

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08F 4/02

(45) 공고일자 1991년 10월 31일
(11) 공고번호 특 1991-0009111

(21) 출원번호	특 1983-0004260	(65) 공개번호	특 1984-0006347
(22) 출원일자	1983년 09월 10일	(43) 공개일자	1984년 11월 29일
(30) 우선권 주장	23198A/82 1982년 09월 10일	이탈리아(IT)	
(71) 출원인	몬테디손 에스. 피. 에이	루이기 코티	
	이탈리아공화국 밀라노 비아 데이 구아르네리 14		
(72) 발명자	비비아노 반지		
	이탈리아공화국 비가라노 마이나라다(페르라라) 비아 파스타 3/P		
	피에르 카밀로 바르베		
	이탈리아공화국 페르라라 비아 파보네 3		
	루치아노 노리스티		
	이탈리아공화국 페르라라 비아 코미트. 디 레베라프 19		
(74) 대리인	이준구, 백락신		

심사관 : 조인제 (특자공보 제2552호)

(54) 촉매 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

촉매 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 올레핀 중합용 촉매 조성물에 관한 것이다.

α -올레핀의 중합에서 높은 활성을 주는 지지촉매는 공지이며 Al-알킬 화합물과 Ti 화합물, 특히 $TiCl_4$ 로 이루어진 촉매 성분, 및 활성형으로 Mg 디할라이드상에 지지된 전자-공여 화합물의 반응에 의하여 수득된다.

활성형의 Mg 디할라이드는 정상의 Mg의 디할라이드의 분말 스펙트럼에서 나타나는 가장 강한 회절선 대신에 X-선 분말 스펙트럼에서 헤일로(halo)를 나타낸다.

이와 같은 촉매의 예가 미국특허 제 4107413 ; 4107414 및 4226741호에 기재되어 있다.

α -올레핀의 중합에서 더 높은 입체특이성 및 활성을 부여하는 지지촉매의 독특한 특징은 고온 조건에서 비등 헵탄 및 $TiCl_4$ 에 의하여 추출 가능한 Ti 화합물을 단지 낮은 비율로 함유하거나 또는 함유하지 않는 마그네슘 디할라이드상에 지지된 Ti 화합물로 이루어진 성분을 형성하는 방법에 따라 제조하는 것이다.

이들 촉매의 제조는 활성형의 마그네슘 디할라이드로 이루어진 고형물을 Ti 화합물중의 현탁액중에서 반응시키고; 과량의 Ti 화합물을 80°C에서 비등 헵탄 $TiCl_4$ 에 의하여 추출 가능한 Ti 화합물이 이 고형물상에 남아있지 않은 온도에서 여거한 다음 ; 미량의 가용성 Ti 화합물을 제거하기 위하여 이 고형물을 탄화수소 용매로 반복하여 세척하는 조건하 일반적으로 수행된다.

다른 방법에 따르면, Mg 디할라이드, 전자-공여 화합물 및 Ti 화합물을, 임의로 분쇄 공보조제 (coadjuvants) 존재하, 마그네슘 디할라이드가 활성화할때까지, 즉, 정상적인 마그네슘 디할라이드의 분말 스펙트럼에 나타나는 가장 강한 선 대신에 Mg 디할라이드의 X-선 분말 스펙트럼에서 헤일로가 나타날때까지 공분쇄한다.

그런 다음, 이 고상물을 할로겐화 탄화수소 화합물의 탄화수소 용액으로 고온 처리하고, 가용성 화합물을 제거하기 위하여 이 액상을 고온 여과로 분리한다. 그런 다음, 고상물을 지방족 탄화수소로 더 세척한다.

이들 방법의 예가 유럽 특허 제 0004789 및 0004791에 기재되어 있다.

또 다른 방법에 따라, Mg 디할라이드 및 전자-공여 화합물을 공분쇄하고 고온 조건하 과량의 $TiCl_4$ 로

후속처리하여 얻은 고체촉매성분을 할로겐화 탄화수소 용매중의 현탁액중에서 더 처리하고, 액상으로 부터 분리하여 최종적으로 탄화수소 용매로 반복 세척한다.(미국특허 4146502호).

상술한 방법에 따라 수득된 모든 고체 촉매 성분은 헵탄 및 TiCl₄와 함께 고온 추출 가능한 Ti화합물을 함유하지 않거나 또는 단지 낮은 비율로 함유한다.

현재, 놀랍게도, 알파-올레핀의 입체규칙성 종합에 적합한 촉매성분을 제조하는 것이 가능하며, 이들 성분들은 Mg디할라이드상에 활성 형태로 지지된 Ti화합물을 함유하는 고상물을 추출 및/또는 세척하지 않는 방법에 의하여 높은 활성 및 입체특이성을 부여하는 것이 발견되었다.

기대와는 반대로, 본 발명의 촉매 성분은 그들이 고온 조건에서 헵탄 및 TiCl₄로 추출 가능한 Ti화합물을 함유한다 할지라도 알파-올레핀의 종합에 특히 활성적이고 침체 특이적인 촉매를 형성한다.

활성형태의 Mg디할라이드, Ti화합물 및 전자-공여 화합물을 독특한 특징인 극성을 갖는 액체 물질로 비추출처리하고, 이 처리로부터 얻어지며 고온 조건에서 헵탄 및 TiCl₄로 추출 가능한 부생물이 용해된 액체 물질을 함유하는 생성물을 촉매성분으로서 사용하거나 또는 액상이 증발 제거된 고형 부분을 이와 같이 사용하는 방법에 따라 가장 대표적인 촉매성분이 수득된다.

본 발명에 따른 촉매 성분이 선행 기술가는 전혀 대조되는 방법에 의하여 수득되기 때문에, 본 성분은 빈틈없는 추출 및 세척 처리를 한 상응하는 촉매 고형 성분의 활성 및 입체특이성에 필적할만한, 어떤 경우에는 이보다 더 높은 활성 및 입체특이성의 촉매를 형성하는 것이 예기치 않은 일이었다.

신규의 촉매 성분에 의하여 야기되는 본 제조방법상의 잇점 및 간소화는 명백하다.

사실상, 거의 침전하지 않은 분말을 분리 및 세척하는 단계, 및 그속에 용해된 고형 부생물을 함유하는 액체를 회수 및 정류하는 비용이 많이드는 단계가 더 이상 이 요구되지 않는다.

본 발명의 촉매 성분은 Ti할라이드를 함유하는 고형물(a) 및 활성 수소원자를 함유하지 않는 전자-공여화합물(ED)로 이루어지는데, 이들 둘다는 그의 미결정이 300이하의 평균크기를 가지는 무수 마그네슘 디할라이드에 대한 ED화합물의 몰비는 0.05내지 0.30이며, 고형물 (a) 또는 고형물(a)로 이루어진 생성물은, (1)마그네슘 디할라이드 미결정의 평균 크기의 감소 없이 적어도 3배 이상(b)으로 표면적이 증가할 때까지, 또는 (2)마그네슘 디할라이드 미결정이 (b)의 표면적의 감소 없이 5% 이상으로 평균 크기가 증가할 때까지, 그의 미결정이 300Å이하의 평균 크기를 갖는 무수 마그네슘 디할라이드로 이루어지거나 또는 그 위에 지지된 Ti할라이드 및/또는 ED 화합물을 함유하는 상기의 마그네슘 할라이드로 이루어진 조성물 (b)상에 활성물질(c)로 비추출 처리함으로써 수득된다.

물질(c)는 처리 조건에서 액상이며, 촉매 성분을 형성하는 화합물에 대하여 불활성이고, 20°C에서 2와 같거나 또는 2보다 큰 유전항수를 가지며, 또한 마그네슘 디할라이드에 대해서는 10중량% 이상의 양으로 사용되며, 처리의 말기에 전체적으로 또는 부분 적을 (a)와 접촉된 상태로 남아 있거나, 또는 제거된다면, 형태로 존재하지 않는 경우 물질(c)로 처리하는 동안 또는 처리후 마그네슘 디할라이드상에 상기 화합물이 지지된다.

본 발명의 상기의 정의에서 “마그네슘 할라이드상에 지지된 Ti할라이드 및 /또는 전자-공여 화합물 ED”는 5중량% 고형물 농도를 사용하여 2시간 동안 비등 1,2-디클로로에탄으로 추출 처리한 후 담체에 상에 고정되어 남은 Ti할라이드 및/또는 ED화합물 및/또는 이들의 콤플렉스를 의미한다.

마그네슘 디할라이드의 미결정의 평균크기 D(110)는 하기의 셰러(sherror)식을 사용하여 마그네슘 디할라이드의 X-선 분말 스펙트럼에서 나타나는 회절선(110)의 1/2피이크 폭을 측정함으로써 얻은 값 D(100)을 의미한다:

$$D(110) = \frac{K \cdot 1.542 \cdot 57.3}{(B-b) \cos \theta}$$

상기식에서, K=상수 (마그네슘 클로라이드의 경우 0.915, 기타 마그네슘 디할라이드의 경우 1)

B=회절선(110)의 1/2피이크 폭(도)

b=기구 폭 넓어지기

θ=브래그(bragg) 각

염화 마그네슘의 경우, 회절선(110)은 2θ의 각, 50.2° 에서 나타난다.

X-선 스펙트럼은 Cu K_α 복사선, 섬광 고니오미터, 36KV전압, 18mA전류, Ni필터를 사용하여 Cu음극관이 부착된 X-선 발생기가 장치된 장치에 의하여 얻어진다.

고형물(a)의 표면적(BET 방법에 따름)의 측정은 액체를 여과에 의하여 분리하고, 만일 있다면 반응 세척액 중의 할로겐 이온의 소실될때까지 실온에서 n-헵탄으로 고체를 세척하는 표준 조건하 수득된 고형물에 대하여 행해진다.

촉매 성분을 형성하는 화합물에 대하여 불활성인 물질(c)는 마그네슘 디할라이드에 대하여 비반응적이며; 이것이 공촉매(co-catalyst)로서 사용된 Ti할라이드, 화합물 ED 및/또는 Si알킬에 대하여 반응성이면, 촉매 적으로 불활성인 반응 생성물 또는 촉매 작용을 억제할 수 있는 생성물을 형성하지 못함에 틀림없다.

촉매 성분상에 지지된 형으로 존재하며 이 촉매 성분의 제조에 사용되는 Ti할라이드류는 적어도 하나 이상의 Ti-할로겐 결합을 갖는다. 티탄 테트라할라이드 특히, 사염화티탄이 바람직한 화합물이다. 티탄 할로겐-알코올레이트가 적합하며, 또한 이들 중에서 트리클로로-페녹시티탄 및 트

리클로로-2,6-디-t-부틸페놀시티탄과 같은 할로겐-아릴옥시티탄 유도체가 바람직하다.

티탄 트리할라이드류, 특히 $TiCl_4$ 및 조성물 $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$ 가 또한 유용하다.

마그네슘 디할라이드상에 지지형태로 존재하는 티탄 할라이드의 양은 역시 지지형태로 존재한 ED화합물에 대한 몰비가 0.5 : 1 내지 1 : 0.5 의 범위인 것이 바람직하다.

활성 수소원자를 함유하지 않는 전자-공여 화합물 ED는, 촉매성분의 제조 조건하에 마그네슘 디할라이드와 부가 화합물을 형성할 수 있는 화합물이다.

마그네슘 디할라이드상에 지지된 티탄 화합물로 이루어진 촉매의 개질제로서 이들 화합물을 사용하는 것이 문헌에 공지되어 있다.

이들 화합물의 예는 포화 또는 불포화 지방족 카르복실산 및 방향족 카르복실산의 알킬, 아릴, 시킬로알킬 에스테르류이다.

바람직한 화합물 범위에 속하는 특별한 화합물은 에틸 벤조 에이트, 메틸 및 에틸 p-톨루에이트, 에틸 p-아니세이트 같은 벤조산 에스테르 및 그의 유도체, 디에틸, 디-n-부틸, 디-n-옥틸 및 디-이소부틸프탈레이트 같은 프탈산의 에스테르, 디-이소부틸말레에이트, 디-2-에틸헥실말레에이트, 디-2-에틸-헥실푸마레이트, 디에틸-디이소부틸말로네이트, 에틸 벤조일살리실레이트, 벤질피발레이트, 이소부틸피발레이트, n-프로필피발레이트, 이소부틸아크릴레이트, 디에틸카르보네이트 및 디이소부틸 숙시네이트 같은 말레산, 푸말산, 말론산, 살리실산, 피발산, 아크릴산, 카르본산, 숙신산의 에스테르이다.

기타 적합한 화합물은 N,P 및/또는 S를 함유하는 에테르류, 케톤류, 락톤류 및 전자-공여 화합물이다.

이들 화합물의 예는 디이소아밀 에테르, 디이소부틸 에테르, 벤조페논, 트리페닐-포스파이트이다.

본 발명에 따라 처리될 조성물(b)는 여러 가지 방법에 따라 수득될 수 있다.

이들 방법중의 하나는, 역시 바람직하는데, ED화합물의/Ti할라이드의 몰비를 0.2~3, 바람직하게는 1로 하고 ED화합물/마그네슘 디할라이드의 몰비를 0.05 내지 0.3, 특히 0.07 내지 0.15로 하여, 마그네슘 디할라이드, 바람직하게는 마그네슘 클로라이드 및 ED화합물의 혼합물을 공분쇄시키는 것이다. 분쇄는 마그네슘디할라이드 미결정의 평균크기를 300 Å 이하의 값으로 바람직하게는 40~100 Å 사이의 평균값으로 감소시키기 위한 분쇄 및 시간 조건하 수생된다.

이 방법의 변형 방법에 따라서, 단지 ED화합물의 또는 Ti할라이드 존재하 마그네슘 디할라이드를 분쇄한 다음 분쇄단계 동안에 존재하지 않는 화합물을 물질(c)로 처리하는 동안 처리한 후에 작용시킬 수 있다.

Ti할라이드/Mg디할라이드 공분쇄의 경우에 있어서, Mg화합물에 대한 Ti화합물의 몰비가 0.01 내지 0.4 특히 0.05 내지 0.2의 범위내로 사용된다.

분쇄에 사용되는 밀은 종래의 형인데, 특히, 진동, 회전 및 원심분리 밀이다.

마그네슘 디할라이드 미결정의 크기에 있어서 상기와 같은 감소를 얻기 위한 분쇄 조건은 선행 기술에 익숙한 사람들에게 공지되어 있다.

세가지 성분을 공분쇄하여 얻은 생성물 또는 화합물 ED존재하의 마그네슘 디할라이드의 표면적은 일반적으로 $30 \sim 40 m^2/g$ 을 초과하지 않는다.

물질(c)로 처리하면 표면적이 상당히 증가한다.

특히 생성물(b)의 표면적이 $10 m^2/g$ 이하인 경우 10~20배 이상의 증가가 가능하다. 그러나, 미결정의 평균크기가 감소함으로써 표면적이 증가되지 않는다. 대신에, 처리조건 및 출발 평균 크기에 따른 수치의 증가가 발생한다.

분쇄에 의하여 얻어지는 생성물(b)의 제조에 있어서, Ti화합물 및 ED화합물 부재하에 분쇄된 마그네슘 디할라이드만을 상기의 처리에 적용시킬 수 있다. 그러나, 이러한 경우, 예를 들어 $Si(OC_2H_5)_4$, Si-비닐트리에톡시, Si-클로로트리에톡시와 같은 1종이상의 알콕시 또는 아릴옥시기를 함유하는 실리콘 화합물, 1,2-디클로로에탄, 1,2-디클로로벤젠, 헥사클로로 에탄과 같은 할로겐화된 지방족 또는 방향족 탄화수소 및 상기 언급된 화합물의 혼합물로부터 선택되는 분쇄 보조제의 존재하에 분쇄를 수행하는 것이 바람직하다.

보조제는 통상 마그네슘 디할라이드에 대하여 0.1 내지 0.3범위의 중량비로 사용된다.

이어서, 마그네슘 디할라이드는 내부에 용해된 Ti할라이드 및 ED화합물을 함유하는 물질(c)로 처리된다. 용해된 화합물은 물질(c)로 처리한 후 상기 Mg디할라이드에 지지되어 질 수 있다.

출발성분(b)의 마그네슘 디할라이드 또는 그 위에 지지된 Ti화합물 및/또는 ED화합물을 함유하는 디할라이드는 다른 방법에 다른 방법에 따라 분쇄함으로써 수득 될 수 있다. 어쨌든, Mg디할라이드는 일반적으로 1중량% 이하의 수분함량을 가지며, 보통 마그네슘 디할라이드의 수분함량은 0.1과 1중량% 사이이다.

X-선 분말 스펙트럼이, $3 m^2/g$ 이하의 표면적을 갖는 상응하는 Mg디할라이드의 분말 스펙트럼에 나타나는 가장 강한 선에 상응하는 위치 또는 치환된 위치에 헤일로우를 나타내는 무수 마그네슘 디할라이드를 형성하는 문헌에 공지된 모든 방법이 목적에 적절하다.

이들 방법의 예는 다음과 같다.

그리나드 화합물 또는 MgR_2 화합물($R=탄화수소기$) 또는 상기 화합물과 Al -트리알킬과의 콤플렉스와 AlX_3 또는 $AlRmXn$ ($X=할로겐, R=탄화수소기, m+n=3$), $SiCl_4$ 또는 $HSiCl_3$ 같은 할로겐화제의 반응 ; 그리나드 화합물과 실라놀 또는 폴리실록산, H_2O 또는 알코올과의 반응 및 더 나아가 할로겐화제 또는 $TiCl_4$ 와의 반응 ; Mg 와 알코올 및 할로겐화 수소 산과의 반응, 또는 Mg 과 히드로카르빌 할라이드 및 알코올과의 반응 ; MgO 와 Cl_2 또는 $AlCl_3$ 와의 반응 ; $MgX_2 \cdot nH_2O$ ($X=할로겐 ; n = 1 \sim 6$)와 할로겐화제 또는 $TiCl_4$ 와의 반응 ; Mg 모노-또는 디-알코올레이트 또는 Mg 카르복실레이트와 할로겐화제의 반응.

마그네슘 디할라이드를 형성하는 반응조건과 일치하는 경우, 특히 전자-공여 화합물 및/또는 Ti 화합물이 마그네슘 디할라이드를 제조하기 위하여 사용된 물질과 반응하지 않아서 촉매 불활성 생성물 또는 촉매작용을 억제하는 생성물을 생성하는 경우, 반응은 반응 매질로서 액체(c)를 사용하고 화합물 ED 및 Ti 할라이드 존재하 조작하여 행해지거나, 또는 상기 화합물은 물질(c)로 처리한 후 지지될 수 있다. 특히, 생성물(b)로서 $MgCl_2$ 와 알코올과의 부가 물과 $TiCl_4$ 간의 반응 생성물이 사용될 수 있으며, 반응은 ED 화합물 존재하 수행되며 후속에서 반응액을 여과로 분리한다. 계속해서, 고체상을 함유하는 생성물을 액체(c)로 처리함으로써 본 발명에 따른 촉매 생성물이 수득된다.

이 방법은 $MgCl_2 \cdot 알코올류$ 의 부가물과 $TiCl_4$ 와의 반응의 생성물을 과량의 $TiCl_4$ 로 처리하고, 과량의 $TiCl_4$ 를 분리시키고, 계속해서 생성된 고형물을 수회 세척하는 것이 필요한 방법에 따라 $MgCl_2 \cdot 알코올류$ 의 부가물로부터 촉매 성분을 제조하는 지금까지 알려진 방법을 현저하게 단순화시킨다.

고형물(b)는 마그네슘 디할라이드 이외에 마그네슘 디할라이드와 촉매 성분 및/또는 루이스산에 불활성인 고체 공 담체로서 공지된 첨가제로 구성된다.

공담체의 예는 실리카 및 알루미늄이며; 루이스산의 예는 $AlCl_3, SbCl_3, ZnCl_2$ 및 $SnCl_4$ 이다.

상술한 바와 같이, 물질(c)는 20°C에서 2와 같거나 또는 2보다 큰 유전항수를 가지며; 이는 촉매 성분을 형성하는 화합물에 불활성이며 처리 조건하 액체이다. 특히 다음과 같은 종류의 화합물로부터 선택된다. 지방족 지방족 또는 방향족 할로겐 탄화수소류에 대한 20°C에서의 유전항수를

표시하였다. 이들 할로겐탄화수소류의 예는 1,2-디클로로에탄(10.36), 1,2-디브로모에탄, n-부틸클로라이드(7.39), 에틸 클로라이드 및 브로마이드, 1,1,2,2-테트라클로로에탄(8.20), 헥사클로로에탄, 메틸렌클로라이드, 메틸렌 브로마이드, 1,1,2-트리클로로에틸렌(3.42), 1,1,2-트리브로모에틸렌, 1,1-디플루오로-1,2,2,2-테트라클로로에탄, 1,2-디플루오로에탄, 헥사클로로시클로헥산, 클로로벤젠(5.62), 브로모벤젠, 1,2-디클로로벤젠(9.93), 페닐트리클로로에탄, 헥사 클로로벤젠; 벤젠(2.27), 톨루엔(2.38), 크실렌, 스티렌, 테트라히드로나프탈렌(2.27), 나프탈렌같은 방향족 탄화수소류; 시클로헥산(2.02), 테카히드로나프탈렌(2.15), 1-헥산(2.05), 와셀린유, 왁스류, 같은 지방족 또는 시클로지방족 탄화수소류 ; 디이소부틸 에테르, 아니솔, 프로필-페닐-에테르 같은 에테르류; 페닐트리클로로실란(3.81), 트리페닐클로로실란, 헥사클로로디실란 같은 할로겐실란류; 용액이 유전항수가 20°C에서 2 또는 20이상인 조건하, 상술한 화합물의 헥산 및 헵탄(그 자체, 본 발명에 따른 결과를 얻는데 적합하지 않음)같은 지방족 탄화수소중의 용액이다.

이 처리의 효과의 정도는 유전항수 값과 직접 관련되지 않으며 화합물의 화학적 성질에 의존한다.

1,2-디클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, n-부틸클로라이드 1,1,2-트리클로로에틸렌, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠 같은 할로겐탄화수소와, 톨루엔, o-크실렌 또는 크실렌류의 혼합물 같은 방향족 탄화수소와 트리페닐클로로실란 같은 할로겐-실란과 함께 가장 흥미 있는 결과가 수득된다.

물질(c)에 의한 처리는 미결정의 면적 및/또는 크기가 특정하게 증가할 때까지 하술하는 온도조건, 시간 및 조성물(b)농도 조건하 수행된다.

일반적으로, 40~50°C 이상이고, 300~350°C 이하의 온도, 특히 60~150°C의 온도에서 1/2시간 내지 10시간 이상 동안 반응을 행하는 것이 바람직하다. 일반적으로 고온에서는 짧은 시간이 요구된다. 물질(c)의 비점(대기압에서)온도에서 행하는 것이 바람직하며; 이 목적으로, 60~150°C의 비점을 갖는 액체를 사용하는 것이 바람직하다. 고형물(b)는 물질(c)에 대한 마그네슘 디할라이드의 중량비와 동이한 양인 10:1 내지 1:20, 바람직하게는 5:1 내지 1:12 의 양으로 사용된다. 상술한 비율보다 더 높은 양으로 물질(c)로 이루어진 생성물이 촉매성분로서 사용되는 경우, 후속하는 중합단계에 역효과를 미친다.

상술한 바를 기초로 할 때, 이 분야의 기술자들은 소기의 효과를 가져오는 처리조건을 선택할 것이다.

생성물(b)가 분쇄에 의하여 수득되는 경우, 자켓중에서 순환하는 액체를 가열하면(일반적으로 온도는 60~120°C)의 범위) 비교적 짧은 시간, 예를 들어, 1~2시간동안 분쇄를 계속하여 생성물이 자유-유동 분말 형태로 남는 양으로 물질(c)를 가함으로써, 조성물(b)가 제조되는 소형 밀중에서 물질(c)로의 처리를 행할 수 있다.

이러한 경우, 상기의 처리는 면적에 있어서의 어떤 의미있는 증가를 초래하지 않는다; 반대로 미결정의 평균 크기의 상당한 증가가 이루어진다.

이미 지적한 바와 같이, 본 발명의 처리의 특징은 물질(c)와 존재한다면 내부에 용해된 부생물이 촉매 성분으로부터 정확하게 분리되지 않는다; 반대로 언급된 물질(c)는 전체적으로 또는 부분적으로 촉매성분중에 남아 있을 수 있다. 이것이 제거된다면, 이 제거는 가용성 부생물이 제거되지 않는 증발과 같은 방법에 따라 수행된다. 예를 들어, 상기 용액과 공비물질을 형성하는 액체를 공비증류를 행한다. 이러한 경우, 이물질이 촉매의 활성 및/또는 입체 특이성에 이롭지 못하므로 반드시 제거되

어야 함에도 여전히 존재한다 할지라도 높은 입체 특이성 및 활성촉매가 되는 성분이 수득이다.

본 발명의 촉매성분은 Al-알킬 화합물 및 더 나아가 전자-공여체 화합물(outside donor)과의 반응에 의하여 형성되는데, 이 촉매는 알파-올레핀 CH₂=CHR(R=C₁₋₄의 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼) 및 이와 소량의 에틸렌과의 혼합물의 중합에 높은 활성 및 입체 특이성을 갖는다.

바람직한 촉매는 하기 성분(A), (B) 및 (C)간의 반응 생성물로 구성된다 :

(A) 하술 하는 표준조건하 Al 트리에틸로 70몰% 이상까지 추출 가능한 전자-공여화합물 ED가 마그네슘 디할라이드상에 지지된 형태로 존재하고, AlEt₃로 추출후의 고형물의 표면적이 20m²/g 이상인 본 발명의 촉매 성분 ; (B) Al 알킬 화합물 ; (C) 하기 특성의 표준 테스트를 측정할 경우 Al 트리에틸과의 콤플렉스를 형성하지 않으나 MgCl₂에 대하여 반응성인 전자-공여화합물.

(A)에 표시된 테스트를 만족시키는 전자-공여 화합물이 유럽 특허출원 제45976 및 45977호 및 이탈리아 출원 제86472호에 기술되어 있다. (C)에 표시된 테스트를 만족시키는 화합물이 유럽 특허출원 제 86472호에 기술되어 있다.

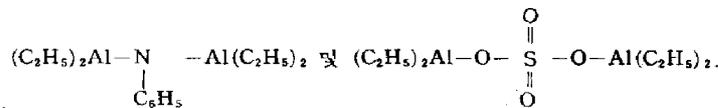
상기의 출원을 인용함으로써, Al 트리에틸 및 MgCl₂에 대한 반응성 및 Al 트리에틸에 의한 추출성을 측정하기 위한 시험에 대한 설명을 포함하여 본 발명의 촉매에 관련된 모든 부분의 설명이 여기에 포함되어 있음이 이해된다.

예시의 목적으로, (A)에 표시된 테스트를 만족시키며 바람직한 대표적인 화합물의 예는 말레산, 푸말산, 피발산, 메타크릴산, 숙신산, 말론산 및 프탈산의 에스테르, 페닐-포스파이트, 디이소아밀 에테르 및 디이소부틸 에테르 및 벤조페논이다.

구체적인 화합물류는 디이소부틸렌렌에이트, 디-2-에틸헥살렌렌에이트, 디에틸디이소부틸말렌렌에이트, 프로필-벤질 및 이소부틸피발렌렌에이트, 디이소부틸숙시네이트, 디에틸프탈렌렌에이트, 디-n-부틸프탈렌렌에이트, 디-n-옥틸-프탈렌렌에이트 및 디이소부틸-프탈렌렌에이트이다.

(c)에 표시된 테스트를 만족시키며 또한 바람직한 대표적인 화합물은 페닐트리에톡시- 및 페닐트리에톡실란, 디페닐-디메톡시실란 및 디페닐-디에톡시실란 같은 페닐알콕시실란류; 메틸트리에톡시실란 및 에틸-트리이소프로폭실란 같은 알킬-알콕시실란류; 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 2,2,5,5-테트라메틸피롤리딘, 2,2,6,6-테트라메틸피페리디드-Al-디메틸, 디(m-메틸페닐)아민, 2,2,6,6-테트라메틸테트라히드로-4-피론이다.

Al-알킬 화합물에서 AlEt₃, Al(i-Bu)₃, Al(i-C₃H₇)₃, AlEt₂H 및 산소, 니트로 또는 SO₄ 또는 SO₃ 같은 헤테로-원자를 통하여 서로 연결된 2개 이상의 A원자를 포함하는 화합물 같은 Al 트리알킬류가 속하며 다음과 같다 ;



(C₂H₅)₂Al-O-Al(C₂H₅)₂ ;

촉매에서, Al-알킬 화합물에 대한 화합물(c)의 몰비는 20이하이며, 바람직하게는 0.05 내지 1이다. 바람직하게는, 화합물(c)는 본 발명의 촉매성분과 접촉하기 전에 Al 알킬 화합물과 예비 접촉한다. 반응조건은 상기 인용한 출원에 이미 지적되어 있다 .

알파-올레핀 및 이와 에틸렌과의 혼합물의 중합을 불활성 탄화수소 용매존재 또는 부재하 액상으로 또는 기상으로 중합하거나 또는 기상중합 또는 액상중합을 결합하여 공지된 방법으로 행한다.

일반적으로, 온도는 40~160°C, 바람직하게는 60~90°C이며 대기압 또는 고압에서 행한다.

수소 또는 기타 공지의 분자량 조절제가 분자량 조절제로 분자량 조절제로서 사용될 수 있다.

상기 지적한 바와 같이, 촉매는 프로필렌, 부텐-1 및 4-메틸-펜텐-1의 중합에 특히 적절하다. 그들은 또한 저온에서 충격강도 개량된 특성을 갖는 에틸렌-변성 폴리프로필렌을 공지의 방법에 따라 제조하거나 또는 소량(2~10중량%)의 공중합된 에틸렌을 포함하는 프로필렌의 결정질 공중합체를 얻는데 유용하다.

하기의 실시예들은 본 발명을 설명하기 위한 것이지만 한정하기 위한 것이 아니다. 달리 정하지 않는 한, %는 중량으로 표시되고; T_n는 폴리머의 총 이소택틱 지수를 나타내고; [η]는 135°C 테트라린에서 측정된 폴리머(dl/g로 표시됨)의 고유점도를 나타내고; 수율은 고형촉매성분의 g당 폴리머의 kg으로 표시된다.

A%에서의 데이터 D (110) 및 몇 실시예에서 표면적 (m²/g)과 관련된 데이터는 표 8에 기록된다.

[실시예]

[프로필렌의 중합]

프로필렌의 표준중합을 자켓의 순환수에 의하여 온도조절되고 건조한 질소기류로 탈기된 자기 교반기가 장치된 2.5ℓ 용 오오토클레이브 중에서 행한다.

촉매성분의 제조에 사용되는 공여체가 디이소부틸프탈렌렌에이트(DIBF)이면, 그 방법은 다음과 같다 : 압력균동기가 장치되고 건조한 질소로 완충되 250cc 분리 깔때기에 250cc의 레일 플라시크를 연결시키고 80cc의 핵산, 5밀리몰의 Al(Et)₃ 및 0.25밀리몰의 페닐트리에톡시실란(PES)을 공급한다.

5분후, 이와같은 용액 10cc를 플라스크에서 배출시켜 50cc 헥산과 혼합하고 상술과 같이 제조되고 형축매성분의 %를 실시예 기재하였다.

3~4분후, 이용액의 남은 부분으로 만든 현탁액을 850cc의 프로필렌-포화액산이 포함된 오오토클레이브에 채운다.

그런다음 100Ncc H₂ 기체의 공급하고 70℃로 가열하고 오오토클레이브의 내부압력을 7kg/cm²로 올림으로써 중합조건을 갖춘다. 이 온도를 유지하고 압력을 일정하게 하면서 프로필렌을 4시간 더 공급하고; 그런다음 모노머의 유입을 중지하고 오오토클레이브를 냉각시켜 프로필렌을 탈기시킨다. 마지막으로, 중합 현탁액을 여과한다.

이 폴리머를 70℃의 오븐 중에서 건조시켜 중량을 재고분석하고, 용매를 증발시키고 잔류물의 중량을 잰다.

내부(inside) 공여체가 에틸 벤조에이트일 경우, AlEt₃ 대신 5.05밀리몰의 Al 트리이소부틸을 사용하고, 페닐트리에톡시실란 대신 1.68밀리몰의 에틸 p-메틸벤조에이트를 사용하여 상기에 따라 축매성분을 채운다.

중합조건은 다음과 같다 :

온도 = 60℃

압력 = 7kg/cm₂

공급된 H₂ = 300Ncc.

공분쇄 생성물의 제조

[실시예 A1]

6.5g의 무수 MgCl₂(H₂O < 1중량%), 25.4g의 무수디이소부틸프탈레이트 (DIBF) 및 17.3g의 TiCl₄를 거조한 질소대기하 내부 용적이 800cc이며 직경 16mm의 강출몰 180개를 포함하는 외부 자켓이 장치된 실린더 형 강철 용기에 공급한다. 용기를 밀폐한다.

MgCl₂와 DIBF간의 몰비는 7.5와 같으며 TiCl₄와 DIBF간의 몰비는 1이다. 용기상에 위치한 3.5mm의 총진폭으로 1500진동/분으로 조정된 시엠펜테크니크사 제품 "비프라톤(vibraton)" 밀로 분쇄한다.

온조조절은 자켓중의 순환수로 행한다.

96시간후, 분쇄된 생성물은 건조한 질소 기류중으로 방출되며, 계속해서 샘플을 취하고, 이를 분석 및 중합 시험한다.

이와같이하여 얻어진 생성물의 특징, 실시예 A2~A7에 따라 제조된 생성물의 특성은 표 1과 같다.

[실시예 A2]

성분간의 몰비를 다음과 같이 사용하는 것을 제외하고 실시예 A1을 반복한다.

TiCl₄/DIBF=1 ; MgCl₂/DiBF=7.5 대신 16 :

[실시예 A3]

실시예 A1에 기술한 방법에 따라, 몰비 7.37의 MgCl₂ DIBF를 용기에 채우고 20℃에서 48시간 동안 항상 건조한 질소 대기하에서 분쇄하여, TiCl₄를 도입하여 Ti/DIBF 몰비 10이 얻어진다. 20℃에서 48시간 더 제2의 분쇄단계를 행한 다음 분쇄된 생성물을 채우고 계속해서 실시예 A1과 같이 취급한다.

[실시예 A4]

분쇄온도를 20℃ 대신 60℃로 그리고 분쇄시간을 96시간 대신 48시간으로 바꾸는 것만 제외하고 실시예 A1과 같이 행한다.

[실시예 A5]

분쇄시간을 93시간 대신 70시간으로 실시예 A1과 같이 행한다.

[실시예 A6]

DIBF 대신 에틸벤조에이트(EB)를 사용하여 실시예 A1을 반복한다.

[실시예 A7]

MgCl₂/EB의 몰비를 5로 하여 실시예 A6을 반복한다.

[실시예 A8]

MgCl₂만을 사용하여 48시간동안 분쇄하여 실시예 A1을 반복한다. 실시예 A7~A10의 자료는 표 2에 표시된다.

[실시예 A9]

MgCl₂/DIBF 몰비가 7.5가 되도록 MgCl₂ 및 DIBF만을 사용하여 분쇄시간을 40시간으로 하여 실시예 A1

로 행한다.

[실시에 A10]

MgCl₂/TiCl₄의 몰비를 12.3으로 MgCl₂ 및 TiCl₄를 공분쇄하고 분쇄시간을 50시간으로 하여 실시에 A1을 반복한다.

[실시에 A11]

MgCl₂ 및 1,2-디클로로에탄(DCE)을 6.9의 몰비로 48시간동안 공분쇄하여 실시에 A1을 반복한다.

[실시에 1]

실시에 A1에 따라, 54.4g의 MgCl₂, 21.2g의 DIBF 및 14.45 TiCl₄를 20℃에서 93시간동안 공분쇄한다. 다음 용기를 열고 18g의 무수 1,2-디클로로에탄(건조한 질소기류 중에서)을 도입한다. 2시간 동안 더 분쇄를 계속(용기 닫은 후)하고 자켓중에서 오일을 순환시키면서 80℃로 가열한다.

용기를 물로 냉각시키고 분말을 공급하여 중합을 분석 및 테스트한다. 실시에 1~4의 자료는 표 2에 표시된다.

[실시에 2~3]

DCE 대신 크실렌을 사용하여 실시에 1을 반복한다.

[실시에 4]

실시에 A1에 따라, 54.4g의 MgCl₂, 14.5g의 TiCl₄ 및 21.2g의 DIBF를 20℃에서 88시간동안 공분쇄한다 다음 27g의 CH₂Cl을 (N₂ 기류중에서)도입하고 용기를 닫는다.

20℃에서 16시간동안, 다음으로 80℃에서 2시간동안 분쇄한다. 물로 20℃까지 냉각하고 분말을 공급한다.

[비교 실시에 1(비교시험)]

실시에 A1에 따라, MgCl₂, DIBF 및 TiCl₄를 20℃에서 24시간동안 공분쇄한 후 MgCl₂/DCE 몰비가 30이 되도록 1,2-디클로로에탄을 분말에 가한다. 72시간동안 더 분쇄를 계속한다. 그런 다음 생성물을 채운다.

[실시에 5]

150cc의 무수 1,2-디클로로에탄과 함께 실시에 A1에서 공분쇄된 고형물 15g을 순환냉각기, 교반기 및 온도계가 장치되고 질소에 의해 완충되며 항온유욕에 침지된 250cc 유리 플라스크에 도입시킨다. 이 현탁액을 환류온도(83.5℃)에서 2시간동안 교반하 가열하고 실온까지 냉각시킨다. 교반하 질소기류 중에서 현탁액샘플을 중합 테스트를 행한다. 실시에 5~13에 대한 자료는 표 3에 표시된다.

[실시에 6]

실시에 A1에서 제조된 분말 18.4g 및 3.68의 1,2-디클로로에탄을 약간 교반해 작은 조각이 형성되지 않도록 교반기 및 온도계가 장치되고 건조한 질소로 완충되고 항온유욕중에 침지된 100cc 유리 플라스크에 도입한다.

2시간동안 교반을 계속하면서 85℃로 가열한다. 실온까지 냉각하고 분말샘플을 취하여 표준중합 시험을 행한다.

[실시에 7~13]

처리조건 및 시약을 표 3에서 같이 변화시켜 실시에 5와 같이 행한다.

[비교 실시에 2]

톨루엔 대신 n-헵탄을 사용하여 실시에 13을 반복한다. 자료표 표 3와 같다.

[실시에 14~24]

조작조건 및 시약을 표 4와 같이 변화시켜 실시에 6을 행한다.

[실시에 25~27]

처리조건 및 시약을 표 4와 같이 변화시켜 실시에 5를 행한다.

[실시에 28]

A1에서 제조된 공분쇄 고형물 32g, 54cc의 무수 n-헵탄 및 9.7cc의 무수 1,2-디클로로에탄을 N₂기류 중 실시에 5와 같은 장치가 유리 플라스크에 도입하고 84℃에서 2시간 동안 가열한 다음 냉각하고 현탁액 샘플을 실시에 5와 같이 취한다.

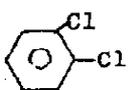
[실시에 29~34]

표 3에서 나타내져 있고 다음의 도표에서 더욱 상세하게 구체화 된 것 같이 시약 및 공급량을 표 3과 같이 변화시켜 실시에 28의 조작을 반복한다.

실시예 번호	공분쇄 생성물의 양(g)	활 성 제	활성제의 양 (cc, g)	희 석 제	희석제의 양 (cc)
29	30.3	DCE	21.2 cc	n-헵탄	40
30	33.4	톨루엔	8.2 cc	"	58.3
31	28	"	38.7 cc	"	17.4
32	21	스티렌	42 cc	"	100
33	20	나프탈렌	12 cc	"	28
34	28	트리페닐실란	12.35g	"	58

[실시예 35~38]

하술하는 양의 시약을 실시예5의 플라스크에 채운다. 현탁액을 85.5℃에서 2시간동안 교반시키고 실시예5와 같이 조작을 행한다.

실시예 번호	성 분 A	성분 A의 양(g)	액체활성제	활성제의 양 (cc)	TiCl ₄ (g)	DIBF (g)
35	A 8	5.2		6.4	1.3	1.9
36	A 9	20.1	DCE	48	3.76	-
37	A 9	38.6	"	108.26	14.53	-
38	A10	22.6	"	46.	-	4.68

실시예 35-38의 자료는 표 6에 기록되었다.

[실시예 39]

480cc DCE와 함께 공분쇄된 생성물 A1 48g을 교반기, 순환수에 의한 볼냉각기, 온도계가 장치되고 건조질소를 완충외고 항온 유육에 침지된 25cc 유리 플라스크에 도입하다.

이 현탁액을 교반해 2시간동안 83.5℃로 가열한 다음 실온으로 냉각하고 이 냉각기 대신 소형 증류 물 수집 플라스크가 연결된 리비히 냉각기를 사용한다.

100cc의 무수 n-헵탄(H₂O < 10ppm)을 가하고 촉매 현탁액이 진한 슬러리로 변할때까지 증류한 100cc 씩의 손실량의 n-헵탄을 계속 가하고 플라스크로부터 생성되는 기체의 온도가 98℃까지 도달할때까지 액체의 증류를 계속한다.

자유-유동 입자형의 촉매가 수득될때까지 잔류하는 액체를 유거하고; 마지막으로 200cc의 n-헵탄으로 희석한다. 촉매에 대한 화학분석을 잔류압력 60mmHg로 1시간동안 50℃에서 진공건조하 행하고, 헵탄현탁액으로 중합 테스트를 행한다.

실시예 39-50에 대한 데이터는 표 7과 같다.

[실시예 40]

활성제로서 DCE/공분쇄 생성물 중량비를 2.5(500g/l)로 하는 것만 제외 하고 실시예 39를 반복한다.

[실시예 41]

활성제로서 DCE 대신 64중량%의 DCE 및 36중량%의 n-헵탄으로 구성된 액체 혼합물을 사용하는 것만 제외하고 실시예 39를 반복한다.

[실시예 42]

DCE/공분쇄 생성물의 중량비가 2.5이고, 헵탄 부재하 출발하는 양이 50%까지 감소될때까지 용매를 증류함으로써 활성화 후 고형물로부터 DCE를 분리하는 것을 제외하고 실시예 39를 반복한다.

100cc의 헵탄으로 희석한 후 최종 현탁액의 샘플에대하여 중합시험을 행한다.

[실시예 43]

자유-유동입자를 얻을때까지 n-헵탄 부재하 액체를 증류 시킴으로써 DCE를 분리하는 것만 제외하고 실시예 39를 반복한다.

[실시예 44]

50%의 출발액을 n-헵탄부재하 증류한 다음 이를 n-헵탄(100cc)로 희석하고 액체를 거의 완전히 증류 함으로써 DCE를 분리하는 것만 제외하고 실시예 42와 같은 방법을 행한다. 장치의 정부의 기체의 온도가 98℃로 될 때까지 계속해서 희석 및 증류를 행하고; 실시예 39와 같이 n-헵탄으로 다시 희석하고, 현탁액 샘플에 대하여 중합시험을 행한다.

[실시에 45~46]

DCE 대신 다른 활성제를 사용하여 실시에 40과 같이 행한다.

[실시에 47]

DCE 대신 CH_2Cl_2 를 사용하고 활성와 온도를 40°C 로 하고 활성화제/고형물 중량비를 5.3으로 하여 실시에 40을 반복한다.

[실시에 48]

A1 대신 공분쇄 생성물 A3를 사용하여 실시에 39를 반복한다.

[실시에 49]

A1 대신 공분쇄 생성물 A6을 사용하고 DCE/공분쇄 생성물의 중량비를 2.5로 사용하고, 또한 공형물로부터 DCE의 분리를 실시에 42와 같이 행하는 것을 제외하고 실시에 39의 방법을 행한다.

[실시에 50]

A1 대신 공분쇄 생성물 A6을 사용하고 DCE/공분쇄 생성물 중량비를 2.5로 하여 실시에 39와 같이 행한다, DCE의 분리는 실시에 44와 같이 행한다.

[실시에 51]

실시에 A1과 동일한 장치 및 절차를 이용하여, 85.7g의 무수 MgCl_2 및 143g의 무수 비닐트리에톡시실란(생성물 A12)을 실온에서 90시간동안 공분쇄 한다. 분말은 다음과 같이 분석된다 :

$D(110)=47\text{Å}$; 표면적= $32\text{m}^2/\text{g}$

6.8g의 고형물을 1.45g의 TiCl_4 및 1.07g의 DIBF를 함유하는 무수 DCE 85cc로 80°C 에서 10시간동안 처리한다.

샘플을 취하여 분석한다(이 고형물을 실온에서 여과에 의하여 DCE로부터 분리하여 계속해서 항상 실온에서 염소 이온이 소실도리때까지 n-헥탄으로 세척한 다음 60토르의 진공하 40°C 에서 건조함). 분석하면 다음과 같은 결과가 수득된다 :

$D(110)=75\text{Å}$; 표면적= $121\text{m}^2/\text{g}$

실시에 50에서와 같이 취한 현탁액 샘플은 중합 시험결과가 다음과 같다 :

수율= $6\text{kg}/\text{g}$; $T_{11}=95$; $[\eta]=1.62\text{dl}/\text{g}$

[실시에 52]

공분쇄 생성물 A12를 단지 DCE(85cc)로 84°C 에서 10시간동안 처리하는 것을 제외하고 실시에 51을 반복한다. 이를 냉각하고 과량의 DCE를 사이폰으로 제거한다.

분석하기 위하여 취한 샘플을 염소이온이 소실될때까지 실온에서 n-헥탄으로 반복 세척한다.

분석한 결과는 다음과 같다:

$D(110)=90\text{Å}$; 표면적= $243\text{m}^2/\text{g}$

사이폰에 의하여 DCE로부터 분리된 생성물에 1.45g의 TiCl_4 및 1.07g의 DIBF를 용해된 형태로 함유하는 85cc의 n-헥탄을 가한다. 이를 교반하 98°C 에서 2시간동안 가열한 다음 냉각시킨다. 분석 및 중합 시험을 위하여 각각 샘플을 취한다. 분석된 결과는 다음과 같다 :

$D(110)=85\text{Å}$; 표면적= $90\text{m}^2/\text{g}$

중합 데이터는 다음과 같다:

수율= $5.1\text{kg}\cdot\text{g}$; $T_{11}=91$.

[표 1]

(1부)

실시예 번호	제 법					측 때 성분				제 법			
	성 분	Mg/DIBF 의 몰비	Ti/DIBF 의 몰비	시 간 (h)	온 도 (°C)	Ti (%)	Mg (%)	Cl (%)	DIBF (%)	Mg (ppm)	T _{II}	[η] (dl/g)	수 율 (kg/g)
A1	MgCl ₂ +DIBF+TiCl ₄	7.5	1	96	20	4.29	16.89	56.13	19.65	66	85.7	1.71	2.5
A2	MgCl ₂ +DIBF+TiCl ₄	16.0	1	96	20	2.15	20.30	64	9.90	114	78.1	-	1.5
A3	(1단계) MgCl ₂ +DIBF (2단계) TiCl ₄	7.5	-	48	20	4.25	15.55	56.20	18.70	65	78	2.2	2.4
A4	MgCl ₂ +DIBF+TiCl ₄	7.5	1	48	60	4.30	14.55	55.40	22.40	85	85.2	1.60	1.6
A5	MgCl ₂ +DIBF+TiCl ₄	7.5	1	70	30	3.65	18.00	58.75	20.8	86	80	-	2.15

실시예 번호	제 법					측 때 성분				제 법			
	성 분	Mg/EB 의 몰비	Ti/EB 의 몰비	시 간 (h)	온 도 (°C)	Ti (%)	Mg (%)	Cl (%)	EB (%)	Mg (ppm)	T _{II}	[η] (dl/g)	수 율 (kg/g)
A6	MgCl ₂ +EB+TiCl ₄	7.5	1	96	20	3.55	18.55	63.90	9.3	280	77.1	1.38	0.6
A7	MgCl ₂ +EB+TiCl ₄	5	1	96	20	5.70	14.15	60.20	17.4	109	82.3	1.70	1.3

[표 2]

(제 1부)~(제 2부)

실시예 번호	제 법					측 때 성분				중 합			
	성 분	Mg/Ti 의 몰비	Mg/DIBF 의 몰비	시 간 (h)	온 도 (°C)	Ti (%)	Mg (%)	Cl (%)	DIBF (%)	Mg (ppm)	T _{II}	[η] (dl/g)	수 율 (kg/g)
A8	MgCl ₂	-	-	48	20	-	-	-	-	-	-	-	-
A9	MgCl ₂ +DIBF	-	7.5	40	20	-	18	51.9	21.3	-	-	-	-
A10	MgCl ₂ +TiCl ₄	12.3	-	50	20	3.5	21.96	-	-	54	72	1.52	4.2
A11	MgCl ₂ +1,2-디클로로에탄	-	-	48	20	-	22.2	-	-	-	-	-	-
1	(1단계) MgCl ₂ +DIBF+TiCl ₄ (2단계) DCE	7.5	7.5	93	20	-	-	-	-	-	-	-	-
2	(1단계) MgCl ₂ +DIBF+TiCl ₄ (2단계) 크실렌	7.5	7.5	93	20	3.85	16.6	49.5	18.9	27	93	1.87	6.1
3	(1단계) MgCl ₂ +DIBF+TiCl ₄ (2단계) 크실렌	7.5	7.5	93	20	3.69	15.26	51.6	17.65	24	94.6	1.72	6.3
4	(1단계) MgCl ₂ +DIBF+TiCl ₄ (2단계) CH ₂ Cl ₂	7.5	7.5	93	20	3.67	16.57	56.8	17.20	24	93.5	2.12	5.7
5	(1단계) MgCl ₂ +DIBF+TiCl ₄ (2단계) CH ₂ Cl ₂	7.5	7.5	88	20	-	-	-	-	-	-	-	-
6	(1단계) MgCl ₂ +DIBF+TiCl ₄ (2단계) CH ₂ Cl ₂	7.5	7.5	4	80	4.05	13.92	-	-	37	91.2	2.0	3.8
7	(1단계) MgCl ₂ +DIBF+TiCl ₄ (2단계) DCE	7.5	7.5	24	20	-	-	-	-	-	-	-	-
8	(1단계) MgCl ₂ +DIBF+TiCl ₄ (2단계) DCE	7.5	7.5	72	20	3.70	13.40	49.05	18.1	75	88	-	1.8

[표 3]

(제 1부)~(제 2부)

실시예 번호	성 분 A				공분해 생성물의 중합				저 리 조 건				중 합			
	성분 A (공분해)	Ti (%)	Mg (%)	DIBF (%)	수율 (kg/g)	Mg (ppm)	T _{II}	[η] (dl/g)	원 형 제	온도 (°C)	시간 (h)	활성제/성분 A의 중량비	수율 (kg/g)	Mg (ppm)	T _{II}	[η] (dl/g)
5	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	1,2-디클로로에탄	83.5	2	12.5	5.8	29	96.5	2.40
6	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	1,2-디클로로에탄	83.5	2	0.2	7.7	22	94.6	2.15
7	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	1-클로로부탄	85	2	1.76	9.4	18	95	1.97
8	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	CHCl=CCl ₂	84	2	2.9	7.0	24	93.7	2.05
9	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	시클로hex산	81	2	1.6	4.6	37	90.7	1.50
10	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	에카히드로 나프탈렌	84	2	1.76	2.1	80	89	1.35
11	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	1-헥센	64	2	1.34	4.7	36	87.6	1.79
12	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	벤젠	80	2	1.75	8.9	19	94.8	1.80
13	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	톨루엔	84	2	3.3	7.7	22	97.5	1.85
2 비교예	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71		85	2	3.3	2.7	65	86	1.7

[표 4]

(1부)~(2부)

실시예 번호	성분 A				공분쇄 생성물의 중합				처리 조건				중합			
	성분 A (공분쇄)	Ti (%)	Mg (%)	DIBF (%)	수율 (kg/g)	Mg (ppm)	T _{II}	[η] (dl/g)	활성제	온도 (°C)	시간 (h)	활성제/성분 A의 중량비	수율 (kg/g)	Mg (ppm)	T _{II}	[η] (dl/g)
14	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	코실렌	85	2	0.20	7.6	26	94.1	2.20
15	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	테트라히드로 나프탈렌	84	2	1.9	3.8	44	93	1.70
16	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71		84	2	2.2	6.8	25	96.5	2.28
17	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71		84	2	2.6	6.8	25	96.5	1.80
18	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71		84	2	2.6	9.9	17	97	2.20
19	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	SiCl ₄	58	2	2.96	4.0	42	83	2.15
20	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	CH ₃ SiHCl ₂	39	2	2.21	5.2	33	88.9	1.75
21	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71		85	2	0.2	5.1	33	90	2.07
22	A2	2.15	20.30	9.9	1.5	114	78.1		1,2-디클로로에탄	83.5	2	2.5	4.2	48	87.3	1.54
23	A4	4.30	14.55	22.40	1.6	85	85.2		1,2-디클로로에탄	83.5	2	2.5	5.6	26	96.3	1.53
24	A6	3.65	18	20.8	2.15	86	80		테트라히드로 나프탈렌	100	2	0.39	4.9	37	96.8	1.72
25	A6	3.55	18.55	9.3	0.6	280	77.1	1.38	1,2-디클로로에탄	83.5	2	2.5	4.8	39	83.8	1.82
26	A7	5.70	14.15	17.4	1.3	109	82.3	1.30	1,2-디클로로에탄	83.5	2	2.5	4.0	35	90.9	2.26
27	A7	5.70	14.15	17.4	1.3	109	82.3	1.30	톨루엔	84	2	1.72	3.1	46	88.3	1.85

[표 5]

(1부)~(2부)

실시예 번호	성분 A				공분쇄 생성물의 중합				처리 조건				중합				
	성분 A (공분쇄)	Ti (%)	Mg (%)	DIBF (%)	수율 (kg/g)	Mg (ppm)	T _{II}	[η] (dl/g)	활성제	활성제 용해분	온도 (°C)	시간 (h)	공분쇄 농도 (g/l 혼합물)	수율 (kg/g)	Mg (ppm)	T _{II}	[η] (dl/g)
28	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	1,2-디클로로에탄	1/4	84	2	500	5.0	34	92.9	1.79
29	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	1,2-디클로로에탄	1/2	84	2	500	7.7	22	95.5	1.86
30	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	톨루엔	1/6	84	2	500	3.3	51	89	1.37
31	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	톨루엔	3/4	84	2	500	4.2	40	95.6	2.16
32	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	스티렌	0.35	84	2	150	5.8	29	96.4	1.53
33	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	스티렌	1/10	84	2	150	4.1	41	95.2	1.62
34	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	트리에틸실란	1/10	85	2	500	3.8	45	88.3	1.41

[표 6]

(1부)~(2부)

실시예 번호	성분 A				공분쇄 생성물의 중합				처리 조건						중합			
	성분 A (공분쇄)	Ti (%)	Mg (%)	DIBF (%)	수율 (kg/g)	Mg (ppm)	T _{II}	[η] (dl/g)	활성제	촉매성분	촉매성분 농도 (g/l 혼합물)	공분쇄 농도 (g/l 혼합물)	온도 (°C)	시간 (h)	수율 (kg/g)	Mg (ppm)	T _{II}	[η] (dl/g)
35	A8	-	-	-	-	-	-	-	 공분쇄 TiCl ₄ -DIBF		500	800	120	6	1.7	93	90.4	1.58
36	A9	-	18	21.3	-	-	-	-	DCE	TiCl ₄	78	400	83.5	4	2.3	65	93.0	1.20
37	A9	-	18	21.3	-	-	-	-	DCE	TiCl ₄	135	350	83.5	4	3.5	37	88.3	1.55
38	A10	3.5	22	-	4.2	54	72	1.52	DCE	DIBF	100	500	83.5	4	3.3	35	91.8	1.34

[표 7]

(1부)~(2부)

실시예 번호	성분 A				성분 A의 중합				처리 조건					중합			
	성분 A (공분해)	Ti (%)	Mg (%)	DIBP (%)	수율 (kg/g)	Mg (ppm)	T _n	[η] (dl/g)	활성제	온도 (°C)	시간 (h)	활성제/성분 A의 중량비	용매	수율 (kg/g)	Mg (ppm)	T _n	[η] (dl/g)
39	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	DCE	83.5	2	12.5	n-헥산	10	16	97	2.1
40	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	DCE	83.5	2	2.5	n-헥산	8	19	96.5	1.6
41	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	DCE 64% n-헥산 36%	83.5	2	12.5	n-헥산	7	25	96	2.6
42	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	DCE	83.5	2	2.5	—	10.6	16	97.5	2.1
43	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	DCE	83.5	2	12.5	—	6.5	21	95.2	1.7
44	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	DCE	83.5	2	2.5	n-헥산	11.3	15	97.5	2.16
45	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71		85	2	2.6	n-헥산	10.3	16	97.1	1.6
46	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	크실렌	85	2	8.8	n-헥산	3.4	47	94.7	1.17
47	A1	4.29	16.89	19.65	2.5	66	85.7	1.71	CH ₂ Cl ₂	40	2	5.3	n-헥산	7.3	21	93	1.9
48	A3	4.25	15.55	18.70	2.4	65	78	2.2	DCE	83.5	2	12.5	n-헥산	8.9	20	97.4	2.2
49	A6	3.55	18.55	9.3	0.6	280	77.1	1.38	DCE	83.5	2	2.5	n-헥산	6	31	86	1.87
50	A6	3.55	18.55	9.3	0.6	280	77.1	1.38	DCE	83.5	2	2.5	n-헥산	6.6	35	84.4	1.77

[표 8a]

실 시 예	표 면 적 (m ² /g)	D(110) A
28	25	47
29	27	52
30	42	47
31	41	57
32	57	185
33	-	100
35	-	107
36	-	77
37	-	65
39	168	60
40	133	75
41	163	57
43	70	62
44	84.5	77
45	-	77
46	91	47
47	21	55
48	30	60
49	-	65
50	188	65
A1	5.6	42
A2	-	47
A3	-	47
A4	-	90
A5	-	47
A6	19.8	47
A7	-	42
A8	43.5	150
A9	<1	60
A10	50	107
A11	123	90
1	10.15	70
2	-	90
3	-	65
4	-	100

[표 8b]

1	(1단계) 7.	70
비교예	(2단계) 14.5	60
5	255	49
6	5	65
7	22	55
8	-	60
9	108	55
10	-	42
11	19.5	42
12	45	42
13	229	52
2	12	40
비교예	-	57
14	-	57
15	85	52
16	-	55
17	-	85
18	-	65
19	-	60
20	30	40
21	130	85
22	-	55
23	-	77
25	-	50
26	-	57

(57) 청구의 범위

청구항 1

알파-올레핀류 $CH_2=CHR$ (식중, R이 C_1-C_4 알킬라디칼 또는 아릴라디칼이다) 및 이와 소량의 에틸렌과 의 혼합물의 중합을 위한 촉매성분으로서, 언급된 성분은 300\AA 미만의 평균크기를 가지는 미결정 무수마그네슘 디할라이드상에 지지된 티탄할라이드 및 활성 수소원자를 함유하지 않는 전자-공여화합물(ED)로 이루어진 고행물(a)을 함유하며, 고행물(a)중의 ED 화합물/티탄할라이드 몰비가 0.2 내지 3이고, ED 화합물/마그네 디할라이드 몰비가 0.05 내지 0.3이며; 고행물(a) 또는 고행물(a)을 함유하는 조성물은 그의 미결정의 평균 크기가 300\AA 미만인 무수마그네슘 디할라이드를 함유하거나 또는 표면에 지지된 티탄할라이드 및/또는 ED 화합물을 지니는 상기 마그네슘 디할라이드 미결정의 평균크기의 감소없이 3배 이상으로 증가할때까지, 또는 (b)에 존재하는 마그네슘 디할라이드 미결정의 평균크기가 (b)의 표면에적의 감소없이 5% 이상으로 증가할때까지 물질(c)로 처리하려 수행되는 비-추출방법을 통하여 수득되며, 물질 (c)는 처리조건하에서 액체이며, 촉매성분을 형성하는 화합물에 대하여 불활성이고, 20°C 에서 2이상의 유전상수를 가지며, 마그네슘 할라이드에 대하여 10중량%를 초과하는 양으로 사용되고, 처리의 종말시에 완전히 또는 부분적으로 고행물(a)와 접촉한 상태로 남아 있거나, 또는 제거된다면 증발에 의하여 제거되고; 티탄할라이드 및/또는 ED 화합물은 적어도 이들 화합물이 이미 마그네슘 디할라이드상에 지지되지 않은 경우 물질(c)로의 처리동안에 또는 처리후에 마그네슘 디할라이드, 티탄할라이드상에 지지됨을 특징으로 하는 촉매성분.

청구항 2

제1항에 있어서, 물질 (c)에 의한 처리가 마그네슘 디할라이드, 티탄할라이드 및 ED 화합물로 이루어진 혼합물을 공분쇄함으로써 수득되는 조성물 (b)에서 수행됨이 특징인 촉매성분.

청구항 3

제1항에 있어서, 조성물(b)가 마그네슘 디할라이드, 및 티탄할라이드 또는 ED 화합물 둘중의 하나로 이루어지고, 조성물(b)주영 존재하지 않는 티탄할라이드 또는 ED 화합물중의 하나가 물질(c)로 처리하는 동안 또는 처리후 마그네슘 디할라이드 상에 지지됨이 특징인 촉매성분.

청구항 4

제1항에 있어서, 조성물(b)가 마그네슘 디할라이드를 함유하지만 ED 화합물 또는 Ti 할라이드 둘다를 함유하지 않으며, 이를 티탄할라이드 및 ED 화합물의 존재하에 물질(c)로 처리함을 특징인 촉매

성분.

청구항 5

제1항에 있어서, 물질(c)가 지방족, 지환족 및 방향족 할로겐화 탄화수소류, 방향족 탄화수소류 및 할로겐-실란류로 이루어진 군으로부터 선택됨이 특징인 촉매성분.

청구항 6

제5항에 있어서, 물질(c)가 1,2-디클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에틸렌, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 벤젠, 톨로엔 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택됨이 특징인 촉매성분.

청구항 7

제1항에 있어서, 물질(c)가 대기압하 60-150℃의 비점을 갖는 액체이며, 상기 액체에 의한 처리가 환류 조건하에 수행됨이 특징인 촉매성분.

청구항 8

제1항에 있어서, 조성물(b)의 마그네슘 디할라이드에 대한 물질 (c)의 중량비가 0.1 내지 20임이 특징인 촉매성분.

청구항 9

제1항에 있어서, 물질(c)에 의한 처리가 50-150℃의 온도에서 0.5시간~10시간 동안 수행됨이 특징인 촉매성분.

청구항 10

제1항에 있어서, 물질(c)로 처리후 물질(c)가 증발에 의하여 제거됨이 특징인 촉매성분.

청구항 11

제1항에 있어서, 전자-공여화합물 ED가 마그네슘 디할라이드와 착물을 형성하는 물질이고, Al 트리 에틸을 사용하는 추출처리에 의하여 70%이상으로 제거되어짐이 특징인 촉매 성분.

청구항 12

제11항에 있어서, ED 화합물이 말레산, 푸마르산, 피발산, 메타크릴산, 숙신산, 말론산, 프탈산 및 인산의 알킬, 아릴 및 시클로알킬 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택됨이 특징인 촉매성분.

청구항 13

제1항에 있어서, 티탄할라이드가 $TiCl_4$ 및 페녹시-티탄할라이드로 이루어진 군으로부터 선택됨이 특징인 촉매성분.

청구항 14

제1항에 있어서, 마그네슘 디할라이드상에 지지된 ED 화합물과 티탄할라이드 의 몰비가 0.5:1~1:0.5 임이 특징인 촉매 성분

청구항 15

(A) 제1항에 따른 촉매성분 (B) Al 알킬화합물, (C)전자-공여화합물 간의 반응 생성물로 이루어짐을 특징으로 하는 알파-올레핀 $CH_2=CHR$ (식중, R은 $C_1\sim C_4$ 알킬라디칼 또는 아릴라디칼이다), 및 이오 kthfid의 에틸렌과의 혼합물의 중합용 촉매.

청구항 16

제15항에 있어서, 성분(A)가 제11항에 정의된 바의 전자-공여화합물을 포함하고, 전자-공여화합물 (C)가 표준 측정조건하에서 Al 트리에틸과의 착물을 형성하지 않으나 $MgCl_2$ 와 착물을 형성하는 화합 물임이 특징인 촉매.

청구항 17

제16항에 있어서, 화합물(C)가 알킬-알콕시-실란, 아릴-알콕시-실란, 2,2,6,6-트리메틸-피페리딘, 2,2,5,5-테트라메틸-피롤리딘 및 2,2,6,6-테트라메틸 -피페리디드-Al-디에틸로 이루어진군으로부터 선택됨이 특징인 촉매.

청구항 18

제1항에 있어서, 조성물(b)가 마그네슘 디할라이드를 함유하지만 ED 화합물 또는 Ti 할라이드 둘다 를 함유하지 않으며, 물질 (c)로 처리한후 티탄할라이드 및 ED 화합물이 마그네슘 디할라이드 상에 지지됨이 특징인 촉매 성분.