

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C08F 4/64

C08F 10/00

(45) 공고일자 1986년 10월 22일

(11) 공고번호 86-001777

(21) 출원번호

특 1983-0001810

(65) 공개번호

특 1984-0004443

(22) 출원일자

1983년 04월 28일

(43) 공개일자

1984년 10월 15일

(30) 우선권주장

57-72994 1982년 04월 30일 일본(JP)

(71) 출원인

짓소 가부시끼 가이사 노기 사다오

일본국 오오사까후 오오사까시 기따구 나까지마 3쵸메 6반 32고

(72) 발명자

아베 마사끼

일본국 지바켄 이찌하라시 야와따끼이강도오리 14반찌

사또오 아끼히로

일본국 지바켄 이찌하라시 시이즈 528반찌

시미즈 히로시

일본국 지바켄 기미쓰궁소데까 우라마찌구보다 2848반지 174

(74) 대리인

이병호

심사관 : 김학수 (책자공보 제1220호)(54) α-올레핀 중합용 촉매성분의 제조방법**요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

α-올레핀 중합용 촉매성분의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 α-올레핀 중합용 촉매성분의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 신규의 촉매당체에 티탄화합물을 접촉반응시켜 당체지지시킨 상기 촉매성분의 제조방법에 관한 것이다.

당체지지형 α-올레핀 중합용 촉매성분은 α-올레핀 중합에 사용했을 때에 천이금속 촉매성분당의 폴리 α-올레핀의 수득량을 가능한한 향상시킴과 동시에 얻어지는 폴리 α-올레핀의 형상, 입체 규칙성, 기타의 물성을 양호하게 유지할 목적으로 다년간에 걸쳐서 연구되어 왔다. 전술한 촉매성분에 사용할 수 있는 당체는 당초부터 고체의 물질을 분쇄, 혼합분쇄, 혼합분쇄 소성등으로 얻어지는 것이 많았으나, 근년에는 2종류이상의 액상물질 또는 액상물질과 고체물질을 혼합반응시켜 고체물질(당체)을 얻은 다음, 이 고체물질을 천이금속 화합물과 반응시키는 α-올레핀 중합용 촉매성분 또는 촉매용 당체가 소개되고 있다(예를 들면, 일본국 특개소 제55-29591호 및 제55-135102호). 이들의 촉매성분(또는 당체)은 그의 제조공정에 있어서, 2종이상의 고체원료의 혼합분쇄 또는 혼합분쇄 소성의 공정을 포함하지 않는다. 따라서 이들 공정을 포함하지 않는다는 것은 이들의 촉매성분(또는 당체)중에 미분말(주, 현재화되어 있지 않은 것을 포함한다)이 함유되는 비율을 적게하고, 촉매성분의 형상에 따라 간접적으로 영향을 받는 폴리 α-폴리올레핀의 형상(입경, 점도분포 및 부피밀도)의 개선을 지향한 것으로 추측할 수가 있다. 그러나, 직접적인 목적은 종래와 같이 촉매성분을 이용하여 얻어지는 천이금속 촉매성분 단위중량당의 폴리 α-올레핀의 수득량을 최대로 하고, 부생되는 아탁틱 폴리-α-올레핀의 생성량을 최소로 한다는 점에서 종래와 같다.

또한, 일본국 특개소 제56-115301호에는 α-올레핀의 입체규칙성 중합법에 사용하는 티탄 촉매성분으로서 일반식 $Mg(OR_1)_nX_{2-n}^1$ 의 마그네슘 화합물과 일반식 AlX_3^2 의 할로겐화 알루미늄을 접촉반응시키고, 이 반응중 또는 반응후에 유기산 에스테르로 처리하여 얻어지는 당체는 일반식 $Ti(OR_3^3)_nX_{4-n}^3$ 의 할로겐 함유 4가 티탄화합물을 반응시키는 방법이 기재되어 있다. 이 발명도 촉매활성과 폴리머의 입체규칙성의 개선을 목적으로 하고 있다.

본 발명자들은 이를 선행발명을 기본으로 하여 고활성이, 고 입체규칙성인 폴리머를 제조할 수 있는 당체지지형 촉매성분의 연구에 주력한 결과, 전술한 일본국 특개소 제(56)-115301호에 의해, 광범위한 마그네슘 화합물인 일반식 $MgR_1^{1,2}R_2^{1,2}$ (식중, R^1 은 알킬, 아릴, 알콕시드 또는 아릴옥시드기이고, R^2 는 알킬, 아릴, 알콕시드기 또는 할로겐이다)로 표시되는 마그네슘 화합물을 다음의 ① 및 ②의 착화합물, 즉 ① 알루미늄 할라이드 또는 일반식 $AlR_n^3X_{3-n}^3$ (식중, R^3 은 알킬, 아릴, 알콕시드 또는

아릴옥시드기이고, x는 할로겐이며, n는 $0 \leq n < 2$ 의 수이다)의 알루미늄 화합물중에서 선택되는 1종 이상의 화합물과 ② 유기산 에테르의 착화합물을 반응시켜 얻어지는 고체생성물(1)을 담체로서 사용할 때는 이것과 전술한 특허공개의 $Ti(OR^3)_mX_{4-m}$ 보다도 현저하게 광범위한 액상 할로겐함유 티탄화합물을 접촉 반응시킴으로써, 고활성이고, 고 입체규칙성의 폴리 α -올레핀을 제조할 수 있는 α -올레핀 중합용 촉매성분을 얻을 수 있다는 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다. 또한, 본 발명은 전술한 촉매성분을 유기알루미늄화합물 및 α -올레핀과 조합시켜 예비활성화시킴으로써 보다 보존안정성 및 중합재현성이 우수한 상기 촉매성분을 얻을 수 있다는 발견에 의해 이루어졌다.

이상의 기재내용으로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 목적은 혼합분쇄를 필요로 하지 않는 담체에 지지시킨 α -올레핀용 촉매성분으로서, 고활성 및 고입체규칙성의 폴리 α -올레핀을 제조할 수 있는 것을 제공하는 데에 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 담체원료와 광범위한 원료로부터 선택하고, 또한 용이하게 제조가능한 전술한 촉매성분을 제공하는 데에 있다.

본 발명은, 일반식 MgR^1R^2 (식중, R^1 은 알킬, 아릴, 알콕시드 또는 아릴옥시드기이고, R^2 는 알킬, 아릴, 알콕시드, 아릴옥시드기 또는 할로겐이다)로 표시되는 마그네슘 화합물중에서 선택된 1종이상의 화합물을 ① 알루미늄 할라이드 또는 일반식 AlR_nX_{3-n} (식중, R^3 은 알킬, 아릴, 알콕시드 또는 아릴옥시드기이고, x는 할로겐이며, n는 $0 \leq n < 2$ 의 수이다)로 표시되는 알루미늄 화합물중에서 선택된 1종이상의 화합물과 ② 유기산 에스테르와의 착화합물과 접촉반응시키고, 수득된 고체생물(1)에 액상 할로겐함유 티탄화합물을 접촉반응시켜 고체생성물(II)을 수득함을 특징으로 하는 α -올레핀 중합용 촉매성분의 제조방법에 관한 것이다.

더욱 특히 본 발명은, 일반식 MgR^1R^2 (식중, R^1 은 알킬, 아릴, 알콕시드 또는 아릴옥시드기이고, R^2 는 알킬, 아릴, 알콕시드, 아릴옥시드기 또는 할로겐이다)로 표시되는 마그네슘 화합물중에서 선택된 1종이상의 화합물을 ① 알루미늄 할라이드 또는 일반식 AlR_nX_{3-n} (식중, R^3 은 알킬, 아릴, 알콕시드 또는 아릴옥시드기이고, x는 할로겐이며, n는 $0 \leq n < 2$ 의 수이다)로 표시되는 알루미늄 화합물중에서 선택된 1종이상의 화합물과 ② 유기산 에스테르와의 착화합물과 접촉 반응시키고, 수득된 고체생성물(1)에 액상 할로겐함유 티탄화합물을 접촉반응시켜 수득된 고체생성물(II)을 유기알루미늄 화합물 및 α -올레핀과 조합시키고 예비활성화하여 고체생성물(III)를 수득함을 특징으로 하는 α -올레핀 중합용 촉매성분의 제조 방법에 관한 것이다.

유기산 에스테르는 탄소수 1내지 20의 지방족 또는 방향족의 모노, 디 또는 트리카복실산과 탄소수 1내지 20의 지방족 또는 방향족의 모노, 디 또는 트리알콜과의 에스테르로서, 유리카르복시기 또는 알콕시기를 갖지 않는 것이 바람직하다.

또한, 알루미늄 할라이드 또는 일반식 AlR_nX_{3-n} 으로 표시되는 알루미늄 화합물과 유기산 에스테르를 물비율 1 : 0.1 내지 10으로서, 0°C 내지 100°C에서 5분 내지 5시간 반응시켜 얻어지는 착화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 다른 실시태양에서는, 일반식 MgR^1R^2 로 표시되는 마그네슘 화합물과 착화합물을 1 : 0.05 내지 5의 중량비로서, -10°C 내지 150°C에서 0.5 내지 6시간 반응시켜 얻어지는 반응생성물을 사용하는 것이 바람직하다.

또한 본 발명의 바람직한 실시태양은, 고체생성물(1) 1g에 대하여 액상 할로겐함유 티탄화합물 1내지 100ml를 50°C 내지 200°C에서 0.5 내지 6시간 접촉처리하여 고체생성물(II)을 얻는 것이다.

본 발명의 다른 실시태양에서는, 고체생성물(II) 1g에 대하여, 유기 알루미늄 화합물 0.1 내지 500g, 전자공여체 0.05 내지 20g, α -올레핀 0.05 내지 1,000g, 수소 0 내지 1000ml 및 용매 0 내지 80ℓ를 사용하여 0°C 내지 100°C에서 1분 내지 20시간 반응시켜 예비활성화하는 것이 바람직하다.

또다른 바람직한 실시태양에서는, 고체생성물(II) 1g를 4염화규소 1 내지 1000ml와 혼합하고 20°C 내지 150°C에서 10분 내지 12시간 처리한 후 액상 할로겐함유 티탄화합물과 접촉 반응시키는 것이다.

가) 본 발명에 사용하는 일반식 MgR^1R^2 의 마그네슘 화합물 :

R^1 은 탄소수 1 내지 14의 알킬, 아릴, 알콕시드 또는 아릴옥시드기이고, R^2 는 탄소수 1 내지 14의 알킬, 아릴, 알콕시드 또는 아릴옥시드기 또는 할로겐이다. 구체예로서는, 디알킬마그네슘(예: 에틸n-부틸마그네슘, 디 n-부틸마그네슘, 제2급 부틸 n-부틸마그네슘 및 디 n-옥틸마그네슘), 디아릴마그네슘(예: 디페닐마그네슘), 디알콕시마그네슘(예: 디메톡시마그네슘, 디에톡시마그네슘 및 디옥톡시마그네슘) 디아릴옥시마그네슘(예: 디페닐옥시마그네슘 및 디나프틸옥시마그네슘)이 있다. 또 할로겐함유 화합물로서는 소위 그리나드 화합물, 이를테면 에틸마그네슘클로라이드, n-부틸마그네슘 클로라이드, 제2급 부틸마그네슘클로라이드가 있으며, 알콕시마그네슘할라이드로서는 메톡시마그네슘클로라이드, 에톡시마그네슘클로라이드 및 n-부톡시마그네슘 클로라이드가 있다. 이들의 화합물은 후술하는 방법으로 후술하는 본 발명에 사용하는 착화합물과 반응시킨다.

나) 본 발명에 사용하는 알루미늄 할라이드 또는 일반식 AlR_nX_{3-n} 의 알루미늄 화합물 :

R^3 은 탄소수 1내지 14의 알킬, 아릴, 알콕시드 또는 아릴옥시드기이고, x는 할로겐, n은 $0 \leq n < 2$ 의 수이다. 구체예로서는 알루미늄할라이드(무수울)로서 $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlI_3 가 있으며, 적어도 1개의 할로겐을 함유하는 상기 일반식의 알킬할라이드로서 메틸알루미늄디클로라이드, 디메틸알루미늄클로라이드, 에틸알루미늄클로라이드, 에틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드 및 디 n-옥틸알

루미늄클로라이드가 있으며, 아릴할라이드로서 페닐알루미늄디클로라이드가 있으며, 알콕시할라이드로서 에톡시알루미늄디클로라이드 및 디에톡시알루미늄클로라이드가 있다.

다) 본 발명에 사용하는 유기산 에스테르 :

유기산 에스테르를 구성하는 유기산으로서는 지방족 또는 방향족의 카복실산이 있으며, 구성탄소수는 1 내지 20이다. 모노카복실산뿐만 아니라, 디 또는 트리카복실산, 기타 옥시카복실산, 에테르카복실산도 사용할 수 있다. 이와 마찬가지로 구성 알콜로서는 지방족 및 방향족 모두 포함되는 구성탄소수는 1 내지 20이다. 모노알콜뿐만 아니라, 글리콜류와 같은 디알콜, 글리세린과 같은 트리알콜도 사용할 수 있다. 구체예로서는, 포름산에스테르, 아세트산에틸, 아세트산아밀, 아세트산비닐 및 메타크릴산메틸과 같은 지방족알킬, 벤조산에틸, 벤조산프로필, 벤조산부틸, 벤조산 2-에틸헥실, 톨루일산메틸, 톤루일산에틸, 톤루일산 2-에틸헥실, 아니스산메틸, 아니스산에틸, 아니스산프로필, 규산에틸, 나프토산메틸, 나프토산프로필, 나프토산부틸, 나프토산 2-에틸헥실 및 페닐아세트산에틸 등의 방향족산의 에스테르류가 있다.

라) 본 발명에 사용하는 전술한 나)와 다)의 착화합물:

양자를 그대로, 또는 적량의 불활성 용매에 용해시키거나 또는 혼탁시켜 0°C 내지 100°C, 바람직하게는 20°C 내지 80°C에서 불활성 가스분위기 중에서 5분 내지 5시간, 바람직하게는 10분 내지 2시간 반응시킨다. 몰비는 전자(알루미늄 화합물)대 후자(유기산 에스테르)가 1 : 0.1 내지 10, 바람직하게는 1 : 0.5 내지 50이다. 얻어지는 반응혼합물(착제)은 그대로, 또는 불활성 용매를 분리하여 후술하는 마)의 일반식 MgR^1R^2 의 마그네슘 화합물과 반응시킨다. 이들 착체중 특히 $AlCl_3$ 와 벤조산에틸의 착체 또는, $AlC_2H_5Cl_2$ 와 벤조산 에틸의 착체를 바람직하게 사용할 수 있다. 후술하는 마)의 Mg화합물과의 반응시에는, 바람직하게는 불활성 유기용매에 혼탁시키거나, 또는 용해시키며 취급할 수 있다.

마) 본 발명에 사용되는 고체생성물(I)의 제조 :

전술한 가)의 일반식 MgR^1R^2 의 마그네슘 화합물과 전술한 나)의 알루미늄할라이드 또는 일반식 AlR_nX_{3-n} 과 유기산 에스테르의 착체를 하기의 조건에서 반응시켜 제조한다. 즉 전술한 2종의 화합물을 중량비로서 전자의 1에 대하여 0.05내지 5배, 바람직하게는 0.1 내지 1.0배 사용한다. 반응을 위한 혼합방법으로서는 쌍방을 고체상태로(주, 고체의 경우)반응시킬 수도 있으나, 분쇄혼합을 필요로 하게 되기 때문에 불활성용매 또는 혼탁제를 사용하여 양자 모두 혼탁상태로 반응시키던가, 또는 어느 한쪽 또는 쌍방을 용액상태에서 반응시킬 수 있다. 반응조건은 -10°C 내지 150°C, 바람직하게는 0°C 내지 100°C에서, 0.5 내지 6시간, 바람직하게는 1 내지 3시간이다. 반응의 초기부터 양자를 전량 혼합하여도 되며, 반응중 한쪽을 다른쪽에 점차 첨가하여도 좋다. 그 결과 반응생성물인 본 발명의 고체생성물(I)이 얻어진다. 고체생성물(I)은 혼탁제를 여과하여 불활성용제로 세정, 건조하여 수득할 수 있으나, 반응종료 후의 반응 혼합물을 상태로 다음의 액상 할로겐함유 화합물과 반응을 행할 수 있다. 또 상기 실시태양에 기술한 바와 같이 고체생성물(I)을 액상 할로겐함유 티탄화합물과 접촉 반응시키기전에 4염화규소로 처리할 수 있으며, 이 처리를 행한 본 발명의 촉매성분은 전술한 처리를 행하지 않은 것보다 중합활성을 향상시킬 수가 있으며, 아atak 티탄화티탄을 감소시킬 수가 있다. 전술한 4염화 규소처리는 고체생성물(I)증의 Ti량이, 예를들면 30mg/g이상과 같이 많은 경우에 특히 유효하다(제3표 참조).

바) 본 발명의 고체생성물의 제조

전술한 마)에서 얻은 고체생성물(I)과 액상 할로겐함유 티탄화합물을 다음과 같이 반응시킨다. 사용하는 액상 할로겐함유 티탄화합물은 일반식 $Ti(OR)_qX_{4-q}$ (식중, R는 탄소수 1내지 10의 알킬, 아릴 또는 시클로알킬기이고, X는 할로겐이며, q는 0내지 3.0의 수이다)로 표시되는 화합물이다. 구체예로서는 $TiCl_4$ 외에 $Ti(Oc_3H_7-i)Cl_3$, $Ti(Oc_3H_7-i)_2Cl_2$ 및 $Ti(Oc_3H_7-i)_3Cl$ 과 같은 염화티탄

이소프록시드, $Ti(Oc_4H_9-n)Cl_3$ 와 같은 n-부톡시드를 열거할 수 있으나, $TiCl_4$ 를 바람직하게 사용할 수 있다. 반응조건은 전자(고체생물(I)) 1g당 후자(액상 할로겐함유 티탄화합물) 1 내지 100ml, 바람직하게는 5 내지 20ml, 50°C 내지 200°C, 바람직하게는 80°C 내지 130°C에서, 0.5 내지 6시간, 바람직하게는 0.5 내지 3시간 접촉 처리한다. 접촉처리는 1회 뿐만 아니라 2회이상 이를 테면 10회정도 행하여도 좋다. 또한, 바)에 기술한 바와 같이 전자의 혼탁제중에 혼합시킨 반응혼합물상태로 사용할 수 있으며, 이들의 접촉방법에 있어서 고체생성물(I) 1g당 불활성 유기용매 1내지 100ml, 바람직하게는 5 내지 50ml 사용할 경우는 중합활성이 우수하고 촉매성분(주, 고체생성물(I))이 재현성이 양호하게 얻어진다.

전술한 접촉처리에 의해 고체생성물(I)이 생성된다. 고체생성물(I)은 전술한 접촉처리종료 후 액체부분을 여과, 상등부분을 제거 또는 유거함으로써 제거하며, 용매로 세정한 후 재차 첨가한 용매에 혼탁 또는 건조시켜 수득한다. 이와같이 하여 본 발명의 고체생물(I)은 유기알루미늄 화합물과 조합시켜 올레핀을 중합촉매로 사용할 수 있다.

사) 본 발명의 고체생성물(III)의 제조

고체생성물(II)은 하기에 기술하는 예비활성화에 의해 고체생성물(III)로 한다. 후자도 전자와 같이 사용되는 올레핀 촉합용 촉매성분이지만, 전자보다도 촉매성분으로서 보존안전성이 크다는 등의 이점이 있다.

고체생성물(II)은 유기알루미늄 화합물(E) 및 소량의 α -올레핀과 조합된다. 또 여기에 수소전자공여체(C) 및 불활성 유기용매(이하, 용매)를 조합시킨 실시태양을 채택할 수도 있다. 유기알루미늄 화합물(E)은 일반식 AlR_nX_{3-n} (R^4 는 탄소수 1 내지 14의 같거나 또는 다른 알킬, 알킬아릴알콕시기이고, X는 할로겐이며, n는 1 내지 3의 수이다)으로 표시된다. 구체예는 다음과 같다. 트리메틸아루미

늄, 트리에틸알루미늄, 트리 n-프로필알루미늄, 트리 i-부틸알루미늄, 트리 n-헥실알루미늄, 트리 i-헥실알루미늄, 트리 2-메틸펜틸알루미늄, 트리 n-옥틸알루미늄 및 트리 n-데실알루미늄 등의 트리 알킬알루미늄; 디에틸알루미늄모노클로라이드, 디 n-푸로필알루미늄모노클로라이드, 디 i-부틸알루미늄모노클로라이드, 디에틸알루미늄모노브로마이드, 디에틸알루미늄모노요오다이드 등의 디알킬알루미늄모노할라이드; 에틸알루미늄디클로라이드, i-부틸알루미늄디클로라이드 등의 알킬알루미늄디할라이드; 메틸알루미늄세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄세스퀴클로라이드 등의 알칼알루미늄세스퀴할라이드; 모노에톡시시디에틸알루미늄, 디에톡시모노에틸알루미늄 등의 알콕시알킬알루미늄 · 고체생성물(III)의 제조시에 임의적으로 조합시킬 수 있는 전자공여체로서는 상술한 유기산 에스테르외에 탄소수 1내지 20으로, 1분자중에 산소, 질소, 인 또는 황중에서 어느 1개이상의 원자를 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 즉, 에테르류, 알콜류, 알데히드류, 지방산류, 케톤류, 니트릴류, 아민류, 아미드류, 요소 또는 티오푸소류, 이소시아네이트류, 아조화합물, 포스핀류, 포스페이트류, 포스피나이트류, 티오에테르류, 티오알콜류 등이다. 구체예로서는, 디에틸에테르, 디 n-프로필에테르, 디 n-부틸에테르, 디이소아밀에테르, 디 n-펜틸에테르, 디 n-헥실에테르, 디 i-헥실에테르, 디 n-옥틸에테르, 디 i-옥틸에테르, 디 n-도데실에테르, 디페닐에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라하이드로푸란등의 에테르류; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 옥탄올, 페놀, 크레졸, 크실레놀, 에틸페놀, 나프톨 등의 알콜류; 메타크릴산메틸, 아세트산에틸, 포름산부틸, 아세트산아밀, 부티르산비닐, 아세트산비닐, 벤조산에틸, 벤조산프로필, 벤조산부틸, 벤조산옥틸, 벤조산 2에틸헥실, 톨루일산메틸, 톨루일산에틸, 톨루일 2-에틸헥실, 아니스산메틸, 아니스산에틸, 아니스산프로필, 규산에틸, 나프토산에틸, 나프토산프로필, 나프토산부틸, 나프토산 2-에틸헥실, 페닐아세트산에틸 등의 에스테르류; 아세트알데히드, 벤즈알데히드 등의 알데히드류; 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 수산, 호박산, 아크릴산, 말레이산, 벤조산 등의 지방산; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 벤조페논 등의 케톤류; 아세토니트릴 등의 니트릴류; 메틸아민, 디에틸아민, 트리부틸아민, 트리에탄올아민, β (N,N-디메틸아민)에탄올, 피리딘, 퀴놀린, α -피콜린, N,N,N'-테트라메틸헥사에틸렌디아민, 아닐린, 디메틸아닐린 등의 아민류; 포름아미드, 헥사메틸인산트리아미드, N,N,N',N"-펜타메틸-N- β -디메틸아미노메틸인산트리아미드, 옥타메틸피로포스포르아미드 등의 아미드류; N,N,N',N'-테트라메틸요소 등의 요소류, 페닐 이소시아네이트, 톨루일이소시아네이트 등의 이소시아네이트류; 아조벤젠 등의 아조화합물; 에틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리 n-부틸포스핀, 트리 n-옥틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리페닐포스핀옥사이드 등의 포스핀류; 디메틸포스페이트, 디 n-옥틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리 n-부틸포스페이트, 트리페닐포스페이트 등의 포스페이트류; 에틸디에틸포스파이트, 에틸부틸포스파이트, 페닐디페닐포스피나이트 등의 포스파이트류; 디에틸티오에테르, 디페닐티오에테르, 메틸페닐티오에테르, 에틸렌설파이드, 프로필렌설파이드 등의 티오에테르; 에틸티오알콜, n-프로필티오알콜, 티오페놀 등의 티오알콜류 등을 열거할 수도 있다. 이들 전자공여체는 혼합하여 사용할 수도 있다. 예비활성화는 고체생성물(II) 1g에 대하여, 유기알루미늄 화합물(E) 0.1 내지 500g, 전자공여체(C) 0내지 20g, α -올레핀 0.01 내지 5000g, 바람직하게는 0.05 내지 1000g, 수소 0 내지 1000ml 및 용매 0 내지 80 l를 사용하여 0°C 내지 100°C에서 1분 내지 20시간 반응을 행한다. α -올레핀을 고체생성물(II) 1g당 0.01 내지 500g 반응시킨다. 이 반응에 사용하는 α -올레핀 및 용매의 종류는 후술하는 본 발명의 촉매성분을 사용하는 α -올레핀의 종합에 사용하는 α -올레핀 및 용매와 같다.

상기 반응은 후술하는 여러가지의 실시태양에서 사용할 모든 원료의 첨가종료와 필요한 반응시간의 경과에 의한 고체생성물(III)의 생성에 의해 종료된다. 전술한 모든 원료외에 특수원료로서 α -올레핀 중합체(주, 분말)를 고체생성물(II) 1g당 1 내지 5000g 사용할 수도 있다. 이것은 얻어지는 본 발명의 촉매 성분을 되도록 많이 사용하기 쉽게 하기 위해서이다. 예비활성화시에 사용한 용매, 유기알루미늄 화합물(E), 전자공여체(C) 및 미반응 올레핀은 상기 반응종료 후, 치환, 여과, 원심분리, 감압유거 등의 조작에 의해 제거하고, 건조된 분립체의 고체생성물(III)를 취득한다. 다른 태양에서는 사용한 용매, 유기알루미늄 화합물(E) 및 전자공여체(C)를 분리시키지 않고, 바람직하게는 고체생성물(III) 1g당 80 l를 초과하지 않는 범위에서 용매를 첨가 또는 고체생성물(III)을 유효성분으로 하는 α -올레핀 중합용 촉매를 제조할 수 있다.

전술한 고체생성물(II)로부터 고체생성물(III)을 제조하기 위한 모든 원료의 사용방법 내지 첨가순서에 관계되는 5종의 실시태양에 대하여 설명한다.

- ① 고체생성물(II), 유기알루미늄 화합물(E) 및 전자공여체(C)를 혼합후 α -올레핀(F)을 첨가한다.
- ② 반응기중에 (F)를 존재시켜 두고, 다음에 고체생성물(III), (E) 및 (C)를 임의의 순서로 첨가한다.
- ③ 고체생성물(II) 및 (E)를 혼합후 (F)를, 이어서 최후에 (C)를 첨가한다.
- ④ 고체생성물(II), (E) 및 (C₁)(즉, C의 일부분)을 임의의 순서로 반응기내에 첨가혼합 후 (F)를 첨가하고, 최후에 C₂(주 C₁과 C₂는 동일 또는 상이한 합물화)를 첨가한다.
- ⑤ 고체생성물(II), (E) 및 (C₁)을 혼합 후 첨가 또는 임의의 순서로 첨가한 다음 (F₁(주, F의 일부분)을 첨가하고, 이어서 (C₂), (F₂)(주, F₁과 F₂는 동일 또는 상이한 α -올레핀)를 첨가한다.

상기 각 태양에서 직접 설명하지 않았으나, 용매 또는 α -올레핀 중합체는 필요에 따라 사용하고, 전자 공여체(C)는 사용하지 않은 태양도 이용된다. 혼합, 첨가 또는 반응시에는 필요한 교반을 행한다. 이 혼합 또는 첨가의 조건은 20°C 내지 100°C에서 5분 내지 5시간 행하며, (F)의 반응종료이거나 또는 어느 원료의 첨가종료이거나 간에 늦은 쪽의 종료에 의해 예비활성화된다. 상기 ① 내지 ⑤의 태양중 ③ 내지 ⑤의 태양이 우수한 촉매성분을 제공한다.

상기와 같이 해서 얻어지는 촉매성분 또는 예비활성화 촉매성분은 α -올레핀 중합체의 제조에 사용할 수 있다.

본 발명의 촉매성분은 유기알루미늄 화합물(E)과 조합시켜 사용함으로써, n-헥산, n-헵탄 등의 탄화수소 용매중에서 중합을 행하는 슬러리중합, 또는 액화프로필렌, 액화부텐 등의 액화 α -올레핀 단량체중에서 행하는 벌크중합중 어떠한 중합법으로도 사용할 수 있다. 본 발명에서는 촉매가 고활성이기 때문에 프로필렌 등의 α -올레핀을 기상에서 중합시키는 기상중합의 경우에 특히 효과가 현저하며, 기상중합의 변형으로서의 슬러리중합을 행한 후에, 기상중합을 행하는 방법, 또는 벌크중합을 행한 후에 기상중합을 행하는 방법에도 바람직한 효과를 볼 수 있다.

α -올레핀의 기상중합은 n-헥산, n-헵탄 등의 용매의 부재하에 행하는 외에, α -올레핀 중합체 입자 1kg당 0g 내지 500g의 용매를 함유한 상태에서 행할 수 있으며, 연속중합 또는 회분중합중 어떤 중합도 좋다. 기상중합은 유동층 방식이나, 또는 교반날개부착에 의한 유동방식 또는 종형 또는 횡형 패들 교반으로 행할 수 있다.

α -올레핀의 기상중합의 변형으로서, 슬러리 중합 또는 벌크 중합을 행한 후에 기상중합을 행하는 방법은 회분중합이나 또는 연속중합으로 행할 수 있다. 예를 들면, (1) n-헥산 등의 용매중에서의 중합(슬러리중합) 또는 액화 α -올레핀중에서의 중합(벌크중합)을 행한 후, 용매 또는 액화 α -올레핀을 제거하고 이어서 기체인 α -올레핀을 공급하여 기상중합을 행하는 방법, (2) 슬러리중합 또는 벌크중합을 행하여, 용매 또는 α -올레핀을 제거하지 않고 α -올레핀의 중합을 계속 행하면, 용매 또는 액화 α -올레핀이 중합체 입자에 함유되고, 액체부분이 없어져서, 연속적으로 기상중합으로 이행시켜가는 방법, (3) 촉매를 함유한 중합체 입자 1kg당, 용매 또는 액화 α -올레핀 500g이하의 함유량이 되도록 한 것에 α -올레핀을 기상에서 공급하고 기상중합시키는 방법 등이 있다. 슬러리중합 또는 벌크중합과 기상중합의 조합으로 이루어지는 다단중합은 특히 연속중합에 있어서 바람직한 효과를 준다. 이 방법은 1단계에서 슬러리중합 또는 벌크 중합을 행하고 용매 또는 액화 α -올레핀을 30%이하 함유하는 중합체 입자로 될 때까지 중합을 계속하던가, 또는 용매, 액화 α -올레핀을 제거한 후, 2단계에서 중합체 입자를 유동시켜 α -올레핀의 기상중합을 행하는 방법 등이다. 2단계의 기상중합에서는 전 단계의 촉매를 그대로 사용하나, 2단계에서 새로 촉매를 첨가하여도 본 발명의 효과에는 방해를 받지 않는다. 이 경우, 슬러리중합 또는 벌크중합 1에 대하여, 기상중합 0.1 내지 100(총량비)이 되도록 중합시키는 것이 바람직하다.

α -올레핀의 중합조건은 슬러리중합, 벌크중합, 기상중합 전부가 중합온도는 실온(20°C)내지 200°C, 중합압력은 상압(0kg/cm²)내지 50kg/cm²G에서 통상 5분 내지 10시간정도 실시한다. 중합시 분자량 제어를 위해 적량의 수소를 첨가하는 등 종래의 중합방법과 같다.

본 발명의 방법에서 사용할 수 있는 α -올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1, 옥тен-1의 직쇄 모노올레핀류, 4-메틸-펜텐-1,2-메틸-펜텐-1,3-메틸-부텐-1 등의 축쇄 모노올레핀류, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등의 디올레핀류, 스티렌 등이 있으며, 본 발명의 방법에서 이들 각각의 단독중합 뿐만 아니라 서로 다른 올레핀과 조합시켜, 이를 테면 프로필렌과 에틸렌, 부텐-1과 에틸렌, 프로필렌과 부텐-1과 같이 조합시켜 공중합을 행할 수도 있으며, 또 다단중합으로서 1단계의 슬러리중합 또는 벌크 중합과 2단계의 기상중합에 의해 상이한 α -올레핀 또는 동일한 α -올레핀을 사용하여도 좋다.

[실시예 1]

가) 고체생성물(II)의 제조 :

500ml의 삼구 플라스크에 n-부틸 2급-부틸마그네슘의 헵탄용액(주, 농도 14.2중량%) 100ml를 넣고, 이 플라스크내에 3염화알루미늄(무수)과 벤조산에틸의 착체(주, 25°C에서 180분 양자를 반응시켜 얻어진 반응생성물) 16.7g을 1,1,2-트리클로로에탄 250ml에 용해시킨 용액전량을 반응온도 0°C, 교반 하에 30분에 걸쳐 적가하였다. 이 적가종료 후 반응혼합물을 30분간 0°C로 유지하고, 이어서 80°C로 승온시켜 1시간 반응시켰다. 이와같이 하여 생성된 고체를 실온에서 여과하고, 여과된 고체를 n-헥산 50ml로 5회 세척한 후, 실온에서 1시간 감압(5mmHg)건조시켜 고체생성물(I)을 얻었다. 300ml의 삼구 플라스크에 전술한 고체생성물(I) 5.0g과 4염화티탄 100ml를 첨가하여 교반시킴으로써 전자를 후자에 혼탁시키고, 110°C에서 1시간 유지하였다. 이어서 이 반응혼합물을 정지시키고 상등액을 제거함으로써 미반응의 4염화티탄을 제거한 후에 다시 4염화티탄 100ml를 가하여 혼탁상태를 110°C에서 1.5시간 유지하였다. 그후 다시 정지 및 상등액의 제거에 의해 반응혼합물중의 4염화티탄부분을 제거하고, n-헥산 100ml를 사용하여 3회 제거후의 반응혼합물을 여과세정한 다음 여과세정된 고체를 실온에서 1시간 감압(5mmHg) 건조하여 본 발명의 고체생성물(II)을 얻었다. 고체생성물(II) 1g중의 Ti원자함유량은 29.9mg이었다.

나) 프로필렌의 중합 :

내부용적 1.5ℓ의 스테인레스제 오오토클레이브를 질소 치환하고 n-헥산 1,000ml, 트리에틸알루미늄 4.0밀리몰, 파라톨루일산메틸(이하, MPT) 0.6밀리몰, 전술한 가)에서 얻어진 고체생성물(II) 70mg 및 수소 100ml를 넣고, 프로필렌을 압입하여 60°C로 승온시키고, 다음에 프로필렌 분압을 6kg/cm²G로 1시간 유지하면서 교반하에 혼탁중합을 행하였다. 중합종료 후 미중합 프로필렌을 방출회수하고, 중합기내에 메탄을 5ml를 가하고, 60°C에서 10분간 정지반응을 행하였다. 이어서 중합혼합물을 실온 까지 냉각하고, 고체부분을 여과건조하여 n-헥산불용 폴리머를 얻었다. 한편, 상기 여액을 증발농축 건고하여 n-헥산가용 폴리머를 얻었다. 이들 폴리머량을 사용하여 다음식에 의해 아탁틱 인덱스를 구하였다.

$$\text{아탁틱인덱스} = \frac{n\text{-헥산가용폴리머(g)}}{n\text{-헥산가용폴리머(g)} + n\text{-헥산불용폴리머(g)}} \times 100 \quad (1)$$

중합결과를 제1표에 기재한다.

[실시예 2]

가) 고체생성물(II)의 제조 :

500ml의 삼구 플라스크에 마그네슘디에톡시드 5.0g과 툴루엔 100ml를 넣고, 이 플라스크내에 에틸알루미늄디클로라이드(DEAC)와 벤조산의 착체(주, 25°C에서 180분간 양자를 반응시켜 얻은 반응생성물) 9.8g을 툴루엔 250ml에 용해시킨 용액전량을 실온 교반하에 30분에 걸쳐 적가하였다. 상기 적가종료 후 반응혼합물을 30분간 실온으로 유지시키고, 이어서 100°C로 승온시켜 1시간 반응시켰다. 그후는 실시예 1 가)에서와 같이 하여 고체생성물(II)을 얻었다. 고체생성물(II) 1g중의 Ti원자함유량은 21.4mg이었다.

나) 프로필렌의 중합 :

실시예 1과 같이 실시하였다(슬러리-중합).

결과를 제1표에 기재하였다.

[비교예 1]

가) 고체생성물(II)의 제조 :

n-부틸 2급-부틸마그네슘대신에 무수염화마그네슘 9.5g을 사용한 이외는 실시예 1과 같이 하여 고체생성물(II)을 얻었다. 고체생성물(II) 1g중의 Ti원자함유량은 4.5mg이었다.

나) 프로필렌의 중합 :

실시예 1과 같이 실시하였다(슬러리-중합).

결과를 제1표에 기재하였다.

[비교예 2]

가) 고체생성물(II)의 제조 :

3염화알루미늄과 벤조산에스테르의 착체대신에 벤조산에틸 5.1ml를 사용한 이외는 실시예 1과 같이 하여 고체생성물(II)을 얻었다. 고체생성물(II) 1g중의 Ti원자함유량은 50.8mg이었다.

나) 프로피렌의 중합 :

실시예 1과 같이 실시하였다(슬러리-중합).

결과를 제1표에 기재하였다.

[제1표]

고체생성물(II)과 중합결과

실 시 예 비 교 예	고체생성물(II)중 Ti원자 함유량 Ti (mg/g)	n-헥산불용 폴리머-수용			아날리인덱스
		고체생성물(II) g당 폴리머-수용(g/g)	Ti원자 mg당 폴리머- 수용(g × 10 ³ /mg)		
실시예 1	29.2	2360	80.8	7.5	
" 2	21.4	3030	141.6	6.8	
비교예 1	4.5	250	55.6	28.3	
" 2	50.8	620	122.2	31.7	

[실시예 3]

가) 고체생성물(II)의 제조 :

실시예(1)에서 얻은 고체생성물(II)의 일부를 다음 공정에 이용하였다.

나) 고체생성물(III)의 제조와 프로필렌의 중합:

내부용적 1.5ℓ의 오오토클레이브에 n-헥산 1000ml, 트리에틸알루미늄 4.0밀리몰, MPT 0.6밀리몰, 실시예 1에서 얻은 고체생성물(II) 70mg을 가하고, 실온하에 프로필렌을 분압 0.5kg/cm²로 용기내에 공급하여 30분간 반응시키고, 예비활성화함으로써 고체생성물(III)을 제조하였다. 다음에 전술한 고체생성물(II)을 함유하는 촉매계에 수소 100ml를 넣고, 프로필렌분압 6kg/cm²으로 1시간동안 60°C에서 슬러리중합을 행하였다. 이후 실시예 1과 같이 실시하였다. 결과를 제2표에 기재한다. 제1표와 제2표를 비교해 보면 전술한 예비활성화에 의해 n-헥산불용 폴리머의 흡수는 어느정도(9%정도) 감소되지만 이소탁틱 인덱스가 61%정도로 격감한다.

[실시예 4]

가) 고체생성물(II)의 제조 :

n-부틸 2급 부틸마그네슘의 헵탄용액대신에 n-부틸에틸마그네슘의 헵탄용액(주, 농도 21.4종량%) 53ml를 사용한 이외는 실시예 1 가)와 같이 하여 생성물(II)을 얻었다. 고체생성물(II) 1g중의 Ti원자함유량은 27.1mg/g이었다.

나) 고체생성물(III)의 제조와 프로필렌의 중합:

실시예 3과 같이 하여 고체생성물(III)의 제조(예비활성화)와 프로필렌의 슬러리중합을 행하였다. 결

과를 제2표에 기재한다.

[실시예 5]

가) 고체생성물(II)의 제조

n-부틸 2급 부틸마그네슘의 헵탄 용액대신에 n-부틸 마그네슘클로라이트(주, 테트라하이드로푸란용액에서 감입농축 건고한 것) 15.0g과 1,1,2-트리클로로에탄 100ml를 사용한 이외는 실시예 1과 같이 하여 고체생성물(II)을 얻었다. 고체생성물(II)중의 Ti원자 함유량은 24.7mg/g이었다.

나) 고체생성물(III)의 제조와 프로필렌의 중합 :

실시예 3과 같이 하여 고체생성물(III)의 제조(예비 활성화)와 프로필렌의 슬러리 중합을 행하였다. 결과를 제2표에 기재한다.

[실시예 6]

가) 고체생성물(II)의 제조 :

500ml의 삼구 플라스크에 마그네슘디 에톡시드 5.0g 및 툴루엔 100ml를 넣고, 전술한 플라스크 내에 3염화알루미늄(무수)과 벤조산애틸의 작제(주, 실시예 1의 것과 동일 조건에서 제조) 10.0g을 툴루엔 250ml에 용해시킨 용액의 전량을 실온 교반하에 30분에 걸쳐서 적가하였다. 상기 적가 종료후 30분 실온으로 유지하고, 이어서 100°C로 승온시켜 1시간 반응시켰다. 이후는 실시예 1 가)와 같이 해서 고체 생성물(II)을 얻었다. 고체생성물(II)중의 Ti원자 함유량은 22.5mg/g이었다.

나) 고체생성물(III)의 제조와 프로필렌의 슬러리 중합 :

상기 가)에서 얻은 고체생성물(II)를 사용한 이외는 실시예 3의 나)와 아주 똑같이 해서 프로필렌의 슬러리 중합을 행하였다. 결과를 제2표에 기재하였다.

다) 고체생성물(III)의 제조와 프로필렌의 중합 :

내부용적 2.0ℓ의 오오토클레이브에 n-헥산 10ml, 트리에틸알루미늄 2.0밀리몰, 고체생성물(II) 18mg을 가하고, 실온(20°C)에서 프로필렌을 용기내에 10분간 공급한 다음, 프로필렌분압을 1kg/cm²G로 유지시킨후 MPT 0.4밀리몰을 가하여 예비활성화함으로써 고체생성물(III)을 제조하였다.

다음에 전술한 고체생성물(III)을 함유하는 촉매계에 수소 300ml를 넣고, 프로필렌 분압 25kg/cm²으로 2시간동안 70°C에서 기상중합을 행하였다. 종합 종료후 미종합 프로필렌을 방출회수하고, 중합 용기내에 메탄을 5ml를 가하여 70°C 10분간 정지반응을 행하였다. 이어서 종합 혼합물을 실온 까지 냉각하고 감압 건조시켜 219g의 백색 폴리머를 얻었다. 고체생성물(II) 1g당의 종합체 수득량은 121.70g 이었다. 또 건조 포리머 10g을 20°C의 n-헥산 200ml중 교반하에 48시간 압출처리를 행하여 얻어지는 헥산가용성 및 불용성 폴리머-량으로부터 전술한 (1)에 의해 구한 아탁틱 인덱스는 3.10이었다.

[실시예 7]

가) 고체생성물(II) 및 (III)의 제조 :

마그네슘디에톡시드 15.0g 대신에 마그네슘페녹시드 9.3g을 사용한 이외는 실시예 6 가)와 같이 하여 고체생성물(II)을 얻었다.

나) 고체생성물(III)의 제조 및 프로필렌의 슬러리중합 :

내부용적 1.5ℓ의 오오토클레이브에 헥산 1,000ml, 트리에틸알루미늄 4.0밀리몰, 고체생성물(II) 2.0g을 가하고, 실온(20°C)하에 프로필렌을 용기내에 공급한 다음 프로필렌 가스를 방출하고 여과 건조시켜 고체생성물(III)을 얻었다. 고체생성물(III)중의 Ti 함유량은 10.8mg/g이었다. 상기 고체생성물(III) 117.3mg을 사용하는 이외는 실시예 1과 같이 해서 프로필렌의 슬러리 중합을 행하였다. 결과를 제2표에 기재한다.

다) 고체생성물(III)의 제조 및 프로필렌의 기상중합 :

상기 가)에서 얻은 고체생성물(II) 19mg을 사용한 이외는 실시예 6 나)와 같이 해서 프로필렌의 기상중합을 행하고, 백색 건조 폴리머 207g을 얻었다. 전 폴리머 수율, 즉 고체 생성물(II) 1g당의 종합체 수득량은 10890g이었다. 또 이소탁틱 인덱스는 4.70이었다.

[실시예 8]

가) 고체생성물(III)의 제조 :

실시예 2에서 얻은 고체생성물(II)의 일부를 다음 공정에 사용하였다.

나) 고체생성물(III)의 제조 및 프로필렌의 슬러리 중합:

가)에서 얻은 고체 생성물(II)을 사용한 이외는 실시예 3과 같이 해서 고체 생성물(III)의 제조(주, 예비활성화)와 프로필렌의 슬러리 중합을 행하였다. 결과를 제2표에 기재하였다.

다) 고체생성물(III)의 제조와 프로필렌의 기상중합 :

가)에서 얻은 고체생성물(II) 18mg을 사용하여 실시예 6과 같이 해서 프로필렌의 기상중합을 행하고, 백색 건조 폴리머 233g을 얻었다. 전 폴리머 수율, 즉 고체생성물(II) 1g당의 종합체 수득량은 12940g이었다. 또 아탁틱 인덱스는 3.30이었다.

[실시예 9 내지 10]

가) 고체생성물(II)의 제조 :

3염화알루미늄(무수)과 벤조산 착체 10.0g 대신에 각각 다음의 착체 10.0g을 사용한 이외는 실시예 6과 같이 하여 각각의 고체 생성물(II)를 얻었다. 즉, 실시예 9에서는 3염화 알루미늄(무수)과 파라아니스산에틸 등 모노 착체(주, 실시예 1의 것과 같은 조건에서 제조)를, 실시예 10에서는 3염화알루미늄(무수)과 오르토-톨루일산에틸의 착체(주, 실시예 1의 것과 같은 조건에서 제조)를 사용하였다. 각각의 고체 생성물중의 Ti 원자 함유량은 31.4mg/g(실시예 9) 및 27.3mg/g(실시예 10)이었다.

나) 고체생성물(III)의 제조 및 프로필렌의 슬러리 중합 :

상기 가)에서 얻은 각 고체 생성물(II)을 사용한 이외는 실시예 6과 같이 하여 프로필렌의 슬러리 중합을 행하였다. 결과를 제2표에 기재하였다.

[비교예 3]

가) 고체생성물(II)의 제조 :

마그네슘에톡시드 대신에 무수 염화마그네슘 9.5g을 사용한 이외는 실시예 6과 같이하여 고체 생성물을 얻었다. 이 고체 생성물(II)중의 Ti원자 함유량은 4.1mg/g이었다.

[비교예 4]

가) 고체생성물(II)의 제조 :

3염화알루미늄(무수)과 벤조산에틸의 착체 10.0g 대신에 벤조산에틸 5.1ml를 사용한 이외는 실시예 6과 같이하여 고체생성물(II)을 얻었다. 이 고체 생성물(II)중의 Ti원자 함유량은 42.7mg/g이었다.

나) 고체생성물(III)의 제조 및 프로필렌의 슬러리중합 :

실시예 6과 같이하여 프로필렌의 슬러리 중합을 행하였다. 결과를 제2표에 기재하였다.

[제2표]

예비활성화된 고체 생성물(II)과 중합결과 [1]

실 시 예 고 예	고체 생 성 물(II) 중 Ti원자 함유량 (Ti mg/g)	n-헥산 불용 폴리머-수율		이 소 탁 턱 스
		고체 생 성 물(II) g당 폴리머-수율(g/g)	Ti원자 mg당 폴리머- 수율(g×10 ³ /mg)	
실시예 3	29.2	2140	73.3	4.6
실시예 4	27.1	2480	91.5	4.3
실시예 5	24.7	1540	62.3	5.1
실시예 6	22.5	3170	140.8	2.7
실시예 7	27.8	2920	105.8	3.4
실시예 8	21.4	3220	150.0	2.9
실시예 9	31.4	2710	87.3	4.8
실시예 10	27.3	2310	84.6	5.7
비교예 3	4.1	230	56.1	24.8
비교예 4	29.8	1250	42.7	34.7

실시예 6과 비교예 3 또는 4의 대비로부터 본 발명에 관계되는 MgR^1R_2 대신에 $MgCl_2$ (무수)를 사용한 비교예 3에서는 n-헥산 불용 폴리머-수율 및 이소탁틱 인덱스와 함께 실시예 6의 경우보다 대폭적으로 떨어진다는 것을 알수가 있다. 또 본 발명에 관계되는 3염화알루미늄(무수)과 벤조산 에틸의 착체 대신에 벤조산 에틸을 사용한 비교예 4의 경우도 상기 비교예 3의 경우와 같았다.

[실시예 11,12]

가) 고체생성물(II)의 제조 :

실시예 6에서 마그네슘에톡시드량을 10.0g(실시예 11) 또는 20.0g(실시예 12) 사용하여 얻은 고체생성물(I)을 사용한 이외는 같은 방법으로 실시하여 각각의 고체생성물(II)을 얻었다.

나) 고체생성물(III)의 제조 및 프로필렌의 중합 :

상기 가)에서 얻은 고체생성물(II) 73mg과 69mg를 사용하는 이외는 실시예 나)와 같이하여 고체생성물(III)의 제조와 이들의 고체 생성물(III)을 사용한 프로필렌의 슬러리 중합을 행하였다. 결과를 제3표에 기재한다.

[실시예 13,14]

가) 고체생성물의 제조 :

본 예에서는 고체 생성물(I)을 다음과 같이 전처리한 것을 사용하였다. 즉, 실시예 11에서 얻은 고체생성물(I)을 사용(실시예 13)하거나, 또는 실시예 12에서 얻은 고체 생성물(I)을 사용(실시예 1

4)하여 각각의 각 6.0g을 4염화규소 각 100ml중에 가하고, 60°C에서 2시간 가열처리한 다음, 처리후 실온까지 냉각하고 고체 생성물을 여과한 후의 고체 생성물을 n-헥산으로 5회 세정하고 실온하에 진공(감압)건조하였다.

이와 같이 전처리한 고체 생성물(I) 각 5.0g을 사용한 이외는 실시예 6과 같이 4염화티탄을 반응시켜 고체 생성물(II)을 얻었다. 각 고체 생성물(II)중의 Ti원자 함유량은 대응하는 실시예 11 및 12의 그것보다 감소되어 24.3mg/g(실시예 13) 및 27.5mg/g(실시예 14)이었다.

나) 고체생성물(III)의 제조와 프로필렌의 중합 :

상기 가)에서 얻은 고체 생성물(II) 67mg를 사용한 이외는 실시예 6 나)와 같이하여 고체 생성물의 제조와 이들의 고체 생성물을 사용한 프로필렌의 슬러리 중합을 행하였다. 결과를 제3표에 기재한다.

[제3표]

예비활성화된 고체 생성물(II)와 중합결과(III)

실 시 예	고체 생성물(I) 중 Ti원자 함유량(Ti) mg/g	n-헥산불용 폴리머-수율		이 온 소 파 탁 스
		고체 생성물(I)g당 폴리머-수율	Ti원자 mg당 폴리머 -수율(g × 10 ² /mg)	
실시예 11	36.3	2370	55.3	8.6
실시예 12	40.1	1250	31.1	10.7
실시예 13	24.3	3230	132.9	4.2
실시예 14	27.5	3370	122.5	5.1

제3표로부터 실시예 13은 실시예 11에 비하여, 실시예 14는 실시예 12에 비하여 우수한 결과가 얻어진다는 것을 알 수 있다. 이것은 고체생성물(II)중의 Ti mg.g이 너무 많기 때문에 중합 성적이 저하되는 바와 같은 경우에는 고체 생성물(I)의 단계에서 SiCl₄ 처리 방법이 극히 효과적이라는 것을 제시해 주고 있다.

[실시예 15]

가) 고체생성물(II)의 제조 :

500ml의 삼구 플라스크에 마그네슘 디에톡시드 100g과 1,2-디클로로에탄 100ml를 넣고, 이 플라스크 내에 3염화알루미늄(무수)과 벤조산 에틸의 착체(주, 실시예 1의 것과 같은 조건에서 제조) 15.0g을 1,2-디클로로에탄 200ml에 용해시킨 용액의 전량을 실온, 교반하에 30분에 걸쳐 적가하였다. 이 적가 종료후 30분 실온으로 유지시킨 다음 80°C로 승온시키고 1시간 반응시켰다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각한 다음 여과하고 여과된 고체 생성물을 n-헥산 50ml로 5회 세척한 다음 실온하 진공(감압) 건조하여 고체생성물을 얻었다. 이후 실시예 3과 같이 하여 이 고체 생성물(I)에 3염화티탄을 반응시키고 고체 생성물(II)을 얻었다.

나) 고체 생성물(III)의 제조 및 프로필렌의 중합 :

상기 가)에서 얻은 고체 생성물(II)을 사용하는 이외는 실시예 3과 같이 하여 고체 생성물(III)의 제조(주, 고체 생성물(II)의 예비활성화) 및 프로필렌의 슬러리 중합을 행하였다. 결과를 제4표에 기재한다.

[실시예 16,17]

가) 고체생성물(II)의 제조 :

실시예 15 가)에서 중간물로서 얻은 고체 생성물(I) 각 5.0g을 ① 4염화티탄 50ml와 1,2-디클로로에탄 50ml의 혼합액(실시예 16) 또는 ② 4염화티탄 50ml와 크릴렌 50ml의 혼합액(실시예 17)에 각각 혼탁시키고 90°C(실시예 16) 또는 130°C(실시예 17)에서 각각 1시간 처리하였다. 각 반응 혼합액은 정지 상등액 제거를 행한 다음 다시 상기 ① 또는 ②의 혼합액을 가하여 90°C 또는 130°C에서 1.5시간 처리하였다. 각각의 재반응 혼합액은 정지 상등액 제거를 행한 다음 실시예 3과 같이 처리하여 고체 생성물(II)을 얻었다. 각각의 Ti원자 함유량은 27.8 및 27.1 Ti mg/고체생성물(II)g이었다.

나) 고체 생성물(III)의 제조 및 프로필렌의 중합:

상기 가)에서 얻은 고체 생성물(II)을 사용하는 이외는 실시예 3과 같이 고체 생성물(III)의 제조 및 프로필렌의 슬러리 중합을 행하였다. 결과를 제4표에 기재한다.

[실시예 18]

가) 고체 생성물(II)의 제조 :

300ml 삼구 플라스크에 3염화알루미늄(무수)과 벤조산 에틸의 등을 착체(주, 실시예 1의 것과 같은 조건에서 제조) 7.5g과 1,2-디클로로에탄 100ml를 넣고, 실온 교반하에 마그네슘 디에톡시드 5.0g을 첨가하였다. 첨가종료후 80°C에서 1시간 반응시켰다. 이 반응 혼합물, 즉 고체 생성물(I)을 함유하는 혼탁액에 4염화티탄 100ml를 가하고, 90°C에서 1시간 유지후 정지 및 상등액을 제거함으로써 4염화티탄과 1,2-디클로로에탄의 혼합액을 제거하였다. 제거후의 고체를 n-헥산 200ml를 사용하여 3회 세정 여과하고, 실온하 진공(감압) 건조하여 고체 생성물(II)을 얻었다. 고체생성물(II)중의 Ti원자

함유량은 23.4mg/고체생성물(II) g이었다.

나) 고체생성물(III)의 제조 및 프로필렌의 중합 :

상기 가)에서 얻은 고체 생성물(II)을 사용하는 이외는 실시예 3과 같이 고체 생성물(III)의 제조 및 프로필렌의 슬러리 중합을 행한 결과를 제4표에 기재한다.

[제4표]

예비 활성화된 고체 생성물(II)과 중합결과(III)

실 시 예	고체 생성물(II) 중 Ti 원자 함유량(Ti mg/g)	미-헥산불용 폴리머-수용			이 인 소 데 릭 스
		고체 생성물(II)g당	Ti 원자 mg당 폴리머 폴리머-수용(g/g)	수용(g×10 ³ /mg)	
실시예 15	25.3	3030	119.8	3.4	
실시예 16	27.8	2960	106.5	2.8	
실시예 17	27.1	2890	105.9	3.0	
실시예 18	23.4	3150	134.6	3.3	

[실시예 19]

가) 고체 생성물(II)의 제조 :

고체 생성물(I)과 접촉반응시키는 액상 할로겐 함유 티탄 화합물로서 $Ti(OBu)_3Cl$ 을 사용한 이외는 실시예 3과 같이 하여 고체생성물(II)을 얻었다.

나) 고체 생성물(III)의 제조와 프로필렌의 중합 :

상기 가)에서 얻은 고체 생성물(II) 72mg을 사용한 이외는 실시예 3과 같이하여 고체 생성물(III)의 제조 및 프로필렌의 슬러리 중합을 행하였다. 결과를 제5표에 기재한다.

[실시예 20]

나) 실시예 19 가)에서 얻은 고체 생성물(II) 67mg을 사용하는 이외는 실시예 1과 같이하여 프로필렌의 슬러리 중합을 행하였다. 결과를 제5표에 기재한다.

[실시예 21]

가) 고체 생성물(II)의 제조 :

고체 생성물(I)과 접촉반응시키는 액상할로겐 함유 티탄 화합물로서 $Ti(OBu)_3Cl_3$ 을 사용한 이외는 실시예 3과 같이하여 고체생성물(II)을 얻었다.

나) 고체 생성물(III)의 제조와 프로필렌의 중합 :

상기 가)에서 얻은 고체 생성물(II) 71mg을 사용한 이외는 실시예 3과 같이하여 고체 생성물(III)의 제조 및 프로필렌의 중합을 행하였다. 결과를 제5표에 기재한다.

[실시예 22]

나) 실시예 21 가)에서 얻은 고체 생성물(II) 72mg을 사용하는 이외는 실시예 1과 같이 하여 프로필렌의 슬러리 중합을 행하였다. 결과를 제5표에 기재한다.

[실시예 23]

나) 고체 생성물(III)의 제조와 에틸렌의 중합 :

내부용적 1.5ℓ의 오오토클레이브에 n-헥산 1000ml, 트리이소부틸모늄 2.0밀리몰, 실시예(3)에서 얻은 고체 생성물(II) 21mg을 가하고, 실온하 프로필렌을 분압 0.5kg/cm²로 공급한 다음 30분간 예비활성화함으로써 고체 생성물(III)을 제조하였다. 이 촉매계에 수소를 분압으로 4kg/cm²G을 넣고, 에틸렌 분압6kg/cm²으로 2시간동안 80℃에서 에틸렌의 슬러리 중합을 행하였다.

[실시예 24]

나) 고체 생성물(III)이 제조와 부텐-1의 중합 :

프로필렌 대신에 부텐-1을 사용하는 이외는 실시예 3 나)와 같이하여 고체 생성물(III)을 제조하고, 70℃에서 2시간에 걸쳐 부텐-1 250g을 연속적으로 공급하여 중합 반응을 행하였다. 반응 종료후 미반응 부텐-1을 방출 냉각후 에탄올을 200ml가하고, 여과 용매를 건조하여 폴리부텐을 얻었다.

[실시예 25]

가) 고체 생성물(II)의 제조 :

500ml이 삼구 프라스크에 마그네슘 디에톡시드 5.0g과 툴루엔 100ml를 넣고, 이 플라스크 내에 DEAC 와 초산아밀의 핵체(주: 255℃에서 180분 양자를 반응시켜 얻은 반응 생성물) 11.0g을 툴루엔 100ml에 용해시킨 용액이 전량을 실온 교반하에 30분에 걸쳐서 적가하였다. 적가 종료후 반응 혼합물을 30분 실온으로 유지한 다음 1000℃로 승온시키고 1시간 반응시켰다. 그후는 실시예 1 가)와 같이 하

여 고체생성물(II)을 얻었다. 고체 생성물(II) 1g 중의 Ti 원자 함유량은 38.3mg이었다.

나) 프로필렌이 중합

실시예 1과 같이 슬러리 중합을 실시하였다. 결과를 제6표에 기재한다.

[실시예 26]

고체 생성물(II)이 제조에 있어서, DEAC와 초산아밀이 착체 대신에 DEAC와 툴루일산 메틸이 착체 12.0g을 사용한 이외는 실시예 25와 같이하여 전술한 고체 생성물의 제조와 프로필렌의 중합을 행하였다.

결과를 제6표에 기재하였다.

[제5표]

TiCl₄ 이외의 액상할로겐 함유 Ti 함유 화합물 사용의 경우

실 시 예	고체생성물(II) 중 Ti 원자 함유량 (Ti mg/g)	n-헥산용융폴리머-수율		이소타릭 인덱스
		고체생성물(II) g당 폴리머-수율 (g/g)	Ti 원자 mg당 폴리머- 수율 (g × 10 ³ /mg)	
실시예 19	43.3	1150	26.6	13.8
실시예 20	"	1210	27.9	15.7
실시예 21	325	1830	56.3	7.1
실시예 22	"	1760	54.2	9.7

[제6표]

프로필렌 이외의 올레핀 중합, 유기산 에스테르의 변경

실 시 예	고체생성물(II) 중 Ti 원자 함유량 (Ti mg/g)	n-헥산용융폴리머-수율		이소타릭 인덱스
		고체생성물(II) g당 폴리머-수율 (g/g)	Ti 원자 mg당 폴리머- 수율 (g × 10 ³ /mg)	
실시예 23	29.2	6080	208.2	--
실시예 24	"	1330	45.5	--
실시예 25	38.3	1370	35.8	19.1
실시예 26	30.4	1740	53.3	17.3

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식(A)로 표시되는 마그네슘 화합물을 중에서 선택된 1종 이상의 화합물을 ① 알루미늄 할라이드 또는 하기 일반식(B)로 표시되는 알루미늄 화합물중에서 선택된 1종이상의 화합물과 ② 유기산 에스테르와의 착화합물과 접촉 반응시키고, 수득된 고체 생성물(I)에 액상 할로겐함유 티탄화합물을 접촉반응시켜 고체 생성물(II)을 수득함을 특징으로 하는 α -올레핀 중합용 촉매성분의 제조방법.



상기 일반식에서, R¹은 알킬, 아릴, 알콕시드 또는 아릴옥시드기이고, R²는 알킬, 아릴, 알콕시드, 아릴옥시드기 또는 할로겐이고, R³는 알킬, 아릴, 알콕시드 또는 아릴옥시드기이고, x는 할로겐이며, n은 0 ≤ n < 2의 수이다.

청구항 2

하기 일반식(A)로 표시되는 마그네슘 화합물중에서 선택된 1종이상의 화합물을 ① 알루미늄 할라이드 또는 하기 일반식(B)로 표시되는 알루미늄 화합물중에서 선택된 1종이상의 화합물과 ② 유기산 에스테르와의 착화합물과 접촉 반응시키고, 수득된 고체생성물(I)에 액상 할로겐함유 티탄화합물을 접촉반응시켜 수득된 고체생성물(II)을 유기알루미늄 화합물 및 α -올레핀과 조합시켜 예비활성화하여 고체생성물(III)을 수득함을 특징으로 하는 α -올레핀 중합용 촉매성분의 제조방법.



상기 일반식에서, R¹은 알킬, 아릴, 알콕시드 또는 아릴옥시드기이고, R²는 알킬, 아릴, 알콕시드,

아릴옥시드기 또는 할로겐이고, R³는 알킬, 아릴, 알콕시드 또는 아릴옥시드기이고, x는 할로겐이며, n은 0≤n<2의 수이다.

청구항 3

제1항에 있어서, 유기산 에스테르가 탄소수 1내지 20의 지방족 또는 방향족의 모노, 디 또는 트리카복실산과 탄소수 1 내지 20의 지방족 또는 방향족의 모노, 디 또는 트리알코올의 에스테르로서, 유리카르복시기 또는 알콜기를 갖지 않는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 알루미늄 할라이드 또는 일반식 AlR_nX_{3-n} 으로 표시되는 알루미늄 화합물과 유기산 에스테르를 물비율 1 : 0.1 내지 10로서, 0°C 내지 100°C에서 5분 내지 5시간 반응시켜 얻어지는 착화합물을 사용하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 일반식 MgR^1R^2 로 표시되는 마그네슘 화합물과 착화합물을 1 : 0.05 내지 5의 중량비로서, -10°C 내지 150°C에서 0.5 내지 6시간 반응시켜 얻어지는 반응생성물을 사용하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 고체 생성물(I) 1g에 대하여 액상 할로겐함유 티탄화합물 1 내지 100mI를 50°C 내지 200°C에서 0.5 내지 6시간 접촉 처리하여 고체생성물(III)을 얻는 방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 고체 생성물(II) 1g에 대하여, 유기알루미늄 화합물 0.1 내지 500g, 전자공여체 0.05 내지 20g, α-올레핀 0.05 내지 1,000g, 수소 0 내지 1000mI 및 용매 0 내지 80 l 를 사용하여 0°C 내지 100°C에서 1분 내지 20시간 반응시켜 예비활성화하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 고체생성물(I) 1g을 4염화규소 1내지 1000mI와 혼합하고 20°C 내지 150°C에서 10분 내지 12시간 처리한 후 액상 할로겐함유 티탄화합물과 접촉 반응시키는 방법.

청구항 9

제2항에 있어서, 유기산 에스테르가 탄소수 1 내지 20의 지방족 또는 방향족의 모노, 디 또는 트리카복실산과 탄소수 1 내지 20의 지방족 또는 방향족의 모노, 디 또는 트리알콜과의 에스테르로서, 유리카르복시기 또는 알콜기를 갖지 않는 방법.

청구항 10

제2항에 있어서, 알루미늄 할라이드 또는 일반식 AlR_nX_{3-n} 으로 표시되는 알루미늄 화합물과 유기산 에스테르를 물비율 1 : 0.1 내지 10로서, 0°C 내지 100°C에서 5분 내지 5시간 반응시켜 얻어지는 착화합물을 사용하는 방법.

청구항 11

제2항에 있어서, 일반식 MgR^1R^2 로 표시되는 마그네슘 화합물과 착화합물을 1 : 0.05 내지 5의 중량비로서, -10°C 내지 150°C에서 0.5 내지 6시간 반응시켜 얻어지는 반응생성물을 사용하는 방법.

청구항 12

제2항에 있어서, 고체 생성물(I) 1g에 대하여 액상 할로겐함유 티탄화합물 1 내지 100mI를 50°C 내지 200°C에서 0.5 내지 6시간 접촉 처리하여 고체생성물(II)을 얻는 방법.

청구항 13

제2항에 있어서, 고체생성물(I) 1g을 4염화규소 1 내지 1000mI와 혼합하고 20°C 내지 150°C에서 10분 내지 12시간 처리한 후 액상 할로겐함유 티탄화합물과 접촉 반응시키는 방법.