPE, 밀도가 0.920 g/cc 미만 내지 0.880 g/cc); 프로필렌으로부터 유래되는 단위체의 함량이 85 중량%를 초과하는 동일배열 폴리프로필렌 및 프로필렌 및 에틸렌 및/또는 다른 알파-올레핀의 결정질 공중합체; 1-부텐으로부터 유래되는 단위체의 함량이 1 내지 40 중량%인 프로필렌 및 1-부텐의 공중합체; 결정질 프로필렌 매트릭스를 포함하는 이(異)상 공중합체 및 에틸렌 및/또는 다른 알파-올레핀과 프로필렌의 공중합체를 포함하는 비결정질 상이다.

실시예

하기 실시예는 설명을 위해 제공되는 것이지 그 자체로 본 발명을 제한하고자 하는 것이 아니다.

특징화

알코올 함량 측정

에탄올 및 ROH 함량은 GC 분석을 통하여 측정하였다.

X.I. 측정

135 °C에서, 30분 동안 교반 하에, 2.5 g의 중합체를 250 ml의 o-자일렌에 용해시키고, 이어서, 상기 용액을 25 °C로 냉각하고, 30분 후에, 불용성 중합체를 여과시켰다. 생성 용액을 질소 흐름 하에서 증발시키고, 잔류물을 건조시키고 칭량하여 가용성 중합체의 퍼센티지를 측정하였고, 그 차이가 자일렌 불용성 분획이었다 (%).

실시예

프로필렌 중합: 일반적 방법

70 °C에서 1시간 동안 질소 흐름으로 퍼지된 (purged) 4리터의 오토클레이브 (autoclave) 내에, 800 mg의 AlEt_3 , 79.8 mg의 디시클로펜틸디메톡시실란 및 10 mg의 고체 촉매 성분을 함유하는 75 ml의 무수 헥산을 프로필렌 흐름 하 30 °C에서 도입하였다. 상기 오토클레이브를 닫았다. 1.5 Nl의 수소를 첨가하고, 이어서, 교반 하에, 1,2 Kg의 액체 프로필렌을 공급하였다. 온도를 5분 동안 70 °C로 올리고, 중합을 상기 온도에서 2시간 동안 수행하였다. 비반응 프로필렌을 제거하고, 중합체를 회수하고, 진공 하에서 3시간 동안 70 °C에서 건조시키고, 이어서, 칭량하고 o-자일렌으로 분획화시켜, 25 °C에서의 자일렌 불용성 (X.I.) 분획 양을 측정하였다.

에틸렌 중합: 일반적 방법

70 °C에서 1시간 동안 질소 흐름으로 펴지된 4리터의 오토클레이브 내에, 3 mMol의 트리에틸 알루미늄을 함유하는 1,500 ml의 무수 헥산을 질소 흐름 하 30 °C에서 도입하였다. 후속하여, 1.3 mMol의 트리에틸 알루미늄을 함유하는 100 ml의 헥산 중 20 mg의 고체 촉매 성분 혼탁액을 동일 온도에서 첨가하였다. 상기 오토클레이브를 닫고, 4 bar의 수소를 첨가하고, 온도를 5분 동안 75 °C로 올렸다. 이어서, 7바의 에틸렌을 첨가하였다. 동일한 온도에서 2시간 동안 중합을 수행하였다. 비반응 에틸렌 및 헥산을 제거하고, 중합체를 회수하고, 진공 하에서 3시간 동안 70 °C에서 건조시키고, 이어서 칭량하고 분석하였다.

MgCl₂ · (EtOH)_m(ROH)_n의 제조: 일반적 방법

온도계, 기계 교반기, 환류 컨덴서 (condenser)가 장착되고 질소로 펴지된, 2.5 L의 유리 반응기 내에, 250 mL의 파라핀 오일 (OB55), 칭량된 MgCl₂ (표 1 참조), 에틸 알코올 (표 1의 함량) 및 임의로 추가 알코올 (표 1의 유형 및 함량)을 실온에서 질소 흐름 하에서 도입하였다. 교반을 개시하고, 고체 상이 사라질 때까지 온도를 올렸다. 상기 온도를 2시간 동안 교반 하에 일정하게 유지하였다. 이어서, 두 번째의, 동일한 온도에서 유지된 동일한 파라핀 오일 (450 mL)을 MgCl₂/알코올/파라핀 혼합물을 첨가하였다. 이어서, 교반을 1,100 RPM으로 올려 2상의 에멀젼을 수득하였다. 0.5분의 교반 후에, 상기 에멀젼을, 질소 흐름 및 교반 (350 내지 400 RPM) 하, -15 내지 -20 °C에서, 1,500 ml의 헥산을 함유하는 5L의 제2 유리 반응기에 전달하였다. 상기 혼탁액을 -10 °C에서 2시간 동안 교반하고, 이어서, 온도를 20분 동안 0 °C로 올리고, 상기 온도에서 교반을 계속하였다. 온도를 20분 동안 10 °C로 올리고, 1시간 후에 이를 25 °C로 다시 올렸다. 교반을 25 °C에서 2시간 동안 계속하고, 이어서, 혼합물을 침강시키고, 25 °C에서 하룻밤 동안 정치시켰다.

여과를 통해 고체 MgCl_{2m}(EtOH)_n(ROH) 구형 지지체를 회수하고, 400 mL의 헥산으로 2회 세척하고, 400 mL의 펜탄으로 한 번 세척하고, 최종적으로 진공 건조시켰다.

고체 촉매 성분의 제조: 방법 A

질소로 펴지된 500 ml의 4목 (four-neck) 둑근바닥 플라스크에 250 ml의 TiCl₄를 0 °C에서 도입하였다. 이어서, 교반 하에, 전술한 일반적 방법에 따라 제조된 10.0 g의 첨가 생성물 및 내부 공여체로서, Mg에 대한 몰비가 6이 되는 양의, 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판을 첨가하였다. 온도를 120 °C로 올리고, 60분간 유지하였다. 이어서, 교반을 멈추고, 고체 생성물을 침강시키고, 상청을 사이펀 (siphone)으로 빨아 올렸다.

250 ml의 새로운 TiCl₄를 첨가하였다. 상기 혼합물을 120 °C에서 30분 동안 반응시키고, 이어서, 상청액을 사이펀으로 빨아 올렸다.

250 ml의 새로운 TiCl₄를 재첨가하였다. 상기 혼합물을 120 °C에서 30분 동안 반응시키고, 이어서, 상청액을 사이펀으로 빨아 올렸다. 고체물을 60 °C에서 무수 헥산으로 6회 세척하였다 (6 x 100 ml). 최종적으로, 상기 고체물을 진공 건조시키고 분석하였다. 상기 고체 촉매 성분에 함유된 디에테르 함량 (ID 중량%) 및 Ti 함량 (중량%)을 표 2에 기록하였다.

고체 촉매 성분의 제조: 방법 B.

내부 공여체를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 방법 A에 기술된 동일한 촉매 제조 방법을 수행하였다. 고체 촉매 성분에 함유된 Mg(중량%) 및 Ti(중량%) 함량을 표 2에 기록하였다.

실시예 1-12 및 비교예 13-16

지지체를 상기 일반적 방법에 따라 제조하였다. 지지체가 제조된 특정 조건 및 분석 결과를 표 1에 제시하였다.

상기 개시된 방법 A에 따라 촉매 성분을 제조하였고, 촉매의 특징을 표 2에 제시하였다. 상기 일반적 방법에 따라 수행된 프로필렌 중합에서 수득된 결과를 표 3에 요약하였다.

실시예 17 및 18

지지체를 상기 일반적 방법에 따라 제조하였다. 지지체가 제조된 특정 조건 및 분석 결과를 표 1에 제시하였다.

상기 개시된 방법 B에 따라 촉매 성분을 제조하였고, 촉매의 특징을 표 2에 제시하였다. 상기 일반적 방법에 따라 수행된 에틸렌 중합에서 수득된 결과를 표 3에 요약하였다.

실시예 19 및 비교예 20

각각 실시예 3 및 비교예 14의 방법 및 조건에 따라 제조된 지지체를 방법 B에 따른 촉매 성분을 제조하는데 사용하였다. 상기 촉매의 특징을 표 2에 제시하였다. 상기 일반적 방법에 따라 수행된 에틸렌 중합에서 수득된 결과를 표 3에 요약하였다.

[표 1]

실험 예	합성						특성					
	MgCl ₂	EtOH	ROH	T	Mg	EtOH	ROH	n	m+n	n/(n+m)	%wt	H ₂ O
1	38.9	56.0	Me	5.6	116	10.7	46.1	2.27	4.3	0.30	2.58	0.12
2	42.2	65.9	Me	5.0	115	10.6	52.1	2.59	4.0	0.29	2.88	0.10
3	37.7	52.3	Me	8.0	103	47.2	2.42	7.0	0.52	2.93	0.18	0.64
4	37.0	58.7	Me	10.2	107	9.5	50.85	2.82	8.4	0.67	3.49	0.19
5	38.0	57.3	Me	13.3	108	9.6	47.85	2.63	12.2	0.96	3.59	0.27
6	40.9	76.2	Me	3.7	114	9.5	54.7	3.04	5.95	0.48	3.51	0.14
7	40.6	71.0	Me	12.6	113	8.8	53.3	3.20	9.9	0.85	4.05	0.21
8	36.7	70.0	Me	7.0	106	8.8	57.4	3.44	6.0	0.52	3.96	0.13
9	41.6	65.4	n-Bu	10.5	115	10	50	2.64	10.4	0.34	2.98	0.11
10	41.2	64.8	sec-Bu	10.4	114	9.8	54.2	2.92	7	0.23	3.15	0.07
11	42.2	66.4	i-Pr	8.7	118	10.6	48.4	2.41	5.85	0.18	2.59	0.07
12	40.4	63.5	2-Me-i-Pr	14.1	119	10	54	2.85	13.3	0.32	3.17	0.10
비교 예 13	36.7	58.6	-	-	116	10.8	53.5	2.61	-	2.61	0.00	0.45
비교 예 14	41.3	70.8	-	-	119	10.4	59.5	3.02	-	3.02	0.00	0.50
비교 예 15	22.1	64.1	-	-	98	9.5	61.8	3.43	-	3.43	0.00	0.50
비교 예 16	41.1	84.7	-	-	114	9.2	62.8	3.60	-	3.60	0.00	0.53
17	25.3	42.2	Me	8.3	117	10	47.95	2.53	9.3	0.71	3.24	0.22
18	33.5	39.9	Me	11.1	115	8.8	42.2	2.53	11.1	0.96	3.49	0.27

MgCl₂의 합성 및 특징

[표 2]

고체 촉매의 조성

실시예	ROH	방법	Ti %	Mg %	ID %
1	MeOH	A	3.8	16.7	14.6
2	MeOH	A	4.2	17.3	14.0
3	MeOH	A	3.9	16.7	18.6
4	MeOH	A	4.8	21.6	15.1
5	MeOH	A	4.2	16.2	13.6
6	MeOH	A	3.9	16.8	13.9
7	MeOH	A	3.9	15.7	12.7
8	MeOH	A	4.4	16.8	13.9
9	n-BuOH	A	3.8	15.6	11.6
10	i-PrOH	A	3.4	14.1	12.1
11	sec-BuOH	A	3.7	15.4	11.6
12	2-Me-1-펜타놀	A	3.9	17.1	8.7
비교예13	없음	A	3.7	17.1	15.3
비교예14	없음	A	4.0	17.2	13.2
비교예15	없음	A	3.4	16.6	17.6
비교예16	없음	A	3.8	15.7	12.2
17	MeOH	B	7.5	14.0	----
18	MeOH	B	8.7	15.5	----
19	MeOH	B	9.4	15.3	----
비교예20	없음	B	8.9	14.5	----

[표 3]

종합 시험

실시예	단량체	수율 Kg/g	XI %	MIL g/10 ³	MIE g/10 ³	F/E
1	프로필렌	75	96.6	1.4	---	---
2	프로필렌	94	96.8	5.5	---	---
3	프로필렌	88	97	1.6	---	---
4	프로필렌	93	97.8	5.7	---	---
5	프로필렌	86	96.6	6.8	---	---
6	프로필렌	72	97.1	1.9	---	---
7	프로필렌	101	96.3	6.1	---	---
8	프로필렌	93	96.6	5.6	---	---
9	프로필렌	80	96.8	5.7	---	---
10	프로필렌	76	96.7	5.7	---	---
11	프로필렌	77	97.1	6.4	---	---
12	프로필렌	93	96.2	5.4	---	---
비공예13	프로필렌	67	97	2.1	---	---
비교예14	프로필렌	75	97.1	8.9	---	---
비교예15	프로필렌	64	96.8	2.7	---	---
비교예16	프로필렌	79	96.3	3.3	---	---
17	에틸렌	16	-	-	0.63	50.8
18	에틸렌	13	-	-	0.35	50.3
19	에틸렌	17	-	-	1.3	40
비교예20	에틸렌	9	-	-	0.5	45

(57) 청구의 범위

청구항 1.

$MgCl_2 \cdot (EtOH)_m(ROH)_n(H_2O)_p$ 첨가 생성물 {식 중, R은, 임의로 이종 원자 함유 기로 치환되는, 에틸이 아닌 C1-C15 탄화수소기이고, n 및 m은 0을 초과하고 방정식 $(n+m) \geq 0.7$ 및 $0.05 \leq n/(n+m) \leq 0.95$ 를 충족시키는 지수이고, p는 0 내지 0.7 범위의 수이다 (단, R이 메틸이고 $(n+m) \leq 0.7$ 내지 1의 범위인 경우, $n/(n+m)$ 값은 0.05 내지 0.45이다)}.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, $(n+m) \leq 1$ 을 초과하는 것을 특징으로 하는 첨가 생성물.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, $(n+m) \geq 2$ 내지 5인 것을 특징으로 하는 첨가 생성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, $n/(n+m)$ 의 값이 0.1 내지 0.4 인 것을 특징으로 하는 첨가 생성물.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, $n/(n+m)$ 의 값이 0.15 내지 0.35 인 것을 특징으로 하는 첨가 생성물.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 지수 p 가 0.01 내지 0.6 인 것을 특징으로 하는 첨가 생성물.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 지수 p 가 0.01 내지 0.4 인 것을 특징으로 하는 첨가 생성물.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, R 기가 메틸 또는 C3-C10 포화 탄화수소기인 것을 특징으로 하는 첨가 생성물.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, ROH 알코올이 메탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, 펜탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-에틸-1-헥산올, 폐놀, 4-메틸-1-페놀, 2,6-디메틸-1-페놀, 시클로헥산올, 시클로펜탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 첨가 생성물.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, ROH 알코올이 메탄올인 것을 특징으로 하는 첨가 생성물.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 첨가 생성물과 원소 주기율표 (새로운 표기)의 4 내지 6 족의 전이 금속 화합물을 접촉시켜 수득되는 생성물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 전이 금속이 화학식 $Ti(OR)_nX_{y-n}$ (식 중, n 은 0 내지 y 이고, y 는 티탄의 원자가이고, X 는 할로겐이고, R 은 탄소수 1-8 의 알킬 라디칼 또는 COR 기이다)의 티탄 화합물로부터 선택되는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 13.

제 12 항에 있어서, 티탄 화합물이 $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OBu)_3Cl$ 로부터 선택되는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 14.

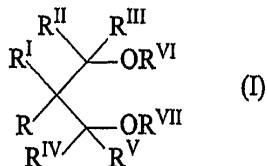
제 11 항에 있어서, 전자 공여 화합물을 추가로 함유하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 15.

제 14 항에 있어서, 전자 공여체가 모노 또는 폴리카르복실산의 알킬 또는 아릴 에스테르로부터 선택되는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 16.

제 14 항에 있어서, 전자 공여체가 하기 화학식의 1,3 디에테르로부터 선택되는 올레핀 중합용 촉매 성분:



(식 중, 서로 동일하거나 상이한 R , R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} 및 R^V 는 수소 또는 탄소수 1 내지 18 인 탄화수소 라디칼이고, 서로 동일하거나 상이한 R^{VI} 및 R^{VII} 는 그들이 수소일 수 없다는 것을 제외하고는 $R-R^V$ 와 동일한 의미이고, $R-R^{VII}$ 기 중 하나 이상은 연결되어 고리를 형성할 수 있다).

청구항 17.

제 11 항에 있어서, 전이 금속 화합물과의 접촉 전에 첨가 생성물을 탈알코올화 처리하는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 18.

제 11 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 촉매 성분과 알루미늄 알킬 화합물을 접촉시켜 수득되는 생성물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 19.

제 18 항에 있어서, 알루미늄 화합물이 Al-트리알킬 화합물인 올레핀 중합용 촉매.

청구항 20.

제 19 항에 있어서, 추가로 외부 공여체를 포함하는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 21.

제 20 항에 있어서, 외부 공여체가 화학식 $R_a^1 R_b^2 Si(OR^3)_c$ (식 중, a 및 b 는 0 내지 2 의 정수이고, c 는 1 내지 3 의 정수이고, 합계 (a+ b+ c) 는 4 이고, R^1 , R^2 및 R^3 은 탄소수 1-18 인 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이다)인, 하나 이상의 Si-OR 결합을 함유하는 실란 화합물로부터 선택되는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 22.

제 18 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 따른 촉매의 존재 하에 수행되는, 화학식 $CH_2=CHR$ (식 중, R 은 수소이거나 탄소수 1 내지 12 인 탄화수소 라디칼이다)의 올레핀 중합 방법.