



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0001493
 (43) 공개일자 2014년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/654 (2006.01) *C08F 10/06* (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0069222
 (22) 출원일자 2012년06월27일
 심사청구일자 2012년06월27일

(71) 출원인
삼성토탈 주식회사
 충청남도 서산시 대산읍 돌곶2로 103
 (72) 발명자
김상열
 충청남도 서산시 서령로 137 삼성아파트 4-301
김은일
 충청남도 서산시 향교4로 8-13 현진에버빌아파트
 106-301
박준려
 서울특별시 송파구 올림픽로 135 리센츠아파트
 252-1701
 (74) 대리인
특허법인 원전

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **프로필렌 중합용 고체촉매 및 이를 이용한 폴리프로필렌 제조방법**

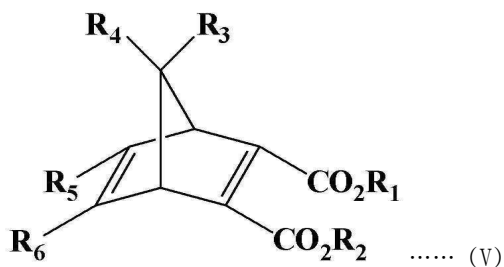
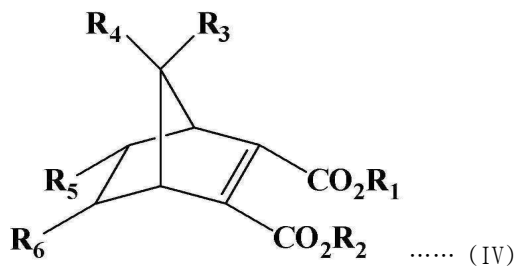
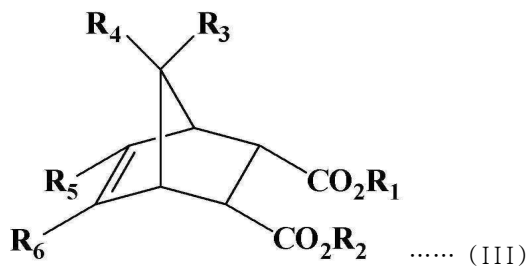
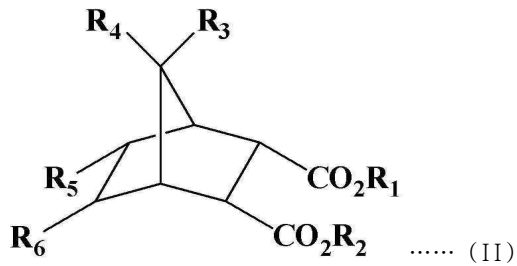
(57) 요약

본 발명은 프로필렌 중합용 고체촉매 및 이를 이용한 폴리프로필렌 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 비시클로알칸디카르복실레이트계 또는 비시클로알켄디카르복실레이트계 내부전자공여체 중의 어느 하나와 벤젠-1,2-디카르복시산에스테르 내부전자공여체를 혼합 투입하여 사용함으로써, 입체규칙성과 용융흐름성이 우수한 폴리프로필렌을 높은 수율로 중합할 수 있는 프로필렌 중합용 고체촉매 및 이를 이용한 폴리프로필렌 제조방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

티타늄, 마그네슘, 할로젠, 및 내부전자공여체로서 하기 일반식(II), 일반식 (III), 일반식(IV) 또는 일반식 (V)로 표시되는 비시클로알칸디카르복실레이트계 또는 비시클로알켄디카르복실레이트계 화합물 중에서 선택되는 1종 및 벤젠-1,2-디카르복시산에스테르를 포함하는 프로필렌 중합용 고체축매:



여기에서, R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하고, 탄소원자 1~20개의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 알킬아릴기이고; R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 탄소원자 1~20개의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 알킬아릴기이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 고체축매는 마그네슘 5~40중량%, 티타늄 0.5~10중량%, 할로젠 50~85중량%, 및 내부전자공여체 2.5~30중량%를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 프로필렌 중합용 고체축매.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 따른 고체축매와, 조축매로서 AlR₃(여기에서, R은 탄소수 1~8개의 알킬기이다) 및 외부전자공여체로서 R¹_mR²_nSi(OR³)_(4-m-n)(여기에서, R¹, R²은 동일하거나 다를 수 있으며, 탄소수 1~12개의 선형 또는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 또는 아릴기이고, R³는 탄소수 1~6개의 선형 또는 분지형 알킬기이고, m, n은 각각 0

또는 1이고, $m+n$ 은 1 또는 2이다.)의 존재하에 프로필렌을 중합, 또는 프로필렌과 다른 알파올레핀을 공중합시키는 것을 포함하는 폴리프로필렌 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 프로필렌 중합용 고체촉매 및 이를 이용한 폴리프로필렌 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 입체규칙성과 용융흐름성이 우수한 폴리프로필렌을 높은 수율로 중합할 수 있는 프로필렌 중합용 고체촉매 및 이를 이용한 폴리프로필렌 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리프로필렌은 산업적으로 매우 유용한 물질인데, 특별히 자동차와 전자 제품과 관련한 소재에 다양한 용도로 폭넓게 적용되고 있다. 이러한 제품을 제조할 때에는 중합을 통해서 제조된 폴리프로필렌 폴리머 파우더를 용융시켜 사용하게 된다. 특별히 사출성형을 통해서 대형의 제품을 제조할 때에는 폴리프로필렌이 높은 용융흐름성을 가져야 한다.

[0003] 용융흐름성은 폴리프로필렌의 분자량에 직접적인 영향을 받으며, 프로필렌을 중합할 때에 분자량 조절 물질로 수소를 사용하게 된다. 수소의 주입량을 증가시키면 분자량이 작아지고, 용융흐름성이 좋게 된다. 그러나, 반응기내 압력 상승으로 인한 문제로 수소 주입량을 늘이는 데에 한계가 있기 때문에 고체촉매가 높은 수소 반응성을 나타내도록 고안되어야 한다.

[0004] 프로필렌 등의 올레핀류의 중합에 있어서는 마그네슘, 티타늄, 전자공여체 및 할로젠을 필수 성분으로서 함유하는 고체촉매가 알려져 있고, 이 고체촉매와 유기알루미늄 화합물 및 유기실리콘 화합물로 이루어지는 촉매계로 올레핀류를 중합 또는 공중합시키는 방법이 많이 제안되고 있다. 그러나, 이러한 방법은 고입체규칙성 중합체를 높은 수율로 얻기에는 충분히 만족스러운 것이 아니며, 이러한 측면에서 개선이 요구되고 있다.

[0005] 한편, 촉매 활성 증가를 통해 원가를 낮추고, 입체규칙성 등의 촉매 성능을 향상시켜 중합체의 물성을 개선시키기 위하여, 내부전자공여체로서 방향족 디카르복실산의 디에스테르를 사용하는 것은 보편적으로 널리 알려진 방법이며, 이에 관한 특허들이 출원되었다. 미국 특허 제4,562,173호, 미국 특허 제4,981,930호, 한국 특허 제 0072844호 등은 그 예라고 할 수 있으며, 상기 특허들은 방향족 디알킬디에스테르 또는 방향족 모노알킬모노에스테르를 사용하여 고효성, 고입체규칙성을 발현하는 촉매 제조 방법을 소개하고 있다.

[0006] 상기 특허들의 방법은 고입체규칙성 중합체를 높은 수율로 얻기에는 충분히 만족스러운 것이 아니며 개선이 요구된다.

[0007] 한국 특허 제0572616호에는 비방향족이면서 케톤과 에테르 작용기를 동시에 가지는 물질을 내부전자공여체로 사용한 촉매 제조 방법이 기재되어 있다. 그러나, 이 두 방법 모두 활성과 입체규칙성 측면 모두에서 크게 개선되어야 할 여지가 있다.

[0008] 미국 특허 제 6541581호에는 비방향족 글루타레이트를 내부전자공여체로 사용한 촉매 제조 방법이, 미국 특허 제2011/0040051호에는 디에틸 2,3-디이소프로필-2-시아노숙시네이트와 9,9-비스메톡시폴로렌의 혼합물을 내부전자공여체로 사용한 촉매 제조 방법이 제안되어 있으나, 용융흐름성 향상에는 효과적인 방법이 아니어서 개선이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

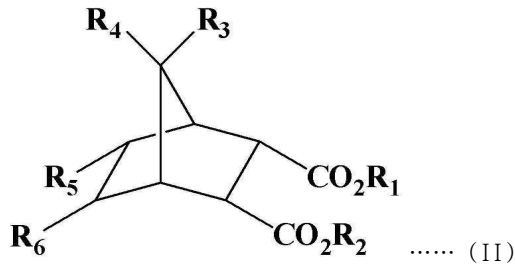
[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 비시클로알칸디카르복실레이트계 또는 비시클로알칸디카르복실레이트계 화합물 중에서 선택되는 1종과 벤젠-1,2-디카르복시산에스테르를 혼합 사용하여, 입체규칙성과 용융흐름성이 우수한 폴리프로필렌을 높은 활성으로 중합할 수 있는 프로필렌 중합용 고체촉매 및 이를 이용한 폴리프로필렌의 제조 방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

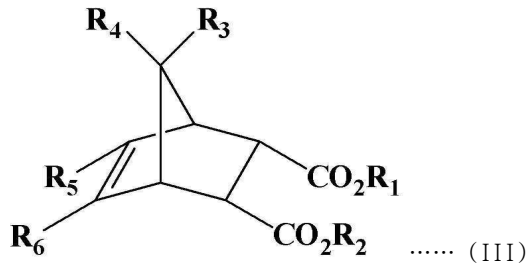
[0010] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 티타늄, 마그네슘, 할로젠, 및 내부전자공여체로서 하기 일반

식(II), 일반식 (III), 일반식(IV) 또는 일반식(V)로 표시되는 비시클로알칸디카르복실레이트계 또는 비시클로알켄디카르복실레이트계 화합물 중에서 선택되는 1종 및 벤젠-1,2-디카르복시산에스테르를 포함하는 고체촉매를 제공한다:

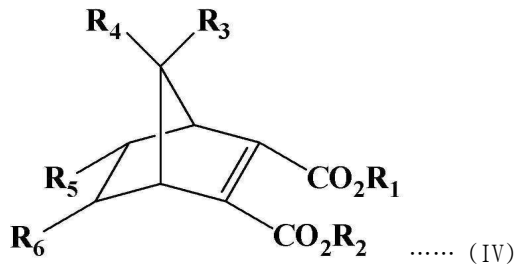
[0011]



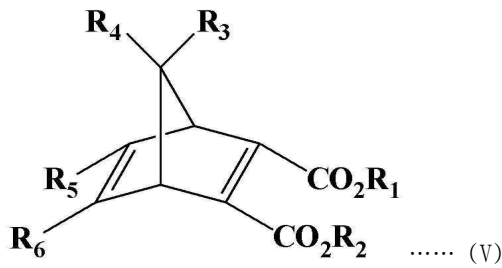
[0012]



[0013]



[0014]



[0015] 여기에서, R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하고, 탄소원자 1~20개의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 알킬아릴기이고; R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 탄소원자 1~20개의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 알킬아릴기이다

[0016] 본 발명의 상기 고체 촉매는 다음의 단계들을 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다:

- [0017] (1) 유기용매의 존재 하에서 디알콕시마그네슘과 티타늄할라이드를 반응시키는 단계;
- [0018] (2) 60~150℃의 온도로 승온시키면서, 상기 단계 (1)의 결과물에 상기 일반식(II), 일반식 (III), 일반식(IV) 또는 일반식(V)로 표시되는 비시클로알칸디카르복실레이트계 또는 비시클로알켄디카르복실레이트계 내부전자공여체 중에서 선택되는 1종 및 또 다른 내부전자공여체인 벤젠-1,2-디카르복시산에스테르를 혼합 투입하여 반응시키는 단계; 및
- [0019] (3) 60~150℃의 온도에서 상기 단계 (2)의 결과물과 티타늄할라이드를 반응시키고, 결과물을 세척하는 단계.

[0020] 상기 (1)단계에서 사용되는 유기용매로서는, 그 종류에 특별히 한정이 없고, 탄소수 6~12개의 지방족 탄화수소 및 방향족 탄화수소, 할로젠화 탄화수소 등이 사용될 수 있으며, 보다 바람직하게는 탄소수 7~10개의 포화 지방족 또는 방향족 탄화수소, 또는 할로젠화 탄화수소가 사용될 수 있고, 그 구체적인 예로는, 옥탄, 노난, 데칸,

톨루엔 및 크실렌, 클로로부탄, 클로로헥산, 클로로헵탄 등으로부터 선택되는 1종 이상을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0021] 상기 단계 (1)에서 사용되는 디알콕시마그네슘은 금속마그네슘을 염화마그네슘의 존재하에서 무수알코올과 반응시켜 얻어지는 평균입경이 10~200 μm 이고, 표면이 매끄러운 구형입자로서, 상기 구형의 입자형상은 프로필렌의 중합시에도 그대로 유지되는 것이 바람직한데, 상기 평균입경이 10 μm 미만이면 제조된 촉매의 미세입자가 증가하여 바람직하지 않고, 200 μm 를 초과하면 걸보기 밀도가 작아지는 경향이 있어 바람직하지 않다.

[0022] 또한, 상기 디알콕시마그네슘에 대한 상기 유기용매의 사용비는, 디알콕시마그네슘 중량:유기용매 부피로 1:5~50인 것이 바람직하며, 1:7~20인 것이 보다 바람직한데, 상기 사용비가 1:5 미만이면 슬러리의 점도가 급격히 증가하여 균일한 교반이 어렵게 되어 바람직하지 않고, 1:50을 초과하면 생성되는 담체의 걸보기 밀도가 급격히 감소하거나 입자표면이 거칠어지는 문제가 발생하여 바람직하지 않다.

[0023] 상기 고체촉매의 제조공정 중 단계 (1)에서 사용되는 티타늄할라이드는, 바람직하게는 하기 일반식(I)로 표시된다:



[0025] 여기에서, R은 탄소원자 1~10개의 알킬기이고, X는 할로젠 원소이고, a는 일반식의 원자가를 맞추기 위한 것으로 0~3의 정수이다. 상기 티타늄할라이드로는, 특히 사염화티타늄을 사용하는 것이 바람직하다.

[0026] 상기 고체촉매의 제조공정 중 단계 (2)에서의 반응은 -20~50 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 티타늄할라이드를 서서히 투입하여 수행하는 것이 바람직하다.

[0027] 이 때 사용하는 티타늄할라이드의 사용량은 디알콕시마그네슘 1몰에 대하여 0.1~10몰, 더욱 바람직하게는 0.3~2몰로 하는 것이 바람직한데, 0.1몰 미만이면 디알콕시마그네슘이 마그네슘클로라이드로 변화하는 반응이 원활하게 진행되지 않아서 바람직하지 않고, 10몰을 초과하면 과도하게 많은 티타늄 성분이 촉매내에 존재하게 되므로 바람직하지 않다.

[0028] 상기 고체촉매의 제조공정에 있어서, 상기 (2)단계에서 사용되는 내부전자공여체 중 상기 일반식(II), 일반식(III), 일반식(IV) 또는 일반식(V)으로 표시되는 비시클로알칸디카르복실레이트계 또는 비시클로알칸디카르복실레이트계 화합물의 예로는, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산에틸헥실에스테르, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디옥틸에스테르, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디이소부틸에스테르, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디부틸에스테르, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디이소프로필에스테르, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디에틸에스테르, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디메틸에스테르, 7,7-디메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산에틸헥실에스테르, 7,7-디메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디옥틸에스테르, 7,7-디메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디이소부틸에스테르, 7,7-디메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디부틸에스테르, 7,7-디메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디이소프로필에스테르, 7,7-디메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디에틸에스테르, 7,7-디메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디메틸에스테르, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산에틸헥실에스테르, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디옥틸에스테르, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디이소부틸에스테르, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디부틸에스테르, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디이소프로필에스테르, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디프로필에스테르, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디에틸에스테르, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디메틸에스테르, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산에틸헥실에스테르, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디옥틸에스테르, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디이소부틸에스테르, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디부틸에스테르, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디이소프로필에스테르, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디프로필에스테르, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디에틸에스테르, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디메틸에스테르, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산에틸헥실에스테르, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디옥틸에스테르, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디이소부틸에스테르, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디부틸에스테르, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디이소프로필에스테르, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디프로필에스테르, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디에틸에스테르, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산디메틸에스

에틸헥실에스테르, 비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디옥틸에스테르, 비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디소부틸에스테르, 비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디부틸에스테르, 비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디이소프로필에스테르, 비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디프로필에스테르, 비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디에틸에스테르, 비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디메틸에스테르, 7,7-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산에틸헥실에스테르, 7,7-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디옥틸에스테르, 7,7-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디소부틸에스테르, 7,7-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디부틸에스테르, 7,7-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디이소프로필에스테르, 7,7-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디프로필에스테르, 7,7-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디에틸에스테르, 7,7-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디메틸에스테르, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산에틸헥실에스테르, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디옥틸에스테르, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디소부틸에스테르, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디부틸에스테르, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디이소프로필에스테르, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디프로필에스테르, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디에틸에스테르, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디메틸에스테르, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산에틸헥실에스테르, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디옥틸에스테르, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디소부틸에스테르, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디부틸에스테르, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디이소프로필에스테르, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디프로필에스테르, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디에틸에스테르, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디메틸에스테르, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산에틸헥실에스테르, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디옥틸에스테르, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디소부틸에스테르, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디부틸에스테르, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디이소프로필에스테르, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디프로필에스테르, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디에틸에스테르, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2,5-디엔-2,3-디카르복실산디메틸에스테르 등이 있다

[0029] 또 다른 내부전자공여체인 상기 벤젠-1,2-디카르복시산에스테르 화합물의 구체적인 예로는, 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디노말프로필프탈레이트, 디이소프로필프탈레이트, 디노말부틸프탈레이트, 디이소부틸프탈레이트, 디노말헥틸프탈레이트, 디(2-메틸부틸)프탈레이트, 디(3-메틸부틸)프탈레이트, 디네오헥틸프탈레이트, 디노말헥실프탈레이트, 디(2-메틸헥틸)프탈레이트, 디(3-메틸헥틸)프탈레이트, 디이소헥실프탈레이트, 디네오헥실프탈레이트, 디(2,3-디메틸부틸)프탈레이트, 디노말헥틸프탈레이트, 디(2-메틸헥실)프탈레이트, 디(2-에틸헥틸)프탈레이트, 디이소헥틸프탈레이트, 디네오헥틸프탈레이트, 디노말옥틸프탈레이트, 디(2-메틸헥틸)프탈레이트, 디이소옥틸프탈레이트, 디(3-에틸헥실)프탈레이트, 디네오옥틸프탈레이트, 디노말노닐프탈레이트, 디이소노닐프탈레이트, 디노말데실프탈레이트, 디이소데실프탈레이트 등이 있다.

[0030] 상기 단계 (2)는 상기 단계 (1)의 결과물의 온도를 60~150℃, 바람직하게는 80~130℃까지 서서히 승온시키면서, 승온 과정 중에 내부전자공여체를 투입하여 1~3시간 동안 반응시킴으로써 수행되는 것이 바람직하며, 상기 온도가 60℃ 미만이거나 반응시간이 1시간 미만이면 반응이 완결되기 어렵고, 상기 온도가 150℃를 초과하거나 반응시간이 3시간을 초과하면 부반응에 의해 결과물인 촉매의 중합활성 또는 중합체의 입체규칙성이 낮아질 수 있다.

[0031] 상기 내부전자공여체는, 상기 승온과정 중에 투입되는 한, 그 투입 온도 및 투입 횟수는 크게 제한되지 않으며, 상기 내부전자공여체의 전체 사용량은 사용된 디알콕시마그네슘 1몰에 대하여 0.1~1.0몰을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 범위를 벗어나면, 결과물인 촉매의 중합활성 또는 중합체의 입체규칙성이 낮아질 수 있어 바람직하지 않다.

[0032] 상기 고체촉매의 제조과정 중 단계 (3)은, 60~150℃, 바람직하게는 80~130℃의 온도에서 단계 (2)의 결과물과 티타늄할라이드를 2차로 반응시키는 공정이다. 이때 사용되는 티타늄할라이드의 예로는 상기의 일반식(I)의 티타늄할라이드를 들 수 있다.

[0033] 고체촉매의 제조공정에 있어서, 각 단계에서의 반응은, 질소 기체 분위기에서, 수분 등을 충분히 제거시킨 교반

기가 장착된 반응기 중에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0034] 상기와 같은 방법으로 제조되는 본 발명의 고체촉매는, 마그네슘, 티타늄, 할로젠, 및 내부전자공여체를 포함하여 이루어지며, 촉매 활성의 측면을 고려해 볼 때, 마그네슘 5~40중량%, 티타늄 0.5~10중량%, 할로젠 50~85중량%, 및 내부전자공여체 2.5~30중량%를 포함하여 이루어지는 것이 바람직하다.

[0035] 본 발명의 촉매 제조방법에 의하여 제조되는 고체촉매는 프로필렌 중합 또는 공중합 방법에 적합하게 사용될 수 있으며, 본 발명에 의해 제조되는 고체촉매를 이용한 프로필렌 중합 또는 공중합 방법은 상기 고체촉매와 조촉매 및 외부전자공여체의 존재하에 프로필렌을 중합 또는 프로필렌과 다른 알파올레핀을 공중합시키는 것을 포함한다.

[0036] 상기 고체촉매는 중합 반응의 성분으로서 사용되기 전에 에틸렌 또는 알파올레핀으로 전중합하여 사용할 수 있다.

[0037] 전중합 반응은 탄화수소 용매(예를 들어, 헥산), 상기 촉매 성분 및 유기알루미늄 화합물(예를 들어, 트리에틸알루미늄)의 존재 하에서, 충분히 낮은 온도와 에틸렌 또는 알파올레핀 압력 조건에서 수행될 수 있다. 전중합은 촉매 입자를 중합체로 둘러싸서 촉매 형상을 유지시켜 중합 후에 중합체의 형상을 좋게 하는데 도움을 준다. 전중합 후의 중합체/촉매의 중량비는 약 0.1~20:1인 것이 바람직하다.

[0038] 상기 프로필렌 중합 또는 공중합 방법에서 조촉매 성분으로는 주기율표 제II족 또는 제III족의 유기금속 화합물이 사용될 수 있으며, 그 예로서, 바람직하게는 알킬알루미늄 화합물이 사용된다. 상기 알킬알루미늄 화합물은 일반식 (VI)으로 표시된다:

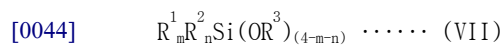


[0040] 여기에서, R은 탄소수 1~8개의 알킬기이다.

[0041] 상기 알킬알루미늄 화합물의 구체예로는, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄 및 트리옥틸알루미늄 등을 들 수 있다.

[0042] 상기 고체촉매 성분에 대한 상기 조촉매 성분의 비율은, 중합 방법에 따라서 다소 차이는 있으나, 고체 촉매 성분 중의 티타늄 원자에 대한 조촉매 성분 중의 금속 원자의 몰비가 1~1000의 범위인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 10~300의 범위인 것이 좋다. 만약, 고체촉매 성분 중의 티타늄 원자에 대한 조촉매 성분 중의 금속 원자, 예를 들어 알루미늄 원자의 몰비가 상기 1~1000의 범위를 벗어나게 되면, 중합 활성이 크게 저하되는 문제가 있다.

[0043] 상기 프로필렌 중합 또는 공중합 방법에서, 상기 외부전자공여체로는 다음의 일반식 (VII)로 표시되는 알콕시실란 화합물 중 1종 이상을 사용할 수 있다:



[0045] 여기에서, R^1 , R^2 은 동일하거나 다를 수 있으며, 탄소수 1~12개의 선형 또는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 또는 아릴기이고, R^3 은 탄소수 1~6개의 선형 또는 분지형 알킬기이고, m, n은 각각 0 또는 1이고, m+n은 1 또는 2이다.

[0046] 상기 외부전자공여체의 구체예로는, 노르말프로필트리메톡시실란, 디노르말프로필디메톡시실란, 이소프로필트리메톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 노르말부틸트리메톡시실란, 디노르말부틸디메톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 디이소부틸디메톡시실란, 터셔리부틸트리메톡시실란, 디터셔리부틸디메톡시실란, 노르말펜틸트리메톡시실란, 디노르말펜틸디메톡시실란, 시클로펜틸트리메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 시클로펜틸메틸디메톡시실란, 시클로펜틸에틸디메톡시실란, 시클로펜틸프로필디메톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 디시클로헥실디메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 시클로헥실에틸디메톡시실란, 시클로헥실프로필디메톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 디시클로헥실디메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 시클로헥실에틸디메톡시실란, 시클로헥실프로필디메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 페닐에틸디메톡시실란, 페닐프로필디메톡시실란, 노르말프로필트리에톡시실란, 디노르말프로필디에톡시실란, 이소프로필트리에톡시실란, 디이소프로필디에톡시실란, 노르말부틸트리에톡시실란, 디노르말부틸디에톡시실란, 이소부틸트리에톡시실란, 디이소부틸디에톡시실란, 터셔리부틸트리에톡시실란, 디터셔리부틸디에톡시실란, 노르말펜틸트리에톡시실란, 디노르말펜틸디에톡시실란, 시클로펜틸트리에톡시실란, 디시클로펜틸디에톡시실란, 시클로펜틸메틸디에

톡시실란, 시클로펜틸에틸디에톡시실란, 시클로펜틸프로필디에톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 디시클로헥실디에톡시실란, 시클로헥실메틸디에톡시실란, 시클로헥실에틸디에톡시실란, 시클로헥실프로필디에톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 디시클로헥틸디에톡시실란, 시클로헥틸메틸디에톡시실란, 시클로헥틸에틸디에톡시실란, 시클로헥틸프로필디에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 페닐메틸디에톡시실란, 페닐에틸디에톡시실란 및 페닐프로필디에톡시실란 등이며, 이 중에서 1종 이상을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0047] 상기 고체촉매에 대한 상기 외부전자공여체의 사용량은 중합 방법에 따라서 다소 차이는 있으나, 촉매 성분 중의 티타늄 원자에 대한 외부전자공여체 중의 실리콘 원자의 몰비가 0.1~500의 범위인 것이 바람직하며, 1~100의 범위인 것이 보다 바람직하다. 만일, 상기 고체촉매 성분 중의 티타늄 원자에 대한 외부전자공여체 중의 실리콘 원자의 몰비가 0.1 미만이면 생성되는 프로필렌 중합체의 입체규칙성이 현저히 낮아져 바람직하지 않고, 500을 초과하면 촉매의 중합 활성이 현저히 떨어지는 문제점이 있다.

[0048] 상기 프로필렌 중합 또는 공중합 방법에 있어서, 중합 반응의 온도는 20~120℃인 것이 바람직하는데, 중합 반응의 온도가 20℃ 미만이면 반응이 충분하게 진행되지 못하여 바람직하지 않고, 120℃를 초과하면 활성의 저하가 심하고, 중합체 물성에도 좋지 않은 영향을 주므로 바람직하지 않다.

발명의 효과

[0049] 본 발명의 방법에 의하여 제조된 고체촉매를 사용하면, 입체규칙성과 용융흐름성이 우수한 폴리프로필렌을 높은 수율로 중합할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 이하에서는 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예들은 예시적인 목적일 뿐 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0051] **[실시예]**

[0052] **실시예 1**

[0053] **1. 고체촉매의 제조**

[0054] 질소로 충분히 치환된 1리터 크기의 교반기가 설치된 유리반응기에 톨루엔 112ml와 디에톡시마그네슘(평균입경 20 μ m인 구형이고, 입도분포지수가 0.86이고, 겉보기밀도가 0.35g/cc인 것) 15g을 투입하고 10℃로 유지하면서, 사업화티타늄 30ml를 톨루엔 45ml에 희석하여 1시간에 걸쳐 투입한 후, 반응기의 온도를 100℃까지 올려 주면서 디이소부틸프탈레이트 4.2g, 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-디카르복실산디부틸에스테르 0.5g의 혼합물을 주입하였다. 100℃에서 2시간 동안 유지한 다음, 90℃로 온도를 내려 교반을 멈추고 상등액을 제거하고, 추가로 톨루엔 200ml를 사용하여 1회 세척하였다. 여기에 톨루엔 120ml와 사업화티타늄 30ml를 투입하여 온도를 100℃까지 올려 2시간 동안 유지하였으며, 이 과정을 1회 반복 수행하였다. 숙성과정이 끝난 상기의 슬러리 혼합물을 매회당 톨루엔 200ml로 2회 세척하고, 40℃에서 노말헥산으로 매회당 200ml씩 5회 세척하여 연노랑색의 고체촉매성분을 얻었다. 흐르는 질소에서 18시간 건조시켜 얻어진 고체촉매성분 중의 티타늄 함량은 2.2중량%였다.

[0055] **2. 폴리프로필렌 중합**

[0056] 4리터 크기의 고압용 스테인레스제 반응기내에 상기의 고체촉매 10mg과 트리에틸알루미늄 6.6mmol, 디시클로펜틸메틸디에톡시실란 0.66mmol을 투입하였다. 이어서 수소 7000ml와 액체상태의 프로필렌 2.4L를 차례로 투입한 후, 온도를 70℃까지 올려서 중합을 실시하였다. 중합 개시 후 2시간이 경과하면 반응기의 온도를 상온까지 떨어뜨리면서 밸브를 열어 반응기 내부의 프로필렌을 완전히 탈기시켰다.

[0057] 그 결과 얻어진 중합체를 분석하여, 표 1에 나타내었다.

[0058] 여기서, 촉매활성, 입체규칙성은 다음과 같은 방법으로 결정하였다.

- [0059] ① 촉매활성(kg-PP/g-cat) = 중합체의 생성량(kg) ÷ 촉매의 양(g)
- [0060] ② 입체규칙성(X.I.): 혼합크실렌 중에서 결정화되어 석출된 불용성분의 중량%
- [0061] ③ 용융흐름성(g/10min): ASTM1238에 의해, 230℃, 2.16kg 하중에서 측정한 값

[0062] **실시예 2**

[0063] 실시예 1의 1. 고체촉매의 제조에 있어서, 디이소부틸프탈레이트 4.2g, 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-디카르복실산 디부틸에스테르 0.5g의 혼합물 대신에 디이소부틸프탈레이트 3.7g, 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-디카르복실산 디부틸에스테르 1.0g의 혼합물을 사용하여 촉매를 제조하였다. 고체촉매성분 중의 티타늄 함량은 2.3중량%였다. 다음으로, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리프로필렌 중합을 수행하고, 결과를 표 1에 나타내었다.

[0064] **실시예 3**

[0065] 실시예 1의 1. 고체촉매의 제조에 있어서, 디이소부틸프탈레이트 4.2g, 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-디카르복실산 디부틸에스테르 0.5g의 혼합물 대신에 디이소부틸프탈레이트 2.3g, 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-디카르복실산 디부틸에스테르 2.5g의 혼합물을 사용하여 촉매를 제조하였다. 고체촉매성분 중의 티타늄 함량은 2.3중량%였다. 다음으로, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리프로필렌 중합을 수행하고, 결과를 표 1에 나타내었다.

[0066] **비교예 1**

[0067] 실시예 1의 1. 고체촉매의 제조에 있어서, 디이소부틸프탈레이트 4.2g, 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-디카르복실산 디부틸에스테르 0.5g의 혼합물 대신에 디이소부틸프탈레이트 4.7g을 사용하여 촉매를 제조하였다. 고체촉매성분 중의 티타늄 함량은 2.2중량%였다. 다음으로, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리프로필렌 중합을 수행하고, 결과를 표 1에 나타내었다.

[0068] **비교예 2**

[0069] **1. 고체촉매의 제조**

[0070] 질소로 충분히 치환된 1리터 크기의 교반기가 설치된 유리반응기에 톨루엔 150ml, 테트라하이드로푸란 12ml, 부탄올 20ml, 마그네슘클로라이드 21g을 투입하고 110℃로 승온 후, 1시간을 유지시켜 균일 용액을 얻었다. 용액의 온도를 15℃로 냉각하고, 사염화티타늄 25ml를 투입한 후 반응기의 온도를 60℃에서 1시간에 걸쳐 승온하고, 10분 동안 숙성 후 15분간 정치시켜 담체를 가라앉히고, 상부의 용액을 제거하였다. 반응기 내에 남은 슬러리는 200ml의 톨루엔을 투입하고, 교반, 정치, 상등액 제거 과정을 2회 반복하여 세척하였다.

[0071] 이렇게 얻어진 슬러리에 톨루엔 150ml를 주입한 후 15℃에서 사염화티타늄 25ml를 톨루엔 50ml에 희석하여 1시간에 걸쳐 투입한 후, 반응기의 온도를 30℃까지 분당 0.5℃의 속도로 올려 주었다. 반응 혼합물을 30℃에서 1시간 동안 유지한 다음, 디이소부틸프탈레이트 7.5ml를 주입하고, 다시 분당 0.5℃의 속도로 110℃까지 승온시켰다.

[0072] 110℃에서 1시간 동안 유지한 다음, 90℃로 온도를 내려 교반을 멈추고 상등액을 제거하고, 추가로 톨루엔 200ml를 사용하여 동일한 방법으로 1회 세척하였다. 여기에 톨루엔 150ml와 사염화티타늄 50ml를 투입하여 온도를 110℃까지 올려 1시간 동안 유지하였다. 숙성과정이 끝난 상기의 슬러리 혼합물을 매회당 톨루엔 200ml로 2회 세척하고, 40℃에서 핵산으로 매회당 200ml씩 5회 세척하여 연노랑색의 고체촉매성분을 얻었다. 흐르는 질소에서 18시간 건조시켜 얻어진 고체촉매성분 중의 티타늄 함량은 3.3중량%였다.

[0073] **2. 폴리프로필렌 중합**

[0074] 상기의 고체촉매 10mg을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 중합을 실시하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

예	활성(kg-PP/g-cat)	입체규칙성(wt.%)	용융흐름성(g/10 min)
실시예1	70	98.9	27.7
실시예2	66	99.0	26.9
실시예3	60	98.9	34.5
비교예1	69	98.5	15.9
비교예2	32	97.7	26.5

[0076] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1에서 실시예 3은 높은 활성과 입체규칙성, 용융흐름성을 나타내는 반면에 비교예 1은 용융흐름성이 크게 뒤떨어지고, 비교예 2는 활성과 입체규칙성이 실시예보다 열세한 것을 알 수 있다.