

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³

C08F 10/00

C08F 4/64

C08F 4/02

(45) 공고일자 1984년06월12일

(11) 공고번호 84-000803

(21) 출원번호 특 1981-0002943

(22) 출원일자 1981년08월13일

(30) 우선권주장 24141 A/80 1980년08월13일 이탈리아(IT)

(71) 출원인 몬테디손 에스. 피. 에이. 루이찌 코티

이탈리아공화국 미란 포로 부오나파르테 31

(72) 발명자 산드로 파로디

이탈리아공화국 노바라 올레지오 비아 데이네그리 4
르베르토 노씨

이탈리아공화국 노바라 코스소 X X III 마르쪼 170
움베르토 지아닌니

이탈리아 공화국 비아 시스몬디 53
피에르 카밀로 바르베

이탈리아공화국 페르라라 비아 파보네 3
움베르토 스카타

이탈리아공화국 페라라 비아씨 바티스티 31

(74) 대리인 이준구, 백락신

심사관 : 김학수 (책자공보 제941호)

(54) 올레핀 중합용 촉매조성물

요약

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

올레핀 중합용 촉매조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 올레핀 및 상기 올레핀과 에틸렌의 중합 방법에 관한 것이다. 식중, R은 1~4 탄소원자를 갖는 알킬라디칼, 또는 아릴 라디칼이다.

프레필렌 및 고급 올레핀의 중합용으로 지금까지 알려진 고활성 및 고입체 특이성 촉매는 부분적으로 복합된 Al-알킬 화합물을 Ti 화합물로 구성되는 고체 성분을 지닌 전자-도우너 화합물(외부 도우너)과 능동의 Mg-힐라이드로 지지된 전자-도우너 화합물(내부 도우너)과 반응시킴으로써 얻는다.

이러한 촉매의에는 영국특허번호 1,559,194호 및 벨기에왕국 특허번호 제 868,682에 기술되었다.

Si-O-C 결합을 함유하는 실리콘 화합물로 구성되는 외부 도우너는 일본국 특허청구 소 79/94590 및 소 80/36203에 기술되었다. 다양한 많은 내부 도우너 중에서 메틸메타크릴레이트 및 에틸 피발레이트 같은 화합물이 인용되었다.

그러나, 이전의 모든 방법에서 Si-O-C 본드를 함유하는 실리콘 화합물중의 촉매는 외부도우너로 사용되고, 벤조상의 에스테르 및 이의 유도체는 내부 도우너로 사용된다.

활성 및 입체 특이성으로 기술된 상기 촉매의 성능은 에틸벤조 에이트와 벤조산의 유사한 에스테르가 외부 도우너로 사용된 촉매의 성능과 다르지 않다.

특별한 구조를 갖는 에스테르를 내부 도우너로 사용함으로써 Si-O-C 결합을 함유하는 실리콘 화합물이 외부 도우너로 구성되는 촉매로 지지된 이전 방법의 활성 및 입체 특이성을 증가시킬 수 있다는 것을 우연히 발견했다.

본 발명에 따른 촉매는 하기 성분 사이의 반응 생성물로 구성된다 :

a) 산소 또는 질소 원자를 통하여나, SO_4 또는 SO_3 기를 통해 서로 연결된 2 또는 그 이상의 알루미

늄 원자를 함유하는 AI-트리알킬 또는 AI-알킬 화합물;

b) 1 또는 그 이상의 Si-OR, Si-OCOR 또는 Si-NR₂ 결합(R은 히드로 카르빌라디칼)을 함유하는 실리콘화합물;

c) 기본 지지율로 상기 디 할라이드가 Ti-할라이드 또는 Ti-할로알코올레이트로 지지되는 능동의 무수 Mg-디 할라이드로 구성되는 고체 및 하기 화합물에서 선택한 전자-도우너 화합물 ;

1) COOR기의 R 히드로 카르빌라디칼이 3탄소원자 이하를 함유하고 상기 R라디칼중의 적어도 하나가 2탄소원자를 함유하는 오르토 위치가 COOH기를 갖는 방향족 비카르복실산의 모노 및 디에스테르;

2) R'하이드로 카르빌라디칼이 3~200원자를 함유하는 포화 또는 불포화측쇄 라디칼, 또는 7~200 원자를 갖는 아릴 알킬라디칼 또는 에스테르카르보닐기에 직접 또는 메틸렌기를 통하여 연결된 3~200 원자를 갖는 아릴라디칼이고, R'가 3탄소 원자 이하의 하이드로 카르빌 라디칼인식 RCCOR'의 포화 또는 불포화 카그복실산의 에스테르, 바람직하고 대표적인 화합물은 디에틸프탈레이트, 메틸에틸프탈레이트, 디에틸-2,3-나프탈렌디카르복실레이트, 메틸 및 에틸피발레이트, 메틸, 및 에틸메타크릴레이트이다.

지시한대로, 폴리카르복실산의 에스테르는 에스테르기 외에 비에스테르화 COOH기를 함유한다.

성분 C)를 제조할 때, 에스테르는 미리 형성된 화합물로 활성 Mg 디할라이드 또는 상기 디할라이드의 선구물질과 접촉시키거나 에스테르는 이를 테면 알코올 또는 알코올 레이트와 아릴 할라이드간의 에스테르화 반응 또는 무수물 또는 폴리카르복실산의 에미에스터와 알코올 간의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응과 같은 공지의 반응 수단으로 원래의 위치에서 만들 수 있다. 또한 에스테르는 다른 공지의 내부 도우너와 혼합시켜 사용할 수 있다.

성분 C)의 기본인 활성 무수 Mg 디 할라이드는 성분 C)의 X-선 분말 스펙트럼이 표면적 $1\text{m}^2/\text{g}$ 인 동일한 디 할라이드의 분말 스펙트럼에 나타나는 가장 강한 회절선의 적어도 30%로 나타나는 디 할라이드 이거나 또는 상기의 가장 강한 회절선이 가장 강한 선의 평면 간의 거리에 대해 이동된 강도 피이크를 갖는 할로로 대체된 X-선 분말 스펙트럼을 나타내는 Mg 디 할라이드 및 (또는) $3\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 표면적을 갖는 Mg 디 할라이드이다.

Mg 디할라이드의 표면적 측정은 비등하는 $TiCl_4$ 로 2시간 처리한 후 성분 C)에서 수행시킨다. 실측치는 Mg 디할라이드의 표면적으로 간주된다. Mg디할라이드의 매우 활성인 형태는 표면적 $1m^2/g$ 인 동일한 할라이드의 스펙트럼에서 나타나는 가장 강한 회절선이 상태 강도가 감소하고 확장되어 할로를 형성하거나 상기의 가장 강한 선이 가장 강한선의 평면간 거리에 대해 이동된 강도 파이크를 갖는 할로로 대체된 X-선 분말 스펙트럼을 나타낸다. 일반적으로 상기 형태의 표면적은 $30\sim40m^2/g$ 이상이고, 특히 $100\sim300m^2/g$ 이다.

활성 형태는 또한 비활성 탄화수소용매중에서 열처리로 상기의 형태로부터 유도할 수 있고 활로의 위치에서 날카로운 X-선 스펙트럼 회절선이 나타난다. 이러한 형태의 날카롭고, 가장 강한 선은 $1m^{\circ}/g$ 의 표면적을 갖는 Mg 디할라이드의 동일한 선에 대해 적어도 30%로 확장된 경우에 나타난다. 바람직한 Mg 디할라이드는 Mg 디클로라이드 및 Mg 디브로마이드이다. 디할라이드의 수분 중의 함량은 일반적으로 1중량 %이하이다. Ti 할라이드 또는 Ti 할로알코올레이트 및 활성 Mg 디할라이드로 지지된 에스테르는 비등의 1,2-디클로로에탄으로 2시간 동안 동일한 처리로써 성분 c)에서 추출할 수 없는 화학적 또는 물리적으로 지지물에 고정된 상술한 화합물을 의미한다.

성분 a), b) 및 c)는 임의의 순서로 서로 반응시키거나, 바람직하기로는 성분 a)와 b)를 성분 c)와 접촉시키기 전에 미리 혼합시키는 것이 좋다.

성분 c)는 성분 a) 및 (또는) b)와 미리 혼합시킬 수 있다. a) 및 b)의 예비 혼합은 통상 실온~중합 반응 방법에 사용되는 온도에서 수행한다.

c) 및 b)의 예비 반응은 고온에서 수행시킬 수 있다. 성분 b)는 성분 c) 자체와 결합하여 반응시킬 수 있다. 성분 b)는 성분 c)로 지지된 할로겐화 Ti화합물에 대해 적어도 1의 몰 비율로 반응시키고 성분 a)로 사용된 Al-알킬화합물에 대해 20 바람직하기로는 0.05~0.3의 몰 비율로 반응시킨다.

성분 c)에서 Mg 디하이드라이드와 이들로 지지된 할로겐화 Ti화합물 사이의 물 비율은 1~500이고, 상기 할로겐화 Ti 화합물과 Mg 디하이드라이드로 지지된 전자 도우너 사이의 물 비율은 0.1~500이다.

b)의 실리콘 화합물은 하기식의 화합물을 포함한다.



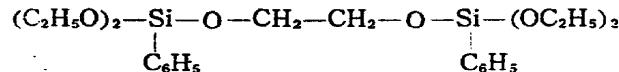
식중, R은 1~20 탄소원자를 갖는 알킬, 알켄일, 아릴, 아릴알킬, 시클로알킬라디칼이고,

Y는 -OR', -OCOR', -NR'이고 R'는 R과 같거나 다르고 R과 동일한 의미를 갖고,

X는 할로겐 또는 수소원자 또는 $-OCOR'$, $-NR_2'$ 이이고 R' 은 R' 과 같거나 다르고 R' 과 동일한 의미를 갖고, m, n 및 p는 m이 0~3, n이 1~4, p가 0~40이고, m+n+p가 4를 만족하는 정수이다.

사용될 수 있는 다른 실리콘 화합물은 2 또는 그 이상의 실리콘이 산소 또는 셀소원자를 통해 서로 결합된 화합물이다.

이러한 화합물의 예는 헥사에톡시디실옥산, 대칭적 디페닐테트라에톡시디실옥산



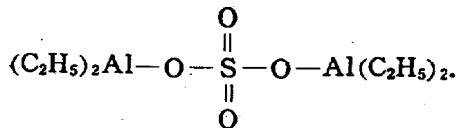
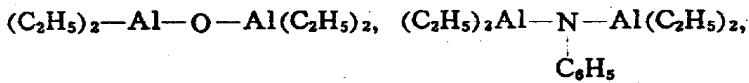
바람직한 실리콘화합물은, 페닐트리에톡시 또는 트리메톡시실란과 같은 페닐알콕시실란, 디페닐메톡시 및 디에톡시실란, 모노클로로 페닐디에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리이소프로록시실란과 같은 알킬알콕시실란이다.

다른 적당한 화합물의 예는 클로로트리에톡시실란, 아세트트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 트리페닐모노에톡시실란, 페닐트리시클로에톡시실란, 페닐디에톡시디에틸아미노실란, 테트라페녹시실란 또는 테트라메톡시실란과 같은 테트라알콕시실란이다.

또한 실리콘 화합물은 이를테면, SiCl_4 같은 할로겐화 실리콘화합물과 알코올 또는 Mg 나 Al 의 알코올레이트와 반응시켜 원래의 위치에서 만들 수 있다.

본 발명의 촉매 중에서 실리콘 화합물은 실리콘 화합물과 할로겐화 Ti 화합물 사이의 몰 비율이 0.05 이상 일반적으로 0.1~5로 다양한 촉매-형성성분 사이의 반응에 고체 생성물을 중에서 결합된 형태로 존재한다.

성분 a)를 형성하는 Al -알킬 화합물은 이를테면 Al -트리메틸, Al -트리이소부틸, Al -트리이소프로필과 같은 Al -트리알킬이고, 하기와 같이 서로 에테로-원자를 통해 결합된 2 또는 그 이상의 Al 원자를 함유하는 화합물이다.



지시한대로, SO_4 또는 SO_3 기를 통해 결합된 Al 원자가 있는 Al -알킬화합물이 적당하다.

Al -알킬 화합물은 AlEt_2Cl 과 같은 Al -알킬할라이드와 혼합하여 사용할 수 있다.

성분 c)는 공자의 방법으로 제조한다. 이러한 방법 중의 하나는 Mg 할라이드와 본 발명에 따른 전자-도우너 화합물은 Mg 디할라이드의 스펙트럼에 착수된 개량된 분쇄생성물의 X-선 스펙트럼이 나타날 때까지 공분쇄 한 후 분쇄된 생성물을 반응시키는 것이다.

이러한 제조 방법은 영국 특허번호 1,559,194호에 기술되었다.

동일한 방법이 미합중국 특허번호 4,1007,413 및 4,107,415호에 기술되었다.

다른 방법은 Mg 디할라이드의 부가 생성물을 아코올과, 활성수소 원자를 함유하지 않는 전자-도우너 화합물의 존재하에서 Ti 화합물과 반응시키는 것이다. 이런 방법은 벨기에 왕국 특허번호 제868,682호에 기술되었다.

독일연방공화국 특허 공개공고번호 제3,022,738호에 기술된 다른 방법에 의하면, Mg 디할라이드와 알코올 사이의 부가생성물을 액상으로 할로겐화 Ti 화합물 및 전자-도우너 화합물과 반응시키는 것이다.

또 다른 방법은 독일연방공화국 특허공개공고번호 제2,924,029호, 미합중국 특허번호 제4,220,554 및 이탈리아공화국 특허 청구번호 27,261/79에 기술되었다.

다른 방법은 Mg 디할라이드, 할로겐화 Ti 화합물 및 전자-도우너화합물을 Mg 디할라아드가 활성화될 때까지 공분쇄하고 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 염화메틸렌, 헥사클로로에탄과 같은 할로겐화 탄화수소중에서 분쇄된 생성물의 혼탁물을 처리하는 것으로 구성된다. 일반적으로 1~4시간 동안 40°C 할로겐화 탄화수소의 비등점에서 처리한다.

다른 방법에 의하면, 애기의 함량이 낮은(바람직하기로는 1중량 %이하) SiO_2 또는 Al_2O_3 같은 다공성 지지물을 Mg 디할라이드와 알코올간의 액체부가 생성물을 함유하고, 지지물은 이를테면, 독일연방공화국 특허청구 제3,022,728호 또는 벨기에왕국특허 제868,682호에 기술된 절차에 따라 용해된 전자-도우너화합물을 함유하는 과량의 TiCl_4 로 처리한다.

모든 상기 방법에서, 최종 생성물은 상기, 활성 형태로 존재하는 Mg 디할라이드를 함유한다.

활성 형태의 Mg 디할라이드의 형성 또는 디할라이드가 활성 형태인 Ti -함유 Mg 디할라이드 지지성분에 대한 다른 공자의 방법은 하기 반응을 기본으로 한다.

-그리나드 시약 또는 MgR_2 화합물(R 은 히드로카르빌라디칼) 또는 상기 MgR_2 화합물과 Al -트리알킬, AlX_3 또는 AlR_mX_n 화합물(X 는 할로겐, R 은 히드로카르빌, $m+n=3$), SiCl_4 또는 HSiCl_3 와 같은 할로겐화 제와의 혼합물의 반응,

-그리나드 시약과 실라놀 또는 폴리실록산, H_2O 또는 알코올과의 반응 및 할로겐화제 또는 TiCl_4 와의 반응,

- Mg 와 알코올 및 할로겐이드릭산과의 반응 또는 Mg 와 히드로카르빌할라이드 및 알코올과의 반응,

- MgO 와 Cl_2 또는 AlCl_3 의 반응

-MgX₂ · nH₂O (X=할로겐)과 할로겐화제 또는 TiCl₄의 반응

-Mg모노 또는 디알코올레이트 또는 Mg카르복실레이트와 할로겐화제의 반응

Ti-할라이드 또는 Ti-할로겐알코올레이트는 특히 Ti-테트라할라이드, Ti-트리할라이드 및 Ti-트리할로겐 알코올레이트를 포함한다. 바람직한 화합물은 TiCl₄, TiBr₄, 2,6-디메틸페녹시트리클로로 티타늄이다.

Ti-트리할라이드는 이를테면, TiCl₄와 Al 또는 유기금속 Al 화합물 또는 수소와의 환원과 같은 공지의 방법에 따라 얻는다.

Ti-트리할라이드의 경우에, 촉매의 성능을 향상시키기 위하여 비곡 부분적이지만 성분 c)를 제조하는 동안 또는 제조한 후 티타늄을 산화시키는 것이 편리하다.

이러한 목적을 위해, 할로겐, 요오드 할라이드가 사용될 수 있다.

바람직한 촉매는 성분 c)의 경우에 MgCl₂, TiCl₄ 및 말레산, 피발산 및 프탈산의 에스테르로부터 얻고, b)의 경우는 페닐 또는 에틸트리에톡시실란 또는 디페닐디메톡시 또는 디에톡시실란이다. 성분 a)는 Al-트리에틸 또는 Al-트리이소부틸과 같은 Al-트리알킬이다. 성분 c)는 영국 특허번호 1,559,194, 벨기에왕국 특허번호 868,682, 독일연방공화국 특허공개 공고번호 2,924,024, 미합중국 특허 4,220,554, 이탈리아공화국 특허청구 제27,261/79호 또는 독일연방 공화국 특허공개 공고번호 3,022,738에 기술된 방법에 따라 제조한다.

성분 c) 제조의 바람직한 방법은 MgCl₂, TiCl₄ 및 에스테르의 공분쇄와 분쇄된 생성물을 1,2-디클로로에탄과 같은 할로겐화 탄화수소로 처리하는 것을 포함한다.

본 발명에 따른 촉매는 비활성 탄화수소 용매의 존재 또는 부재하에서 또는 기체상에서 또는 이를테면, 액상중합단계와 기체상 단계를 결합함으로써 액상에서 중합반응을 수행시키는 공지의 방법에 따라 알파-올레핀을 중합시키는데 사용된다.

대기압 또는 대기압 이상에서 온도는 일반적으로 40° ~ 160°C, 바람직하기로는 60° ~ 90°C이다.

분자량 조절로 수소 또는 다른 형태의 조절이 사용된다. 촉매는 특히 프로필렌, 부텐-1, 스틸렌, 4-메틸펜텐의 중합에 적당하다.

촉매는 공지의 방법에 따라 프로필레 및 에틸레의 혼합물을 중합하여 낮은 온도에서 양호한 내충격성을 갖는 개방된 폴리프로필렌(소위 프로필렌과 에틸렌의 블록 공중합체)을 만들거나 프로필렌과 소량의 에틸렌과의 임의의 결정적 공중합체를 얻기 위해서 사용된다.

하기 실시예는 본 발명을 제한하는 것이 아니라 단순히 설명할 목적으로 기술된다.

[실시예 1~2]

질소대기의 압력으로 유지된 자기교반기 및 60°C로 정온된 열전대가 장치된 전체 부피가 3l인 스테인레스 강 오토클레이브에 탈기체된 1000ml의 혼탁액과 5m몰의 트리에틸알루미늄을 함유하는 무수 n-헵탄, 페닐트리에톡시실란(PES) 및 프로필렌을 공급하면서 에틸벤조에이트 대신 표 1의 에스테르를 사용하여 이탈리아공화국 특허청구 27,261/79의 실시예 1에 따라 제조한 고체촉매 성분을 넣는다.

이와 같이 제조한 촉매 성분은 표면적 1m²/g인 MgCl₂의 스펙트럼에 나타나는 가장 강한 회절선이 상대 강도로 감소하고 확장하여 할로를 형성하는 X-선 분말 스펙트라를 나타낸다.

오토클레이크를 밀폐시킨 후 수소를 0.2 기압까지 넣고, 온도를 70°C로 하고 동시에 프로필렌을 전압이 7기압이 될 때까지 넣는다. 중합하는 동안, 단위체를 계속적으로 공급함으로써 압력을 일정하게 유지한다. 4시간 후, 급냉으로 중합을 중지시키고, 중합 슬러리의 기체를 제거한다. 중합체를 여과시켜 용매로부터 분리시키고 70°C에서 뜨거운 설소 중에서 건조시킨다. 여과물에 용해된 중합체의 양을 단리시켜 무게를 측정하고 이소타티시티 계수(I.I.)를 계산하기 위해 비등하는 n-헵탄에 가용인 중합체를 모운다. 사용된 촉매 성분의 양과 상기 성분 중의 Ti함량, 트리에틸알루미늄에 대한 페닐트리에톡시실란의 몰비, 넣은 촉매 성분에 대한 중합체의 수율, 이소타티시티 계수(I.I.), 고체촉매 성분의 표면적 및 135°C 테트랄린 중에서 결정한 고유점도는 표 1에 기록되었다.

[실시예 3]

하기에 따라 제조된 고체 촉매성분을 사용하여 실시예 1을 반복한다. 표 II에 기록된 무수 MgCl₂, 에스테르 및 에스테르에 대해 몰 비율이 1:1인 TiCl₄를 전체 부피가 1l이고, 직경 16mm의 스테인레스강 볼 13kg을 함유하는 N.V. TEMA'S, Gravenhage(네덜란드)에 의해 제조된 VIBRATOM형의 진동분쇄기 중에서 코-그라운드(Co-ground)한다. 전체부피(진공)의 100g/g와 동일한 충전계수를 사용한다. 분쇄기의 내부온도는 25°C이고 그라인딩은 72시간한다. 분쇄기, 그라인딩의 충전 및 분쇄기의 방전은 질소 대기 중에서 발생한다. 10g의 코-그라운드 생성물을 80°C에서 2시간 동안 100ml의 1,2-디클로로에탄과 접촉시킨다.

다음으로, 1,2-디클로로에탄을 80°C에서 여별하고 잔여고체생성물을 여과물로부터 염소이온이 사라질 때까지 실온에서 n-헵탄으로 반복해서 세척한 후 헵탄 혼탁액에 방치한다.

이와 같이 제조한 촉매성분은 표면적 1m²/g인 MgCl₂의 스펙트럼에 나타나는 가장 강한 회절선이 상대 강도로 감소하고 확장하여 할로를 형성하는 X-선 분말스펙트럼을 나타낸다.

에스테르의 형태, 고체촉매성분의 특성 및 중합시험결과는 표 II에 기록되었다.

[실시예 4]

이탈리아공화국 특허 청구번호 26,908A/78의 실시예 3에 따라 제조한 고체촉매 성분을 사용하여 실시예 1을 반복한다. 구상입자의 고체부가 생성물 $-MgCl_2 \cdot 2.5C_2H_5OH$ 를 Mg /에스테르의 몰비율이 100이 고, $TiCl_4/C_2H_5OH$ 의 몰비율을 10으로 하여 부가 생성물 $TiCl_4$ -에스테르의 혼탁액에 천천히 첨가한다. 전체 $100^{\circ}C$ 로 가열하고, 상기 온도에서 2시간 유지시킨 후 $100^{\circ}C$ 에서 여과한다. 생성 고체 생성물을 $120^{\circ}C$ 에서 2시간동안 110ml의 $TiCl_4$ 로 처리한다. 다음으로 $TiCl_4$ 를 여별하고 고체를 염소이온이 사라질때까지 $90^{\circ}C$ 에서 실온까지 n-헵탄으로 세척한 후, 헵탄 용액에 방치한다. 이와같이 제조한 촉매성분은 실시예 1의 촉매성분의 X-선 스펙트럼과 동일한 X-선 스펙트라를 나타낸다. 에스테르, 고체촉매 성분의 특성 및 중합시험 결과는 표 1에 기록되었다.

[비교 실시예 1 및 2]

이탈리아공화국 특허청구 번호 27,261/79의 실시예 1에 따라 제조한 고체촉매성분을 사용하여 실시예 1을 반복한다.

X-선 분말스펙트럼은 실시예 1의 스펙트럼과 유사하다.

중합 시험 결과는 표 1에 기록되었다.

[비교 실시예 3]

이탈리아공화국 특허청구번호 26,908A/78호의 실시예 3에 따라 제조한 고체촉매 성분을 사용하여 실시예 4를 반복한다.

촉매 성분의 X-선 스펙트럼은 실시예 1~2의 스펙트럼과 유사하다. 고체 생성물의 특성 및 중합 시험 결과는 표 1에 기록되었다.

[표 1]

실시예 번호	고체촉매성분			중합				
	에스테르	$MgCl_2$ 에스테르 그라인딩 물/몰	고체성분 의 량 %	$Al(C_2H_5)_3$ PES mols/ ole	촉 매 mg	수 용 체 g 중합체 g 촉매성분	I.I.	η in h dl/g
1	디에틸프탈레이트	14	2.3	20	50	7,800	93.3	1.4
2	에틸메타크릴레이트	7	2.9	10	47	7,800	90.7	1.3
3	에틸벤조일아세테이트	7	2.2	10	43	4,900	95.4	1.2
4	모노에틸프탈레이트	6	2.8	20	26	6,000	96.9	1.3
비교실시 예 1	에틸벤조에이트	7	2.0	10	46	6,000	90.6	1.4
" 2	"	7	2.0	5	47	4,000	92.7	1.6
" 3	"		3.8	3	45	4,500	94	1.5

(57) 청구의 범위

청구항 1

가) 산소 또는 질소 원자를 통하여나 또는 SO_4 또는 SO_3 기를 통하여 서로 연결된 2 또는 그 이상의 AI 원자를 포함하는 AI-트리알킬 또는 AI-알킬 화합물;

나) R이 히드로카르빌기인 하나 이상의 $Si-OR$, $Si-OCOR$ 또는 $Si-NR_2$ 결합을 포함하는 실리콘 화합물;

다) 필수성분으로서 활성형태의 무수 Mg -디할라이드 및 상기 디할라이드상에 지지된 Ti -할라이드 또는 Ti -할로알코올레이트 및 하기 화합물;

$COOR$ 기의 히드로카르빌기 R이 3개 이하의 탄소원자를 포함하며 상기 기중의 적어도 하나가 2개의 탄소원자를 포함하는 오르토위치에 $COOH$ 기를 갖는 방향족 중카르복실산의 모노 및 디에스테르;

히드로카르빌기 R이 3~20개의 탄소원자를 포함하는 포화 또는 불포화직쇄기이거나 또는 탄소수 7~20의 아릴알킬기이거나 또는 탄소원자수 3~20의 알밀기이고 R'기가 탄소원자수 3이하의 히드로카르빌기인식 $RCCOR'$ 의 포화 및 불포화 카르복실산의 에스테르 중에서 선택된 전자-공여체 화합물로 이루어진 알파-올레핀 중합용 촉매조성을.

