(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C08F 4/65 (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C07F 3/02 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0011378
(43) 공개일자 2007년01월24일

(21) 출원번호 10-2006-7021539
(22) 출원일자 2006년10월17일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2006년10월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/002371
국제출원일자 2005년03월03일
(87) 국제공개번호 WO 2005/095472
국제공개일자 2005년10월13일

(30) 우선권주장 04101281.6 2004년03월29일 유럽특허청(EPO)(EP)
60/557,813 2004년03월30일 미국(US)

(71) 출원인 바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘
이탈리아 20124 밀라노 비아 페르골레시 25

(72) 발명자 굴레비치 유리
이탈리아 아이-44100 페라라 코르소 포르타 마레 8
카무라티 이사벨라
이탈리아 아이-44100 페라라 비콜로 모초 델라 비토리아 2
크리스토포리 안토니오
이탈리아 오키오벨로 아이-45030 에스엠 마달레나 코르소베를린구에르 9
달로코 티치아노
이탈리아 아이-44100 페라라 비아 이 파롤피 3
모리니 잠피에로
이탈리아 아이-35100 파도바 비아 조토 36
피에몬테시 파브리치오
이탈리아 아이-44100 페라라 비콜로 모초 델라 비토리아 2
비탈레 잔니
이탈리아 아이-44100 페라라 비아 풀비오 테스티 22

(74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 염화마그네슘 기재 부가물 및 이로부터 수득된 촉매 성분

(57) 요약

서로에 대해 화학식 $MgCl_n(OR)_{2-n}LB_p$ (식 중, n 은 0.1 내지 1.9 이고, p 는 0.4 초과이고, R 은 C_1-C_{15} 탄화수소기임) 로 정의되는 몰비로 존재하는 비프로톤성 루이스 염기 및 $MgCl_n(OR)_{2-n}$ 을 포함하는 루이스 염기 부가물. 본 발명의 부가물은 올레핀의 중합을 위한 지글러-나타 촉매 성분의 전구물질로서 특히 유용하다.

특허청구의 범위

청구항 1.

서로에 대해 화학식 $MgCl_n(OR)_{2-n}LB_p$ (식 중, n 은 0.1 내지 1.9 이고, p 는 0.4 초과이고, R 은 C_1-C_{15} 탄화수소기임) 로 정의되는 몰비로 존재하는 비프로톤성 (aprotic) 루이스 염기 (LB) 및 화학식 $MgCl_n(OR)_{2-n}$ 의 화합물을 포함하는 루이스 염기 부가물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, LB 가 에스테르 또는 에테르로부터 선택되는 부가물.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 에테르가 탄소수 3 내지 5 의 환형 에테르인 부가물.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 에테르가 테트라히드로푸란인 부가물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, p 가 0.45 초과인 부가물.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, n 이 0.4 내지 1.6 의 범위인 부가물.

청구항 7.

비프로톤성 루이스 염기 (LB) 의 존재 하에서, 화학식 Cl_mMgR_{2-m} (식 중, m 은 0 내지 2 이고, R 은 C_1-C_{15} 탄화수소기임) 의 유기금속 화합물을 OR 공급원 (source) 과 접촉시키는 것을 포함하는, 제 1 항의 부가물의 제조 방법.

청구항 8.

제 8 항에 있어서, OR 공급원이 ROH (알콜) 및 오르토규산 에스테르로부터 선택되는 방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, Cl_mMgR_{2-m} 의 형성 및 OR 공급원과의 추가적인 교환이 하나의 단일 단계로 일어나는 방법.

청구항 10.

LB 화합물의 존재 하에서, $MgCl_2$ 및 $MgOR_2$ 의 혼합물을 반응시키는 것을 포함하는 제 1 항의 부가물의 제조 방법.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 부가물을, 원소의 주기율표 (신규 표기법) 의 4 족 내지 6 족 중 하나에 속하는 전이 금속의 화합물과 접촉시켜 수득되는 촉매 성분.

청구항 12.

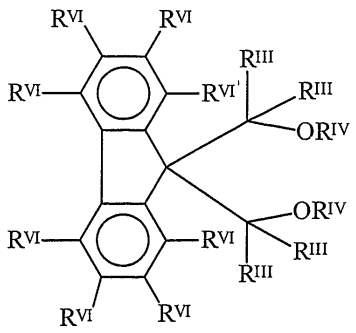
제 11 항에 있어서, 전이 금속 화합물이 화학식 $Ti(OR)_nX_{y-n}$ (식 중, n 은 0 내지 y 이고; y 는 티탄의 원자가이고; X 는 할로겐이고, R 은 탄소수 1 내지 10 의 알킬 라디칼 또는 COR 기임) 의 티탄 화합물로부터 선택되는 촉매 성분.

청구항 13.

제 11 항에 있어서, 에스테르, 에테르, 아민 및 케톤으로부터 선택되는 전자 공여체를 추가로 함유하는 촉매 성분.

청구항 14.

제 18 항에 있어서, 전자 공여체가 하기 화학식 (III) 의 1,3-디에테르로부터 선택되는 촉매 성분:



(III)

[식 중, 동일 또는 상이한 R^{VI} 라디칼은 수소; 할로겐, 바람직하게는 Cl 및 F; 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 라디칼; 탄소 원자 또는 수소 원자, 또는 이 둘 모두에 대한 치환기로서, N, O, S, P, Si 및 할로겐, 특히 Cl 및 F 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴 및 C_7-C_{20} 아르알킬 라디칼이고; 라디칼 R^{III} 및 R^{IV} 는 제 23 항에서 정의한 바와 같다].

청구항 15.

제 11 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 촉매 성분을 하나 이상의 유기알루미늄 화합물과 접촉시켜 수득되는, 알파 올레핀 CH_2=CHR (식 중, R 은 수소 또는 탄소수 1 내지 12 의 탄화수소 라디칼임) 의 중합용 촉매계.

청구항 16.

제 15 항에 있어서, 외부 전자 공여체 화합물을 추가로 함유하는 촉매계.

청구항 17.

제 15 항 또는 제 16 항에 따른 촉매의 존재 하에서 수행되는 올레핀의 중합 방법.

명세서

본 발명은 정의된 화학식의 화합물을 함유하고 적어도 마그네슘 화합물 및 루이스 염기를 특정량으로 포함하는 루이스 염기 부가물에 관한 것이다.

본 발명의 부가물은 특히 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매 (Ziegler-Natta catalyst) 성분의 전구물질로서 유용하다.

마그네슘 할라이드 상에 지지된 티탄 화합물을 포함하는 최신 ZN 촉매는 당업계에 주지되어 있다. 이러한 유형의 촉매는 미국 특허 제 4,298,718 호에 기재되어 있다.

상기 촉매는 마그네슘의 할라이드 상에 지지된 티탄 테트라할라이드를 포함한다. 상기 촉매는 프로필렌과 같은 알파 올레핀의 중합에 있어서 높은 활성을 갖지만, 매우 입체특이적이지는 않다. 고체 촉매 성분에 전자-공여체 화합물을 첨가함으로써 입체특이성의 개선이 이루어졌다.

고체 성분에 존재하는 전자-공여체 외에, 알루미늄 알킬 공촉매 성분 또는 중합 반응기에 첨가된 전자-공여체 (외부) 를 사용함으로써 상당한 개선이 이루어졌다.

이러한 방식으로 개질된 촉매는 매우 입체특이적이기는 하지만 (수득된 중합체는 자일렌 중에 약 94~95% 불용성임), 여전히 충분히 높은 수준의 활성을 나타내지 않았다.

미국 특허 제 4,226,741 호에 기재된 기술에 따라 고체 촉매 성분을 제조함으로써, 활성 및 입체특이성이 모두 상당히 개선되었다.

유럽 특허 제 045977 호에 기재된 촉매를 이용하여 입체특이성 뿐만 아니라 촉매 활성의 고수준의 성능이 수득되었다. 상기 촉매는 고체 촉매 성분으로서, 티탄 할라이드, 바람직하게는 $TiCl_4$ 가 지지되어 있는 마그네슘 할라이드, 및 특정 부류의 카르복실산 에스테르로부터 선택된 전자-공여체 화합물을 함유하고, 또한 공촉매 성분으로서, Al-트리알킬 화합물 및 하나 이상의 Si-OR 결합 (R 탄화수소 라디칼) 을 함유하는 규소 화합물로 이루어진 계 (system) 를 함유한다.

그럼에도 불구하고, 상기 언급된 촉매의 성능을 개질 및/또는 개선하고자 할 목적으로 연구 활동이 이루어져 왔다.

유럽 특허 EP 361494 및 EP 728769 에는, 내부 전자-공여체 화합물로서, 특이적인 구조 및/또는 무수 염화마그네슘 및 $TiCl_4$ 에 대한 특이적인 반응성 특성을 특징으로 하는 1,3-디에테르를 함유하는 올레핀의 중합을 위한 매우 활성이 있는 고체 촉매 성분이 기재되어 있다.

상기 촉매 성분과 Al-알킬 화합물의 반응으로부터 수득된 촉매는 올레핀의 중합에 있어서 매우 높은 활성 및 입체특이성을 나타내어, 외부 전자-공여체의 사용을 피할 수 있다.

촉매 활성은, 촉매가 화학식 $MgCl_2(ROH)_n$ (식 중, R 은 C_1-C_{10} 알킬기, 바람직하게는 에틸이고, n 은 2 내지 6 임) 의 부가물을 함유하는 전구물질에서 출발하여 수득될 경우에 특히 높다. 이러한 유형의 전구물질을 티탄 화합물, 통상적으로는 $TiCl_4$ 와 반응시킬 때, 다량의 염산이 방출되어, 이를 중화시켜 제거해야 한다. 또한, 이러한 지지체의 수율은 특히 높지 않은 것으로 고려되어야 한다. 예를 들어, 수득된 최종 촉매의 양은 일반적으로 $MgCl_2$ 를, n 값을 약 3 으로 간주한 출발 지지체의 양의 약 40 중량% 에 불과한 양으로 함유한다. 이 퍼센트는 보다 높은 n 값에 대해서는 훨씬 더 낮다.

염화수소를 생성하지 않으며 보다 높은 비율의 최종 촉매를 수득하는 전구물질은 예를 들어 USP 4,315,835 에 기재되어 있으며, 그 일반식은 $MgX_n(OR)_{2-n}$ 이다. 또한, 상기 전구물질은, 촉매 입자가 50 ㎛ 미만과 같이 작은 평균 직경을 가질 경우에도 좁은 입자 크기 분포를 특징으로 하는 최종 촉매를 생성할 수 있다. 그러나, 이러한 종류의 전구물질과 관련된 한가지 문제점은 촉매 성분의 g 당 중합체의 양으로 표현되는 낮은 중합 활성이었다. 본 출원인은 최근, Ti 화합물과 반응 시 높은 중합 활성을 갖는 촉매 성분을 고수율로 생성하고, 상기 반응 동안 실질적으로 염화수소를 생성하지 않는 신규한 전구물질을 발견했다.

상기 촉매 전구물질은, 서로에 대해 화학식 $MgCl_n(OR)_{2-n}LB_p$ (식 중, n 은 0.1 내지 1.9 이고, p 는 0.4 초과이고, R 은 C_1-C_{15} 탄화수소기임) 로 정의되는 몰비로 존재하는 비프로톤성 루이스 염기 (LB) 및 화학식 $MgCl_n(OR)_{2-n}$ 의 화합물을 함유하는 루이스 염기 부가물을 함유한다.

바람직하게는, p 는 0.45 초과이고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3 의 범위이며, 특히 0.5 내지 2 의 범위이다.

본 발명의 특정 측면에서, n 은 0.4 내지 1.6 의 범위이고, 바람직하게는 0.7 내지 1.5 의 범위이다.

상기 비프로톤성 루이스 염기는 바람직하게는 에테르, 에스테르, 케톤, 실란, 아민, 니트릴 및 아미드로부터 선택된다. 바람직하게는, 이는 에테르 또는 에스테르로부터 선택된다.

바람직한 에테르는 C_2-C_{20} 지방족 에테르, 특히 바람직하게는 탄소수 3 내지 5 의 환형 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란 (THF), 디옥산이다.

바람직한 에스테르는 C_1-C_{20} 지방족 카르복실산의 알킬 에스테르, 특히 지방족 모노 카르복실산의 C_1-C_8 알킬 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트, 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 이소부틸 아세테이트이다.

바람직한 알콕시실란은 화학식 $R^1_aR^2_bSi(OR^3)_c$ (식 중, a 및 b 는 0 내지 2 의 정수이고, c 는 1 내지 4 의 정수이고, 합 (a+ b+ c) 는 4 이며; R^1, R^2 및 R^3 은 임의로 헤테로원자를 함유하는 탄소수 1 내지 18 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임) 의 알콕시실란이다.

a 가 0 또는 1 이고, c 가 2 또는 3 이고, R^2 가 임의로 헤테로원자를 함유하는 알킬 또는 시클로알킬기이고, R^3 이 메틸인 규소 화합물이 특히 바람직하다. 이러한 바람직한 규소 화합물의 예는, 메틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 트리메틸메톡시실란 및 t-부틸트리메톡시실란이다.

바람직한 케톤은 화학식 R^4COR^4 의 케톤 (식 중, R^4 기는 독립적으로 C_1-C_{20} 탄화수소기임) 이다. 하나 이상의 R^4 가 C_1-C_{10} 알킬기인 케톤이 특히 바람직하다.

바람직한 아민은 화학식 NR^5_3 의 아민 (식 중, R^5 기는 독립적으로, C_1-C_{20} 탄화수소기임) 이다. 바람직하게는, R^5 는 C_1-C_{10} 알킬기이다. 구체적인 예는, 트리에틸아민, 트리이소프로필아민 및 트리-n-부틸아민이다.

바람직한 아미드는 화학식 $R^6CONR^7_2$ 의 아미드 (식 중, R^6 은 수소 또는 C_1-C_{20} 탄화수소기이고, R^7 은 독립적으로 C_1-C_{20} 탄화수소기임) 이다. 구체적인 예는 N,N-디메틸포름아미드 및 N,N-디메틸아세트아미드이다.

바람직한 니트릴은 화학식 R^8CN 의 니트릴 (식 중, R^8 은 R^4 와 동일한 의미를 가짐) 이다. 구체적인 예는 아세토니트릴이다. 바람직하게는, R^8 은 C_1-C_{10} 알킬기이다. 구체적인 예는, 메틸, 에틸, 이소프로필 및 부틸이다.

본 발명의 전구물질은 몇가지 방법에 따라 제조될 수 있다. 바람직한 방법 중 하나는 LB 화합물의 존재 하에서 $MgCl_n(OR)_{2-n}$ 화합물을 형성하는 것을 포함한다. 상기 방법에 의해 수득된 담체는 사실상, 이미 예비형성된 $MgCl_n(OR)_{2-n}$ 종을 LB 화합물과 접촉시킴으로써 수득된 것보다 우수한 특성을 나타낸다.

$MgCl_n(OR)_{2-n}$ 화합물은 화학식 Cl_mMgR_{2-m} 의 유기금속 화합물 (식 중, m 은 0.1 내지 1.9 이고, R 은 탄화수소기임) 과 적절한 -OR 공급원 간의 교환 반응에 의해 생성될 수 있다. OR 공급원은 예를 들어, 알콜 ROH, 또는 바람직하게는 화학식 $(RO)_rSiR_{4-r}$ 의 규소 화합물 (식 중, r 은 1 내지 4 이고, R 은 상기 주어진 의미를 가짐) 이며, 규소 테트라-에톡시드가 바람직하다. 한편, 당업계에 일반적으로 공지된 바와 같이, 화학식 Cl_mMgR_{2-m} 의 유기금속 화합물은 임의로 적절한 촉진제의 존재 하에서의 Mg 금속 및 유기 클로라이드 RCl (식 중, R 은 상기 정의한 바와 같음) 간의 반응에 의해 수득될 수 있다. Cl_mMgR_{2-m} 의 형성 및 추가적인 OR 공급원과의 교환은 하나의 단일 단계로 일어나는 것이 바람직하다. 이 경우, Cl_mMgR_{2-m} 종의 형성을 야기하는 반응의 시작에서부터 LB 화합물이 존재하는 것이 특히 바람직하다. 상기 방법의 수행 시, 상기 언급한 바람직한 에테르를 사용하는 것이 특히 적절하다. 상기 반응은 실온에서 액체인 탄화수소와 같은 비활성 매질 중에서 수행될 수 있다. 통상적으로, 상당량의 OR 공급원과의 교환이 일어날 때, 화학식 $MgCl_n(OR)_{2-n}LB_p$ 의 화합물이 침전되어 용이하게 단리될 수 있다.

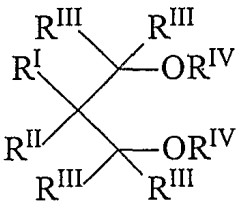
다른 방법에 따르면, 화학식 $MgCl_n(OR)_{2-n}LB_p$ 의 화합물은, LB 화합물의 존재 하에서, $Mg(OR)_2$ 화합물을 R^9Cl 화합물 (식 중, R^9 는 H 또는 R 임) 로 염소화시킴으로써 제조될 수 있다.

또다른 방법에 따르면, 화학식 $MgCl_n(OR)_{2-n}LB_p$ 의 화합물은, LB 화합물의 존재 하에서, $MgCl_2$ 와 $Mg(OR)_2$ 의 혼합물을 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

에스테르가 LB 화합물로서 사용될 경우, 에틸 아세테이트가 특히 바람직하다. 에테르가 LB 화합물로서 사용될 경우, 상기 언급된 바람직한 에테르, 특히 THF 가 상기 방법의 수행에 특히 적합하다. 출발 화합물을 접촉시키기 위해 비활성 용매를 사용할 수 있지만, 이는 필수적이지는 않다. 깨끗한 용액의 반응 생성물이 수득되도록 하는 양의 LB 를 사용하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다.

반응 온도는 중요하지 않은 것으로 밝혀졌지만, 임의의 반응물 또는 생성물의 분해를 야기하는 온도는 피해야 한다. 상기 용액으로부터, 결정화, 비용매를 사용한 침전 등과 같은 공지의 기술을 사용하여 화학식 $MgCl_n(OR)_{2-n}LB_p$ 의 화합물을 단리할 수 있다.

상기 언급한 바와 같이, 이러한 전구물질은 올레핀의 중합을 위한 촉매 성분의 제조 시, 고체 또는 용액 중에서 유리하게 사용될 수 있다. 상기 촉매 성분은, 원소의 주기율표 (신규 표기법) 의 4 족 내지 6 족 중 하나에 속하는 전이금속 화합물과 본 발명의 전구물질을 접촉시킴으로써 수득될 수 있다. 전이 금속 화합물 중에서, 화학식 $Ti(OR)_nX_{y-n}$ 의 티탄 화합물 (식 중, n 은 0 내지 y 이고; y 는 티탄의 원자가이고; X 는 할로겐이고, R 은 탄소수 1 내지 10 의 알킬 라디칼 또는 COR 기임) 이 특히 바람직하다. 그 중에서, 티탄 테트라할라이드 또는 할로겐알콜레이트와 같은 하나 이상의 Ti-할로겐 결합을 갖는 티탄 화합물이 특히 바람직하다. 바람직한 구체적인 티탄 화합물은 $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OBu)_3Cl$ 이다. 상기 전구물질을 차가운 $TiCl_4$ (일반적으로는 0℃) 에 현탁시키고; 이어서, 이렇게 수득된 혼합물을 80~130℃ 까지 가열하고, 이 온도에서 0.5~2 시간 동안 유지함으로써 접촉을 수행하는 것이 바람직하다. 그 후, 과량의 $TiCl_4$ 를 제거하고, 고체 성분을 회수한다. $TiCl_4$ 처리는 1 회 이상 수행될 수 있다. 상기 언급한 바와 같이, 또한 입체변조 (steromodulating) 전자 공여체 화합물을 고체 촉매 성분에 첨가하여 이를 입체특이적으로 만들 수 있다. 전자 공여체의 도입은 전이 금속 화합물과 부가물 간의 반응과 동시에 이루어질 수 있다. 이러한 접촉의 결과로서, 전자 공여체 화합물은 일반적으로 촉매 성분에 침착된 상태로 남아있다. 상기 전자 공여체 화합물은 상기 언급한 LB 화합물과 동일하거나 상이할 수 있으며, 일반적으로 에스테르, 에테르, 아민 및 케톤으로부터 선택된다. 특히, 상기 언급한 바와 같이, 하기 화학식 (I) 의 1,3-디에테르를 사용하여 우수한 결과를 수득하였다:



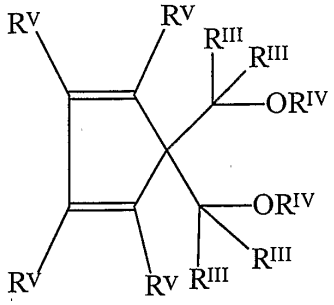
(I)

[식 중, R^I 및 R^{II} 는 동일하거나 상이하며, 또한 하나 이상의 환형 구조를 형성할 수 있는 수소 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{18} 탄화수소기이고; 서로 동일하거나 상이한 R^{III} 기는 수소 또는 C_1-C_{18} 탄화수소기이고; 서로 동일하거나 상이한 R^{IV} 기는, 이들이 수소일 수는 없다는 것을 제외하고는 R^{III} 과 동일한 의미를 가지고; 각각의 R^I 내지 R^{IV} 기는 할로겐, N, O, S 및 Si 로부터 선택되는 헤테로원자를 함유할 수 있다].

바람직하게는, R^{IV} 는 탄소수 1 내지 6 의 알킬 라디칼, 더욱 특히 메틸이고, R^{III} 라디칼은 바람직하게는 수소이다. 또한, R^I 이 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필인 경우, R^{II} 는 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, tert-부틸, 이소펜틸, 2-에틸헥실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로헥실, 페닐 또는 벤질일 수 있고; R^I 이 수소인 경우, R^{II} 는 에틸, 부틸, sec-부틸, tert-부틸, 2-에틸헥실, 시클로헥실에틸, 디페닐메틸, p-클로로페닐, 1-나프틸, 1-데카히드로나프틸일 수 있고; R^I 및 R^{II} 는 또한 동일할 수 있고, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, tert-부틸, 네오펜틸, 페닐, 벤질, 시클로헥실, 시클로펜틸일 수 있다.

유리하게 사용될 수 있는 에테르의 구체적인 예에는 하기의 것들이 포함된다: 2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-1,3-디메톡시프로판, 2-tert-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-큐밀-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-페닐에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-시클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-(디페닐메틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(1-나프틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(p-플루오로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-(1-데카히드로나프틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(p-tert-부틸페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디에틸-1,3-디에톡시프로판, 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디프로필-1,3-디에톡시프로판, 2,2-디부틸-1,3-디에톡시프로판, 2-메틸-2-에틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-페닐-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-메틸시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(2-페닐에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(2-시클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(p-메틸페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디페닐-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(시클로헥실메틸)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디에톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디부톡시프로판, 2-이소부틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-tert-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디네오펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-2-벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-시클로헥실-2-시클로헥실메틸-1,3-디메톡시프로판.

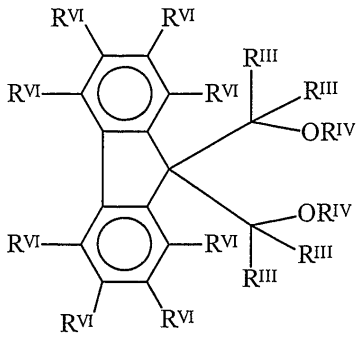
또한, 하기 화학식 (II) 의 1,3-에테르가 특히 바람직하다:



(II)

[식 중, 라디칼 R^{IV} 는 상술한 바와 동일한 의미를 가지며, 서로 동일하거나 상이한 라디칼 R^{III} 및 라디칼 R^{V} 는 수소; 할로겐, 바람직하게는 Cl 및 F; 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 라디칼; C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알카릴 및 C_7-C_{20} 아르알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 R^{V} 라디칼 중 두 개 이상이 서로 결합되어, 할로겐, 바람직하게는 Cl 및 F; 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 라디칼; C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알카릴 및 C_7-C_{20} 아르알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되는 R^{VI} 라디칼로 임의 치환된, 포화 또는 불포화 축합 환형 구조를 형성할 수 있고; 상기 라디칼 R^{V} 및 R^{VI} 는 임의로 탄소 또는 수소 원자, 또는 이 둘 모두에 대한 치환기로서 하나 이상의 헤테로원자를 함유함]

바람직하게는, 화학식 (I) 및 (II) 의 1,3-디에테르에서, 모든 R^{III} 라디칼은 수소이고, 모든 R^{IV} 라디칼은 메틸이다. 또한, 두 개 이상의 R^{V} 라디칼이 서로 결합되어 하나 이상의 축합 환형 구조, 바람직하게는 R^{VI} 라디칼로 임의 치환된 벤젠형 구조를 형성하는 화학식 (II) 의 1,3-디에테르가 특히 바람직하다. 하기 화학식 (III) 의 화합물이 특히 바람직하다:



(III)

[식 중, 동일 또는 상이한 R^{VI} 라디칼은 수소; 할로겐, 바람직하게는 Cl 및 F; 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 라디칼; 탄소 원자 또는 수소 원자, 또는 이 둘 모두에 대한 치환기로서, N, O, S, P, Si 및 할로겐, 특히 Cl 및 F 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴 및 C_7-C_{20} 아르알킬 라디칼이고; 라디칼 R^{III} 및 R^{IV} 는 화학식 (II) 에 대해 상기 정의한 바와 같다]. 화학식 (II) 및 (III) 에 포함되는 화합물의 구체적인 예는 하기와 같다: 1,1-비스(메톡시메틸)-시클로펜타디엔; 1,1-비스(메톡시메틸)-2,3,4,5-테트라메틸시클로펜타디엔; 1,1-비스(메톡시메틸)-2,3,4,5-테트라페닐시클로펜타디엔; 1,1-비스(메톡시메틸)-2,3,4,5-테트라플루오로시클로펜타디엔; 1,1-비스(메톡시메틸)-3,4-디시클로펜틸시클로펜타디엔; 1,1-비스(메톡시메틸)-인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-2,3-디메틸인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-4,5,6,7-테트라히드로인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-2,3,6,7-테트라플루오로인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-4,7-디메틸인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-3,6-디메틸인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-4-페닐인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-4-페닐-2-메틸인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-4-시클로헥실인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-7-(3,3,3-트리플루오로프로필)인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-7-트리메틸실릴인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-7-트리플

루오로메틸인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-4,7-디메틸-4,5,6,7-테트라히드로인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-7-메틸인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-7-시클로펜틸인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-7-이소프로필인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-7-시클로헥실인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-7-tert-부틸인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-7-tert-부틸-2-메틸인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-7-페닐인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-2-페닐인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-1H-벤즈[e]인덴; 1,1-비스(메톡시메틸)-1H-2-메틸벤즈[e]인덴; 9,9-비스(메톡시메틸)-플루오렌; 9,9-비스(메톡시메틸)-2,3,6,7-테트라메틸플루오렌; 9,9-비스(메톡시메틸)-2,3,4,5,6,7-헥사플루오로플루오렌; 9,9-비스(메톡시메틸)-2,3-벤조플루오렌; 9,9-비스(메톡시메틸)-2,3,6,7-디벤조플루오렌; 9,9-비스(메톡시메틸)-2,7-디이소프로필플루오렌; 9,9-비스(메톡시메틸)-1,8-디클로로플루오렌; 9,9-비스(메톡시메틸)-2,7-디시클로펜틸플루오렌; 9,9-비스(메톡시메틸)-1,8-디플루오로플루오렌; 9,9-비스(메톡시메틸)-1,2,3,4-테트라히드로플루오렌; 9,9-비스(메톡시메틸)-1,2,3,4,5,6,7,8-옥타히드로플루오렌; 9,9-비스(메톡시메틸)-4-tert-부틸플루오렌.

이러한 디에테르를 사용하여 수득된 촉매 성분은 사실상, 중합 활성 및 입체특이성의 면에서, 티탄 화합물 및 1,3-디에테르를 USP 4,315,835 에 기재된 것과 같은 종래 기술의 전구물질과 접촉시켜 수득된 것에 비해 개선된 특성을 가진다.

적합한 전자 공여체는 또한 모노- 또는 폴리-카르복실산의 알킬 및 아릴 에스테르, 바람직하게는 예를 들어, 벤조산, 프탈산, 말론산, 글루타르산 및 숙신산의 에스테르이다.

이러한 에스테르의 구체적인 예는, 디-n-부틸 프탈레이트, 디이소부틸 프탈레이트, 디-n-옥틸 프탈레이트, 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트, 디에틸 2,3-디시클로헥실숙시네이트, 에틸 벤조에이트 및 에틸 p-에톡시벤조에이트이다.

촉매의 제조에 사용되는 전자 공여체 화합물은 일반적으로, 마그네슘에 대한 몰비로, 1:2 내지 1:20 의 범위이다.

본 발명에 따른 고체 촉매 성분은 일반적으로 10 내지 500 m^2/g, 바람직하게는 20 내지 350 m^2/g 의 표면적 (B.E.T. 법에 의함), 및 0.1 cm^3/g 초과, 바람직하게는 0.2 내지 0.6 cm^3/g 의 총 공극률 (B.E.T. 법에 의함) 을 나타낼 수 있다.

본 발명의 촉매 성분은, 유기-Al 화합물, 특히 Al-알킬 화합물과 반응 또는 접촉시켜 알파 올레핀 CH_2=CHR (식 중, R 은 수소 또는 탄소수 1 내지 12 의 탄화수소 라디칼임) 을 중합하기 위한 촉매를 형성한다. 알킬-Al 화합물은 바람직하게는 트리알킬 알루미늄 화합물, 예컨대 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄 중에서 선택된다. 또한 알킬알루미늄 할라이드, 알킬알루미늄 히드리드 또는 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드, 예컨대, 임의로 상기 트리알킬알루미늄 화합물과의 혼합물 형태의 $AlEt_2Cl$ 및 $Al_2Et_3Cl_3$ 를 사용할 수 있다.

Al/Ti 비율은 1 초과이고, 일반적으로는 20 내지 800 이다.

예를 들어, 프로필렌 및 1-부텐과 같은α-올레핀의 입체규칙적 중합의 경우, 내부 공여체로서 사용되는 화합물과 동일하거나 상이할 수 있는 전자 공여체 화합물 (외부 공여체) 이 상기 개시된 촉매의 제조에 사용될 수 있다. 내부 공여체가 폴리카르복실산의 에스테르, 특히 프탈레이트인 경우, 외부 공여체는 바람직하게는 적어도 Si-OR 연결을 함유하는, 화학식 $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$ (식 중, a 및 b 는 0 내지 2 의 정수이고, c 는 1 내지 3 의 정수이고, 합 (a+b+c) 는 4 이고; R^1, R^2 및 R^3 은 탄소수 1 내지 18 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임) 을 갖는 실란 화합물로부터 선택된다. a 가 1 이고, b 가 1 이고, c 가 2 이고, R^1 및 R^2 중 하나 이상이 탄소수 3 내지 10 의 분지형 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기이고, R^3 이 C_1-C_{10} 알킬기, 특히 메틸인 규소 화합물이 특히 바람직하다. 이러한 바람직한 규소 화합물의 예는, 메틸시클로헥실디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸-t-부틸디메톡시실란 및 디시클로펜틸디메톡시실란이다.

또한, a 가 0 이고, c 가 3 이고, R^2 가 분지형 알킬 또는 시클로알킬기이고, R^3 이 메틸인 규소 화합물도 바람직하다. 이러한 바람직한 규소 화합물의 예는 시클로헥실트리메톡시실란, t-부틸트리메톡시실란 및 t-헥실트리메톡시실란이다.

또한 이미 기재된 화학식을 갖는 1,3-디에테르가 외부 공여체로서 사용될 수도 있다.

그러나, 1,3-에테르가 내부 공여체로서 사용되는 경우, 촉매의 입체특이성은 이미 중합체가 다양한 적용에 사용되기에 충분히 높기 때문에, 외부 공여체의 사용을 피할 수 있다.

이미 나타낸 바와 같이, 본 발명의 성분 및 이로부터 수득된 촉매는 화학식 CH_2=CHR (식 중, R 은 수소 또는 탄소수 1 내지 12 의 탄화수소 라디칼임) 의 올레핀의 (공)중합 방법에 적용되는 것으로 확인된다.

본 발명의 촉매는 당업계에 공지된 임의의 올레핀 중합 방법에 사용될 수 있다. 이는 예를 들어, 비활성 탄화수소 용매를 희석제로서 사용하는 슬러리 중합 (slurry polymerization) 또는 액체 단량체 (예를 들어, 프로필렌) 를 반응 매질로서 사용하는 벌크 중합 (bulk polymerization) 에 사용될 수 있다. 또한, 이는 하나 이상의 유동층 반응기 (fluidized bed reactors) 또는 기계 교반층 반응기 (mechanically agitated bed reactors) 내에서 작동하는 기체-상 내에서 수행되는 중합 방법에도 사용될 수 있다.

중합은 일반적으로 20 내지 120℃, 바람직하게는 40 내지 80℃ 의 온도에서 수행된다. 중합이 기체-상 중에서 수행될 경우, 작동 압력은 일반적으로 0.1 내지 10 MPa, 바람직하게는 1 내지 5 MPa 이다. 벌크 중합시, 작동 압력은 일반적으로 1 내지 6 MPa, 바람직하게는 1.5 내지 4 MPa 이다.

본 발명의 촉매는 광범위 폴리올레핀 생성물의 제조에 매우 유용하다. 제조될 수 있는 올레핀 중합체의 구체적인 예는 하기와 같다: 에틸렌 단독중합체 및 에틸렌과 탄소수 3 내지 12 의 알파-올레핀과의 공중합체를 함유하는 고밀도 에틸렌 중합체 (0.940 g/cc 초과의 밀도를 갖는 HDPE); 에틸렌 단독 중합체 및 에틸렌과 탄소수 3 내지 12 의 하나 이상의 알파-올레핀과의 공중합체로 이루어져 있으며, 에틸렌 유래 단위의 몰함량이 80% 초과인, 선형 저밀도 폴리에틸렌 (0.940 g/cc 미만의 밀도를 갖는 LLDPE) 및 매우 저밀도 및 초저밀도 폴리에틸렌 (0.920 g/cc 미만, 0.880 g/cc 까지의 밀도를 갖는 VLDPE 및 ULDPE); 이소택틱 (isotactic) 폴리프로필렌 및 프로필렌 및 에틸렌 및/또는 프로필렌 유래 단위의 함량이 85 중량% 초과인 다른 알파-올레핀의 결정형 공중합체; 프로필렌 및 1-부텐 유래 단위의 함량이 1 내지 40 중량% 인 1-부텐의 공중합체; 결정형 폴리프로필렌 매트릭스를 함유하는 2상 (heterophasic) 공중합체 및 프로필렌과 에틸렌 및/또는 다른 알파-올레핀의 공중합체를 함유하는 무정형 상 공중합체.

하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 제한하기 위한 것이 아니다.

실시예

특징 규명

X.I. 의 측정

2.50 g 의 중합체를 135℃ 에서 30 분간 교반하면서 250 ml 의 o-자일렌에 용해시킨 후, 이 용액을 25℃ 로 냉각시키고, 30 분 후, 용해되지 않은 중합체를 여과 제거하였다. 생성된 용액을 질소 흐름 중에 증발시키고, 잔류물을 건조하고 칭량하여, 가용성 중합체의 퍼센트를 구한 후, 100 에서 빼서, 자일렌 불용성 분율 (%) 을 구했다.

입자 크기 분포 (Span)

$$\frac{P90-P10}{P50}$$

본 발명에 따르면, 입자 크기 분포는 식 (식 중, 입자 크기 분포 곡선에 있어서, P90 은 총 입자의 90% 가 그 직경 값 미만의 직경을 갖는 직경의 값이고; P10 은 총 입자의 10% 가 그 직경 값 미만의 직경을 갖는 직경의 값이고, P50 은 총 입자의 50% 가 그 직경 값 미만의 직경을 갖는 직경의 값임) 로 계산된다.

단분산지수 (Polydispersity index) 의 측정

이 특성은 검사되는 중합체의 분자량 분포와 밀접하게 연관되어 있다. 특히, 이는 용융 상태에서 중합체의 내크리프성 (creep resistance) 에 반비례한다. 낮은 모듈러스값 (500 Pa) 에서의 모듈러스 분리 (modulus separation) 라 칭하는 상기 내크리프성은, 200℃ 의 온도에서, 0.1 rad/초에서 100 rad/초까지 증가하는 발진 주파수 (oscillation frequency) 에서 작동하는, RHEOMETRICS (USA) 사에 의해 시판중인 평행판 점도계 (parallel plates rheometer) 모델 RMS-800 을 사용하여 측정되었다. 교차 모듈러스로부터, 하기 방정식에 의해 P.I. 를 유도할 수 있다:

$P.I. = 10^5/Gc$

[식 중, Gc 는, G'=G" (식 중, G' 은 저장 모듈러스이고, G" 은 손실 모듈러스임) 인 값 (Pa 로 표현됨) 으로 정의된 교차 모듈러스이다].

용융 지수: ASTM D-1238 조건 "L" 에 따라 190℃ 에서 측정됨.

고유 점도: 135℃ 에서 테트라히드로나프탈렌 중에서 측정됨.

실시예

디에테르계 촉매의 일반적인 제조 절차 (절차 A)

기계적 교반기, 환류 응축기 및 온도계가 구비되어 있고 질소로 소제된 800 mL 4-목 유리 반응기 내에 300 ml 의 $TiCl_4$ 를 넣고, 0℃ 로 냉각시켰다. 교반하면서, 12.0 g 의 전구물질 (하기 실시예 중 하나에 기재된 바와 같이 제조된 부가물) 을 첨가하였다. 0.5 시간 후 온도를 40℃ 로 올리고, 그 후, 전구물질 내에 존재하는 Mg 의 몰 당 0.167 몰에 해당하는 양의 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌을 상기 현탁액에 첨가하였다. 이어서, 1 시간 후 온도를 110℃ 로 올리고, 반응 혼합물을 상기 온도에서 2 시간 동안 교반하였다. 그 후, 교반을 중단하고, 고체 생성물을 15 분간 침강시키고, 상등액을 사이펀 (siphon) 으로 제거하였다.

이어서, 300 ml 의 새로운 $TiCl_4$ 을 상술한 바와 같이 수득된 고체 생성물에 첨가하고, 이 혼합물을 110℃ 에서 1 시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 그 후, 교반을 멈추고, 고체 생성물을 15 분간 침강시키고, 상등액을 사이펀으로 제거하였다.

생성된 고체를 50℃ 에서 5 회 및 실온에서 2 회 초과로 헥산으로 세척하고, 최종적으로 40℃ 에서 진공에서 건조시켜 표제 촉매를 수득하였다.

프탈레이트계 촉매의 일반적인 제조 절차 (절차 B)

기계적 교반기, 환류 응축기 및 온도계가 구비되어 있고 질소로 소제된 800 mL 4-목 유리 반응기 내에 300 ml 의 $TiCl_4$ 를 넣고, 0℃ 로 냉각시켰다. 교반하면서, 12.0 g 의 전구물질 (하기 실시예들 중 하나에 기재된 바와 같이 제조된 부가물) 을 첨가하였다. 0.5 시간 후 온도를 40℃ 로 올리고, 그 후, 전구물질 내에 존재하는 Mg 의 몰 당 0.100 몰에 해당하는 양의 디이소부틸 프탈레이트를 상기 현탁액에 첨가하였다. 이어서, 1 시간 후 온도를 120℃ 로 올리고, 반응 혼합물을 상기 온도에서 2 시간 동안 교반하였다. 그 후, 교반을 중단하고, 고체 생성물을 15 분간 침강시키고, 상등액을 사이펀으로 제거하였다 .

이어서, 300 ml 의 새로운 $TiCl_4$ 를 상술한 바와 같이 수득된 고체 생성물에 첨가하고, 이 혼합물을 120℃ 에서 1 시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 그 후, 교반을 멈추고, 고체 생성물을 15 분간 침강시키고, 상등액을 사이펀으로 제거하였다.

상기 고체를 50℃ 에서 5 회 및 실온에서 2 회 초과로 헥산으로 세척하고, 최종적으로 40℃ 에서 진공에서 건조시켜 표제 촉매를 수득하였다.

프로필렌과 외부 공여체의 일반적인 중합 절차 (절차 I)

30℃ 에서 프로필렌 흐름 중에서, 760 mg 의 $AlEt_3$, 63.0 mg 의 디시클로펜틸디메톡시실란 및 10.0 mg 의 상술한 바와 같이 제조된 고체 촉매를 함유하는 75 ml 의 무수 헥산을, 70℃ 에서 2 시간 동안 질소 흐름으로 소제된 4 L 오토클레이브 내에 넣었다. 오토클레이브를 폐쇄하였다. 동일한 온도에서, 2.0 NL 의 수소를 첨가한 다음, 교반 하에, 1.2 Kg 의 액체 프로필렌을 공급하였다. 5 분 후 온도를 70℃ 로 올리고, 이 온도에서 2 시간 동안 중합을 수행하였다. 그 후, 미반응된 프로필렌을 제거하고, 형성된 중합체를 수거하고, 70℃ 에서 진공에서 3 시간 동안 건조시킨 다음, 현존 Mg 잔류물의 양을 칭량하고 분석하고, 이를 기준으로 하여 촉매의 활성을 계산하였다.

외부 공여체를 사용하지 않는 프로필렌의 일반적인 중합 절차 (절차 II)

30℃ 에서 프로필렌 흐름 중에서, 600 mg 의 $AlEt_3$ 및 6.00 mg 의 상술한 바와 같이 제조된 고체 촉매를 함유하는 75 ml 의 무수 헥산을, 70℃ 에서 2 시간 동안 질소 흐름으로 소제된 4 L 오토클레이브 내에 넣었다. 오토클레이브를 폐쇄하였다. 동일한 온도에서, 1.5 NL 의 수소를 첨가한 다음, 교반 하에, 1.2 Kg 의 액체 프로필렌을 공급하였다. 5 분 후 온도를 70℃ 로 올리고, 이 온도에서 2 시간 동안 중합을 수행하였다. 그 후, 미반응된 프로필렌을 제거하고, 형성된 중합체를 수거하고, 70℃ 에서 진공에서 3 시간 동안 건조시킨 다음, 현존 Mg 잔류물의 양을 칭량하고 분석하고, 이를 기준으로 하여 촉매의 활성을 계산하였다.

실시예 1

전구물질의 제조

건조 질소 대기 중에서, 기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 첨가 깔때기가 구비된 반응 플라스크에 마그네슘 칩 (chip) (6.14 g), 테트라에톡시실란 (85.0 mL) 및 무수 테트라히드로푸란 (20.4 mL) 을 충전하였다. 수득된 반응 혼합물을 300 r.p.m. 에서 교반하면서 실온에서 요오도메탄 중 요오드 용액 (15 ml 의 요오도메탄 당 3.0 g 의 요오드) 0.15 ml 로 처리한 후, 약 80℃ 까지 가열하였다. 반응 혼합물의 탈색 후, 혼합물 온도를 70~80℃ 의 범위에서 유지하면서, 이를 90 분 동안 무수 헵탄 (31.7 mL) 중의 1-클로로부탄 (31.7 mL) 의 용액을 적가하여 처리하였다. 첨가 완료 시, 75℃ 에서 120 분간 교반을 지속하였다. 형성된 침전을 여과에 의해 분리하고, 무수 헥산으로 철저히 세척한 후, 실온에서 진공에서 건조시켜, 38.4 g 의 표제 전구물질을 백색 결정형 고체로서 수득하였다. 부가물의 조성은 하기와 같았다: Mg - 15.3 중량%, Cl - 22.2 중량%, EtO - 27.8 중량%, THF - 31.2 중량%.

이렇게 수득된 전구물질을 사용하여 두 가지 촉매 성분을 제조한 후 (절차 A 및 B), 이들을, 표 1 에 나타낸 절차 및 결과를 갖는 중합에 사용하였다.

실시예 2

전구물질의 제조

건조 질소 대기 중에서, 기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 첨가 깔때기가 구비된 반응 플라스크에 마그네슘 칩 (5.65 g), 테트라에톡시실란 (70.0 mL) 및 무수 테트라히드로푸란 (56.0 mL) 을 충전하였다. 수득된 반응 혼합물을 300 r.p.m. 에서 교반하면서 실온에서 요오도메탄 중 요오드 용액 (15 ml 의 요오도메탄 당 3.0 g 의 요오드) 0.15 ml 로 처리한 후, 약 80℃ 까지 가열하였다. 반응 혼합물의 탈색 후, 혼합물 온도를 70~80℃ 의 범위에서 유지하면서, 이를 110 분 동안 테트라에톡시실란 (29.2 mL) 중의 1-클로로부탄 (29.2 mL) 의 용액을 적가하여 처리하였다. 첨가 완료 시, 75℃ 에서 2 시간 동안 교반을 지속하였다. 형성된 침전을 여과에 의해 분리하고, 무수 헥산으로 철저히 세척한 후, 실온에서 진공에서 건조시켜, 표제 전구물질을 백색 결정형 고체로서 수득하였다. 부가물의 조성은 하기와 같았다: Mg - 13.7 중량%, Cl - 19.8 중량%, THF - 42.7 중량%.

이렇게 수득된 전구물질을 사용하여 두 가지 촉매 성분을 제조한 후 (절차 A 및 B), 이를, 표 1 에 나타낸 절차 및 결과를 갖는 중합에 사용하였다.

실시예 3

전구물질의 제조

건조 질소 대기 중에서, 기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 첨가 깔때기가 구비된 반응 플라스크에 마그네슘 칩 (8.00 g) 및 테트라에톡시실란 (111 mL) 을 충전하였다. 수득된 반응 혼합물을 300 r.p.m. 에서 교반하면서 실온에서 요오도메탄 중 요오드 용액 (15 ml 의 요오도메탄 당 3.0 g 의 요오드) 0.20 mL 로 처리한 후, 약 70℃ 까지 가열하였다. 반응 혼합물의 탈색 후, 혼합물 온도를 70~80℃ 의 범위에서 유지하면서, 이를 90 분 동안 무수 헵탄 (41.0 mL) 중의 1-클로로부탄 (41.0 mL) 의 용액을 적가하여 처리하였다. 첨가 완료 시, 75℃ 에서 120 분간 교반을 지속하였다. 그 후, 상기 혼합물을 60℃ 에서 10 분 동안 무수 테트라히드로푸란 (26.7 mL) 을 적가하여 처리하고, 첨가 완료 후, 75℃ 에서 120 분간 교반하였다. 형성된 침전을 여과에 의해 분리하고, 무수 헥산으로 철저히 세척한 후, 실온에서 진공에서 건조시켜, 47.0 g 의 표제 전구물질을 백색 결정형 고체로서 수득하였다. 부가물의 조성은 하기와 같았다: Mg - 17.0 중량%, Cl - 30.8 중량%, EtO - 24.2 중량%, THF - 26.9 중량%.

이렇게 수득된 전구물질을 사용하여 촉매 성분을 제조한 후 (절차 B), 이를, 표 1 에 나타낸 절차 및 결과를 갖는 중합에 사용하였다.

실시예 4

전구물질의 제조

건조 질소 대기 중에서, 기계적 교반기 및 환류 응축기가 구비된 반응 플라스크에, 무수 마그네슘 클로라이드 (8.58 g), 마그네슘 에톡시드 (10.3 g) 및 무수 테트라히드로푸란 (246 mL) 을 충전하였다. 이 반응 혼합물을 환류시키고, 환류 온도에서 3 시간 동안 교반하였다. 이어서, 생성된 용액을 0℃ 로 냉각시키고, 이 온도에서 1 시간 동안 방치하여 결정화하였다. 형성된 결정을 여과 제거하고, 실온에서 유지된 무수 헥산 (1.23 L) 에, 수득된 모액을 질소 하에 한 분량으로 신속히 첨가하였다. 백색 침전의 부가물이 즉시 형성되었다. 상기 혼합물을 추가 15 분간 교반한 후, 생성된 침전을 여과에 의해 분리하고, 무수 헥산으로 철저히 세척한 후, 실온에서 진공에서 건조시켜, 20.9 g 의 표제 전구물질을 백색 결정형 고체로서 수득하였다. 부가물의 조성은 하기와 같았다: Mg - 12.5 중량%, Cl - 18.8 중량%, EtO - 23.7 중량%, THF - 40.8 중량%.

이렇게 수득된 전구물질을 사용하여 두 가지 촉매 성분을 제조한 후 (절차 A 및 B), 이를, 표 1 에 나타낸 절차 및 결과를 갖는 중합에 사용하였다.

실시예 5a

전구물질의 제조

건조 질소 대기 중에서, 기계적 교반기 및 환류 응축기가 구비된 반응 플라스크에, 무수 마그네슘 클로라이드 (5.10 g), 마그네슘 에톡시드 (6.13 g) 및 무수 테트라히드로푸란 (250 mL) 을 충전하였다. 이 반응 혼합물을 환류시키고, 환류 온도에서 교반하였다. 첨가의 완료 시, 수득된 침전을 여과에 의해 분리하고, 무수 헥산으로 철저히 세척한 후, 실온에서 진공에서 건조시켜, 17.9 g 의 표제 전구물질을 백색 결정형 고체로서 수득하였다. 부가물의 조성은 하기와 같았다: Mg - 12.7 중량%, Cl - 18.9 중량%, EtO - 24.3 중량%, THF - 39.9 중량%.

이렇게 수득된 전구물질을 사용하여 촉매 성분을 제조한 후 (절차 A), 이를, 표 1 에 나타낸 절차 및 결과를 갖는 중합에 사용하였다.

실시예 5b

전구물질의 제조

건조 질소 대기 중에서, 기계적 교반기 및 환류 응축기가 구비된 반응 플라스크에, 무수 마그네슘 클로라이드 (25.6 g), 마그네슘 에톡시드 (30.8 g) 및 무수 테트라히드로푸란 (720 mL) 을 충전하였다. 이 반응 혼합물을 환류시키고, 환류 온도에서 2 시간 동안 교반하였다. 그 후, 생성된 용액을 실온으로 냉각시킨 다음, 상기 온도에서 질소 하에 90 분 동안 무수 헥산 (720 mL) 을 적가하여 처리하였다. 첨가의 완료 시, 수득된 침전을 여과에 의해 분리하고, 무수 헥산으로 철저히 세척하고, 최종적으로, 실온에서 진공에서 건조시켜, 96.5 g 의 표제 전구물질을 백색 결정형 고체로서 수득하였다. 부가물의 조성은 하기와 같았다: Mg - 12.4 중량%, Cl - 18.6 중량%, THF - 40.5 중량%.

이렇게 수득된 전구물질을 사용하여 촉매 성분을 제조한 후 (절차 B), 이를, 표 1 에 나타낸 절차 및 결과를 갖는 중합에 사용하였다.

실시예 6

전구물질의 제조

건조 질소 대기 중에서, 기계적 교반기 및 환류 응축기가 구비된 반응 플라스크에, 무수 마그네슘 클로라이드 (25.5 g), 마그네슘 에톡시드 (30.6 g) 및 무수 테트라히드로푸란 (720 mL) 을 충전하였다. 이 반응 혼합물을 환류시키고, 환류 온도에서 3.5 시간 동안 교반하였다. 그 후, 생성된 용액을 실온으로 냉각시킨 다음, 상기 온도에서 질소 하에 120 분 동안 무수 헥산 (720 mL) 을 적가하여 처리하였다. 첨가의 완료 시, 수득된 침전을 여과에 의해 분리하고, 무수 헥산으로 철저히 세

척하고, 최종적으로, 실온에서 건조시킨 다음, 90℃ 에서 진공 (10 mmHg) 에서 건조시켜, 69.0 g 의 표제 전구물질을 백색 결정형 고체로서 수득하였다. 부가물의 조성은 하기와 같았다: Mg - 17.3 중량%, Cl - 24.5 중량%, EtO - 31.5 중량%, THF - 25.6 중량%.

이렇게 수득된 전구물질을 사용하여 촉매 성분을 제조한 후 (절차 A), 이를, 표 1 에 나타낸 절차 및 결과를 갖는 중합에 사용하였다.

비교예 7

전구물질의 제조

건조 질소 대기 중에서, 기계적 교반기 및 환류 응축기가 구비된 반응 플라스크에, 무수 마그네슘 클로라이드 (25.5 g), 마그네슘 에톡시드 (30.6 g) 및 무수 테트라히드로푸란 (720 mL) 을 충전하였다. 이 반응 혼합물을 환류시키고, 환류 온도에서 3.5 시간 동안 교반하였다. 그 후, 생성된 용액을 실온으로 냉각시킨 다음, 상기 온도에서 질소 하에 120 분 동안 무수 헥산 (720 mL) 을 적가하여 처리하였다. 첨가의 완료 시, 수득된 침전을 여과에 의해 분리하고, 무수 헥산으로 철저히 세척하고, 최종적으로, 실온에서 건조시킨 다음, 90℃ 에서 진공 (1 mmHg) 에서 건조시켜, 60.0 g 의 표제 전구물질을 백색 결정형 고체로서 수득하였다. 부가물의 조성은 하기와 같았다: Mg - 19.3 중량%, Cl - 27.7 중량%, EtO - 35.3 중량%, THF - 16.6 중량%.

이렇게 수득된 전구물질을 사용하여 촉매 성분을 제조한 후 (절차 A), 이를, 표 1 에 나타낸 절차 및 결과를 갖는 중합에 사용하였다.

실시예 8

전구물질의 제조

건조 질소 대기 중에서, 기계적 교반기 및 환류 응축기가 구비된 반응 플라스크에, 무수 마그네슘 클로라이드 (12.5 g), 마그네슘 에톡시드 (5.00 g) 및 무수 테트라히드로푸란 (240 mL) 을 충전하였다. 이 반응 혼합물을 환류시키고, 환류 온도에서 3 시간 동안 교반하였다. 그 후, 생성된 용액을 실온으로 냉각시킨 다음, 실온에서 질소 하에 무수 헥산 (1.20 L) 에 신속히 첨가하였다. 첨가의 완료 시, 수득된 침전을 여과에 의해 분리하고, 무수 헥산으로 철저히 세척하고, 최종적으로 실온에서 진공에서 건조시켜, 백색 결정형 고체로서 35.3 g 의 표제 전구물질을 수득하였다. 부가물의 조성은 하기와 같았다: Mg - 11.0 중량%, Cl - 24.8 중량%, EtO - 9.7 중량%, THF - 52.2 중량%.

이렇게 수득된 전구물질을 사용하여 두 가지 촉매 성분을 제조한 후 (절차 A 및 B), 이를, 표 1 에 나타낸 절차 및 결과를 갖는 중합에 사용하였다.

실시예 9

전구물질의 제조

건조 질소 대기 중에서, 기계적 교반기 및 환류 응축기가 구비된 반응 플라스크에, 무수 마그네슘 클로라이드 (14.2 g), 마그네슘 에톡시드 (5.80 g) 및 무수 에틸 아세테이트 (265 mL) 를 충전하였다. 이 반응 혼합물을 환류시키고, 환류 온도 에서 2 시간 동안 교반하였다. 그 후, 생성된 고온의 부가물 용액을, 실온으로 유지된 교반 무수 헥산 (1.33 L) 에 질소 하에서 신속히 첨가하였다 (존재하는 소량의 불용성 물질을 제거하기 위한 빌드-인 필터를 갖는 테플론 튜빙을, 용액의 전달을 위해 사용하였음). 첨가의 완료 시, 상기 혼합물을 실온에서 30 분간 교반하였다. 이어서, 수득된 침전을 여과에 의해 분리하고, 무수 헥산으로 철저히 세척하고, 최종적으로 실온에서 진공에서 건조시켜, 백색 결정형 고체로서 34.8 g 의 표제 전구물질을 수득하였다. 부가물의 조성은 하기와 같았다: Mg - 13.4 중량%, Cl - 28.7 중량%, 에틸 아세테이트 - 41.3 중량%.

이렇게 수득된 전구물질을 사용하여 두 가지 촉매 성분을 제조한 후 (절차 A 및 B), 이를, 표 1 에 나타낸 절차 및 결과를 갖는 중합에 사용하였다.

실시예 10

전구물질의 제조

건조 질소 대기 중에서, 기계적 교반기 및 환류 응축기가 구비된 반응 플라스크에, 무수 마그네슘 클로라이드 (10.0 g), 마그네슘 에톡시드 (6.00 g) 및 무수 테트라히드로푸란 (215 mL) 을 충전하였다. 이 반응 혼합물을 환류시키고, 환류 온도에서 3 시간 동안 교반하였다. 그 후, 생성된 용액을 실온으로 냉각시키고, 이 온도에서 하룻밤 동안 방치하여 결정화하였다. 형성된 결정을 여과에 의해 분리하고, 무수 테트라히드로푸란으로 세척한 다음, 무수 헥산으로 세척하고, 최종적으로 실온에서 진공에서 건조시켜, 25.0 g 의 표제 전구물질을 백색 결정형 고체로서 수득하였다. 부가물의 조성은 하기와 같았다: Mg - 10.6 중량%, Cl - 21.4 중량%, EtO - 12.9 중량%, THF - 53.8 중량%.

이렇게 수득된 전구물질을 사용하여 촉매 성분을 제조한 후 (절차 A), 이를, 표 1 에 나타낸 절차 및 결과를 갖는 중합에 사용하였다.

<u>실시예 11</u>

전구물질의 제조

건조 질소 대기 중에서, 기계적 교반기 및 환류 응축기가 구비된 반응 플라스크에, 무수 마그네슘 클로라이드 (11.6 g), 마그네슘 에톡시드 (14.0 g) 및 무수 테트라히드로푸란 (320 mL) 을 충전하였다. 이 반응 혼합물을 환류시키고, 환류 온도에서 3 시간 동안 교반하였다. 그 후, 생성된 용액을 실온으로 냉각시킨 다음, 이 온도에서 질소 하에 17 분 동안 무수 테트라에톡시실란 (150 mL) 및 디에틸 에테르 (150 mL) 의 혼합물을 적가하여 처리하였다. 형성된 침전을 여과에 의해 분리하고, 무수 헥산으로 세척한 다음, 실온에서 진공에서 건조시켜, 38.5 g 의 표제 전구물질을 백색 결정형 고체로서 수득하였다. 부가물의 조성은 하기와 같았다: Mg - 11.5 중량%, Cl - 20.4 중량%, EtO - 17.0 중량%, THF - 47.5 중량%.

[표 1]

실시예		촉매 제조								중합						
#	전구물질 화학식	제조 방법	Mg %	Ti %	LB %	ID %	PSD P1	P5	P50	지름	중합체 절차	수율 Kg/g Mg 로부터	XI %	MFR (MIL) g/10'	IV	PI
실시예1	$MgCl_{1.00}(OEt)_{1.00}$ x 0.7 THF	B	16.8	3.0	-	8.6	4.8	16.3	71.6	1.4	P-I	54.3	98.2	3.8	1.93	4.8
		A	15.8	2.9	0.6	13.8	16.5	56.5	116.1	0.9	P-I	34.1	98.3	5.4	1.79	4.6
실시예2	MgCl0.99(OEt)1.01 x 1.01 THF	B	18.8	2.4	0.3	5.5					P-I	72.0	97.9	3.1	2.10	4.7
		A	16.1	3.9	0.6	14.7	4.6	8.2	64.6	1.6	P-I	68.2	98.6	2	1.72	3.6
실시예3	$MgCl_{1.02}(OEt)_{0.98}$ x 0.5 THF	B	16.9	4.1	0.2	14.1	3.8	10.7	25.5	1.0	P-II	74.6	96.3	3.7	1.92	3.5
실시예4	$MgCl_{1.08}(OEt)_{0.92}$ x 1.2 THF	B	18.3	2.3	-	7.7	8.3	23.2	131.0	2.6	P-I	29.6	97.5	6.3	1.69	5.7
		A	14.9	3.3	-	13.5	9.8	23.2	116.0		P-I	73.7	98.4	3.0	nd	4.0
실시예5a	$MgCl_{1.07}(OEt)_{0.97}$ x 1.2 THF	A	14.4	3.4	0.7	13.5	3.5	5.4	30.9	1.2	P-I	78.3	98.6	13.1	nd	3.6
											P-II	50.9	99.3	4.2	1.81	3.5
실시예5b	$MgCl_{1.05}(OEt)_{0.95}$ x 1.3 THF	B	19.3	2.8	-	7.5	4.3	8.6	28.0	1.5	P-I	123.0	96.8	Nd	1.75	3.6
실시예6	$MgCl_{0.97}(OEt)_{1.03}$ x 0.49 THF	A	16.9	2.9	0.8	14.2	3.6	4.4	20.9	2.5	P-I	70.4	98.3	3.2	2.02	4.6
											P-I	27.6	98.5	10.3	1.45	3.8
비교예 7	$MgCl_{0.98}(OEt)_{1.02}$ x 0.17 THF	A	17.0	3.3	0.6	9.9	3.0	4.2	17.2	2.6	P-I	7.8	95.5	19.9	1.28	5.4
실시예8	$MgCl_{1.45}(OEt)_{0.55}$ x 1.7 THF	B	20.0	2.4	-	6.7	2.1	4.4	22.5	2.0	P-I	56.4	98.2	3.1	nd	4.2
		A	16.0	3.0	-	10.2	3.2	5.8	24.8	1.9	P-I	62.5	98.5	4.6	nd	3.7
											P-II	95.6	94.8	13.4	nd	3.8
실시예 9	$MgCl_{1.45}(OEt)_{0.55}$ x 0.8 EtOAc	B	13.8	4.2	-	15.3	-				P-I	26.2	98.2	1.7	nd	nd
		A	17.6	1.9	3.4	6.2					P-I	26.8	97.5	16	1.52	4.0
실시예10	MgCl1.38(OEt)0.62 x 1.7 THF	A	16.2	3.3	-	11.7	3.9	6.4	25.6	1.8	P-I	60.0	98.3	10	nd	3.8
실시예11	$MgCl_{1.21}(OEt)_{0.79}$ x 1.3 THF[1]	B	17.3	2.1	-	5.6	6	12	23	0.9	P-I	72.7	97.8	3.1	2.1	4.4
		A	12.5	3.2	-	10.2	12	14	25	1	P-I	66.5	98.7	2.5		3.2
											P-II	112	96.7	4.6		3.3