

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶	(45) 공고일자	2003년02월11일	
C08F 297/08	(11) 등록번호	10-0359370	
C08F 4/642	(24) 등록일자	2002년10월21일	
(21) 출원번호	10-1996-0705604	(65) 공개번호	특1997-0702307
(22) 출원일자	1996년 10월 07일	(43) 공개일자	1997년 05월 13일
번역문제출일자	1996년 10월 07일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1996/00261	(87) 국제공개번호	W0 1996/24627
(86) 국제출원일자	1996년02월07일	(87) 국제공개일자	1996년08월15일
(81) 지정국	국내특허 : 캐나다 중국 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기 에스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프 랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 터키 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		
(30) 우선권주장	95-19512 1995년02월07일 일본(JP) 95-19514 1995년02월07일 일본(JP) 95-19515 1995년02월07일 일본(JP)		
(73) 특허권자	미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 일본국 도쿄도 지요다구 가스미가세키 3-2-5		
(72) 발명자	수기무라 켄지 일본국 야마구찌켄 구가군 와끼쪼오 와끼 6쪼오메 1-2 미쓰이세 키유 가가쿠 고교 가부시끼가이샤 내 끼오까 마모루 일본국 야마구찌켄 구가군 와끼쪼오 와끼 6쪼오메 1-2 미쓰이세 키유 가가쿠 고교 가부시끼가이샤 내		
(74) 대리인	문기상, 조기호, 문두현		

심사관 : 김장강

(54) 올레핀중합체의제조방법

영세서

기술분야

<1> 본 발명은 올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것이며, 특히 강성등의 기계적 강도가 우수할 뿐 아니라 우수한 충격강도를 갖는 올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 결정질 폴리프로필렌은 종래로부터 우수한 강성, 내열성 및 표면광택을 갖는 중합체로서 알려져 있다. 또한 폴리프로필렌성분 및 고무성분의 2종류를 함유한 프로필렌 블록 공중합체는 결정질 폴리프로필렌보다 내충격성이 더욱 향상된 프로필렌 중합체로서 알려져 있다.

<3> 프로필렌 중합체는 비중이 적으며 용이하게 재생이 가능한 특징이 있으므로, 환경보호면에서 중요시되어 왔으며 더욱 광범위한 용도에 적용하는 것이 요망되고 있다.

<4> 따라서 프로필렌 중합체, 특히 결정질 폴리프로필렌의 충격강도를 가일층 향상시킬 것이 요망되고 있다.

<5> 프로필렌 중합체의 충격 강도를 향상시키기 위해서 종래로부터 상술한 바와 같이 프로필렌 블록 공중합체를 형성하는 방법 및 결정질 폴리프로필렌에 폴리에틸렌 또는 고무류 재료등의 개질제를 첨가하여 폴리프로필렌 조성물을 형성하는 방법이 알려져 있다. 통상 알려져 있는 고무를 재료의 예로서는 비결정질 또는 저정질 에틸렌/프로필렌 랜덤 공중합체(EPR), 폴리이소부틸렌, 폴리부타디엔등을 들 수가 있다.

<6> 상기와 같은 고무류 재료를 첨가하여 내충격성을 향상시키기 위해서는, 그것들을 폴리프로필렌에 대량으로 첨가할 필요가 있다. 그러나 대량의 고무류 재료를 함유한 폴리프로필렌 조성물은 충격강도는 향상되나, 강성등의 기계적 강도, 내열성, 표면경도등이 현저히 열화된다.

<7> 이와 같은 이유로 인하여 고무류 재료와 함께 탤크등의 무기 충전제도 첨가하여 강성을 부여하는 폴리프로필렌 조성물이 제안되었다.

<8> 그러나 대량의 고무류 재료를 함유한 폴리프로필렌 조성물에 탤크등의 무기 충전제를 첨가하여 강성을 향상시키는 데는 한계가 있기 때문에, 높은 강성을 요구하는 용도에는 이와 같은 폴리프로필렌 조

성물을 적용할 수 없는 문제점이 있다.

<9> 또한 종래의 제조방법으로 얻어지는 프로필렌 중합체는 상황에 따라서는 충분한 강성과 내열성을 얻을 수가 없으므로, 그 용도에 제한을 받게 된다.

<10> 따라서 현재로서는 강성등의 기계적 강도, 성형성, 내열성등이 우수할 뿐 아니라 우수한 충격 강도를 갖는 프로필렌 중합체를 얻을 수 있는 올레핀 중합체의 제조방법의 개발이 요망되고 있다.

<11> 본 발명은 상술한 바와 같은 상황하에서 이루어진 것으로서, 강성등의 기계적 강도, 성형성, 내열성등이 우수할 뿐 아니라 우수한 충격강도를 갖는 프로필렌 중합체를 얻을 수 있는 올레핀 중합체의 제조방법을 제공하는 것이 본 발명이 목적이다.

발명의 상세한 설명

<12> 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제1의 제조방법은:

<13> (i) 프로필렌을 단독 중합하거나 프로필렌과 프로필렌 이외의 α -올레핀을 공중합하여 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성하는 공정과 (ii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 형성하는 공정을, 임의의 순서대로 올레핀중합용 촉매(1)의 존재하에서 실시하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하며, 상기 촉매(1)는:

<14> (A) 마그네슘, 티타늄, 할로겐, 전자공여체를 함유한 고체 티타늄 촉매성분,

<15> (B) 유기금속 화합물

<16> 및 필요에 따라서,

<17> (C) 전자공여체으로 되며;

<18> 다음에 이 중합계에 올레핀중합용 촉매(2)를 첨가하고, 상기 촉매(2)는:

<19> (D) 시클로펜타디에닐 골격의 배위자를 함유한 천이금속 화합물, 및

<20> (E) (E-1) 유기알루미늄 옥시 화합물, 및/또는

<21> (E-2) 루이스산 또는 이온성화합물로 되며;

<22> (iii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 형성한다.

<23> 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제2의 제조방법은:

<24> (i) 프로필렌을 단독 중합하거나 프로필렌과 프로필렌 이외의 α -올레핀을 공중합하여 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성하는 공정과 (ii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 형성하는 공정을, 임의의 순서대로 올레핀중합용 촉매(3)의 존재하에서 실시하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하며, 상기 촉매(3)는:

<25> (A) 마그네슘, 티타늄, 할로겐, 전자공여체를 함유한 고체 티타늄 촉매성분, 그 것에 담지된

<26> (D) 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 함유한 천이금속 화합물로 된 [I-1] 고체 천이금속 촉매성분,

<27> 및 필요에 따라서

<28> (C) 전자공여체으로 되며;

<29> 다음에 이 중합계에 (E) (E-1) 유기알루미늄 옥시 화합물 및/또는 (E-2) 루이스산 또는 이온성화합물을 첨가하고;

<30> (iii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 형성한다.

<31> 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제2의 제조방법에서는 고체 천이금속 촉매성분[I-1] 대신에, (D-1) 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 함유한 천이금속 화합물과, 그 것에 담지된 (A-1) 마그네슘, 티타늄, 할로겐, 전자공여체를 함유한 티타늄 촉매성분으로 된 고체 천이금속 촉매성분[I-2]을 사용하여 올레핀중합용 촉매(4)를 형성할 수가 있으며, 이 촉매(4)를 촉매(3) 대신에 사용할 수가 있다.

<32> 올레핀 중합체의 제3의 제조방법은:

<33> (i) 프로필렌을 단독 중합하거나 프로필렌과 프로필렌 이외의 α -올레핀을 공중합하여 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성하는 공정과 (ii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 형성하는 공정을, 임의의 순서대로 올레핀중합용 촉매(5)의 존재하에서 실시하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하며, 상기 촉매(5)는:

<34> (A) 마그네슘, 티타늄, 할로겐, 전자공여체를 함유한 고체 티타늄 촉매성분, 그것에 담지된

<35> (E) (E-1) 유기알루미늄 옥시 화합물, 및/또는 (E-2) 루이스산 또는 이온성화합물로 된 [I-3] 고체 천이금속 촉매성분,

<36> (B) 유기금속 화합물,

<37> 및 필요에 따라서

- <38> (c) 전자공여체로 되며;
- <39> 다음에 이 중합계에 (D) 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 함유한 천이금속 화합물을 첨가하고;
- <40> (iii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 형성한다.

도면의 간단한 설명

- <41> 도1은 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제1의 제조방법을 나타낸 플로우차트.
- <42> 도2는 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제2의 제조방법을 나타낸 플로우차트.
- <43> 도3은 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제2의 제조방법을 나타낸 다른 플로우차트.
- <44> 도4는 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제3의 제조방법을 나타낸 플로우차트.
- <45> 다음에 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제조방법에 대해 자세히 설명한다.
- <46> 여기에서 사용하는 용어 "중합"이라는 뜻은 "단독중합"에만 한정되는 것이 아니라 "공중합"에도 적용된다. 또한 여기에서 사용하는 "중합체"라는 뜻은 "단독중합체"에만 한정되는 것이 아니라 "공중합체"에도 적용된다.
- <47> 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제조방법에서는 프로필렌 블록 공중합체 성분과 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분으로 된 올레핀 중합체는 중합에 의해 제조된다.
- <48> 구체적으로는 (i) 결정질 폴리프로필렌 성분을 제조하는 공정과 (ii) 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 제조하는 공정을 임의의 순서대로 올레핀중합용 촉매를 사용하여 실시함으로써 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성한 후에, 이 중합계에 다른 촉매성분을 첨가하고, 최종적으로 (iii) 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 제조함으로써 올레핀 중합체를 제조한다.
- <49> 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제1의 방법에서는 우선 (A) 고체 티타늄 촉매성분, (B) 유기금속 화합물, 및 필요에 따라서 (C) 전자공여체로 된 올레핀중합용 촉매(1)를 사용하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하고; 다음에 이 중합계에 (D) 특정의 천이금속 화합물 및 (E) (E-1) 유기알루미늄 옥시화합물 및/또는 (E-2) 루이스산 또는 이온성화합물로 된 올레핀중합용 촉매(2)를 첨가하여;
- <50> (iii) 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 형성함으로써 올레핀 중합체를 제조한다.
- <51> 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제2의 방법에서는 우선 (A) 고체 티타늄 촉매성분, 및 그것에 담지된 (D) 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 함유한 천이금속 화합물로된[I-1] 고체 천이금속 촉매성분, (B) 유기금속 화합물, 및 필요에 따라서 (C) 전자공여체로 된 올레핀중합용 촉매(3)를 사용하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하고; 다음에 이 중합계에 (E) (E-1) 유기알루미늄 옥시화합물 및/또는 (E-2) 루이스산 또는 이온성화합물을 첨가하고; (iii) 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 형성함으로써 올레핀 중합체를 제조한다.
- <52> 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제2의 제조방법에서는 올레핀중합용 촉매(3)를 형성하는 고체 천이금속 촉매성분[I-1] 대신에 (D-1) 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 함유한 천이금속 화합물과, 그 것에 담지된 (A-1) 마그네슘, 티타늄, 할로겐, 전자공여체를 함유한 티타늄 촉매성분으로 된 고체 천이금속 촉매성분[I-2]을 사용하여 올레핀중합용 촉매(4)를 형성할 수가 있으며, 이 촉매 (4)를 촉매(3) 대신에 사용할 수가 있다.
- <53> 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제3의 방법에서는 우선 (A) 고체 티나늄 촉매성분, 및 그 것에 담지된 (E) (E-1) 유기알루미늄, 옥시화합물, 및/또는 (E-2) 루이스산 또는 이온성화합물로 된 [I-3] 고체 천이금속 촉매성분,
- <54> (B) 유기금속 화합물, 및 필요에 따라서 (C) 전자공여체로 된 올레핀중합용 촉매(5)를 사용하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하고; 다음에 이 중합계에 (D) 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 함유한 천이금속 화합물을 첨가하고; (iii) 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 형성함으로써 올레핀 중합체를 제조한다.
- <55> 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제조방법에서 사용하는 각 촉매성분을 하기에 설명한다.
- <56> **(A) 고체티타늄촉매성분**
- <57> 상기 고체티타늄촉매성분(A)은 티타늄화합물, 마그네슘 화합물 및 전자공여체를 서로 접촉시켜 제조할 수 있다.
- <58> 상기 고체티타늄촉매성분(A)의 제조에 사용할 수 있는 티타늄화합물은 예를들면 하기식으로 표시되는 4가의 티타늄 화합물들을 들 수 있다.
- $$Ti(O\text{R})_gX_{4-g}$$
- <60> 상기 식에서 R은 탄화수소기, X는 할로겐원자, g는 $0 \leq g \leq 4$ 이다.
- <61> 상기 화합물들의 구체 예를들면 하기와 같다.
- <62> $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 등의 태트라할로겐화티타늄;

- <63> $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(0-n-C_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$, $Ti(0-iso-C_4H_9 \cdot Br_3)$ 등의 트리할로겐화 알콕시티타늄;
- <64> $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(0-n-C_4H_9)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 등의 디할로겐화 디알콕시티타늄,
- <65> $Ti(OCH_3)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(0-n-C_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Br$ 등의 모노할로겐화 트리알콕시티타늄;
- <66> $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(0-n-C_4H_9)_4$, $Ti(0-iso-C_4H_9)_4$, $Ti(0-2-에틸헥실)_4$ 등의 테트라알콕시티타늄들을 수 있다.
- <67> 이를 중에서 할로겐 함유티타늄화합물이 바람직하고, 테트라할로겐화 티타늄이 더 바람직하고, 4 염화티타늄이 특히 바람직하다.
- <68> 이들 티타늄화합물은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종류 이상을 조합해서 사용하여도 좋다. 또, 이들의 티타늄화합물은 탄화수소화합물 또는 할로겐화 탄화수소화합물들에 희석하여 사용할 수 있다.
- <69> 고체티타늄촉매성분(A)의 제조에 사용되는 마그네슘화합물로서는 환원성을 갖거나 갖지 않는 마그네슘 화합물을 들 수 있다.
- <70> 환원성을 갖는 마그네슘 화합물은 예를들면 마그네슘-탄소결합 또는 마그네슘-수소결합을 갖는 마그네슘 화합물이다.
- <71> 환원성을 갖는 마그네슘 화합물의 구체예를 들면 하기와 같다.
- <72> 디메틸마그네슘, 디에틸마그네슘, 디프로필마그네슘, 디부틸마그네슘, 디아밀마그네슘, 디헥실마그네슘, 디데실마그네슘, 에틸염화마그네슘, 프로필염화마그네슘, 부틸염화마그네슘, 헥실염화마그네슘, 아밀염화마그네슘, 부틸에톡시마그네슘, 에틸부틸마그네슘, 부틸마그네슘 하이드라이드등이 있다.
- <73> 이들 마그네슘화합물은 단독으로 또는 후술하는 금속화합물과 함께 착화합물을 형성하여 사용할 수 있다. 이들 마그네슘 화합물은 금속마그네슘과 상응하는 화합물의 반응에 의하여 유도된 액체 또는 고체이어도 좋다.
- <74> 또한 마그네슘 화합물은 상기 촉매제조방법중에 금속마그네슘으로부터 유도된 것이어도 좋다.
- <75> 환원성을 갖지 않은 마그네슘화합물의 구체적인 예로서는,
- <76> 염화마그네슘, 브롬화마그네슘, 요드화마그네슘, 불화마그네슘등의 할로겐마그네슘;
- <77> 메톡시염화마그네슘, 에톡시염화마그네슘, 이소프로록시염화마그네슘, 부톡시염화마그네슘, 옥톡시염화마그네슘등의 알콕시마그네슘할라이드;
- <78> 페녹시염화마그네슘, 메틸페녹시염화마그네슘등의 아릴옥시마그네슘할라이드;
- <79> 에톡시마그네슘, 이소프로록시마그네슘, 부톡시마그네슘, n-옥톡시마그네슘, 2-에틸헥속시마그네슘등의 알콕시마그네슘;
- <80> 페녹시마그네슘, 디메틸페녹시마그네슘등의 아릴옥시마그네슘;
- <81> 라우린산마그네슘, 스테아린산마그네슘등의 마그네슘의 카본산염등을 들 수 있다.
- <82> 이들 환원성을 갖지 않는 마그네슘화합물은 상술한 바와같은 환원성을 갖는 마그네슘 화합물에서 유도된 화합물 또는 촉매성분의 제조시에 유도된 화합물이라도 좋다. 환원성을 갖지 않은 마그네슘 화합물을 환원성을 갖는 마그네슘 화합물로부터 유도하려면, 예를들면 환원성을 갖는 마그네슘화합물을 할로겐, 할로겐화합물, 할로겐함유 유기규소화합물, 할로겐함유 알루미늄화합물, 에스테르, 알콜, 케톤, 알데히드등의 활성 탄소-산소 결합을 갖는 화합물 또는 폴리실록산화합물과 접촉시키면 된다.
- <83> 본 발명에서는 환원성을 갖거나 갖지 않는 상기 마그네슘 화합물이외에 다른 금속과 상기 마그네슘화합물의 착화합물 또는 다른 금속 화합물과의 혼합물도 사용할 수 있다. 또한 상기 마그네슘 화합물들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합 사용할 수 있다.
- <84> 상기 기재한 것들 이외의 기타 각종 마그네슘 화합물을 사용하여 고체티타늄촉매성분(A)을 제조할 수도 있으나, 최종으로 얻어지는 고체티타늄촉매성분(A)중에서 할로겐함유 마그네슘화합물 형태인 것들이 바람직하다. 따라서 할로겐을 함유치 않는 마그네슘 화합물을 사용하는 경우, 마그네슘 화합물을 촉매성분제조시에 할로겐함유 화합물과 접촉시키는 것이 바람직하다.
- <85> 상기 마그네슘 화합물들중에서 환원성을 갖지 않는 마그네슘 화합물이 바람직하고, 할로겐함유 마그네슘이 보다 바람직하고, 염화마그네슘, 염화알콕시마그네슘 및 염화아릴옥시마그네슘이 특히 바람직하다.
- <86> 본 발명에서 사용하는 고체티타늄촉매성분(A)은 상기한 티타늄화합물, 마그네슘화합물과 전자공여체(a)를 접촉시켜 제조한다.
- <87> 상기 고체티타늄촉매성분(A)의 제조에서 사용하는 전자공여체(a)의 예를들면 하기와 같다:
- <88> 알콜, 페놀, 케톤, 알데히드, 카르복시산, 유기산할라이드, 유기산 또는 무기산의 에스테르, 에테르, 산아미드, 산무수물, 암모니아, 아민, 니트릴, 이소시아네이트, 질소함유환상화합물 및 산소함유환상화합물.
- <89> 보다 구체적으로 메타놀, 에타놀, 프로파놀, 부타놀, 펜타놀, 헥사놀, 2-에틸헥사놀, 옥타놀, 도데카놀, 옥타데실알콜, 올레일알콜, 벤질알콜, 페닐에틸알콜, 쿠밀알콜, 이소프로필알콜, 이소프로필벤질알콜등의 탄소수 1~18의 알콜류;

- <90> 트리클로로메타놀, 트리클로로에타놀, 트리클로로헥사놀등의 탄소수 1~18의 할로겐함유알콜류;

<91> 폐놀, 크레졸, 키실레놀, 에틸페놀, 프로필페놀, 노닐페놀, 쿠밀페놀, 나프톨등의 저급알킬기를 가질 수 있는 탄소수 6~20의 폐놀류;

<92> 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세토페논, 벤조페논, 벤조퀴논등의 탄소수 3~15의 케톤류;

<93> 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 옥틸알데하이드, 벤즈알데하이드, 툴루알데하이드, 나프트알데하이드등의 탄소수 2~15의 알데하이드,

<94> 개미산메틸, 초산메틸, 초산에틸, 초산비닐, 초산프로필, 초산옥틸, 초산시클로헥실, 프로피온산에틸, 낙산메틸, 길초산에틸, 클로로초산메틸, 디클로로초산에틸, 메타크릴산메틸, 크로톤산에틸, 시클로헥산카본산에틸, 안식향산메틸, 안식향산에틸, 안식향산프로필, 안식향산부틸, 안식향산옥틸, 안식향산시클로헥실, 툴루일산에틸, 툴루일산아밀, 에틸안식향산에틸, 아니스산메틸, 아니스산에틸, 에톡시벤조산에틸, γ - 부틸로락톤, δ - 발레로락톤, 쿠말린, 프타라이드, 탄산에틸등의 탄소수 2~30의 유기산에스테르;

<95> 아세틸클로라이드, 벤조일클로라이드, 툴루일클로라이드, 아니스산클로라이드등의 탄소수 2~15의 산할라이드류;

<96> 메틸에테르, 에틸에테르, 이소프로필에테르, 부틸에테르, 아밀에테르, 테트라하이로후란, 아니솔, 디페닐에테르등의 탄소수 2~20의 에테르류;

<97> N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸벤즈아미드, N,N-디메틸툴루아미드등의 산아미드류;

<98> 메틸아민, 에틸아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리벤질아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민등의 아민류;

<99> 아세토니트릴, 벤조니트릴, 트리니트릴등의 니트릴류;

<100> 무수초산, 무수프탈산, 무수안식향산등의 산무수물류;

<101> 피롤, 메틸피롤, 디메틸피롤등의 피롤류;

<102> 피롤린류;

<103> 피롤리딘류;

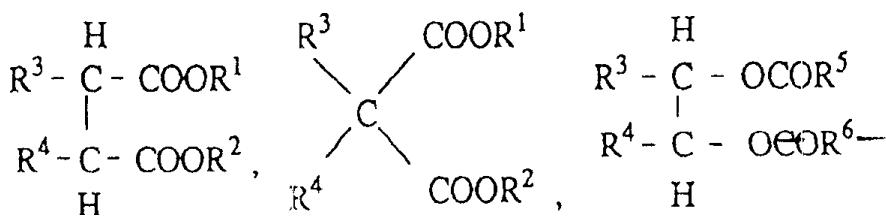
<104> 인돌류;

<105> 피리딘, 메틸피리딘, 에틸피리딘, 프로필피리딘, 디메틸피리딘, 에틸메틸피리딘, 트리메틸피리딘, 페닐피리딘, 벤질피리딘 및 염화피리딘등의 피리딘류;

<106> 피페리딘, 큐놀린 및 이소큐놀린등의 질소함유 환상화합물;

<107> 테트라하이드로후란, 1,4-시네올, 1,8-시네올, 편올후란, 메틸후란, 디메틸후란, 디페닐후란, 벤조후란, 큐마란, 프탈란, 테트라하이드로피란, 피란 및 디하이드로후란등의 산소함유 환상화합물;

<108> 상기 유기산 에스테르의 양호 예를들면 하기식의 골격을 갖는 폴리카르복실레이트를 들 수 있다.



- <110> 상기 식중, R^1 은 치환 또는 비치환의 탄화수소기이고,

<111> R^2 , R^5 , R^6 은 수소원자, 치환 또는 비치환의 탄화수소기이고, R^3 , R^4 는 수소원자 치환 또는 비치환의 탄화수소기이며, 또 R^3 , R^4 는 적어도 한쪽이 치환 또는 비치환의 탄화수소기가 바람직하다.

<112> 또 R^3 과 R^4 는 서로 연결되어서 환상구조를 형성하고 있어도 좋다. 상기 탄화수소기 $R^1 \sim R^6$ 이 치환된 경우, 치환기는 N, O, S등의 다른 원자를 함유하며, C-O-C, COOR, COOH, OH, SO₃H, -C-N-C- 및 NH₂등의 기들을 갖는다.

<113> 상기 폴리카르복시산에스테르의 구체예를들면 하기와 같다.

<114> 디에틸썩신에이트, 디부틸썩신에이트, 디에틸메틸썩신에이트, 디이소부틸 α -메틸글루탈레이트, 디에틸메틸말론에이트, 디에틸에틸말론에이트, 디에틸이소프로필말론에이트, 디에틸부틸말론에이트, 디에틸페닐말론에이트, 디에틸디에틸말론에이트, 디에틸디부틸말론에이트, 모노옥틸말레이이트, 디옥틸말레이이트, 디부틸말레이이트, 디부틸부틸말레이이트, 디에틸부틸말레이이트, 디이소프로필 β -메틸글루탈레이트, 디알릴에틸썩신에이트, 디-2-에틸헥실휴말에이트, 디에틸이타콘에이트 및 디옥틸시트라콘에이트등의 지방족 폴리카르복시산에스테르;

<115> 디에틸1,2-시클로헥산카르복시레이트, 디이소부틸1,2-시클로헥산카르복시레이트, 디에틸테트라하

이드로프탈레이트 및 디에틸나디에이트등의 자환족 폴리카복시산에스테르,

<116> 모노에틸프탈레이트, 디메틸프탈레이트, 메틸에틸프탈레이트, 모노이소부틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 에틸이소부틸프탈레이트, 디-n-프로필프탈레이트, 디이소프로필프탈레이트, 디-n-부틸프탈레이트, 디이소부틸프탈레이트, 디-n-헵틸프탈레이트, 디-2-에틸헥실프탈레이트, 디-n-옥틸프탈레이트, 디네오펜틸프탈레이트, 디데실프탈레이트, 벤질부틸프탈레이트, 디페닐프탈레이트, 디에틸나프탈렌디카르복시레이트, 디부틸나프탈렌디카르복시레이트, 트리에틸트리멜리테이트 및 디부틸트리멜리테이트등의 방향족 폴리카르복시산에스테르;

<117> 3,4-후란디카르복시산 등의 헤테로환상폴리카르복시산 에스테르가 있다. 그외에

<118> 디에틸아디페이트, 디이소부틸아디페이트, 디이소프로필세바케이트, 디-n-부틸세바케이트, 디-n-옥틸세바케이트 및 디-2-에틸헥실세바케이트등의 장쇄 디카르복시산의 에스테르가 있다.

<119> 본 발명에서는 후술하는 유기규소화합물, 폴리에테르화합물같은 전자공여체(C)도 전자공여체(a)로 사용할 수 있다.

<120> 상기 화합물이외에 물 및 양이온성, 음이온성, 비이온성 계면활성제도 사용할 수 있다.

<121> 상기 화합물중 전자공여체(a)로는 카르복시산에스테르가 바람직하고, 폴리카르복시산에스테르가 보다 바람직하고, 프탈산에스테르가 특히 바람직하다.

<122> 상기 전자공여체는 2종 이상을 조합사용할 수 있다

<123> 티타늄화합물, 마그네슘화합물 및 전자공여체의 접촉에서는 고체티타늄촉매성분(A)을 담체에 담지하기 위하여 미립자 담체를 사용할 수 있다.

<124> 담체의 예를들면 Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , MgO , CaO , TiO_2 , ZnO , Zn_2O , SnO_2 , BaO , ThO 와, 스티렌/디비닐벤젠 공중합체등이 있다.

<125> 이 들중 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZnO 및 Zn_2O 가 바람직하다.

<126> 상기 성분들은 규소, 인 및 알루미늄등의 반응조제의 존재하에 접촉시킬 수 있다.

<127> 고체티타늄촉매성분(A)은 상기 티타늄화합물, 마그네슘 화합물, 전자공여체 종래 공지된 여러가지 방법으로 서로 접촉시킴으로써 제조할 수 있다.

<128> 고체티타늄촉매성분(A) 제조방법의 예를 약술한다.

<129> (1) 마그네슘화합물, 전자공여체 및 탄화수소용매로 구성된 용액을 티타늄화합물과 접촉시켜 고체를 석출시킨후 또는 이와 동시에 유기금속화합물과 접촉시키는 방법.

<130> (2) 마그네슘화합물과 전자공여체로 구성된 착체를 유기금속 화합물과 접촉시킨후 반응생성물을 티타늄화합물과 접촉시키는 방법.

<131> (3) 무기담체와 유기마그네슘화합물의 접촉에 의해 얻어진 생성물에 전자공여체와 함께 티타늄화합물을 접촉시키는 방법.

<132> 이 경우 상기 생성물을 할로겐함유 화합물 및/또는 유기금속화합물과 미리 접촉시킬 수 있다.

<133> (4) 무기 또는 유기담체와, 마그네슘 화합물 및 전자공여체 (및 경우에 따라서 탄화수소용매)를 함유한 용액의 혼합물로부터 마그네슘 화합물이 담지돼 있는 무기 또는 유기담체를 얻고, 이 얻어진 무기 또는 유기 담체에 담지된 마그네슘 화합물을 티타늄화합물과 접촉시키는 방법.

<134> (5) 마그네슘 화합물, 티타늄화합물과 전자공여체(경우에 따라서 탄화수소용매)를 함유한 용액을 무기 또는 유기담체와 접촉시켜 마그네슘 및 티타늄이 담지된 고체티타늄촉매성분을 얻는 방법.

<135> (6) 액상 유기마그네슘 화합물을 할로겐함유 티타늄화합물과 접촉시키는 방법.

<136> 이 방법에서는 전자공여체를 적어도 한번 사용한다.

<137> (7) 액상 유기 마그네슘화합물을 할로겐함유 화합물과 접촉시키고, 얻어진 생성물을 티타늄화합물과 접촉시키는 방법.

<138> 이 방법에서는 전자공여체를 적어도 한번 사용한다.

<139> (8) 알콕시기 함유 마그네슘 화합물과 할로겐함유 티타늄화합물을 접촉시키는 방법.

<140> 이 방법에서는 전자공여체를 적어도 한번 사용한다.

<141> (9) 알콕시기 함유 마그네슘 화합물과 전자공여체로 구성된 착체를 티타늄화합물과 접촉시키는 방법.

<142> (10) 알콕시기 함유 마그네슘 화합물과 전자공여체로 구성된 착체를 유기금속 화합물과 접촉시킨 후, 얻어진 생성물을 티타늄화합물과 접촉시키는 방법.

<143> (11) 마그네슘 화합물, 전자공여체 및 티타늄화합물을 임의의 순서로 접촉시키는 방법, 이 반응 전에 각 성분들을 전자공여체 및/또는 유기금속화합물 또는 할로겐함유 규소화합물등의 반응조제로 예비 처리할 수 있다.

<144> 이 방법에서는 전자공여체를 적어도 한번 사용하는 것이 바람직하다.

<145> (12) 환원성이 없는 액상 마그네슘 화합물을 전자공여체 존재하에서 액상 티타늄화합물과 접촉시

켜 고체마그네슘/티타늄착화합물을 석출시키는 방법.

<146> (13) 상기 방법(12)에서 얻어진 반응 생성물을 티타늄화합물과 더 반응시키는 방법.

<147> (14) 상기 방법(11) 또는 (12)에서 얻어진 반응 생성물을 전자공여체 및 티타늄화합물과 더 반응시키는 방법.

<148> (15) 마그네슘 화합물과 바람직하게는 티타늄화합물 및 전자공여체를 분쇄하여 고체생성물을 얻고, 이 고체생성물을 할로겐, 할로겐화합물 또는 방향족 탄화수소로 처리하는 방법.

<149> 이 방법은 마그네슘 화합물만을 분쇄하는 공정, 마그네슘 화합물과 전자공여체로 구성된 착화합물을 분쇄하는 공정, 또는 마그네슘 화합물과 티타늄화합물을 분쇄하는 공정을 포함할 수 있다.

<150> 또한 상기 분쇄후 상기 고체생성물을 반응조제로 예비처리한 후, 할로겐등으로 처리할 수 있다. 반응조제의 예를들면 유기금속화합물과 할로겐 함유 규소 화합물이 있다.

<151> (16) 마그네슘 화합물을 분쇄한 후, 이 분쇄된 마그네슘 화합물을 티타늄화합물과 접촉시키는 방법.

이 경우, 전자공여체 또는 반응조제를 상기 분쇄 단계 및/또는 반응단계에서 사용할 수 있다.

<153> (17) 상기 방법들(11)~(16)중 임의의 방법에서 얻어진 화합물을 할로겐, 할로겐 화합물 또는 방향족 탄화수소로 처리하는 방법.

<154> (18) 금속산화물, 유기마그네슘화합물 및 할로겐함유 화합물의 접촉에 의해 어여진 반응생성물을 티타늄화합물 및 바람직하게는 전자공여체와 접촉시키는 방법.

<155> (19) 유기산의 마그네슘염, 알콕시마그네슘 또는 아릴옥시마그네슘등의 마그네슘 화합물을 티타늄화합물 및/또는 할로겐함유 탄화수소 및 필요에 따라서 전자공여체와 반응시키는 방법.

<156> (20) 적어도 마그네슘 화합물과 알콕시티타늄을 함유하는 탄화수소용액을 티타늄화합물 및/또는 전자공여체와 접촉시키는 방법.

이 경우, 할로겐함유 규소 화합물등의 할로겐 화합물을 공존시키는 것이 바람직하다.

<158> (21) 환원성을 갖지 않는 액상 마그네슘 화합물을 유기금속 화합물과 반응시켜 고체마그네슘/금속(알루미늄)착화합물을 침전시키고, 이 착화합물을 전자공여체 및 티타늄화합물과 반응시키는 방법.

<159> 상기 고체티타늄촉매성분(A)의 제조에 사용하는 성분들의 양은 제조방법에 따라 다르며, 일률적으로 결정할 수 없으나, 예를들면 전자공여체(a)는 마그네슘화합물 1몰기준 0.01~5몰 바람직하게는 0.1~1몰 사용하고, 티타늄화합물은 마그네슘화합물 1몰기준 0.01~1,000몰, 바람직하게는 0.1~200몰 사용한다.

<160> 얻어진 고체티타늄촉매성분(A)은 마그네슘, 티타늄, 할로겐 및 전자공여체를 함유한다.

<161> 고체티타늄촉매성분(A)에서 할로겐/티타늄 원자비는 2~200, 바람직하게는 4~100이고, 전자공여체/티타늄(몰비)은 0.01~100, 바람직하게는 0.2~100이고, 마그네슘/티타늄(원자비)는 1~100, 바람직하게는 2~500이다.

(B) 유기금속화합물

<163> 본 발명에서 올레핀중합촉매 형성에 사용하는 유기금속화합물은 다음에서 설명하는 주기율표 제I~III족의 금속을 함유하는 유기금속화합물을 포함한다.

<164> (B-1) 다음식으로 표시되는 유기알루미늄화합물



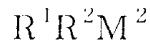
<166> 식 중 R^1 과 R^2 는 각각 탄소수 1~15, 바람직하게는 1~4의 탄화수소기이고, 이들은 각각 동일 또는 상이 하며, X 는 할로겐원자이고, $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq q < 30$ 이고, $m+n+p+q=3$ 임.

<167> (B-2) 다음식으로 표시되는 제I족 금속과 알킬착화합물



<169> 식 중 M^1 은 Li, Na 또는 K이고, R^1 은 상기와 같음.

<170> (B-3) 다음식으로 표시되는 제II족 금속 또는 제III족 금속의 디알킬화합물



<172> 식중 R^1 과 R^2 는 상기와 같고, M^2 는 Mg, Zn 또는 Cd임.

<173> 상기 유기알루미늄화합물(B-1)의 예를들면

<174> 식 $R^1_m Al(OR^2)_{3-m}(R^1_2 R^2)$ 은 상기와 같고, m 은 바람직하게는 $1.5 \leq m \leq 3$ 의 수임)의 화합물,

<175> 식 $R^1_m Al X_{3-m}$ (R^1 은 상기 와 같고, X 는 할로겐이고, m 은 바람직하게는 $0 < m < 3$ 의 수임)의 화합물,

<176> 식 $R_m^1 AlH_{3-m}$ (R^1 은 상기와 같고, m 은 바람직하게는 $2 \leq m < 3$ 의 수임)의 화합물,

<177> 식 $R_m^1 Al(OR^2)_n X_q (R^1)$ 과 R^2 는 상기와 같고, X 는 할로겐이고, $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq q < 30$ 이고, $m+n+q=3$ 임)의 화합물이 있다.

<178> 유기알루미늄화합물(B-1)의 구체적인 예를들면

<179> 트리에틸알루미늄 및 트리부틸알루미늄등의 트리알킬알루미늄;

<180> 트리이소프레닐알루미늄등의 트리알케닐알루미늄;

<181> 디에틸알루미늄에톡사이드 및 디부틸알루미늄부톡사이드등의 디알킬알루미늄알콕사이드;

<182> 에틸알루미늄세스키에톡사이드 및 부틸알루미늄세스키부톡사이드등의 알킬알루미늄세스키알콕사이드;

<183> $R_{2.5}^1 Al(OR^2)_{0.5}$ 로 표시되는 것과같은 평균 조성을 갖는 부분알콕시화알킬알루미늄;

<184> 디에틸알루미늄클로라이드, 디부틸알루미늄클로라이드 및 디에틸알루미늄브로마이드등의 디알킬알루미늄할라이드;

<185> 에틸알루미늄세스키클로라이드, 부틸알루미늄세스키클로라이드 및 에틸알루미늄세스키브로마이드등의 알킬알루미늄세스키할라이드;

<186> 에틸알루미늄디클로라이드, 프로필알루미늄디클로라이드 및 부틸알루미늄디브로마이드등의 알킬알루미늄디할라이드와 같은 부분할로겐화 알킬알루미늄;

<187> 디에틸알루미늄하이드라이드 및 디부틸알루미늄하이드라이드등의 디알킬알루미늄하이드라이드;

<188> 에틸알루미늄디하이드라이드 및 프로필알루미늄디하이드라이드등의 부분 수소화알킬알루미늄, 즉 알킬알루미늄디하이드라이드;

<189> 에틸알루미늄에톡시클로라이드, 부틸알루미늄부톡시클로라이드 및 에틸알루미늄에톡시브로마이드등의 부분 알콕시화 또는 할로겐화 알킬알루미늄이 있다.

<190> 상기 유기알루미늄화합물(B-1)과 유사한 화합물로 상기 화합물들에서 2개 또는 그 이상의 알루미늄원자가 산소원자 또는 질소원자를 거쳐서 결합된 화합물이 있다.

<191> 이와같은 화합물의 예를들면 $(C_2H_5)_2 AlOAl(C_2H_5)_2$, $(C_4H_9)_2 AlOAl(C_4H_9)_2$, $(C_2H_5)_2 AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ 및 메틸알미녹산등의 알미녹산이 있다.

<192> 그러나 알미녹산은 후술하는 올레핀 종합촉매(3) 또는 (4)를 형성하는 유기금속화합물(B)에 포함되지 않는다.

<193> 화합물(B-2)의 예를들면 $LiAl(C_2H_5)_4$ 및 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 가 있다.

<194> 상기 화합물중 유기알루미늄화합물이 바람직하다.

(C)전자공여체

<196> 본 발명에서는 전자공여체(C)로 유기규소화합물 (C-1)또는 복수의 원자를 거쳐 존재하는 2개 이상의 에테르 결합을 갖는 화합물(C-2)(이후 "폴리에테르"라고 하는 경우도 있음)을 사용할 수 있다.

(C-1)유기규소화합물

<198> 본 발명에서 사용하는 유기 규소화합물은 다음식(i)으로 표시된다.



<200> 식 중 n 은 1~30이고, n 이 1인 경우 R^a 는 2급 또는 3급 탄화수소기이고, n 이 2 또는 3인 경우 적어도 하나의 R^a 는 2급 또는 3급 탄화수소기이며, R^a 들은 서로 동일 또는 상이하고, R^b 는 탄소수 1~4의 탄화수소기이고, 4- n 이 2 또는 3인 경우, OR^b 들은 서로 동일 또는 상이함.

<201> 식(i)의 유기규소화합물에서 2급 또는 3급 탄화수소기는 예를들면 시클로펜틸기, 시클로펜테닐기, 시클로펜타디에닐기, 치환시클로펜틸기, 치환시클로펜테닐기, 치환시클로펜타디에닐기, Si에 인접한 탄소가 2급 또는 3급 탄소인 탄화수소기임.

<202> 치환시클로펜틸기의 예를들면 2-메틸시클로펜틸, 3-메틸시클로펜틸, 2-에틸시클로펜틸, 2-n-부틸시클로펜틸, 2,3-디메틸시클로펜틸, 2,4-디메틸시클로펜틸, 2,5-디메틸시클로펜틸, 2,3-디에틸시클로펜틸, 2,3,4-트리메틸시클로펜틸, 2,3,5-트리메틸시클로펜틸, 2,3,4-트리에틸시클로펜틸, 테트라메틸시클로펜틸 및 테트라에틸시클로펜틸등의 알킬기를 갖는 시클로펜틸기가 있다.

<203> 치환시클로펜테닐기의 예를들면 2-메틸시클로펜테닐, 3-메틸시클로펜테닐, 2-에틸시클로펜테닐, 2-n-부틸시클로펜테닐, 2,3-디메틸시클로펜테닐, 2,4-디메틸시클로펜테닐, 2,5-디메틸시클로펜테닐, 2,3,4-트리메틸시클로펜테닐, 2,3,5-트리메틸시클로펜테닐, 2,3,4-트리에틸시클로펜테닐, 테트라메틸시클로펜테닐 및 테트라에틸시클로펜테닐등의 알킬기를 갖는 시클로펜테닐기가 있다.

<204> 치환시클로펜타디에닐기의 예를들면 2-메틸시클로펜타디에닐, 3-메틸시클로펜타디에닐, 2-에틸시

클로펜타디에닐, 2-n-부틸시클로펜타디에닐, 2,3-디메틸시클로펜타디에닐, 2,4-디메틸시클로펜타디에닐, 2,5-디메틸시클로펜타디에닐, 2,3-디에틸시클로펜타디에닐, 2,3,4-트리메틸시클로펜타디에닐, 2,3,5-트리메틸시클로펜타디에닐, 2,3,4-트리에틸시클로펜타디에닐, 2,3,4,5-테트라메틸시클로펜타디에닐, 2,3,4,5-테트라에틸시클로펜타디에닐, 1,2,3,4,5-펜타메틸시클로펜타디에닐, 1,2,3,4,5-펜타에틸시클로펜타디에닐 등의 알킬기를 갖는 시클로펜타디에닐기가 있다.

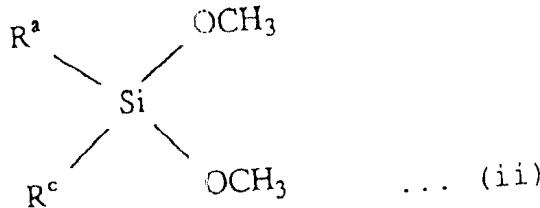
<205> Si에 인정한 탄소가 2급 탄소인 탄화수소기의 예를들면 i-프로필, s-부틸, s-아밀 및 α -메틸벤질이 있다.

<206> Si에 인정한 탄소가 3급인 탄화수소기의 예를들면 t-부틸, t-아밀, α , α '-디메틸벤질 및 아다만틸이 있다.

<207> n이 1인 식(i)로 표시되는 유기규소화합물의 예를들면 시클로펜틸트리메톡시실란, 2-메틸시클로펜틸트리메톡시실란, 2,3-디메틸시클로펜틸트리메톡시실란, 시클로펜틸트리메톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, t-부틸트리메톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 2-노보르난트리메톡시실란 및 2-노보르난트리메톡시실란등의 트리알콕시실란이 있다.

<208> n이 2인 식(i)로 표시되는 유기 규소화합물의 예를들면 디시클로펜틸디메톡시실란, t-부틸메틸디메톡시실란, t-아밀메틸디메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, t-부틸메틸디메톡시실란, 디시클로헥실디메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란 및 2-노보르난메틸디메톡시실란등의 디알콕시실란이 있다.

<209> n이 2인 식(i)로 표시되는 유기규소화합물은 다음식(ii)로 표시되는 디메톡시화합물을 포함한다.



<211> 식중 R^a 와 R^c 는 각각 독립적으로 시클로펜틸기, 치환시클로펜틸기, 시클로펜테닐기, 치환시클로펜테닐기, 시클로펜타디에닐기, 치환시클로펜타디에닐기, 또는 Si에 인정한 탄소가 2급 또는 3급 탄소인 탄화수소기 임.

<212> 식 (ii)로 표시되는 유기규소화합물의 예를들면

<213> 디시클로펜틸디메톡시실란,

<214> 디시클로펜테닐디메톡시실란,

<215> 디시클로펜타디에닐디메톡시실란,

<216> 디-t-부틸디메톡시실란,

<217> 디(2-메틸시클로펜틸)디메톡시실란,

<218> 디(3-메틸시클로펜틸)디메톡시실란,

<219> 디(2-에틸시클로펜틸)디메톡시실란,

<220> 디(2,3-디메틸시클로펜틸)디메톡시실란,

<221> 디(2,4-디메틸시클로펜틸)디메톡시실란,

<222> 디(2,5-디메틸시클로펜틸)디메톡시실란,

<223> 디(2,3-디에틸시클로펜틸)디메톡시실란,

<224> 디(2,3,4-트리메틸시클로펜틸)디메톡시실란,

<225> 디(2,3,5-트리메틸시클로펜틸)디메톡시실란,

<226> 디(2,3,4-트리에틸시클로펜틸)디메톡시실란,

<227> 디(테트라메틸시클로펜틸)디메톡시실란,

<228> 디(테트라에틸시클로펜틸)디메톡시실란,

<229> 디(2-메틸시클로펜테닐)디메톡시실란,

<230> 디(3-메틸시클로펜테닐)디메톡시실란,

<231> 디(2-에틸시클로펜테닐)디메톡시실란,

<232> 디(2-n-부틸시클로펜테닐)디메톡시실란,

<233> 디(2,3-디메틸시클로펜테닐)디메톡시실란,

<234> 디(2,4-디메틸시클로펜테닐)디메톡시실란,

<235> 디(2,5-디메틸시클로펜테닐)디메톡시실란,

- <236> 디(2,3,4-트리메틸시클로펜테닐)디메톡시실란,
 <237> 디(2,3,5-트리메틸시클로펜테닐)디메톡시실란,
 <238> 디(2,3,4-트리에틸시클로펜테닐)디메톡시실란,
 <239> 디(테트라메틸시클로펜테닐)디메톡시실란,
 <240> 디(테트라에틸시클로펜테닐)디메톡시실란,
 <241> 디(2-메틸시클로펜테닐)디메톡시실란,
 <242> 디(3-메틸시클로펜테닐)디메톡시실란,
 <243> 디(2-에틸시클로펜타디에닐)디메톡시실란,
 <244> 디(2-n-부틸시클로펜타디에닐)디메톡시실란,
 <245> 디(2,3-디메틸시클로펜타디에닐)디메톡시실란,
 <246> 디(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)디메톡시실란,
 <247> 디(2,5-디메틸시클로펜타디에닐)디메톡시실란,
 <248> 디(2,3-디에틸시클로펜타디에닐)디메톡시실란,
 <249> 디(2,3,4-트리메틸시클로펜타디에닐)디메톡시실란,
 <250> 디(2,3,5-트리메틸시클로펜타디에닐)디메톡시실란,
 <251> 디(2,3,4-트리에틸시클로펜타디에닐)디메톡시실란,
 <252> 디(2,3,4,5-테트라메틸시클로펜타디에닐)디메톡시실란,
 <253> 디(2,3,4,5-테트라에틸시클로펜타디에닐)디메톡시실란,
 <254> 디(1,2,3,4,5-펜타메틸시클로펜타디에닐)디메톡시실란,
 <255> 디(1,2,3,4,5-펜타에틸시클로펜타디에닐)디메톡시실란,
 <256> 디-t-아밀디메톡시실란,
 <257> 디(α , α' -디메틸벤질)디메톡시실란,
 <258> 디(아다만틸)디메톡시실란,
 <259> 아다만틸-t-부틸디메톡시실란,
 <260> 시클로펜틸-t-부틸디메톡시실란,
 <261> 디이소프로필디메톡시실란,
 <262> 디-s-부틸디메톡시실란,
 <263> 디-s-아밀디메톡시실란
 <264> 및 이 소프로필-s-부틸디메톡시실란이 있다.
 <265> n이 3인 식(i)로 표시되는 유기규소화합물의 예를들면
 <266> 트리시클로펜틸메톡시실란, 트리시클로펜틸에톡시실란, 디시클로펜틸메틸메톡시실란, 디시클로펜틸에틸메톡시실란, 디시클로펜틸메틸에톡시실란, 시클로펜틸디메틸메톡시실란, 시클로펜틸디에틸메톡시실란 및 시클로펜틸디메틸에톡시실란등의 모노알콕시실란이 있다.
 <267> 또한 다음식(iii)으로 표시되는 유기규소화합물도 유기규화합물(0-1)로 사용할 수 있다.

$$R_nSi(OR')_{4-n} \quad (iii)$$

<269> 식중 R과 R'은 각각 탄화수소기이고, $0 < n < 4$ 임.
 <270> 식(iii)로 표시되는 유기규소화합물의 예를들면
 <271> 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 트리메틸페녹시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 비스-o-톨릴디메톡시실란, 비스-m-톨릴디메톡시실란, 비스-p-톨릴디메톡시실란, 비스-p-톨릴디에톡시실란, 비스-에틸페닐디메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 데실트리에톡시실란, 에틸트리이소프로포시실란, 비닐트리부톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란 및 메틸트리알릴옥시실란이 있다.
 <272> 식(iii)의 유기 규소화합물과 유사한 화합물 예를들면
 <273> γ -클로로프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, 클로로트리에톡시실란, 에틸실리케이트, 부틸실리케이트, 비닐트리스(p-메톡시에톡시실란), 비닐트리아세톡시실란 및 디메틸테트라에톡시디실옥산도 사용할 수 있다.

<274> 식(iii)의 유기규소화합물은 식(i)의 유기규소화합물과 동일할 수 있다.

<275> 상기 유기규소화합물은 2종이상 조합하여 사용할 수 있다. 상기 화합물 중에서 식(ii)로 표시되는 디메톡시실란이 본 발명에서 바람직하게 사용된다.

<276> 이들중 디시클로펜틸디메톡시실란, 디-t-부틸디메톡시실란, 디(2-메틸시클로펜틸)디메톡시실란, 디(3-메틸시클로펜틸)디메톡시실란 및 디-t-아밀디메톡시실란이 바람직하다.

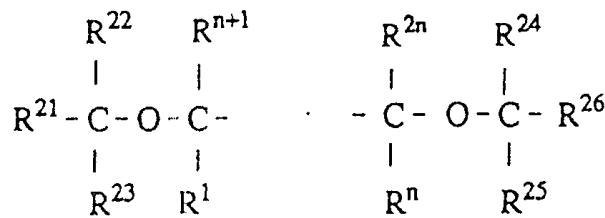
(C-2)폴리에테르화합물

<278> 본 발명에서 사용하는 복수의 원자를 거쳐 존재하는 2이상의 에테르 결합을 갖는 화합물(폴리에테르화합물)에서 에테르결합 사이에 존재하는 원자는 탄소, 규소, 산소, 황, 인 및 붕소에서 선택한 적어도 1종이고, 원자수는 20이상이다.

<279> 이들 화합물중 비교적 별기한 치환기, 구체적으로는 2이상의 탄소원자(바람직하게는 3이상의 탄소원자) 및 선형, 분기 또는 환상구조(분기 또는 환상구조가 바람직함)를 갖는 치환기가 에테르결합사이에 존재하는 필자에 결합된 화합물이 바람직하다.

<280> 또한 20이상의 에테르결합 사이에 존재하는 원자가 복수의 탄소원자(바람직하게는 3~20의 탄소원자, 보다 바람직하게는 3~10의 탄소원자, 특히 바람직하게는 3~7의 탄소원자)인 화합물이 바람직하다.

<281> 상기 폴리에테르화합물(C-2)은 예를들면 다음식으로 표시된다.



<283> 식중 n 은 $2 \leq n \leq 10$ 의 정수, $R^1 \sim R^{26}$ 은 각각 탄소, 수소, 산소, 할로겐, 질소, 황, 인, 붕소, 규소에서 선택한 적어도 하나의 원소를 갖는 치환기이고, $R^1 \sim R^{26}$ 바람직하기로는 $R^1 \sim R^{2n}$ 에서 선택한 임의의 기들이 벤젠환 이외의 환을 형성할 수 있고, 주쇄에 탄소이외의 원자를 함유할 수 있다.

<284> 상기 폴리에테르화합물(C-2)의 예를들면 다음과 같다.

<285> 2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판,

<286> 2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판,

<287> 2-부틸-1,3-디메톡시프로판,

<288> 2-s-부틸-1,3-디메톡시프로판,

<289> 2-시클로헥실-1,3-디메톡시프로판,

<290> 2-페닐-1,3-디메톡시프로판,

<291> 2-큐밀-1,3-디메톡시프로판,

<292> 2-(2-페닐에틸)-1,3-디메톡시프로판,

<293> 2-(2-시클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판,

<294> 2-(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판,

<295> 2-(디페닐메틸)-1,3-디메톡시프로판,

<296> 2-(1-나프틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-후로로페닐)-1,3-디메톡시프로판,

<297> 2-(1-데카하이드로나프틸)-1,3-디메톡시프로판,

<298> 2-(p-t-부틸페닐)-1,3-디메톡시프로판,

<299> 2,2-디시클로헥실-1,3-디메톡시프로판,

<300> 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판,

<301> 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판,

<302> 2,2-디프로필-1,3-디메톡시프로판,

<303> 2,2-디이소프로필-1,3-디메톡시프로판,

<304> 2,2-디부틸-1,3-디메톡시프로판,

<305> 2-메틸-2-프로필-1,3-디메톡시프로판,

<306> 2-메틸-2-벤질-1,3-디메톡시프로판,

<307> 2-메틸-2-에틸-1,3-디메톡시프로판,

<308> 2-메틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판,
 <309> 2-메틸-2-페닐-1,3-디메톡시프로판,
 <310> 2-메틸-2-시클로헥실-1,3-디메톡시프로판,
 <311> 2,2-비스(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판,
 <312> 2,2-비스(2-시클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판,
 <313> 2-메틸-2-이소부틸-1,3-디메톡시프로판,
 <314> 2-메틸-2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판,
 <315> 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판,
 <316> 2,2-디페닐-1,3-디메톡시프로판,
 <317> 2,2-디벤질-1,3-디메톡시프로판,
 <318> 2,2-비스(시클로헥실메틸)-1,3-디메톡시프로판,
 <319> 2,2-디이소부틸-1,3-디에톡시프로판,
 <320> 2,2-디이소부틸-1,3-디부톡시프로판,
 <321> 2-이소부틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판,
 <322> 2-(1-메틸부틸)-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판,
 <323> 2-(1-메틸부틸)-2-s-부틸-1,3-디메톡시프로판,
 <324> 2,2-Cl-s-부틸-1,3-디메톡시프로판,
 <325> 2,2-Cl-t-부틸-1,3-디메톡시프로판,
 <326> 2,2-디네오펜틸-1,3-디메톡시프로판,
 <327> 2-이소펜틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판,
 <328> 2-페닐-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판,
 <329> 2-페닐-2-s-부틸-1,3-디메톡시프로판,
 <330> 2-벤질-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판,
 <331> 2-벤질-2-s-부틸-1,3-디메톡시프로판,
 <332> 2-페닐-2-벤질-1,3-디메톡시프로판,
 <333> 2-시클로펜틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판,
 <334> 2-시클로펜틸-2-s-부틸-1,3-디메톡시프로판,
 <335> 2-시클로헥실-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판,
 <336> 2-시클로헥실-2-s-부틸-1,3-디메톡시프로판,
 <337> 2-이소프로필-2-s-부틸-1,3-디메톡시프로판,
 <338> 2-시클로헥실-2-시클로헥실메틸-1,3-디메톡시프로판,
 <339> 2,3-디페닐-1,4-디에톡시부탄,
 <340> 2,3-디시클로헥실-1,4-디에톡시부탄,
 <341> 2,2-디벤질-1,4-디에톡시부탄,
 <342> 2,3-디시클로헥실-1,4-디에톡시부탄,
 <343> 2,3-디이소프로필-1,4-디에톡시부탄,
 <344> 2,2-비스(p-메틸페닐)-1,4-디메톡시부탄,
 <345> 2,3-비스(p-클로로페닐)-1,4-디메톡시부탄,
 <346> 2,3-비스(p-후로로페닐)-1,4-디메톡시부탄,
 <347> 2,4-디페닐-1,5-디메톡시펜탄,
 <348> 2,5-디페닐-1,5-디메톡시헥산,
 <349> 2,4-디이소프로필-1,5-디메톡시펜탄,
 <350> 2,4-디이소부틸-1,5-디메톡시펜탄,
 <351> 2,4-디이소아밀-1,5-디메톡시펜탄,
 <352> 3-메톡시메틸테트라하이드로후란,

<353> 3-메톡시메틸디옥산,
 <354> 1,3-디이소부톡시프로판,
 <355> 1,2-디이소부톡시프로판,
 <356> 1,2-디이소부톡시에탄,
 <357> 1,3-디이소아밀옥시프로판,
 <358> 1,3-디이소네오펜틸옥시에탄,
 <359> 1,3-디네오펜틸옥시프로판,
 <360> 2,2-테트라메릴렌-1,3-디메톡시프로판,
 <361> 2,2-펜타메틸렌-1,3-디메톡시프로판,
 <362> 2,2-헥사메틸렌-1,3-디메톡시프로판,
 <363> 1,2-비스(메톡시메틸)시클로헥산,
 <364> 2,8-디옥사스피로[5.5]운데칸,
 <365> 3,7-디옥사비시클로[3.3.1]노난,
 <366> 3,7-디옥사비시클로[3.3.0]옥탄,
 <367> 3,3-디이소부틸-1,5-옥소노난,
 <368> 6,6-디이소부틸디옥시헵탄,
 <369> 1,1-디메톡시메틸시클로펜탄,
 <370> 1,1-비스(디메톡시메틸)시클로헥산,
 <371> 1,1-비스(메폭시메틸)비시클로[2.2.1]헵탄,
 <372> 1,1-디메톡시메틸시클로펜탄,
 <373> 2-메틸-2-메톡시메틸-1,3-디메톡시프로판,
 <374> 2-시클로헥실-2-에톡시메틸-1,3-디에톡시프로판,
 <375> 2-시클로헥실-2-메톡시메틸-1,3-디메톡시프로판,
 <376> 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시시클로헥산
 <377> 2-이소프로필-2-이소아밀-1,3-디메톡시시클로헥산,
 <378> 2-시클로헥실-2-메톡시메틸-1,3-디메톡시시클로헥산,
 <379> 2-이소프로필-2-메톡시메틸-1,3-디메톡시시클로헥산,
 <380> 2-이소부틸-2-메톡시메틸-1,3-디메톡시시클로헥산,
 <381> 2-시클로헥실-2-에톡시메틸-1,3-디메톡시시클로헥산,
 <382> 2-시클로헥실-2-에톡시메틸-1,3-디메톡시시클로헥산,
 <383> 2-이소프로필-2-에톡시메틸-1,3-디메톡시시클로헥산,
 <384> 2-이소프로필-2-에톡시메틸-1,3-디메톡시시클로헥산,
 <385> 2-이소부틸-2-에톡시메틸-1,3-디에톡시시클로헥산,
 <386> 2-이소부틸-2-에톡시메틸-1,3-디메톡시시클로헥산,
 <387> 트리스(p-메톡시페닐)포스핀,
 <388> 메틸페닐비스(메톡시메틸)실란,
 <389> 디페닐비스(메톡시메틸)실란,
 <390> 메틸시클로헥실비스(메톡시메틸)실란,
 <391> 디-t-부틸비스(메톡시메틸)실란,
 <392> 시클로헥실-t-부틸비스(메톡시메틸)실란,
 <393> i-프로필-t-부틸비스(메톡시메틸)실란,
 <394> 이들 화합물은 2종이상 조합하여 사용할 수 있다.
 <395> 이들 화합물 중에서 1,3-디에테르를 사용하는 것이 바람직하고, 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소펜틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(시클로헥실메틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-시클로헥실-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-s-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디페닐-1,3-디메톡시프로판 및 2-시클로펜닐-2-이소프로필-1,3-디메톡시

프로판을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

<396> 전자공여체(C)로 유기규소화합물(C-1)과 폴리에테르화합물(C-2)을 조합하여 사용할 수 있다.

<397> 또한 전자공여체(C)로 유기규소화합물(C-1) 및 / 또는 폴리에테르화합물(C-2)과 함께 전자공여체(b)를 사용할 수 있다.

<398> 전자공여체(b)로는 상술한 고체티타늄촉매성분(A)제조에 사용하는 전자공여체(a), 후술하는 질소함유화합물, 산소함유화합물 및 인함유화합물을 사용할 수 있다.

<399> 전자공여체(b)로 사용할 수 있는 질소함유화합물의 예를들면 2,6-치환피페리딘, 2,5-치환피페리딘, N,N,N',N'-테트라메틸렌디아민 및 N,N,N',N'-테트라에틸메틸렌디아민등의 치환메틸렌디아민, 1,3-디벤질이미다졸리딘 및 1,3-디벤질-2-페닐이미다졸리딘등의 치환이미다졸리딘이 있다.

<400> 인함유화합물의 예를들면 트리에틸포스파이트, 트리-n-프로필포스파이트, 트리이소프로필포스파이트, 트리-n-부틸포스파이트, 트리이소부틸포스파이트, 디에틸-n-부틸포스파이트, 디에틸페닐포스파이트 등이 있다.

<401> 산소함유화합물의 예를들면 2,6-치환테트라하이드로피란, 2,5-치환테트라하이드로피란이 있다.

(D) 천이금속화합물

<402> 본 발명에서는 하기식 (1)로 표시되는 시클로펜타디에닐골격을 갖는 배위자를 함유하는 천이금속화합물(D)(이후 메탈로센화합물이라 하는 경우도 있음)을 사용한다.



<405> 식중 M은 주기율표의 IVB족의 천이금속원자, 구체적으로는 지르코늄, 티타늄 또는 하프늄이며, 바람직하게는 지르코늄이고,

<406> L은 천이금속에 배위된 배위자이다. 적어도 하나의 배위자 L은 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 기이고, X는 천이금속의 원자기임.

<407> 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 예를들면 시클로펜타디에닐; 메틸시클로펜타디에닐, 디메틸시클로펜타디에닐, 트리메틸시클로펜타디에닐, 테트라메틸시클로펜타디에닐, 펜타메틸시클로펜타디에닐, 에틸시클로펜타디에닐, 메틸에틸시클로펜타디에닐, 프로필시클로펜타디에닐, 메틸프로필시클로펜타디에닐, 부틸시클로펜타디에닐, 메틸부틸시클로펜타디에닐, 헥실시클로펜타디에닐등의 알킬치환 시클로펜타디에닐기;

<408> 인데닐기; 4,5,6,7 테트라하이드로인데닐기; 후루오레닐기; 2-메틸-4-페닐인데닐 및 2-메틸-4-이소프로필인데닐등의 치환인데닐기 등이 있다.

<409> 이 기들은 할로겐원자 또는 트리알킬실릴기로 치환될 수도 있다.

<410> 상기 배위자들중 알킬 치환된 시클로펜타디에닐기가 특히 좋다.

<411> 식(1)으로 표시되는 화합물이 배위자 L로 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 20이상의 기를 가질 경우, 20이상의 배위자들은 에틸렌 또는 프로필렌등의 알킬렌기, 이소프로필리렌, 디페닐메틸렌등의 치환 알킬렌기, 실릴렌기 또는 디메틸실릴렌, 디페닐실릴렌 또는 메틸페닐실릴렌등의 치환 실릴렌기를 통해 서로 결합될 수도 있다.

<412> 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 기 이외의 L은 탄소수 1~12의 탄화수소기, 알콕실기, 아릴옥시기, 트리알킬실릴기, SO₃R기(R은 할로겐등으로 치환되어도 좋은 탄소수 1~8의 탄화수소기) 할로겐원자 또는 수소등이다.

<413> 탄소수 1~12의 탄화수소기는 예를들어

<414> 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 2-에틸헥실 및 데실등의 알킬기;

<415> 시클로펜틸 및 시클로헥실등의 시클로알킬기;

<416> 폐닐 및 툴릴등의 아릴기;

<417> 벤질 및 네오페닐등의 아릴알킬기이다.

<418> 알콕시기를 예로들면 메톡시, 에톡시, n-프로록시, 이소프로록시, n-부톡시, 이소부톡시, sec-부톡시, t-부톡시, 펜톡시, 헥속시 및 옥톡시가 있다.

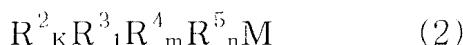
<419> 아릴옥시기는 예를들어 폐녹시이다.

<420> 트리알킬실릴기를 예로들면 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 및 트리페닐실릴이 있다.

<421> 할로겐원자를 예를들면 불소, 염소, 취소 및 옥소등이 있다.

<422> SO₃R기를 예로들면 메탄설포나토, p-톨루엔설포나토, 트리후루오로메탄설포네이트등이 있다.

<423> 천이금속의 원자가가 4인 메탈로센 화합물(D)은 좀더 구체적으로 하기식(2)으로 표시된다:



<425> 식중 M은 식(1)에서와 같고, R^2 는 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 기 (배위자), R^1 , R^4 및 R^5 는 각 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 기 또는 상기식(1)에서 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자 이외의 L과 동일의 것이고, k는 1이상의 정수이고, $k+l+m+n=4$ 임 .

<426> 본 발명에서는 식(2)로 표시되는 화합물 중에서 R^3 , R^4 및 R^5 의 적어도 하나가 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 기인 메탈로센 화합물, 즉 적어도 2개의 시클로펜타디에닐 골격을 함유하는 메탈로센 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<427> 상술한 바와같이 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 2기는 알킬렌기, 치환알킬렌기, 실릴렌기 또는 치환실릴렌기를 거쳐 서로 결합되어 있을 수 있다.

<428> 메탈로센화합물(D)의 예를들면

<429> 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

<430> 비스(메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

<431> 비스(에틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

<432> 비스(n-프로필시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

<433> 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

<434> 비스(n-헥실시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

<435> 비스(메틸-n-프로필시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

<436> 비스(메틸-n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

<437> 비스(디메틸-n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

<438> 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄디브로마이드,

<439> 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄 메톡시클로라이드,

<440> 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄에톡시클로라이드,

<441> 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄부톡시클로라이드,

<442> 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄에톡사이드,

<443> 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄메틸클로라이드,

<444> 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄디메틸,

<445> 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄벤질클로라이드,

<446> 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄디벤질,

<447> 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄페닐클로라이드,

<448> 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄하이드라이드클로라이드,

<449> 비스(인데닐)지르코늄디클로라이드,

<450> 비스(인데닐)지르코늄디브로마이드,

<451> 비스(인데닐)지르코늄비스(p-톨루엔설포나토),

<452> 비스(4,5,6,7-테트라하이드로인데닐)지르코늄디클로라이드,

<453> 비스(후루오레닐)지르코늄디클로라이드,

<454> 에틸렌비스(인데닐)지르코늄디클로라이드,

<455> 에틸렌비스(인데닐)지르코늄디브로마이드,

<456> 에틸렌비스(인데닐)디메틸지르코늄,

<457> 에틸렌비스(인데닐)디페닐지르코늄,

<458> 에틸렌비스(인데닐)메틸지르코늄모노클로라이드,

<459> 에틸렌비스(인데닐)지르코늄비스(메탄설포나토),

<460> 에틸렌비스(인데닐)지르코늄비스(p-톨루엔설포나토),

<461> 에틸렌비스(인데닐)지르코늄비스(트리후로로메탄설포나토),

<462> 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로인데닐)지르코늄디클로라이드,

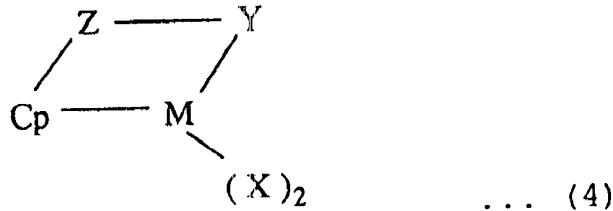
<463> 이소프로필리덴(시클로펜타디에닐-후루오레닐)지르코늄디클로라이드,

<464> 이소프로필리덴(시클로펜타디에닐-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

<465> 디메틸실릴렌비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

<466> 디메틸실릴렌비스(메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
 <467> 디메틸실릴렌비스(디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
 <468> 디메틸실릴렌비스(트리시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
 <469> 디메틸실릴렌비스(인데닐)지르코늄디클로라이드,
 <470> 디메틸실릴렌비스(인데닐)지르코늄비스(트리후로로메탄설포나토),
 <471> 디메틸실릴렌비스(4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 <472> 디메틸실릴렌비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 <473> 디메틸실릴렌비스(2-메틸-4-(α -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 <474> 디메틸실릴렌비스(2-메틸-4-(β -나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 <475> 디메틸실릴렌비스(2-메틸-4-(1-안트라세닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 <476> 디메틸실릴렌비스(2-메틸-벤즈인데닐)지르코늄디클로라이드,
 <477> 디메틸실릴렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로인데닐)지르코늄디클로라이드,
 <478> 디메틸실릴렌(시클로펜타디에닐-후로레닐)지르코늄디클로라이드,
 <479> 디메틸실릴렌비스(인데닐)지르코늄디클로라이드,
 <480> 메틸페닐실릴렌비스(인데닐)지르코늄디클로라이드,
 <481> 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
 <482> 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디브로마이드,
 <483> 비스(시클로펜타디에닐)메틸지르코늄모노클로라이드,
 <484> 비스(시클로펜타디에닐)에틸지르코늄모노클로라이드,
 <485> 비스(시클로펜타디에닐)시클로헥실지르코늄모노클로라이드,
 <486> 비스(시클로펜타디에닐)페닐지르코늄모노클로라이드,
 <487> 비스(시클로펜타디에닐)벤질지르코늄모노클로라이드,
 <488> 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄모노클로라이드모노하이드라이드,
 <489> 비스(시클로펜타디에닐)메틸지르코늄모노하이드라이드,
 <490> 비스(시클로펜타디에닐)디메틸지르코늄,
 <491> 비스(시클로펜타디에닐)디페닐지르코늄,
 <492> 비스(시클로펜타디에닐)디벤질지르코늄,
 <493> 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄메톡시클로라이드,
 <494> 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄에톡시클로라이드,
 <495> 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄비스(메탄-설포나토),
 <496> 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄비스(p-톨루엔설포나토),
 <497> 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄비스(트리후로로메탄설포나토),
 <498> 비스(메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
 <499> 비스(디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
 <500> 비스(디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄에톡시클로라이드,
 <501> 비스(디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄비스(트리후로로메탄설포나토),
 <502> 비스(에틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
 <503> 비스(메틸에틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
 <504> 비스(프로필시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
 <505> 비스(메틸프로시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
 <506> 비스(부틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
 <507> 비스(메틸부틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
 <508> 비스(메틸부틸시클로펜타디에닐)지르코늄비스(메탄설포나토),
 <509> 비스(트리메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
 <510> 비스(테트라메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

- <511> 비스(펜타메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
 <512> 비스(헥실시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
 <513> 비스(트리메틸실릴시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드가 있다.
 <514> 상기 예시 화합물에서 시클로펜타디에닐환의 2치환기는 1,2-위치치환 및 1,3-위치치환기를 포함하고, 시클로펜타디에닐환의 3치환기는 1,2,3-위치치환 및 1,2,4-위치치환기를 포함한다.
 <515> 상기 예시 메탈로센 화합물은 Mo 지르코늄이나 상기 화합물에서 지르코늄 대신 티타늄 또는 하프늄인 메탈로센 화합물도 사용할 수 있다.
 <516> 상기 화합물중 비스(n-프로필시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드, 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드, 비스(1-메틸-3-n-프로필시클로펜타디에닐)
 <517> 지르코늄디클로라이드, 비스(1-n-부틸-3-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드를 사용하는 것이 바람직하다.
 <518> 본 발명에서는 하기식(3)으로 표시되는 화합물도 메탈로센화합물(D)로서 사용할 수 있다.
- $L^a M X_2 \quad (3)$
- <520> 식중 M은 주기율표 IV족의 금속 또는 란타니드 계열의 금속이고,
 <521> L^a는 비국제화 π -결합기의 유도체로서 M 금속활성부 위에 구속 기하학적 형상을 부여하며;
 <522> X는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 20이하의 탄화수소기, 실릴기 또는 게르밀기, 규소 또는 게르마늄원자이다.
 <523> 상기식(3)의 화합물들중 하기식(4)으로 표시되는 화합물들이 바람직하다.



- <525> 식중 M은 티타늄, 지르코늄; X는 위와 동일하며,
 <526> Cp는 M에 π - 결합되는 치환기 Z 또는 그의 유도체를 갖는 치환시클로펜타디에닐기이고,
 <527> Z는 산소, 황, 붕소 또는 주기율표 IVA족 원소이고,
 <528> Y는 질소, 인, 산소 또는 황을 함유하는 배위자이며;
 <529> Z와 Y는 함께 축합환을 형성할 수 있음.
 <530> 상기식(4)으로 표시되는 화합물을 예로들면 하기와 같다.

- <531> (디메틸(t-부틸아미드)(테트라메티- η^5 -시클로펜타디에닐)실란)디벤질지르코늄,
 <532> (디메틸(t-부틸아미드)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)실란)디벤질티타늄,
 <533> (디메틸(t-부틸아미드)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)실란)디메틸티타늄,
 <534> ((t-부틸아미드)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일)디메틸지르코늄,
 <535> ((t-부틸아미드)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일)디벤질티타늄,
 <536> ((메틸아미드)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일)디네오펜틸티타늄,
 <537> (페닐포스파이드)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)-메틸렌)디페닐티타늄,
 <538> (디벤질(t-부틸아미드)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)실란)디벤질지르코늄,
 <539> (디메틸(벤질아미드)(η^5 -시클로펜타디에닐)실란)디(트리메틸실릴)타타늄,
 <540> (디메틸(페닐포스파이드)-(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)실란)디벤질지르코늄,
 <541> (디메틸(t-부틸아미드)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)실란)디벤질하프늄,

<542> $(\text{테트라메틸-}\eta^5\text{-시클로펜타디에닐})\text{-1,2-에탄디일})\text{디벤질티타늄}$,

<543> $(2\text{-}\eta^5\text{-}(\text{테트라메틸-시클로펜타디에닐})\text{-1-메틸-에탄올레이트(2-)})\text{디벤질티타늄}$,

<544> $(2\text{-}\eta^5\text{-}(\text{테트라메틸-시클로펜타디에닐})\text{-1-메틸-에탄올레이트(2-)})\text{디벤질지르코늄}$,

<545> $(2\text{-}\eta^5\text{-}(\text{테트라메틸-시클로펜타디에닐})\text{-1-메틸-에탄올레이트(2-)})\text{디메틸지르코늄}$,

<546> $(2\text{-}((4a,4b,8a,9,9a-}\eta^5\text{)-9H-후루오レン-9-일})\text{시클로헥산올레이트(2-)})\text{디메틸티타늄}$,

<547> $(2\text{-}((4a,4b,8a,9,9a-}\eta^5\text{)-9H-후루오レン-9-일})\text{시클로헥산올레이트(2-)})\text{디메틸지르코늄}$,

<548> $(2\text{-}((4a,4b,8a,9,9a-}\eta^5\text{)-9H-후루오レン-9-일})\text{시클로헥산올레이트(2-)})\text{디벤질지르코늄}$.

<549> 본 발명에서는 상술한 메탈로센화합물(D)들을 2종이상 조합하여 사용할 수 있다.

(E) 촉매성분

<551> 촉매성분(E)은 유기알루미늄옥시화합물(E-1) 및 루이스산 또는 이온성화합물(E-2)를 포함한다.

<552> 본 발명에서는 촉매성분(E)로 유기알루미늄옥시화합물(E-1) 또는 루이스산 또는 이온성화합물(E-2)을 사용할 수 있으나, 성분(E-1)과 (E-2)를 조합사용할수도 있다.

(E-1) 유기알루미늄옥시화합물

<554> 본 발명에서는 유기알루미늄옥시화합물(E-1)로 공지의 알루미녹산 또는 일본특개평 2-78687호에 예시된 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물을 사용할 수 있다.

<555> 공지의 알루미녹산은 예를들면 하기 방법들에 의해서 제조할 수 있다.

<556> (1) 흡착수를 함유하는 화합물 또는 결정수를 함유하는 염류, 예를들어 염화마그네슘수화물, 황산동수화물, 황산알루미늄수화물, 황산니켈수화물, 염화세륨(1)수화물등의 탄화수소용매 혼탁액에 트리알킬알루미늄등의 유기알루미늄화합물을 첨가하여 흡착수 또는 결정수와 유기알루미늄 화합물을 반응시키는 방법.

<557> (2) 트리알킬알루미늄등의 유기알루미늄화합물을 벤젠, 툴루엔, 에틸에테르 또는 테트라하이드로후란등의 용매중에서 물, 얼음 또는 수증기와 직접 반응시키는 방법.

<558> (3) 트리알킬 알루미늄등의 유기알루미늄화합물을 대칸, 벤젠 또는 툴루엔등의 용매 중에서 디메틸주석옥사이드 또는 디부틸주석옥사이드 등의 유기 주석옥사이드와 반응시키는 방법.

<559> 상기와 같은 알루미녹산은 알루미늄외의 소량의 유기금속성분을 함유할 수 있다.

<560> 회수된 알루미녹산을 함유하는 상기 용액으로부터 용매 또는 미반응 유기알루미늄 화합물을 유거하고, 잔류하는 알루미녹산을 용매중에 재용해하거나 알루미녹산의 빈용매에 혼탁할 수 있다.

<561> 상기 알루미녹산 용액 제조에 사용되는 유기알루미늄 화합물로서는 구체적으로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-sec-부틸알루미늄, 트리-t-부틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리데실알루미늄등의 트리알킬알루미늄류,

<562> 트리시클로헥실알루미늄, 트리시클로옥틸알루미늄등의 트리시클로알킬알루미늄류;

<563> 디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄브로마이드 또는 디이소부틸알루미늄클로라이드등의 디알킬알루미늄클로라이드류;

<564> 디에틸알루미늄하이드라이드, 또는 디이소부틸알루미늄하이드라이드등의 디알킬알루미늄하이드라이드류,

<565> 디메틸알루미늄메톡사이드, 또는 디에틸알루미늄에톡사이드등의 디알킬알루미늄알콕사이드류; 및

<566> 디에틸알루미늄페녹사이드등의 디알킬알루미늄아릴옥사이드류등을 들 수 있다.

<567> 이들중 트리알킬알루미늄 및 트리 시클로알킬알루미늄이 바람직하고, 트리메틸알루미늄이 특히 바람직하다.

<568> 또한, 일반식 $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_x\text{Al}_y(\text{C}_5\text{H}_{10})_z$

<569> (x, y, z 는 각각 양수이며, $z > 2x$ 이다)로 표시되는 이소프레닐알루미늄을 사용할 수도 있다.

<570> 상기 유기알루미늄화합물은 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.

<571> 알루미녹산의 용액 또는 혼탁에 사용하는 용매는 예를들면 벤젠, 툴루엔, 키시렌, 큐멘, 시멘등의 방향족 탄화수소; 펜탄, 헥산, 헬탄, 옥탄, 대칸, 도데칸, 헥사데칸, 옥타데칸등의 지방족 탄화수소; 시클로헥산, 시클로펜탄, 시클로옥탄, 메틸시클로펜탄등의 지환족 탄화수소; 가솔린, 케로신, 가스오일등의 석유유분, 방향족, 지방족, 지환족 탄화수소의 할라이드 특히 클로라이드 및 브로마이드가 있다.

<572> 또한 에틸에테르 및 테트라하이드로후란등의 에테르도 사용할 수 있다.

<573> 이 틀 용매중에 서 방향족 탄화수소 및 지방족 탄화수소가 특히 바람직하다.

<574> 본 발명에서는 60°C 벤젠중에 통상 10%이하(알루미늄 원자환산), 바람직하게는 5%이하, 특히 바람직하게는 2% 이하 용해되는 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물을 사용한다.

<575> 이들 유기알루미늄옥시화합물은 벤젠에 불용성 또는 난용성이다.

<576> **(E-2)루이스산 또는 이온성화합물**

<577> 루이스산 또는 이온성화합물(E-2)은 예를들면 일본국 특표평 1-501950호 공보(EP-277003-A), 특표평 1-502036호공보(CA1337142-C), 특개평 3-179005호 공보(CA2027145-A), 특개평 3-179006호공보(CA2027144-A), 특개평3-207703호공보(CA2027123-A), 특개평 3- 207704호 공보(CA2027122-A), 미국특허 제5,321,106호공보등에 기재된 루이스산, 이온성화합물 및 카르보란화합물을 들 수 있다.

<578> 루이스산은 예를들면 식 BR_3 (R은불소, 메틸 또는 트리후로로메틸등으로 치환된 페닐기 또는 불소임)으로 표시된다.

<579> 이와같은 화합물의 예로서는 트리후로로보론, 트리페닐보론, 트리스(4-후로로페닐)보론, 트리스(3,5-디후로로페닐)보론, 트리스(4-후로로메틸페닐)보론, 트리스(펜타후로로페닐)보론, 트리스(p-톨릴)보론, 트리스(o-톨릴)보론, 트리스(3,5-디메틸페닐)보론을 들 수 있다.

<580> 이온성화합물의 예를들면 트리알킬치환암모늄염, N,N-디알킬아닐리늄염, 디알킬암모늄염, 트리아릴포스포늄염이 있다.

<581> 구체적인 예로서는:

<582> 트리에틸암모늄테트라(페닐)보론,

<583> 트리프로필암모늄테트라(페닐)보론,

<584> 트리(n-부틸)암모늄테트라(페닐)보론,

<585> 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론,

<586> 트리메틸암모늄테트라(o-톨릴)보론,

<587> 트리부틸암모늄테트라(펜타후로로페닐)보론,

<588> 트리프로필암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론,

<589> 트리부틸암모늄테트라(m,m-디메틸페닐)보론,

<590> 트리부틸암모늄테트라(p-트리후로로메틸페닐)보론,

<591> 트리(n-부틸)암모늄테트라(o-톨릴)보론,

<592> 등의 트리알킬치환암모늄염;

<593> N,N-디메틸아닐리늄테트라(페닐)보론,

<594> N,N-디에틸아닐리늄테트라(페닐)보론,

<595> N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄테트라(페닐)보론

<596> 등의 N,N-디알킬아닐리늄염,

<597> 디(1-프로필)암모늄테트라(펜타플루오로페닐)보론,

<598> 디시클로헥실암모늄테트라(페닐)보론등의 디알킬암모늄염이 있다.

<599> 트리페닐카르베늄테트라카리스(펜타후로로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라카리스(펜타후로로페닐)보레이트, 페로세늄테트라카리스(펜타후로로페닐)보레이트도 이온성 화합물로 사용할 수 있다.

<600> 또한 하기와 같은 화합물도 이온성 화합물로 사용할 수가 있다.

<601> 즉, 아니온의 염의 예로서는 비스(트리(n-부틸)암모늄)노나보레이트, 비스(트리(n-부틸)암모늄)데카보레이트,

<602> 비스(트리(n-부틸)암모늄)운데카보레이트, 비스(트리(n-부틸)암모늄)도데카보레이트, 비스(트리(n-부틸)암모늄)데카클로로데카보레이트, 비스(트리(n-부틸)암모늄)도데카클로로도데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄-1-카르바데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄-1-카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄-1-카르바도데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄-1-트리메틸실릴-1-카르바데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄-1-카르바운데카보레이트등의 아니온의 염.

<603> 상기 예시 이온성 화합물에서는 대향 이온이 트리(n부틸)암모늄이나 대향이온은 이들에 한정되는 것은 아니다.

<604> 보란화합물, 카르보란작화합물, 카르보란아니온의 염의 예로서는 대카보란(14), 7,8-디카르바운데카보란(13), 2,7-디카르바운데카보란(13), 운데카하이드라이드-7,8-디메틸-7,8-디카르바운데카보란, 도데카하이드라이드-11-메틸2,7-디카르바운데카보란, 트리(n-부틸)암모늄-6-카르바카보레이트(14), 트리(n-부틸)암모늄-6-카르바카보레이트(12), 트리(n-부틸)암모늄-7-카르바운데카보레이트(13), 트리(n-부틸)암모늄-7,8-디카르바운데카보레이트(12), 트리(n-부틸)암모늄-2,9-디카르바운데카보레이트(12), 트리(n-부틸)암모늄-8-메틸-7,9-디카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 운데카하이드라이드-8-에틸-7,9-디카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카하이드라이드-

8-부틸-7,9-디카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카하이드라이드-8-알릴-7,9-디카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카하이드라이드-9-트리메틸실릴-7,8-디카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카하이드라이드-4,6-디브로모-7-카르바운데카보레이트등을 들 수 있다.

<605> 카르보란 화합물 및 카르보란의 염의 예로서는 4-카르바노나보란(14), 1,3-디카르바노나보란(13), 6,9-디카르바데카보란(14), 도데카하이드라이드-1-페닐-1,3-디카르바노나보란, 도데카하이드라이드-1-메틸-1,3-디카르바노나보란, 운데하이드라이드-1,3-디메틸-1,3-디카르바노나보란등을 들 수 있다.

<606> 금속카르보란의 염 및 금속보란 아니온의 예로서는 트리(n-부틸)암모늄비스(노나하이드라이드-1,3-디카르바노나보레이트)코발테이트(111), 트리(n-부틸)암모늄비스(운데카하이드라이드-7,8-디카르바운데카보레이트)페레이트(111),

트리(n-부틸)암모늄비스(운데카하이드라이드-7,8-디카르바운데카보레이트)코발테이트(111), 트리(n-부틸)암모늄비스(운데카하이드라이드-7,8-디카르바운데카보레이트)니켈레이트(111), 트리(n-부틸)암모늄비스(운데카하이드라이드-7,8-디카르바운데카보레이트)큐프레이트(111), 트리(n-부틸)암모늄비스(운데카하이드라이드-7,8-디카르바운데카보레이트)아우레이트(111), 트리(n-부틸)암모늄비스(노나하이드라이드-7,8-디메틸-7,8-디카르바운데카보레이트)페레이트(111), 트리(n-부틸)암모늄비스(노나하이드라이드-7,8-디메틸-7,8-디카르바운데카보레이트)크로메이트(111), 트리(n-부틸)암모늄비스(트리브로모옥타하이드라이드-7,8-디카르바운데카보레이트)코발테이트(111), 트리(n-부틸)암모늄비스(도데카하이드라이드디카르바도데카보레이트)-코발테이트(111), 비스[트리(n-부틸)암모늄]비스(운데카하이드라이드-7-카르바운데카보레이트)크로메이트(111), 비스[트리(n-부틸)암모늄]비스(운데카하이드라이드-7-카르바운데카보레이트)만가네이트(IV), 비스[트리(n-부틸)암모늄]비스(운데카하이드라이드-7-카르바운데카보레이트)코발테이트(111), 비스[트리(n-부틸)암모늄]비스(운데카하이드라이드-7-카르바운데카보레이트)니켈레이트(IV)등을 들 수가 있다.

<607> 상기 화합물(E-2)는 2종이상 조합하여 사용할 수 있다.

올레핀 중합체의 제조방법

<609> 본 발명의 올레핀 중합체의 제조방법에서는 프로필렌 블록 공중합체 성분과 에틸렌/α-올레핀 공중합체 성분은 종합에 의해 제조한다. 이 방법에서는 우선 올레핀 중합용 촉매를 사용하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하한 다음에, 다른 촉매성분을 첨가하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/α-올레핀 공중합체 성분을 형성함으로써 올레핀 중합체를 제조한다.

<610> 프로필렌 블록 공중합체 성분은 (i) 올레핀중합용 촉매(또는 후술하는 예비중합 촉매)를 사용하여 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성하는 공정과 (ii) 저정질 또는 비정질 에틸렌/α-올레핀 공중합체 성분을 형성하는 공정을 임의의 순서로 실시함으로써 형성한다. 구체적으로는 (i) 프로필렌을 단독중합하거나 프로필렌과 프로필렌 이외의 α-올레핀을 공중합시켜 결정성 폴리프로필렌 성분을 제조하는 공정과 (ii) 에틸렌과 α-올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/α-올레핀 공중합체 성분을 형성하는 공정을 상기의 순서대로 실시하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 제조한다.

<611> 또한 프로필렌 블록 공중합체 성분은 (ii) 에틸렌과 α-올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질의 에틸렌/α-올레핀 공중합체 성분을 형성하는 공정과 (i) 프로필렌을 단독중합하거나 프로필렌과 프로필렌 이외의 α-올레핀을 공중합하여 결정질 프로필렌 성분을 형성하는 공정을 상기의 순서대로 실시하여 제조할 수도 있다.

<612> 본 발명에서는 우선 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성하고, 다음에 (ii) 저정질 또는 비정질 에틸렌/α-올레핀 공중합체 성분을 형성하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 제조하는 것이 바람직하다. 여기에서는 주로 (i) 및 (ii)의 공정을 그 순서대로 실시하는 경우에 대해 설명한다.

올레핀 중합체의 제1의 제조방법

<614> 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제1의 제조방법에서는,

<615> (i) α-올레핀을 올레핀중합용 촉매(1)를 사용하여 프로필렌을 단독중합하거나 프로필렌과 프로필렌 이외의 α-올레핀을 공중합하여 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성하는 공정과 (ii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α-올레핀을 올레핀중합용 촉매(1)를 사용하여 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/α-올레핀 공중합체 성분을 형성하는 공정을 임의의 순서대로 실시하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하고;

<616> 다음에 이 종합계에 올레핀중합용 촉매(2)를 첨가하고;

<617> (iii) 에틸렌을 α-올레핀과 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/α-올레핀 공중합체 성분을 형성함으로써 올레핀 중합체를 제조한다.

<618> 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하기 위해 사용되는 올레핀중합용 촉매(1)는

<619> (A) 고체 티타늄 촉매,

<620> (B) 유기금속 화합물,

<621> 및 필요에 따라서

<622> (C) 전자공여체

<623>로 형성된다.

<624> 본 발명에서는 탄소수 2 이상의 올레핀을 올레핀중합용 촉매(1)를 형성하는 상기 촉매성분의 존재하에서 예비중합하여 얻어지는 예비중합 촉매도 사용할 수가 있다.

<625> 탄소수 2 이상의 올레핀의 예로서는

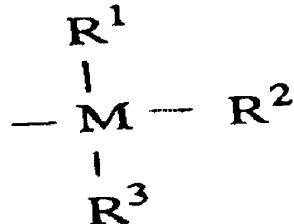
<626> 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥тен, 1-데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센등의 선형 α -올레핀, 및

<627> 시클로펜텐, 시클로헵텐, 노르보르넨, 5-에틸-2-노르보르넨, 테트라시클로도데센, 2-에틸-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌등을 들 수가 있다.

<628> 또한 다음 식 (i) 및 (ii)로 표시되는 올레핀도 사용할 수가 있다:



<630> 여기서 X는 시클로알킬기; 아릴기 또는



<632> ; M은 탄소 또는 규소; R¹ 및 R²는 각각 탄화수소기; R3는 수소 또는 탄화수소기이다.

<633> X로 표시되는 시클로알킬기의 예로서는 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸등을 들 수가 있다. 아릴기의 예로서는 페닐, 툴릴, 크실릴, 나프틸등을 들 수 있다.

<634> R¹, R² 및 R³로 표시되는 탄화수소의 예로서는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸등의 알킬기; 페닐, 나프틸등의 아릴기; 노르보르닐기등을 들 수가 있다. R¹, R² 및 R³로 표시되는 탄화수소는 규소 또는 할로겐을 함유할 수 있다.

<635> 식 (i) 및 (ii)로 표시되는 화합물의 예로서는:

<636> 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4, 4-디메틸-1-헥센, 4, 4-디메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센등의 분기 α -올레핀; 및

<637> 알릴나프탈렌, 알릴노르보르난, 스티렌, 디메틸스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐시클로펜탄, 비닐시클로헵탄, 알릴트리알킬실란등의 비닐 화합물을 들 수 있다.

<638> 이들 중에서 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-헥센, 비닐시클로헥산, 알릴트리메틸실란, 디메틸스티렌이 바람직하다. 그들중에서도 프로필렌, 3-메틸-1-부텐, 비닐시클로헥산, 알릴트리메틸실란이 더욱 바람직하다.

<639> 이들 올레핀은 2종류이상 조합해서 예비 중합할 수가 있다.

<640> 본 발명에서는 올레핀을 고체 티타늄 촉매성분(A) 1g에 대해 0.01~2,000g, 바람직하게는 0.1~200g의 양을 예비 중합하여 예비 중합 촉매를 형성하는 것이 요망된다.

<641> 중합계내의 고체 티타늄 촉매성분(A)의 농도는 중합용액 1리터에 대해 통상 약 0.01~200mmol, 바람직하게는 약 0.05~100mmol의 범위가 요망된다.

<642> 유기금속 화합물 촉매성분(B)은 고체 티타늄 촉매성분(A)내의 티타늄원자 1mol에 대해 통상 0.01~100mol, 바람직하게는 0.5~50mol의 양을 사용한다. 전자공여체 (C)는 티타늄원자 1mol에 대해 통상 0.1~50mol, 바람직하게는 0.5~30mol, 더욱 바람직하게는 1~10mol의 양을 사용한다.

<643> 예비중합은 중합에 불활성인 탄화수소 매체의 존재하, 온화한 반응조건하에서 상기의 올레핀과 촉매성분을 사용하여 실시한다.

<644> 여기서 사용하는 탄화수소 매체의 예로서는 프로판, 부탄, 이소부탄, 펜탄, 헥сан, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 헥사데칸, 옥타데칸등의 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 시클로옥탄등의 지환족 탄화수소; 벤젠, 툴루엔, 크실렌등의 방향족 탄화수소; 휘발유, 케로신, 가스유등의 석유유분; 염화에틸렌, 클로로벤젠의 할로겐화 탄화수소; 이들 탄화수소 매체의 혼합물등을 들 수가 있다.

<645> 예비중합의 반응온도는 생성되는 예비중합체가 불활성 탄화수소 매체에 실질적으로 용해되지 않는 온도가 바람직하며, 그 온도는 통상 -20~+100°C, 바람직하게는 약 20~+80°C, 더욱 바람직하게는 0~+40°C의 범위이다.

<646> 예비중합에서는 수소등의 분자량 조절제를 사용할 수 있다.

<647> 또한 예비중합 촉매를 형성하기 위해 유용한 화합물을 상기의 화합물에 추가로 첨가할 수도 있다.

<648> 예비중합은 회분식, 반연속식, 연속식 등의 어느 방식에 의해서도 실시할 수가 있다.

(i) 결정질 폴리프로필렌 성분의 형성

- <649>
- <650> 본 발명의 바람직한 실시예에서는 우선 (i) 올레핀중합용 촉매(1)(또는 예비중합촉매)의 존재하에서 프로필렌을 단독중합하거나 프로필렌과 프로필렌 이외의 α - 올레핀을 공중합하여 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성한다.
- <651> 결정질 폴리- α -올레핀 성분을 형성하는 공정(i)에서는 올레핀중합용 촉매(1)(또는 예비중합 촉매)의 존재하에서 프로필렌을 단독중합하거나 다른 α -올레핀과 공중합한다.
- <652> 다른 α -올레핀의 예로서는 에틸렌 및 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4, 4-디메틸-1-헥센, 4, 4-디메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센등의 탄소수 4~10의 α -올레핀을 들 수가 있다.
- <653> 또한 본 발명의 목적을 일탈하지 않은 한, 예비중합 올레핀으로서 나타낸 α -올레핀 이외의 올레핀 또는 후술하는 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 공정(ii)에서 나타내는 디엔화합물을 소량 사용할 수가 있다. 이들은 2종류이상 조합해서 사용할 수도 있다.
- <654> 프로필렌 이외의 올레핀은 그것으로부터 유도되는 단위가 폴리프로필렌 성분내에 최종적으로 5mol% 이하, 바람직하게는 4mol% 이하가 되는 양을 사용한다.
- <655> 본 발명에서는 공정(i)에서 프로필렌을 단독중합하여 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성하는 것이 바람직하다.
- <656> 공정(i)은 상이한 반응조건하에서 2단계 이상으로 실시할 수가 있다.
- <657> 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성하는 공정(i)에서 고체 티타늄 촉매성분(A) 또는 예비중합 촉매는 종합체적 1리터에 대해 티나늄원자로 환산하여 약 0.0001~50mmol, 바람직하게는 약 0.001~10mmol의 양을 사용하는 것이 요망된다.
- <658> 유기금속 화합물(B)는 고체 티타늄 촉매성분(A)내의 티타늄원자 1mol에 대해 1~2,000mol, 바람직하게는 2~1,000mol의 양을 사용한다. 전자공여체(C)는 필요에 따라 티타늄원자 1mol에 대해 0.001~5,000mol, 바람직하게는 0.05~1,000mol의 양을 사용한다.
- <659> 종합단계에서 예비중합 촉매를 사용할 경우에는 유기금속 화합물(B)과 전자공여체(C)는 임의의 성분이며, 이것들을 사용할 수도 있고, 사용하지 않을 수도 있다. 이것들을 사용할 경우에는 종합계내의 티타늄원자의 농도에 대하여 상술한 양을 첨가한다.
- <660> 종합에서 필요에 따라 사용하는 전자공여체(C)는 예비중합 촉매를 형성하기 위해 사용되는 전자공여체(C)와 같거나, 달라도 된다.
- <661> 공정(i)은 용매로서 액체 프로필렌을 사용하는 혼탁중합법인 용매 혼탁중합법, 기상 중합법등에 의해 실시하며, 회분식, 반연속식, 연속식중의 어느 방식에 의해서도 실시할 수가 있다.
- <662> 용매 혼탁중합법에서는 종합에 불활성인 탄화수소를 종합용 용매로서 사용할 수가 있다. 불활성 탄화수소의 예는 상술한 예비중합의 경우와 동일하며, 지방족 탄화수소가 바람직하다.
- <663> 프로필렌의 종합은 대기압 ~ 100kg/cm², 바람직하게는 약 2~50kg/cm²의 압력하, 통상 약 -50°C ~ 200°C, 바람직하게는 약 50~100°C의 온도에서 실시한다.
- <664> 공정(i)에서 생성한 프로필렌의 분자량은 수소(연쇄이동제)를 사용해서 조절할 수가 있다.
- <665> 본 발명에서는 상술한 바와 같이 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성하고, 다음에 폴리프로필렌 성분을 형성하기 위해 사용한 촉매를 비활성화 처리함이 없이 에틸렌과 α -올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 형성함으로써, 프로필렌 블록 공중합체 성분을 제조한다.
- <666> (ii) 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분의 형성
- <667> 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 형성하는 공정(ii)에서는 에틸렌과 함께 공중합하는 탄소수 3~20의 α -올레핀으로서 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코데센등을 사용할 수가 있다. 이를 α -올레핀은 2종류 이상 조합해서 사용할 수가 있다. 이를 중에서 프로필렌, 1-부텐, 1-옥텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐등이 바람직하다.
- <668> 에틸렌과 α -올레핀의 몰비는 1 : 0.01~200, 바람직하게는 1 : 0.05~500이 요망된다.
- <669> 에틸렌과 α -올레핀의 공중합 공정(ii)에서는 본 발명의 목적을 일탈하지 않은 한, 프로필렌 중합공정(i)에 나타낸 α -올레핀 이외의 올레핀 또는 하기의 디엔화합물을 소량 사용할 수도 있다.
- <670> 디엔화합물의 예로서는 1, 3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 6-메틸-1, 6-옥타디엔, 7-메틸-1, 6-옥타디엔, 6-에틸-1,6-옥타디엔, 6-프로필-1, 6-옥타디엔, 6-부틸-1,6-옥타디엔, 6-부틸-1,6-옥타디엔, 6-메틸-1,6-노나디엔, 7-메틸-1,6-노나디엔, 6-에틸-1, 6-노나디엔, 7-에틸-1,6-노나디엔, 6-메틸-1,6-데카디엔, 7-메틸-1,6-데카디엔, 6-메틸-1,6-운데카디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 이소프렌, 부타디엔, 에틸리덴 노르보르넨, 비닐 노르보르넨, 디시클로펜타디엔등을 들 수가 있다. 이를 디엔화합물은 2종류이상 조합해서 사용할 수가 있다.
- <671> 에틸렌/ α -올레핀 공중합계에서는 폴리프로필렌 성분은 종합체적 1리터에 대해 10~1,000g, 바람직하게는 10~800g, 특히 바람직하게는 30~500g를 사용한다. 폴리프로필렌의 양은 종합체적 1리터에 대해 폴리프로필렌에 함유된 고체 촉매성분(A)의 티타늄원자 환산으로 통상 0.0001~1mmol, 바람직하게는 약 0.001~0.5mmol에 상당하는 것이 요망된다.

- <672> 본 발명에서는 올레핀중합용 촉매(1)를 함유한 폴리프로필렌 성분의 존재하에서 실시되는 에틸렌 / α - 올레핀 공중합계에 촉매성분을 더 첨가할 수도 있다. 촉매성분을 첨가할 경우에는 고체 티타늄 촉매 성분(A)은 중합체적 1리터에 대해 0.0001~20mmol, 바람직하게는 0.001~20mmol의 양을 사용하고; 전자공여체(C)는 중합계내의 타타늄원자 1mol에 대해 0.001~5,000mol, 바람직하게는 0.01~1,000mol의 양을 사용하고; 유기금속 화합물(B)은 중합계중의 티타늄원자 1mol에 대해 1~2,000mol, 바람직하게는 약 2~1,000mol의 양을 사용한다.
- <673> 에틸렌과 α - 올레핀의 공중합은 기상법 또는 액상법에 의해 실시하며, 회분식, 반연속식, 연속식 중의 어느 방식에 의해서도 실시할 수가 있다. 공중합은 상이한 반응조건하에서 2단계 이상으로 실시할 수가 있다.
- <674> 용매 혼탁중합법에 의해 공중합공정(ii)을 실시할 경우에는 상술한 탄화수소를 중합용 용매로서 사용할 수가 있다.
- <675> 에틸렌과 α - 올레핀의 공중합공정(ii)은 대기압~100kg/cm², 바람직하게는 약 2~50kg/cm²의 압력하, 통상 약 50~200°C, 바람직하게는 20~100°C의 온도에서 실시한다.
- <676> 공중합에서는 수소(연쇄이동제)를 필요에 따라 첨가하여 생성한 공중합체의 분자량을 조절한다.
- <677> 상술한 예비중합 촉매를 사용하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 제조할 경우에는 예비중합에 의해 유도된 단위(예비중합체)는 최종적으로 얻어지는 프로필렌 블록 공중합체 성분내에 0.001~3중량%, 바람직하게는 0.005~2중량%가 함유되는 것이 요망된다.
- <678> 프로필렌 블록 공중합체 성분의 제조공정에서는 입체규칙성이 높은 폴리프로필렌 성분이 얻어진다.
- <679> (iii) 에티렌/ α - 올레핀 공중합체 성분의 형성
- <680> 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제1의 제조방법에서는 상술한 바와 같이 올레핀중합용 촉매(1)를 사용하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하고, 다음에 (iii) 에틸렌을 탄소수 3~20의 α - 올레핀과 공중합하되, 공중합전에 에틸렌과 α - 올레핀의 공중합계에 올레핀중합용 촉매(2)를 첨가한다.
- <681> 본 발명에 사용하는 올레핀중합용 촉매(2)는
- <682> (D) 시클로펜타디에닐 골격의 배위자를 함유한 천이금속 화합물(메탈로센 화합물), 및
- <683> (E) (E-1) 유기알루미늄 옥시 화합물, 및/또는 (E-2) 루이스산 또는 이온성화합물(이하 "촉매성분(E)"이라 하는 경우도 있다)로 형성된다.
- <684> 올레핀중합용 촉매(2)의 제조시에는 메탈로센 화합물(D) 및 촉매성분(E)에 추가해서 필요에 따라 유기알루미늄화합물, 담체등도 사용할 수가 있다.
- <685> 여기에서 사용되는 유기알루미늄 화합물의 예는 올레핀중합용 촉매(1)를 형성하기 위해 사용한 유기알루미늄화합물(B)의 경우와 동일하다.
- <686> 여기에서 사용하는 담체는 무기 또는 유기의 입경이 10~300 μm , 바람직하게는 20~200 μm 의 입상 또는 미립상 고체이다. 무기 담체는 다공질 산화물이 바람직하며, 그 예로서는 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 및 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 등과 같은 혼합물을 들 수가 있다. 이들중에서 SiO_2 및/또는 Al_2O_3 을 주성분으로 함유하는 다공성 산화물이 바람직하다.
- <687> 무기 산화물은 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , MgCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2O , K_2O , Li_2O 등과 같은 탄산염, 황산염, 질산염 및 산화물을 소량 함유할 수가 있다.
- <688> 담체의 물성은 그 종류와 그 제조방법에 따라 다르나, 비표면적은 50~1,000 m^2/g , 바람직하게는 100~700 m^2/g 의 범위가 요망되며, 세공용적은 0.3~2.5 cm^3/g 의 범위가 요망된다. 필요할 경우에는 사용하기 전에 100~1,000°C, 바람직하게는 150~700°C의 온도에서 담체를 소성한다.
- <689> 유기 담체는 예를 들어 입경 10~300 μm 의 입상 또는 미립상의 고체 유기화합물이다. 이와 같은 유기화합물의 예로서는 그 주성분으로서 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐등의 탄소수 2~14의 α - 올레핀을 사용하여 제조한 (공)중합체, 그 주성분으로서 비닐시클로헥산, 스티렌등을 사용하여 제조한 (공)중합체를 들 수가 있다.
- <690> 본 발명에서는 상술한 담체와 함께 메탈로센 화합물 (D) 및 촉매성분(E)을 사용하여 얻는 담체 담지형의 올레핀중합용 촉매(2)의 사용이 바람직하다.
- <691> 상기 성분으로부터 올레핀중합용 촉매(2)를 제조할 경우에는 이 성분들을 임의의 순서대로 접촉시킬 수 있으나, 담체를 우선 촉매성분(E)과 접촉시킨 다음에 메탈로센 화합물(D)과 접촉시키고, 필요하면 유기알루미늄 화합물과 접촉시키는 것이 바람직하다.
- <692> 상기 성분들은 그들 성분에 불활성인 탄화수소 용매내에서 접촉시킨다.
- <693> 담체를 사용하여 올레핀중합용 촉매(2)를 제조시에는 담체 1g에 대해 5×10^{-6} ~ 5×10^{-4} g·원자, 바람직하게는 1×10^{-5} ~ 5×10^{-4} g·원자 량(메탈로센 화합물(D)로부터 유도된 천이금속원자 환산)의 메탈로센 화합물(D)을 담지시키는 것이 요망된다.
- <694> 담체 1g당의 알루미늄의 양(성분(E-1)내의 알루미늄과 유기알루미늄내의 알루미늄의 합계량)은

$10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ g · 원자, 바람직하게는 $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ g · 원자의 범위가 요망된다.

<695> 담체 담지형의 촉매는 상기 성분들을 통상 $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $-20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서, 1분 ~ 50 시간, 바람직하게는 10분 ~ 25 시간 접촉시켜서 제조한다.

<696> 본 발명에서의 올레핀중합용 촉매(2)로서는 상기 촉매성분의 존재하에서 올레핀을 예비중합하여 얻어지는 예비중합 촉매를 사용한다.

<697> 예비중합은 촉매성분을 변경하는 이외에는 올레핀중합용 촉매(1)의 경우와 같은 방법으로 실시한다.

<698> 예비중합용으로 사용할 수 있는 올레핀의 예로서는 올레핀중합용 촉매(1)의 예비중합에 사용되는 경우와 같은 것을 들 수가 있다. 이들 중에서도 중합단계에 사용한 것, 예를 들어 에틸렌 및 α -올레핀이 바람직하다.

<699> 예비중합에서는 올레핀은 메탈로센 화합물(D) 1g에 대해 $1 \sim 100,000$ g, 바람직하게는 $2 \sim 50,000$ g의 양을 예비중합하여 예비중합 촉매를 형성한다.

<700> 예비중합계내의 메탈로센 화합물의 농도는 중합체적 1리터에 대해 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2}$ mol, 바람직하게는 $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$ mol의 범위가 요망된다.

<701> 성분(E)은 성분(E)내의 알루미늄 또는 봉소와 메탈로센 화합물(D)내의 천이금속의 원자비(AI 또는 B/천이금속)가 통상 $10 \sim 500$, 바람직하게는 20 ~ 2000 이 되는 양을 사용하는 것이 요망된다.

<702> 필요에 따라 상술한 양의 담체를 사용한다. 필요에 따라 사용하는 유기알루미늄 화합물내의 알루미늄과 성분(E)내의 알루미늄 또는 봉소의 원자비(AI/AI 또는 B)는 통상 0.02 ~ 3 , 바람직하게는 0.05 ~ 1.5 이다.

<703> 예비중합은 $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서, 0.5 ~ 100 시간, 바람직하게는 1 ~ 50 시간 실시한다.

<704> 예비중합은, 예를 들어 촉매성분의 존재하에서 중합에 불활성인 탄화수소 용매내에 올레핀을 도입하여 실시한다. 담체 담지형 촉매를 사용할 경우에는 하기와 같은 방법으로 예비중합을 실시한다.

<705> 담체의 탄화수소 혼탁액에 성분(E)을 첨가하고, 소정의 시간동안 반응시킨다. 다음에 상등액을 제거하고, 생성한 고체를 탄화수소내에서 재현탁한다. 이 계내에 메탈로센 화합물(D)을 첨가하여 소정의 시간동안 반응을 실시한다. 다음에 상등액을 제거하여 고체 촉매성분을 얻은 다음, 여기에 유기알루미늄 화합물을 함유한 탄화수소를 첨가한다. 이 계내에 올레핀을 도입하여 중합을 실시하여 예비중합 촉매를 얻는다.

<706> 예비중합은 회분식, 연속식중의 어느 방식에 의해서도 실시할 수 있으며, 감압, 상압 또는 가압 하에서 실시할 수가 있다. 예비중합시에는 수소등의 분자량 조절제를 사용할 수가 있다.

<707> 본 발명에서는 중합계에 상술한 올레핀중합용 촉매(2)를 첨가하고, 에틸렌과 탄소수 3 ~ 20 의 α -올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분(iii)을 형성한다.

<708> 에틸렌과 공중합되는 탄소수 3 ~ 20 의 α -올레핀의 예로서는 상술한 에틸렌/ α -올레핀 공중합공정(iii)에 나타낸 것을 들 수 있으며, 2종류이상 조합해서 사용할 수가 있다. 그들중에서도 1-부텐, 1-옥텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐의 사용이 바람직하다.

<709> 여기에서 사용되는 α -올레핀은 공중합공정(iii)에서 사용한 것과 같거나 다를 수 있다.

<710> 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분(iii)을 형성시에는 에틸렌과 α -올레핀의 분자비를 1 : 0.01 ~ 200 , 바람직하게는 1 : 0.05 ~ 50 으로 사용하는 것이 요망된다.

<711> 에틸렌과 α -올레핀의 공중합은 기상 중합법 및 혼탁중합법 또는 용액 중합법 등의 액상 중합법 중의 어느 방법에 의해서나 실시할 수 있으며, 회분식, 반연속식, 연속식중의 어느 방식에 의해서도 실시할 수가 있다.

<712> 혼탁중합에서는 중합에 불활성인 탄화수소를 용매로서 사용하거나, 올레핀 그 자체를 용매로서 사용한다. 여기에서 사용할 수 있는 탄화수소의 예로서는 올레핀중합용 촉매(1)에 나타낸 상술한 불활성 탄화수소를 들 수가 있다. 이들중에서도 지방족 탄화수소, 지환족 탄화수소, 석유유분이 바람직하다.

<713> 식(3)의 화합물을 에틸렌/ α -올레핀 공중합계에 첨가하는 메탈로센 화합물(D)로서 사용할 경우에는 기상중합법을 채용하는 것이 바람직하다. 식(4)의 화합물을 사용할 경우에는 용액 중합법을 채용하는 것이 바람직하다.

<714> 중합계에서의 메탈로센 화합물(D) 또는 예비중합 촉매는 중합체적 1리터에 대해 천이금속원자 환산으로 약 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ g · 원자, 바람직하게는 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ g · 원자의 양을 사용하는 것이 요망된다. 촉매성분(E)은 촉매성분(E)내의 알루미늄 또는 봉소와 메탈로센 화합물(D)내의 천이금속의 원자비(AI 또는 B/천이금속)가 통상 10 ~ 500 , 바람직하게는 20 ~ 200 이 되는 양을 사용하는 것이 요망된다. 올레핀중합용 촉매(2)는 상술한 바와 같이 담체 담지형 촉매가 바람직하다.

<715> 에틸렌과 α -올레핀의 공중합에 예비중합 촉매를 사용할 경우에는 촉매성분(E)은 임의의 성분이며, 이것을 사용할 수도 있고, 사용하지 않을 수도 있다. 촉매성분(E)을 사용할 경우에는, 이것과 중합계내의 천이금속의 비가 10 ~ 500 , 바람직하게는 20 ~ 200 이 되는 양을 첨가한다.

<716> 필요에 따라 사용하는 유기알루미늄 화합물내의 알루미늄과 촉매성분(E)내의 알루미늄 또는 공소의 원자비 (AI/AI 또는 B)가 통상 0.02 ~ 3 , 바람직하게는 0.05 ~ 1.5 이다.

<717> 액상 중합법에서는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합은 통상 $-50\sim150^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $0\sim120^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 실시하는 것이 바람직하며, 기상 중합법에서는 통상 $0\sim120^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $20\sim100^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 실시하는 것이 요망된다.

<718> 공중합은 대기압 $\sim 100\text{kg/cm}^2$, 바람직하게는 $2\sim50\text{kg/cm}^2$ 의 압력에서 실시한다.

<719> 상술한 바와 같이 올레핀중합용 촉매(2)의 존재하에서 에틸렌과 α -올레핀을 공중합하면 좁은 조성물분포의 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 얻을 수가 있다.

올레핀 중합체의 제2의 제조방법

<721> 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제2의 제조방법에서는,

<722> (i) 올레핀중합용 촉매(3 또는 4)를 사용하여 프로필렌을 단독중합하거나 프로필렌과 프로필렌 이외의 α -올레핀을 공중합하여 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성하는 공정과 (ii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀을 올레핀중합용 촉매(3 또는 4)를 사용하여 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 형성하는 공정을 임의의 순서대로 실시하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하고;

<723> 다음에 이 중합계에 (E) (E-1) 유기알루미늄 옥시 화합물, 및/또는 (E-2) 루이스산 또는 이온성 화합물을 첨가하고;

<724> (iii) 에틸렌을 α -올레핀과 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 형성한다.

<725> 본 발명에서 사용하는 올레핀중합용 촉매(3)는

<726> (A) 고체 티타늄 촉매성분,

<727> 성분, (D) 시클로펜타디에닐 골격의 배위자를 함유한 천이금속 화합물로 된 [I-1] 고체 천이금속 촉매

<728> (B) 유기금속 화합물,

<729> 및 필요에 따라서

<730> (C) 전자공여체

<731>로 형성되고

<732> 올레핀중합용 촉매(4)는

<733> (D-1) 시클로펜타디에닐 골격의 배위자를 함유한 천이금속 화합물로 된 고체 촉매성분,

<734> (A-1) 마그네슘, 티타늄, 할로겐 및 전자공여체를 함유한 티타늄 촉매성분으로 된 [I-2] 고체 천이금속 촉매성분,

<735> (B) 유기금속화합물

<736> 및 필요에 따라서

<737> (C) 전자공여체

<738>로 형성된다.

<739> 올레핀 중합체의 제2의 제조방법에서 사용하는 올레핀중합용 촉매(3 또는 4)를 형성하는 유기알루미늄 화합물은 알루미늄화물을 포함하지 않는다.

<740> 올레핀 중합체의 제2의 제조방법에 사용되는 올레핀중합용 촉매(3 또는 4)를 형성하는 고체 천이금속 촉매성분 [I-1] 또는 [I-2]는 상술한 성분 (A), (B), (D), 및 필요에 따라서 성분(C)를 사용하여 하기와 같은 방법으로 제조한다.

[I-1] 고체 천이금속 촉매성분

<741> 메탈로센 화합물(D)을 담지시켜서 고체 천이금속 촉매성분[I-1]을 형성하기 위해서는 하기와 같은 방법이 이용된다.

<742> (1) 고체 티타늄 촉매성분(A)을 탄화수소 용매내에서 메탈로센 화합물(D)과 접촉시킨다.

<743> (2) 방법(1)에서 얻어진 혼탁액으로부터 탄화수소 용매를 증발시킨다.

<744> (3) 고체 티타늄 촉매성분(A)과 메탈로센 화합물(D)을 공동 분쇄한다.

<745> (4) 탄화수소 용매 또는 할로겐화 탄화수소 용매의 존재하에서 방법(3)을 실시한다.

<746> 상기의 방법중에서 공정(1) 및 (2)이 바람직하다.

<747> 구체적으로는 고체 티타늄 촉매성분(A)과 메탈로센화합물(D)을 탄화수소 용매내에서 접촉시에는 고체 티타늄 촉매성분(A)은 티타늄원자 환산으로 $0.1\sim200\text{mg}\cdot\text{원자}/\text{리터}$, 바람직하게는 $1\sim50\text{mg}\cdot\text{원자}/\text{리터}$ 의 양을 사용하는 것이 요망된다. 메탈로센 화합물(D)은 $0.1\sim50\text{mmol}/\text{리터}$, 바람직하게는 $1\sim30\text{mmol}/\text{리터}$ 의 양을 사용하는 것이 요망된다. 메탈로센 화합물(D)내의 천이금속원자와 고체 티타늄 촉매성분(A)내의 티타늄원자의 비는 $0.1\sim50$, 바람직하게는 $0.5\sim10$ 의 범위가 요망된다.

<748> 고체 티타늄 촉매성분(A)과 메탈로센 화합물(D)은 통상 $0\sim150^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $20\sim100^{\circ}\text{C}$ 의 온

도에서, 0.2~50시간, 바람직하게는 0.5~10시간 접촉시키는 것이 요망되나, 이 접촉시간은 온도에 따라 변경 할 수가 있다.

<750> 이와 같이 형성된 고체 천이금속 촉매성분[I-1]에서는 고체 티타늄 촉매성분(A)에 천이금속/티타늄비(원자비)가 0.02~10, 바람직하게는 0.05~5가 되는 양의 메탈로센 화합물(D)을 담지하는 것이 바람직하다.

[I-2] 고체 천이금속 촉매성분

<752> 고체 천이금속 촉매성분[I-2]은 (D-1) 시클로펜타디에닐 골격의 배위자를 함유한 천이금속 화합물로 된 고체 촉매성분에 (A-1) 마그네슘, 티타늄, 할로겐 및 전자공여체를 함유한 티타늄 촉매성분을 담지시킴으로써 형성된다.

<753> 시클로펜타디에닐 골격의 배위자를 함유한 천이금속 화합물(메탈로센 화합물)로 된 고체 촉매성분(D-1)은 고체에 상기의 고체 티타늄 촉매성분(A)의 제조에서 설명한 메탈로센 화합물(D)을 일정하게 담지시킴으로써 형성된다.

<754> 고체로서는 올레핀중합용 촉매(2)에 관해 상술한 무기 또는 유기의 입경이 10~300 μm , 바람직하게는 20~200 μm 인 입상 또는 미립상 고체를 사용할 수가 있다.

<755> 고체에 메탈로센 화합물을 담지시킴으로써 고체 촉매성분(D-1)을 형성하기 위해서는 하기와 같은 방법을 이용할 수가 있다.

<756> (1) 고체와 메탈로센 화합물을 탄화수소 용매내에서 접촉시킨다. 이 방법에서는 메탈로센 화합물은 탄화수소 용액으로 사용하는 것이 바람직하다.

(2) 방법(1)에서 얻은 혼탁액으로부터 탄화수소 용매를 증발시킨다.

(3) 방법(1) 이전에 고체를 미리 유기알루미늄 화합물 및 할로겐화 규소화합물로 처리한다.

(4) 방법(1) 이전에 메탈로센 화합물을 미리 유기알루미늄 화합물로 처리한다.

<760> 고체 촉매성분(D-1)의 제조에 사용하는 성분의 양은 제조방법에 따라 다르나 고체 1g에 대해 $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ mol, 바람직하게는 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ mol이다.

<761> 이와 같이 얻어진 고체 촉매성분(D-1)에서는 메탈로센 화합물은 고체 1g에 대해 $3 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-3}$ mol, 바람직하게는 $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-3}$ mol, 더욱 바람직하게는 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol의 양으로 담지되는 것이 요망된다.

<762> 본 발명에서 사용하는 고체 천이금속 촉매성분[I-1]은 고체 촉매성분(D-1)에 마그네슘, 타이타늄, 할로겐 및 전자공여체를 함유한 티타늄 촉매성분(A-1)을 담지시킴으로써 형성한다.

<763> 티타늄 촉매성분(A-1)은 마그네슘 화합물, 티타늄 화합물 및 전자공여체를 접촉시킴으로써 얻어지며, 이들 화합물은 고체 티타늄 촉매성분(A)의 제조에서 나타낸 것과 동일한 성분이다.

<764> 고체 촉매성분(D-1)에 티타늄 촉매성분(A-1)을 담지시켜서 고체 천이금속 성분[I-2]을 형성하기 위해서는 하기와 같은 방법을 이용한다.

<765> (1) 액체 마그네슘 화합물을 고체 촉매 성분(D-1)의 존재하에서 유기알루미늄과 반응시켜서 고체 촉매성분(D-1)상에 마그네슘/알루미늄 복합물을 침전시킨다. 다음에 침전물을 티타늄 화합물과 반응시킨다.

<766> (2) 액체 마그네슘 화합물을 고체 촉매성분(D-1)의 존재하에서 액체 티타늄 화합물 및 유기알루미늄 화합물과 반응시켜서 고체 촉매성분(D-1)상에 마그네슘/알루미늄/티타늄 복합물을 침전시킨다.

<767> (3) 액체 마그네슘 화합물을 고체 촉매성분(D-1)의 존재하에서 액체 티타늄 화합물과 반응시켜서 고체 촉매성분(D-1)상에 마그네슘/티타늄 복합물을 침전시킨다.

(4) 방법(3)에서 얻은 고체 촉매성분을 다시 티타늄 화합물과 반응시킨다.

<769> (5) 고체촉매성분(D-1)을 액체 티타늄 화합물과 반응시킨 다음, 액체 마그네슘 화합물과 반응시킨다.

(6) 상기 방법중에서는 어느 단계에서나 전자공여체(a)를 첨가할 수가 있다.

<771> 티타늄 촉매성분(A-1)이 고체 촉매성분(D-1)상에 담지된 고체 천이금속 촉매성분[I-2]을 제조시에는 고체 촉매성분(D-1)내의 천이금속 1g·원자에 대해 각각 마그네슘 화합물은 통상 약 0.05~500mol, 바람직하게는 0.1~200mol의 양을 사용하고; 티타늄 화합물은 통상 약 0.02~100mol, 바람직하게는 0.05~50mol의 양을 사용하고; 전자공여체(a)는 0.01~500mol, 바람직하게는 0.05~200mol의 양을 사용한다.

<772> 고체 촉매성분(D-1)과 티타늄 화합물을 통상 -50~150°C, 바람직하게는 20~100°C의 온도에서 0.2~100시간, 바람직하게는 0.5~50시간 접촉시키는 것이 요망되나, 이 접촉시간은 온도에 따라 변경할 수가 있다.

<773> 이와 같이 얻어진 고체 천이금속 화합물[I-2]에서는 고체 촉매성분(D-1)내의 천이금속과 티타늄의 원자비(천이금속/티타늄)는 0.02~10, 바람직하게는 0.05~5의 범위가; 마그네슘과 티타늄의 원자비(Mg/Ti)는 1~100, 바람직하게는 2~50의 범위가; 할로겐과 티타늄의 원자비(할로겐/Ti)는 4~200, 바람직하게는 5~100의 범위가 요망된다.

<774> 본 발명에서는 탄소수 2 이상의 올레핀을 올레핀중합용 촉매(3 또는 4)를 형성하는 촉매성분의 존재하에 예비중합하여 얻어지는 예비중합 촉매도 사용할 수가 있다. 예비중합에 사용하는 올레핀의 예로

서는 상술한 올레핀 중합용 촉매(1)의 예비중합시의 올레핀과 동일하다.

<775> 예비중합 촉매 제조용의 올레핀은 고체천이금속 촉매성분[I-1] 1g당, 0.01~2,000g, 바람직하게는 0.1~200g의 양을 예비중합하는 것이 요망된다.

<776> 예비중합계에서는 고체 천이금속 촉매성분의 농도는 중합체적 1리터에 대해, 천이금속원자 환산으로 0.01~200mmol, 바람직하게는 0.05~100mmol의 범위가 요망된다.

<777> 유기금속 화합물 촉매성분(B)은 고체 천이금속 촉매성분내의 천이금속원자 1mol에 대해 통상 0.1~100mol, 바람직하게는 0.5~50mol의 양을 사용하는 것이 요망된다. 필요에 따라 전자공여체를 사용할 경우에는 천이금속원자 1mol에 대해 통상 0.1~50mol, 바람직하게는 0.5~30mol을 사용한다.

<778> 예비중합은 예비중합에 불활성인 탄화수소 매체의 존재하, 온화한 반응조건하에서 상기의 올레핀과 촉매성분을 사용하여 실시한다.

<779> 예비중합은 상기의 촉매성분을 사용한 이외에는 올레핀중합용 촉매(1)의 예비중합과 같은 방법으로 실시한다.

프로필렌 블록 공중합체 성분의 형성

<780> 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제2의 제조방법에서는 (i) 올레핀 중합용 촉매(3 또는 4)를 사용하여 결정질 폴리프로필렌 성분을 제조하는 공정과 (ii) 올레핀중합용 촉매(3 또는 4)를 사용하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분을 제조하는 공정을 임의의 순서대로 실시함으로써 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성한다. 결정질 폴리프로필렌 성분을 제조하는 공정(i)과 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분을 제조하는 공정(ii)는 제1의 방법의 올레핀중합용 촉매(1) 대신에 올레핀 중합용 촉매(3 또는 4)를 사용한 이외에는 올레핀 중합체의 제1의 제조방법과 같은 방법으로 실시한다.

<782> 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성하는 공정(i)에서는 고체 천이금속 촉매성분 또는 예비중합 촉매는 중합체적 1리터에 대해, 천이금속원자 환산으로 약 0.0001~50mmol, 바람직하게는 0.001~10mmol의 양을 사용하는 것이 요망된다.

<783> 유기금속 화합물(B)은 고체 천이금속 촉매성분내의 천이금속원자 1mol에 대해 1~2,000mol, 바람직하게는 2~1,000mol의 양을 사용하는 것이 요망된다. 전자공여체(C)는 천이금속원자 1mol에 대해 0.001~5,000mol, 바람직하게는 0.05~1,000mol의 양을 사용하는 것이 요망된다.

<784> 중합단계에서 예비중합 촉매를 사용할 경우에는 유기금속 화합물(B)과 전자공여체(C)는 임의의 성분으로서, 그것들을 사용할 수도 있고, 사용하지 않을 수도 있다. 그것들을 사용할 경우에는 중합계내의 천이금속원자의 농도에 따라 상술한 양을 첨가한다.

<785> 중합단계에서 선택적으로 첨가하는 전자공여체(C)는 예비중합 촉매의 형성시에 사용하는 전자공여체(C)와 같거나, 달라도 된다.

<786> 에틸렌과 α - 올레핀의 공중합공정(iii)에서는 폴리프로필렌 성분(i)은 중합체적 1리터에 대해 10~1,000g, 바람직하게는 10~800g, 특히 바람직하게는 30~500g의 양을 사용한다. 폴리프로필렌의 양은 폴리프로필렌(i)내에 함유된 고체 천이금속 촉매성분은 천이금속원자 환산으로, 중합체적 1리터당, 통상 0.0001~1mmol, 바람직하게는 0.001~0.5mmol에 상당할 것이 요망된다.

<787> 본 발명에서는 에틸렌과 α - 올레핀을 폴리프로필렌 성분(i)의 존재하에서 공중합하는 계내에 촉매성분을 더 첨가할 수가 있다. 촉매성분의 첨가시에는 고체 천이금속 촉매성분은 중합체적 1리터에 대해 0.0001~20mmol, 바람직하게는 0.001~20mmol의 양을 사용하고; 전자공여체(C)는 중합계내의 천이금속원자 1mol에 대해 0.001~5,000mol, 바람직하게는 0.01~1,000mol의 양을 사용하고, 유기금속 화합물(B)은 중합계내의 천이금속원자 1mol에 대해 1~2,000mol, 바람직하게는 2~1,000mol의 양을 사용한다.

<788> 상술한 예비중합 촉매를 사용하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 제조할 경우에는 예비중합에 의해 형성된 올레핀으로부터 유도된 단위(예비중합체)는 최종적으로 얻어진 프로필렌 블록 공중합체 성분내에 0.001~3중량%, 바람직하게는 0.005~2중량%가 함유되는 것이 요망된다.

<789> 상술한 프로필렌 블록 공중합체 성분의 제조공정에서는 입체규칙성이 높은 폴리프로필렌을 함유한 프로필렌 블록 공중합체 성분을 얻을 수가 있다.

(iii) 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분의 형성

<790> 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제2의 제조방법에서는 상술한 바와 같이 올레핀중합용 촉매(3 또는 4)를 사용하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하고; 다음에 이중합계에 촉매 비활성처리를 실시하지 않은 프로필렌 블록 공중합체 성분의 존재하에 촉매성분(E)(유기알루미늄 옥시 화합물(E-1), 및/ 또는 루이스산 또는 이온성 화합물(E-2))을 첨가하고; (iii) 에틸렌을 α - 올레핀과 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분을 형성함으로써 올레핀 중간체를 제조한다.

<792> 필요할 경우에는 촉매성분(E)에 추가해서 유기알루미늄 화합물을 더 첨가할 수가 있다. 예를 들어 상술한 바와 같은 올레핀중합용 촉매를 형성하는 유기금속 화합물(B)과 같은 유기알루미늄 화합물을 사용할 수가 있다.

<793> 공중합계에는 촉매성분(E)내의 알루미늄 또는 봉소와 중합계내에 존재하는 천이금속의 원자비(AI 또는 B/천이금속)가 통상 10~500, 바람직하게는 20~200이 되는 양의 촉매성분(E)을 첨가하는 것이 요망된다.

<794> 필요에 따라 유기알루미늄 화합물내의 알루미늄과 촉매성분(E)내의 알루미늄 또는 봉소의 원자비(AI/AI 또는 B)가 통상 0.02~3, 바람직하게는 0.05~1.5가 되는 양의 유기알루미늄을 첨가한다.

<795> 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분의 형성공정(iii)은 상술한 촉매성분을 사용한 이외에는 올레핀 중합체의 제1의 제조방법에서 설명한 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분의 형성과 같은 방법으로 실시한다.

올레핀 중합체의 제3의 제조방법

<797> 본 발명에 의한 올레핀 중합체의 제3의 제조방법은:

<798> (i) [I-3] 고체 천이금속 촉매성분, (B) 유기알루미늄 화합물, 및 필요에 따라 (C) 전자공여체로 된 올레핀중합용 촉매(5)의 존재하에서 프로필렌을 단독중합하거나 프로필렌과 프로필렌 이외의 α - 올레핀을 공중합하여 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성하는 공정과 (ii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α - 올레핀을 올레핀중합용 촉매(5)의 존재하에서 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분을 형성하는 공정을 임의의 순서대로 실시하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하고;

<799> 다음에 이 중합계에 시클로펜타디에닐 골격의 배위자를 함유한 천이금속 화합물(D) 첨가하고;

<800> (iii) 에틸렌을 탄소수 3~20의 α - 올레핀과 공중합하여 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분을 형성한다.

<801> 본 발명에서 사용하는 고체 천이금속 촉매성분[I-3]은 마그네슘, 티타늄, 할로겐 및 전자공여체를 함유한 (A) 고체 티타늄 촉매성분상에 (E) (E-1) 유기 알루미늄 옥시화합물 및/또는 (E-2) 루이스산 또는 이온성 화합물을 담지시킴으로써 형성된다.

[I-3]고체천이금속촉매성분

<803> 고체티타늄촉매성분(A)에 촉매성분(E)을 담지하여 고체 천이금속촉매성분[I-3]을 형성하기 위해서, 다음 방법을 이용한다.

<804> (1) 탄화수소 용매중에서 고체티타늄촉매성분(A)을 성분(E-1) 및/또는 성분(E-2)과 혼합 및 접촉시킨다.

<805> (2) 방법(1)에서 얻은 혼탁액에서 탄화수소용매를 증발시킨다.

<806> (3) 고체티타늄촉매성분(A)과 성분(E-1) 및/또는 성분(E-2)을 함께 분쇄한다.

<807> (4) 탄화수소용매 또는 할로겐화 탄화수소용매의 존재하에 방법(3)을 행한다.

<808> 상기 방법중 방법(1)과 방법(2)가 바람직하다.

<809> 특히 탄화수소용매중에서 성분(E-1) 및/또는 성분(E-2)과 고체티타늄촉매성분(A)의 접촉에 있어서, 고체티타늄촉매성분(A)을 티타늄원자 환산으로 0.1~200 mg 원자/리터-탄화수소용매, 바람직하게는 1~50 mg · 원자/리터 사용하는 것이 좋다. 성분(E-1) 및/또는 성분(E-2)은 0.1~5,000 mmol/리터, 바람직하게는 1~1,000 mmol/리터 사용하는 것이 좋다. 성분(E-1)중의 알루미늄 및/또는 성분(E-2)중의 봉소대 고체티타늄촉매성분(A)의 티타늄 원자비는 0.1~1,000, 바람직하게는 0.5~500범위이다.

<810> 고체티타늄촉매성분(A)을 성분(E-1) 및/또는 성분(E-2)과 접촉시킬경우, 온도는 통상 0~150°C, 바람직하게는 20~100°C이고, 접촉시간은 상기 온도에 따라 다르나 0.2~50시간, 바람직하게는 0.5~10시간이 좋다.

<811> 이렇게 형성된 상기 고체천이금속촉매성분[I-3]에서, 성분(E-1)중의 알루미늄 및/또는 성분(E-2)중의 봉소 대 성분(A)의 티타늄의 원자비가 0.02~1000, 바람직하게는 0.05~500이 되도록 티타늄촉매성분(A)에 상기 성분(E)을 담지하는 것이 좋다.

<812> 상기 올레핀중합촉매(5)는 고체천이금속촉매성분[I-3], 유기금속화합물(B), 필요에 따라서 전자공여체(C)로 형성한다.

<813> 또, 본 발명에서 올레핀중합촉매를 형성하기 위해서 촉매성분의 존재하에 탄소원자 20이상의 올레핀을 예비중합하여 얻은 예비중합촉매를 사용할 수 있다. 상기 올레핀 중합촉매(1), (2), (3)에 대해서 기술한 것과 동일한 방법으로 예비중합촉매를 제조할 수 있다.

<814> 고체천이금속촉매성분[I-3] 1g당 0.01~2,000g, 바람직하게는 0.1~200g 양으로 올레핀을 예비중합하여 예비중합 촉매를 제조 할수 있다.

<815> 예비중합계에서, 고체천이금속촉매성분의 농도는 중합체적 1리터당 천이금속원자환산으로 통상 0.01~200mmol, 바람직하게는 0.05~100mmol 범위가 바람직하다. 유기금속화합물촉매성분(B)은 고체천이금속촉매성분내의 천이금속원자 1mol당 0.1~100mol, 바람직하게는 0.5~50mol 사용하는 것이 바람직하다.

<816> 전자공여체(C)는 중합단계에서 임의성분으로서 사용할 수도 있고 사용하지 않을 수도 있다. 상기 전자공여체를 필요에 따라서 천이금속원자 1mol당 통상 0.1~50mol, 바람직하게는 0.5~30mol, 더 바람직하게는 1~10mol 사용하는 것이 좋다.

프로필렌블록공중합체성분의 형성

<817> 본 발명에서 (i) 올레핀중합촉매(5)를 사용하여 프로필렌을 단독중합 또는 프로필렌과 프로필렌 이외의 α - 올레핀을 공중합시켜 결정질 폴리프로필렌 성분을 제조하는 공정과, (ii) 올레핀중합촉매(5)를 사용하여 에틸렌과 탄소수 3~20의 α - 올레핀 그 공중합시켜 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분을 제조하는 공정을 임의 순서대로 행하여 프로필렌블록 공중합체성분을 형성한다. 결정질 폴리프로필렌성분을 제조하기 위한 공정(i)과 또는 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분을 제조하기 위한 공정(ii)을 상기 제1방법의 올레핀중합촉매(1)를 올레핀중합촉매(5)로 대치한 외에는

올레핀중합체 제조하기 위한 제1방법과 동일한 방법으로 행했다.

<819> 결정질 프로필렌성분을 형성하기 위한 공정(i)에서, 고체천이금속촉매성분[1-3] 또는 예비중합촉매를 중합체적 1리터당 천이금속원자 환산으로 약 0.0001~50mmol, 바람직하게는 약 0.001~10mmol 사용하는 것이 좋다.

<820> 유기금속화합물(B)은 고체천이금속촉매성분 내의 천이금속 1mol당 1~2,000, 바람직하게는 2~1,000 사용하는 것이 바람직하다.

<821> 중합공정(i)에서, 전자공여체(C)는 중합단계에서 임의 성분으로서 사용할 수도 있고 사용하지 않을 수도 있다. 상기 전자공여체(C)를 필요에 따라서 천이금속원자 1mol당 통상 0.001~5,000mol, 바람직하게는 0.05~1,000mol 사용하는 것이 좋다.

<822> 중합단계에서 사용하는 유기금속 화합물(B)과 전자공여체(C)는 예비중합촉매를 형성하는데 사용되는 유기금속화합물(B)과 전자공여체(C)와 동일 또는 다를 수 있다.

<823> 본 발명에서, 결정질폴리프로필렌 성분(i)은 상기한 바와같이 형성하고, 그후 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체성분(ii)은 폴리프로필렌성분을 제조하기 위해서 사용되는 올레핀중합촉매의 비활성처리를 행하지 않고, 에틸렌과 α - 올레핀을 공중합하여 형성한다.

<824> 상기 에틸렌/ α - 올레핀 공중합계에서, 중합체적 1리터 당 폴리프로필렌성분은 10~1,000g, 바람직하게는 10~800g, 특히 바람직하게는 30~500g 사용한다. 폴리프로필렌양은 중합체적 1리터당 폴리프로필렌에 함유된 고체천이금속촉매성분의 천이금속원자 환산으로 통상 0.0001~1mmol, 바람직하게는 0.001~0.5mmol 양이 바람직하다.

<825> 본 발명에서는 폴리프로필렌 성분의 존재하에 에틸렌/ α - 올레핀의 공중합을 행할 수 있는 상기 계에 촉매성분을 더 첨가할 수 있다. 촉매성분을 첨가할 경우 고체천이금속촉매성분[1-3]을 중합체적 1리터당 0.0001~20mmol, 바람직하게는 0.001~20mmol 사용할 수 있고; 전자공여체(C)를 중합계에서 천이금속원자 1mol당 0.001~5,000mol, 바람직하게는 0.01~1,000mol 사용할 수 있고; 유기금속화합물(B)을 중합계내에서 천이금속원자 1mol당 1~2,000mol, 바람직하게는 2~1,000mol 사용할 수 있다.

<826> 상기한 예비중합촉매를 사용하여 프로필렌블록공중합체 성분을 제조할 경우 예비중합(예비중합체)으로 형성된 올레핀으로 부터 유도된 단위를 최종적으로 얻은 프로필렌블록 공중합체 성분중에 0.001~3중량%, 바람직하게는 0.005~2중량% 함유하는 것이 좋다.

<827> 프로필렌블록 공중합체 성분을 제조하기 위한 상기 공정에서, 고 입체규칙 폴리프로필렌성분을 함유하는 프로필렌 블록공중합체성분을 얻을 수 있다.

(iii)에틸렌/ α - 올레핀 공중합체성분의 형성

<829> 본 발명에 의한 올레핀중합체를 제조하기 위한 제3방법에 있어서, 상기한 올레핀중합촉매(5)를 사용하여 프로필렌블록공중합체성분을 형성하고; 시클로펜타디에닐골격을 함유하는 천이금속성분(메탈로센화합물)(D)을, 중합계에 촉매불활성 처리하지 않은 프로필렌블록 공중합체성분의 존재하에 첨가하고; 저정질 또는 비정질 에틸렌- α - 올레핀공중합체 성분을 형성하기 위해서 (iii)에틸렌을 α - 올레핀과 공중합하여, 올레핀 중합체를 제조한다.

본 발명에서 메탈로센화합물(D)을 2종류이상 조합하여 사용할 수 있다.

<831> 에틸렌/ α - 올레핀 공중합공정(iii)에서 메탈로센화합물(D)을, 중합계중에 존재하는 알루미늄 또는 봉소대 메탈로센화합물(D)중에 존재하는 천이금속의 원자비(AI 또는 B/천이금속)가 통상 0.0001~10, 바람직하게는 0.005~5범위가 되도록 사용한다.

<832> 에틸렌/ α - 올레핀공중합체성분(iii)을 형성하는 공정은 상기한 중합촉매 성분을 사용하는 외에는 올레핀중합체를 제조하기 위한 제1방법에서 설명한 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체성분(iii)을 형성하는 방법과 동일한 방법으로 행한다.

<833> 본 발명의 방법에 의하면, 강성과 같은 우수한 기계적 강도와 우수한 충격강도를 갖는 올레핀중합체를 얻을 수 있다.

<834> 또 본 발명에서는, 고체티타늄촉매성분단위당 올레핀중합체의 수율이 높아, 생성 중합체내의 촉매잔사 특히 할로겐함량을 상당히 감소시킬 수 있다. 따라서 생성 올레핀중합체 내에 잔류하는 촉매를 제거하기위한 조작을 생략할 수 있고 이외에 상기에서 얻은 올레핀중합체를 성형할 때 성형물의 녹을 방지 할 수 있다.

<835> 또, 본 발명에서 얻은 올레핀중합체는 성형성과 투과성이 우수하여, 다양한 용도로 폭넓게 사용할 수 있는 제품으로 성형할 수 있다.

<836> 이러한 올레핀중합체는 멜트플로우레이트(MFR)(ASTM D 1238, 230°C, 2.16k 하중)가 0.01~500g/10분, 바람직하게는 0.05~300 g/10분 이다.

상기 올레핀중합체는 벌크비중이 0.20~0.70g/ml, 바람직하게는 0.25~0.65g/ml 이다.

<838> 사용전에 본발명의 목적을 손상하지 않는 범위내에서 본 발명에서 얻은 올레핀중합체에 다른 성분을 더 첨가할 수 있다.

<839> 예를들어 열가소성수지와 열경화성수지를 다른 성분으로서 첨가할 수 있다. 구체적으로는 폴리에틸렌 상기한 이외의 폴리프로필렌, 폴리-1-부텐 등의 α - 올레핀단독중합체, α - 올레핀의 공중합체, α - 올레핀과 비닐단량체의 공중합체, 무수말레산 변성폴리프로필렌 등의 변성올레핀수지, 나일론, 폴리카보네이트, ABS 폴리스틸렌, 폴리염화비닐, 폴리페닐렌옥사이드, 폐트로늄수지 및 폐놀수지등 들수 있다.

<840> 또, 본 발명에서 얻은 올레핀중합체에 각종 첨가제를 첨가할 수 있다. 첨가제의 예로는 핵제, 내

열안정제, 페닐계와 인계의 항산화제, 윤활유, 대전방지제, 분산제, 동해방지제, 중화제, 발포제, 가소제, 기포 방지제, 난연제, 가교제, 퍼옥사이드등의 유동성개량제, 자외선흡수제, 광안정제, 내후안정제, 용접강도개량제, 슬립제, 내블록킹제, 방담제, 염료, 안료, 천연유, 합성유, 왁스, 충전제 및 고무등을 들수 있다.

실시예

<841> 다음 실시예를 참조하여 본 발명을 더 구체적으로 설명하겠으나 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<842> 다음 실시예와 비교예에서 얻은 올레핀중합체를 다음 방법으로 그 굴곡강도(FM)와 아이죠드충격강도(IZ)를 측정했다.

<843> 올레핀중합체 100중량부에 테트라카스(메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시)하이드로신나메이트) 메탄 0.05중량부와, 트리스(홀합 모노- & 디노닐페닐 포스피트) 0.05중량부와 칼슘스테아레이트 0.1 중량부를 첨가한 후 이들을 혼합했다. 상기 혼합물을 혼련하고 축직경이 20mm인 압출분쇄기(써모플라스틱 컴파니제)로 250°C에서 입상화 하여, 올레핀중합체의 입상을 얻었다.

<844> 상기 입상을 성형온도 200°C에서 사출기(도시바 기끼이 가부시끼 가이샤제)로 성형하여 다음의 ASTM표준시료를 얻었다. 상기 시료를 ASTM 표준방법으로 굴곡강도(FM)와 아이죠드충격강도(IZ)를 측정했다.

굴곡강도(FM) : ASTM-D790에 따라 측정

시료: 12.7cm × 12.7mm × 3.0mm

아이죠드충격강도(IZ) : ASTM-D256에 따라 측정

시료: 12.7cm × 12.7mm × 3.0mm (백노치됨)

실시예1

올레핀중합촉매(1)로서 예비중합촉매(a)의 제조

고체천이금속촉매성분(A)의 제조

<852> 염화무수마그네슘(95.2g)과 데칸(442ml)과 2-에틸헥실알콜(360.6g)을 130°C에서 2시간동안 가열하에 서로 반응시켜 균질용액을 얻었다. 상기 용액에 무수프탈산 21.3g를 첨가하고, 이들을 혼합하고 130°C에서 1시간동안 교반하여 상기 용액에 무수프탈산을 용해시켰다.

<853> 생성 균질용액을 실온으로 냉각하고, 이 용액 75ml를 1시간에 걸쳐서 -20°C로 유지하면서 티타늄 테트라클로라이드 200ml에 적하첨가했다. 상기 첨가완료후, 상기 혼합물의 온도를 4시간에 걸쳐서 110°C로 상승시켰다. 상기 혼합물의 온도가 110°C에 도달하면 디이소부틸 프탈레이트(DIBP) 5.22g를 첨가하고, 상기 계를 동일온도에서 2시간동안 유지시켰다.

<854> 2시간의 반응 완료 후 생성고체를 가열여과로 수집했다. 상기 고체를 티타늄 테트라클로라이드 275ml에 재현탁하고, 혼탁액을 2시간동안 110°C에서 재 가열했다.

<855> 반응종료후에 생성고체를 가열여과로 다시 수집하고, 상기 고체를 110°C 데칸 및 헥산으로 상기 용액에 유리된 티타늄화합물이 검출되지 않을 때까지 충분히 세정했다.

<856> 이렇게 제조된 고체티타늄 촉매성분(A)을 그 데칸슬러리로서 저장하나, 그 촉매조성물을 분석하기 위해서 일부는 건조시켰다.

<857> 고체티타늄촉매성분(A)은 티타늄 2.3중량%, 염소 61중량%, 마그네슘 19중량%, DIBP 12.5중량%의 조성을 갖고 있다.

예비중합

<859> 질소분위기에서 교반기를 장착한 400ml의 4개의 병을 갖는 유리반응기에 정제헥산 100ml와 트리에틸알루미늄 10mmol과 2-이소펜틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판(IPAMP) 2mmol 및 상기에서 얻은 고체티타늄촉매성분(A) 1mmol(타타늄원자환산)을 도입했다. 그리고, 상기 반응기에 공급속도 3.2N 리터/시간으로 1시간동안 프로필렌을 공급했다. 상기 중합온도는 20°C로 유지시켰다.

<860> 프로필렌공급 완료후 질소로 상기 반응기를 세정했다. 그후 상등액의 제거와 정제헥산의 첨가로 된 세정조작을 2회 행했다. 반응물을 정제헥산으로 재현탁하고, 촉매저장을 위해 전현탁액을 병에 옮겼다. 이렇게해서 예비중합 촉매를 얻었다.

올레핀중합촉매(2)로서 예비중합촉매(a)의 제조

고체메탈로세촉매의 제조

<863> 툴루엔 154리터에 250°C에서 10시간동안 건조한 실리카 10.0kg을 혼탁하고, 상기 혼탁액을 0°C로 냉각시켰다. 상기 혼탁액에 메틸알루미늄산 툴루엔 용액 (Al=1.33mol/l) 57.5리터를 1시간에 걸쳐 적하첨가 했다. 첨가동안 계의온도를 0°C로 유지 했다. 이어서 상기 반응을 0°C에서 30분간 행한후, 상기 온도를 1.5시간에 걸쳐서 95°C로 상승시키고, 이 온도에서 반응을 20시간동안 행했다. 그후 이 계의 온도를 60°C로 낮추고 상등액을 기울여 떨아내서 제거했다.

<864> 상기에서 얻은 고체를 툴루엔으로 2회 세정하고 툴루엔 100리터에 재현탁했다. 이 계에 비스(1-n-부틸-3-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 툴루엔용액(Zr=27.0mmol/l) 16.8리터를 80°C에서

30분에 걸쳐서 적하 첨가했다. 그후 상등액을 제거하고 잔사를 헥산으로 2회 세정하여 촉매 1g당 지르코늄 3.5mg를 함유하는 고체촉매를 얻었다.

예비중합

<866> 트리이소부틸알루미늄 2.5 mmol을 함유하는 헥산용액 87리터에 상기에서 얻은 고체촉매 870g과 1-헥센 260g을 첨가하고, 에틸렌예비중합을 35°C에서 5시간동안 행했다. 따라서 예비중합체로서 폴리에틸렌을 고체촉매 1g당 10g 함유하는 메탈로센예비중합촉매(b)를 얻었다.

올레핀중합체의 제조

중합

<869> 17리터 오토클레이브에 프로필렌 3kg, 수소 45리터를 도입하고 온도를 60°C로 상승시켰다. 그후 트리에틸알루미늄 15mmol, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPMS) 15mmol과 상기한 예비중합촉매 (a) 0.05mmol(티타늄원자환산)을 첨가했다. 상기 계의 온도를 70°C까지 상승시키고 40분간 이 온도를 유지하면서 프로필렌단독중합을 행했다.

<870> 프로필렌 단독중합완료후에 벤트밸브를 개방하여 중합반응기의 압력이 대기압이 될때까지 압력을 해제시켰다.

<871> 압력해제후 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 행했다. 즉, 에틸렌을 공급속도 240N리터/시간, 프로필렌을 960N 리터/시간, 수소를 10N 리터/시간의 속도로 상기 중합반응기에 공급했다. 상기 반응기의 압력이 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ -G가 되도록 반응기의 벤트 개구를 조정하고, 온도를 70°C로 유지하고 중합을 50분간 행했다.

<872> 상기 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 완료한후, 벤트밸브를 개방하여, 중합반응기내의 압력이 대기압이 될때까지 미반응 에틸렌과 프로필렌을 제거시킨후 감압했다.

<873> 감압완료후 에틸렌과 1-부텐의 공중합을 실시했다. 즉 에틸렌과 1-부텐의 혼합가스(1-부텐함량: 12.3mol%)를 반응기에 공급하고 압력을 대기압으로 환원시켰다. 이 계의 온도를 55°C로 설정했다.

<874> 그후 상기에서 얻은 메탈로센예비중합촉매(b) 0.04mmol(지르코늄원자환산)과 트리이소부틸알루미늄 4mmol을 상기 오토클레이브에 첨가했다.

<875> 그후 수소와 에틸렌과 1-부텐의 혼합가스 400ml를 공급하여 총압이 $8\text{kg}/\text{cm}^2$ -G가 되도록 유지하면서, 60°C에서 40분간 중합을 행했다.

<876> 미반응 가스를 상기 중합반응기로부터 제거하고 생성 백색분말을 감압하 80°C에서 건조하여 중합체(올레핀중합체)를 얻었다. 이 수율은 2426g 이었다.

<877> 상기 올레핀중합체는 MFR이 32g/10분이고, 벌크비중은 0.43g/ml 였다. 이 결과를 표1에 나타냈다.

실시예2

<879> 중합을 다음 방법으로 행한 이외에는 실시예1과 동일한 방법으로 올레핀중합체를 얻었다.

중합

<881> 17리터 오토클레이브에 프로필렌 3kg, 수소 45리터를 도입하고 온도를 60°C로 상승시켰다. 그후 트리에틸알루미늄 15mmol, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPMS) 15mmol과 상기한 실시예1에서 얻은 예비중합촉매(a) 0.05mmol(티타늄원자환산)을 첨가했다. 상기 계의 온도를 70°C로 상승시키고 40분간 이 온도를 유지하면서 프로필렌단독중합을 행했다.

<882> 프로필렌 단독중합완료후에 벤트밸브를 개방하여 중합반응기의 압력이 대기압이 될때까지 압력을 해제시켰다.

<883> 압력해제후 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 행했다. 즉, 에틸렌을 공급속도 240N리터/시간, 프로필렌을 960N리터/시간의 속도로 상기 중합반응기에 공급했다. 상기 반응기의 압력이 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ -G가 되도록 반응기의 벤트 개구를 조정하고, 온도를 70°C로 유지하고 중합을 80분간 행했다.

<884> 상기 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 완료한후, 벤트밸브를 개방하여, 중합반응기내의 압력이 대기압이 될때까지 미반응 에틸렌과 프로필렌을 제거시킨다음에 감압시켰다.

<885> 감압완료후 에틸렌과 1-부텐의 공중합을 실시했다. 즉 에틸렌과 1-부텐의 혼합가스(1-부텐함량: 12.3mol%)를 반응기에 공급하고 압력을 대기압으로 환원시켰다. 이 계의 온도를 55°C로 설정했다.

<886> 그후 상기에서 얻은 메탈로센예비중합촉매(b) 0.04mmol(지르코늄원자환산)과 트리이소부틸알루미늄 4mmol을 상기 오토클레이브에 첨가했다.

<887> 그후 수소와 에틸렌과 1-부텐의 혼합가스 400ml를 공급하여 총압이 $8\text{kg}/\text{cm}^2$ -G가 되도록 유지하면서, 60°C에서 40분간 중합을 행했다.

<888> 미반응 가스를 상기 중합반응기로부터 제거하고 생성 백색분말을 감압하 80°C에서 건조하여 중합체(올레핀중합체)를 얻었다. 결과를 표1에 나타냈다.

비교예1

<890> 에틸렌과 1-부텐의 공중합에 있어서, 메탈로센예비중합촉매(b)와 트리이소부틸알루미늄을 첨가하지 않고, 수소량을 800ml로 변경하고, 상기 중합을 60°C에서 90분간 행한 외에는 실시예1와 동일한 방법

으로 올레핀중합체를 얻었다. 이 결과는 표1에 나타냈다.

<891> **비교예2**

<892> 에틸렌과 1-부텐의 공중합에 있어서, 메탈로센예비중합촉매(b)와 트리이소부틸알루미늄을 첨가하지 않고, 수소량을 800mI로 변경하고, 상기 중합을 60°C에서 90분간 행한 외에는 실시예2와 동일한 방법으로 올레핀중합체를 얻었다. 이 결과는 표1에 나타냈다.

<893>

표1

	중합체 수율 (g)	M (g/10분)	F (kg/cm ²)	IZ	
				23 °C (kg · cm/cm)	-30 °C (kg · cm/cm)
실시예 1	2,426	32	9,400	22	3.4
실시예 2	2353	31	9,000	24	4.1
비교예 1	2380	32	8,600	17	3.0
비교예 2	2296	30	7,900	19	3.0

<895> **실시예3**

<896> **고체천이금속촉매성분[I-1]의 제조**

<897> 질소로 완전히 세정한 200mI 유리플라스크에 실시예1에서 제조한 고체천이금속촉매성분(A) 0.5mmol(티타늄원자환산)과 비스(1-n-부틸-3-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드톨루엔용액(Zr=27.0mmol/리터) 37.0mI과 톨루엔 13mI를 도입하고, 이들을 80°C에서 2시간 동안 교반했다. 그후 톨루엔을 감압하에서 증발기로 제거하고, 생성고체를 톨루엔으로 여러번 세정하여 고체천이금속 촉매성분[I-1]을 얻었다. 이 고체천이금속촉매성분[I-1]에서 지르코늄 대 티타늄의 원자비(Zr/Ti)는 0.38 이었다.

<898>

예비중합

<899> 질소분위기에서, 교반기를 장착한 400mI의 4개의 목을 갖는 유리반응기에 정제헥산 100mI와 트리에틸알루미늄 10mmol과 2-이소펜틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판(IPAMP) 2mmol 및 상기에서 얻은 고체천이금속성분[I-1] 1mmol(티타늄원자환산)을 도입했다. 그후, 상기 반응기에 공급속도 3.2N 리터/시간으로 1시간동안 프로필렌을 공급했다. 상기 중합온도는 20°C로 유지시켰다.

<900>

프로필렌공급 완료후 질소로 상기 반응기를 세정했다. 그후 상등액의 제거와 정제헥산의 첨가로 구성된 세정조작을 2회 행했다. 반응물을 정제헥산에 재현탁하고, 촉매저장을 위해 전현탁액을 병으로 옮겼다. 이렇게 하여 예비중합촉매(c)를 얻었다.

<901>

중합

<902> 17리터 오토클레이브에 프로필렌 3kg, 수소 45리터를 도입하고 온도를 60°C로 상승시켰다. 그후 트리에틸알루미늄 15mmol, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPMS) 15mmol과 상기에서 얻은 예비중합촉매(c) 0.05mmol(티타늄원자환산)을 첨가했다. 상기 계의 온도를 70°C로 상승시키고 40분간 이 온도를 유지하면서 프로필렌단독중합을 행했다.

<903>

프로필렌 단독중합완료후에 벤트밸브를 개방하여 중합반응기의 압력이 대기압이 될때까지 압력을 해제시켰다.

<904>

압력해제후 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 행했다. 즉, 에틸렌을 공급속도 240N리터/시간, 프로필렌을 960N리터/시간의 속도로 상기 중합반응기에 공급했다. 상기 반응기의 압력이 10kg/cm²-G가 되도록 반응기의 벤트 개구를 조정하고, 온도를 70°C로 유지하고 중합을 50분간 행했다.

<905>

상기 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 완료한후, 벤트밸브를 개방하여, 중합반응기내의 압력이 대기압이 될때까지 미반응 에틸렌과 프로필렌을 제거시킨 다음에 감압시켰다.

<906>

감압완료후 에틸렌과 1-부텐의 공중합을 실시했다. 즉 에틸렌과 1-부텐의 혼합가스(1-부텐함량:12.3mol%)를 반응기에 공급하고 압력을 대기압으로 환원시켰다. 이 계의 온도를 55°C로 설정했다.

<907>

메틸알루미늄산 4mmol(Al원자환산)과, 트리이소부틸 알루미늄 2mmol 을 상기 오토클레이브에 첨가했다.

<908>

그후 수소와 에틸렌과 1-부텐의 혼합가스 400mI를 공급하여 총압이 8kg/cm²-G가 되도록 유지하면서, 60°C에서 1시간동안 중합을 행했다.

<909>

미반응 가스를 상기 중합반응기로부터 제거하고 생성 백색분말을 감압하 80°C에서 건조하여 중합체(올레핀중합체)를 얻었다. 이 수율은 2385g 이었다.

<910>

상기 올레핀중합체는 MFR이 33g/10분이고, 벌크비중이 0.44g/mI 이었다. 이 결과를 표2에 나타낸다.

<911> **실시예4**

중합을 다음방법으로 행하는 외에는 실시예3과 동일한 방법으로 올레핀중합체를 얻었다.

<913>

중합

- <914> 17리터 오토클레이브에 프로필렌 3kg, 수소 45리터를 도입하고 온도를 60°C로 상승시켰다. 그후 트리에틸알루미늄 15mmol, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPMS) 15mmol과 상기한 실시예3에서 얻은 예비중합 촉매(c) 0.05mmol(티타늄원자환산)을 첨가했다. 상기 계의 온도를 70°C로 상승시키고 40분간 이 온도를 유지하면서 프로필렌단독중합을 행했다.
- <915> 프로필렌 단독중합완료후에 벤트밸브를 개방하여 중합반응기의 압력이 대기압이 될때까지 압력을 해제시켰다.
- <916> 압력해제후 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 행했다. 즉, 에틸렌을 공급속도 240N리터/시간, 프로필렌을 960N리터/시간의 속도로 상기 중합반응기에 공급했다, 상기 반응기의 압력이 10kg/cm^2 -G가 되도록 반응기의 벤트 개구를 조정하고, 온도를 70°C로 유지하고 중합을 80분간 행했다.
- <917> 상기 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 완료한후, 벤트밸브를 개방하여, 중합반응기내의 압력이 대기압이 될때까지 미반응 에틸렌과 프로필렌을 제거시킨 다음에 감압시켰다.
- <918> 감압완료후 에틸렌과 1-부텐의 공중합을 실시했다. 즉 에틸렌과 1-부텐의 혼합가스(1-부텐 함량: 12.3mol%)를 반응기에 공급하고 압력을 대기압으로 환원시켰다. 이 계의 온도를 55°C로 설정했다.
- <919> 그후 메틸알루미늄 4mmol(Al원자환산)과, 트리이소부틸알루미늄 2mmol을 상기 오토클레이브에 첨가했다.
- <920> 다음에 수소와 에틸렌과 1-부텐의 혼합가스 400ml를 공급하여 총압이 8kg/cm^2 -G가 되도록 유지하면서, 60°C에서 1시간동안 중합을 행했다.
- <921> 미반응 가스를 상기 중합반응기로부터 제거하고 생성 백색분말을 감압하 80°C에서 건조하여 중합체(올레핀중합체)를 얻었다.
- <922> 이 결과를 표2에 나타냈다.
- <923> **비교예3**
- <924> 에틸렌과 1-부텐의 공중합에 있어서, 메틸알루미늄과 트리이소부틸알루미늄을 첨가하지 않고, 수소량을 800ml로 변경하고, 상기 중합을 60°C에서 90분간 행한 외에는 실시예3와 동일한 방법으로 올레핀중합체를 얻었다. 이 결과는 표2에 나타냈다.
- <925> **비교예4**
- <926> 에틸렌과 1-부텐의 공중합에 있어서, 메틸알루미늄과 트리이소부틸알루미늄을 첨가하지 않고, 수소량을 800ml로 변경하고, 상기 중합을 60°C에서 90분간 행한 외에는 실시예4와 동일한 방법으로 올레핀중합체를 얻었다. 이 결과는 표2에 나타냈다.
- <927> 표2
- | | 총 합체 수량
(g) | M
(g/10분) | F
(kg/cm ²) | IZ | |
|------|----------------|--------------|----------------------------|-----------------------|------------------------|
| | | | | 23 °C
(kg · cm/cm) | -30 °C
(kg · cm/cm) |
| 실시예3 | 2,385 | 33 | 9,300 | 21 | 3.3 |
| 실시예4 | 2,327 | 32 | 8,800 | 23 | 4.1 |
| 비교예3 | 2,340 | 32 | 8,500 | 17 | 3.1 |
| 비교예4 | 2,295 | 31 | 7,800 | 18 | 3.0 |
- <929> **실시예5**
- <930> **고체지르코늄촉매성분(1-1)의 제조**
- <931> 질소로 완전히 세정한 400ml 유리플라스크에 700°C에서 5시간동안 소성한 실리카(평균입경: 70 μm , 비표면적: $260\text{m}^2/\text{g}$, 세공용적: $1.65\text{cm}^3/\text{g}$) 5g과, 디메틸알루미늄 모노클로라이드의 툴루엔용액(Al=1mol/리터) 52ml와, 툴루엔 100ml를 도입하고, 이들을 80°C에서 2시간 동안 가열했다. 상등액을 기울여 달아내고 잔사를 툴루엔으로 세정했다. 그후 툴루엔 100ml와, 비스(1-n-부틸-3-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드의 툴루엔용액(Zr=27.0mmol/리터) 35.8ml를 첨가한후, 80°C에서 1시간동안 재차 가열했다. 그후 감압하 증발기로 툴루엔을 증류제거시키고, 생성고체를 툴루엔으로 세정하여 실리카 1g당 지르코늄 9.0mg이 담지된 고체지르코늄촉매성분(1-1)을 얻었다.
- <932> **고체천이금속촉매성분[1-2]의 제조**
- <933> 질소로 완전히 세정한 유리플라스크 200ml에 고체지르코늄성분(1-1) 5g과 디에틸알루미늄 모노클로라이드헥산용액(Al=1.0mol/리터) 3.2ml와 헥산 35ml를 도입했다.
- <934> 그리고, $\text{MgCl}_2 \cdot 3(2\text{-에틸헥실알콜}) \cdot 0.4\text{TiCl}_4$ ($\text{Mg}=1.0\text{mol/리터}$) 1.5ml를 25°C에서 첨가하고, 상기 계의 온도를 헥산을 증발시키기 위해서, 상승시켜 고체를 얻었다.
- <935> 상기 고체를 티타늄 테트라클로라이드 50ml에 혼탁하고 계의 온도를 110°C로 상승시켰다. 상기 온도가 110°C에 도달하면 디이소부틸프탈레이트(DIBP) 0.5g를 첨가하고, 동일한 온도에서 2시간 동안 혼합물을 교반했다.

<936> 반응종료후에 생성고체를 가열여과로 수집하고 이 고체를 티타늄테트라클로라이드 50mI에 재현탁했다. 상기 혼탁액을 110℃에서 2시간 동안 재가열했다.

<937> 반응종료후에 생성고체를 가열여과로 수집하고, 상기 고체를 110℃의 데칸과 헥산으로 용액에 유리된 티타늄화합물이 더이상 검출되지 않을 때까지 충분히 세정했다. 이렇게해서 고체천이금속촉매성분[I-2]을 얻었다. 상기 고체천이금속촉매성분[I-2]에서 지르코늄과 티타늄의 원자비(Zr/Ti)는 0.95 였다.

예비중합촉매의 제조(d)

<939> 질소분위기에서, 교반기를 장착한 400mI의 4개의 병을 갖는 유리반응기에 정제헥산 100mI와 트리에틸알루미늄 10mmol과 2-이소펜틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판 2mmol 및 상기에서 얻은 고체천이금속촉매성분[I-2] 1mmol(티타늄원자환산)을 도입했다. 그리고, 상기 반응기에 공급속도 3.2N 리터/시간, 20℃에서 1시간동안 프로필렌을 공급했다.

<940> 프로필렌공급 완료후 질소로 상기 반응기를 세정했다. 그후 상등액의 제거와 정제헥산의 첨가로 구성된 세정조작을 2회 행했다. 반응물을 정제헥산에 재현탁하고, 촉매저장을 위해 전현탁액을 병으로 옮겼다. 이렇게 하여 예비중합촉매(d)를 얻었다.

중합

<942> 17리터 오토클레이브에 프로필렌 3kg, 수소 45리터를 도입하고 온도를 60℃로 상승시켰다. 그후 트리에틸알루미늄 15mmol, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPMS) 15mmol과 상기에서 얻은 예비중합촉매(d) 0.05mmol(티타늄원자환산)을 첨가했다. 상기 계의 온도를 70℃로 상승시키고 40분간 이 온도를 유지하면서 프로필렌단독중합을 행했다.

<943> 프로필렌 단독중합완료후에 벤트밸브를 개방하여 중합반응기의 압력이 대기압이 될때까지 압력을 해제시켰다.

<944> 압력해제후 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 행했다. 즉, 에틸렌을 공급속도 240N리터/시간, 프로필렌을 960N리터/시간, 수소 공급속도 10N리터/시간으로 상기 중합반응기에 공급했다. 상기 반응기의 압력이 10kg/cm^2 -G가 되도록 반응기의 벤트 개구를 조정하고, 온도를 70℃로 유지하고 중합을 50분간 행했다.

<945> 상기 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 완료한후, 벤트밸브를 개방하여 중합반응기내의 압력이 대기압이 될때까지 미반응 에틸렌과 프로필렌을 제거시킨 다음에 감압시켰다.

<946> 감압완료후 에틸렌과 1-부텐의 공중합을 실시했다. 즉 에틸렌과 1-부텐의 혼합가스(1-부텐함량: 12.3mol%)를 반응기에 공급하고 압력을 대기압으로 환원시켰다. 이 계의 온도를 55℃로 설정했다.

<947> 그후 메틸알루미늄 10mmol(AI원자환산)과 트리이소부틸알루미늄 5mmol을 상기 오토클레이브에 첨가했다.

<948> 다음에 수소와, 에틸렌과 1-부텐의 혼합가스 400mI를 공급하여 총압이 8kg/cm^2 -G가 되도록 유지하면서, 60℃에서 50분간 중합을 행했다.

<949> 미반응 가스를 상기 중합반응기로부터 제거하고 생성 및 색분말을 감압하 80℃에서 건조하여 중합체(올레핀중합체)를 얻었다. 이 수율은 2158g였다.

<950> 상기 올레핀중합체는 MFR이 32g/10분이고, 벌크비중이 0.42g/ml 이었다. 이 결과를 표3에 나타냈다.

실시예6

<952> 중합을 다음방법으로 행한 외에는 실시예5와 동일한 방법으로 올레핀중합체를 얻었다.

중합

<954> 17리터 오토플레이브에 프로필렌 3kg, 수소 45리터를 도입하고 온도를 60℃로 상승시켰다. 그후 트리에틸알루미늄 15mmol, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPMS) 15mmol과 실시예5에서 얻은 예비중합촉매(d) 0.05mmol(티타늄원자환산)을 첨가했다. 상기 계의 온도를 70℃로 상승시키고 40분간 이 온도를 유지하면서 프로필렌단독중합을 행했다.

<955> 프로필렌 단독중합완료후에 벤트밸브를 개방하여 중합반응기의 압력이 대기압이 될때까지 압력을 해제시켰다.

<956> 압력해제후 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 행했다. 즉, 에틸렌을 공급속도 240N리터/시간, 프로필렌을 960N리터/시간의 속도로 상기 중합반응기에 공급했다. 상기 반응기의 압력이 10kg/cm^2 -G가 되도록 반응기의 벤트 개구를 조정하고, 온도를 70℃로 유지하고 중합을 80분간 행했다.

<957> 상기 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 완료한후, 벤트밸브를 개방하여 중합반응기내의 압력이 대기압이 될때까지 미반응 에틸렌과 프로필렌을 제거시킨 다음에 감압시켰다.

<958> 감압완료후 에틸렌 1-부텐의 공중합을 실시했다. 즉 에틸렌과 1-부텐의 혼합가스(1-부텐함량: 12.3mol%)를 반응기에 공급하고 압력을 대기압으로 환원시켰다. 이 계의 온도를 55℃로 설정했다.

<959> 그후 메틸알루미늄 10mmol(AI원자환산)과 트리이소부틸알루미늄 5mmol을 상기 오토클레이브에 첨가했다.

<960> 다음에 수소와, 에틸렌과 1-부텐의 혼합가스 400mI를 공급하여 총압이 8kg/cm^2 -G가 되도록 유지

하면서, 60°C에서 50분간 중합을 행했다.

<961> 미반응 가스를 상기 중합반응기로부터 세정하고 생성 백색분말을 감압하 80°C에서 건조하여 중합체(올레핀중합체)를 얻었다.

<962> 이 결과를 표3에 나타냈다.

비교예5

<964> 에틸렌과 1-부텐의 공중합에 있어서, 트리이소부틸알루미늄과 메틸알루미녹산을 첨가하지 않고, 수소량을 900mI로 변경하고, 상기 중합을 60°C에서 100분간 행한 외에는 실시예5와 동일한 방법으로 올레핀중합체를 얻었다. 이 결과는 표3에 나타냈다.

비교예6

<966> 에틸렌과 1-부텐의 공중합에 있어서, 트리이소부틸알루미늄과 메틸알루미녹산을 첨가하지 않고, 수소량을 900mI로 변경하고, 상기 중합을 60°C에서 100분간 행한 외에는 실시예6과 동일한 방법으로 올레핀중합체를 얻었다. 이 결과는 표3에 나타냈다.

<967>

표3

	중합체 수율 (g)	M (g/10분)	F (kg/cm ²)	IZ	
				23 °C	-30 °C
실시예5	2,158	32	9,300	20	3.3
실시예6	2,096	30	8,700	22	3.9
비교예5	2,173	31	8,300	16	2.9
비교예6	2,041	30	7,700	16	2.7

실시예7

고체천이금속촉매성분[I-3]의 제조

<971> 질소로 완전히 세정한 200mI 유리플라스크에 토루엔 50mI와 상기에서 제조한 고체티타늄촉매성분(A) 0.5mI(티타늄원자환산)와 메틸알루미녹산톨루엔 용액(AI=1.33mmol/리터) 37.6mI를 도입하고, 이들을 20°C에서 30분간 교반했다.

<972> 그후 톨루엔을 감압하에서 증발기로 제거하고 생성고체를 톨루엔으로 여러번 세정하여 고체천이금속촉매성분[I-3]을 얻었다.

<973> 상기 고체천이금속촉매성분[I-3]에 있어서, 알루미늄 대 티타늄의 원자비(AI/Ti)는 85였다.

예비중합

<975> 질소분위기에서, 교반기를 장착한 400mI의 4개의 목을 갖는 유리반응기에 정제헥산 100mI와 트리에틸알루미늄 10mmol과 2-이소펜틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판(IPAMP) 2mmol 및 상기에서 얻은 고체천이금속촉매성분[I-3] 1mmol(티타늄원자환산)을 도입했다. 그리고, 상기 반응기에 공급속도 3.2N 리터/시간으로 1시간동안 프로필렌을 공급했다. 상기 중합반응온도를 20°C로 유지시켰다.

<976> 프로필렌공급이 완료됐을때, 질소로 상기 반응기를 세정했다. 그후 상등액의 제거와 정제헥산의 첨가로 구성된 세정조작을 2회 행했다. 반응물을 정제헥산에 재현탁하고, 촉매저장을 위해 전현탁액을 병으로 옮겼다. 이렇게 하여 예비중합촉매(e)를 얻었다.

중합

<978> 17리터 오토클레이브에 프로필렌 3kg, 수소 45리터를 도입하고 온도를 60°C로 상승시켰다. 그후 트리에틸알루미늄 15mmol, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPMS) 15mmol와 상기에서 얻은 예비중합촉매(e) 0.05mmol(티타늄원자환산)을 첨가했다. 상기 계의 온도를 70°C로 상승시키고 40분간 이 온도를 유지하면서 프로필렌단독중합을 행했다.

<979> 프로필렌 단독중합완료후에 벤트밸브를 개방하여 중합반응기의 압력이 대기압이 될때까지 압력을 해제시켰다.

<980> 압력해제후 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 행했다. 즉, 에틸렌을 공급속도 240N리터/시간, 프로필렌을 공급속도 960N리터/시간, 수소를 공급속도 10N리터/시간의 속도로 상기 중합반응기에 공급했다. 상기 반응기의 압력이 10kg/cm²-G가 되도록 반응기의 벤트 개구를 조정하고, 온도를 70°C로 유지하고 중합을 50분간 행했다.

<981> 상기 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 완료한후, 벤트밸브를 개방하여 중합반응기내의 압력이 대기압이 될때까지 미반응 에틸렌과 프로필렌을 제거시킨 다음에 감압시켰다.

<982> 감압완료후 에티렌과 1-부텐의 공중합을 실시했다. 즉 에틸렌과 1-부텐의 혼합가스(1-부텐함량:12.3mol%)를 반응기에 공급하고 압력을 대기압으로 환원시켰다. 이 계의 온도를 55°C로 설정했다.

<983> 그후 비스(1-n-부틸-3-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 0.05mmol(Zr원자환산)을 상기 오토클레이브에 첨가했다.

<984> 다음에 수소와, 에틸렌과 1-부텐의 혼합가스 400ml를 공급하여 총압이 $8\text{kg}/\text{cm}^2\text{-G}$ 가 되도록 유지하면서, 60°C에서 1시간 동안 중합을 행했다.

<985> 미반응 가스를 상기 중합반응기로부터 제거하고 생성 백색분말을 감압하 80°C에서 건조하여 중합체(올레핀중합체)를 얻었다. 이 수율은 2270g였다.

<986> 상기 올레핀중합체는 MFR이 34g/10분이고, 벌크비중이 0.41g/ml 이었다. 이 결과를 표4에 나타냈다.

실시예8

다음 방법으로 중합을 행한 외에는 실시예7과 동일한 방법으로 올레핀중합체를 얻었다.

중합

<990> 17리터 오토클레이브에 프로필렌 3kg, 수소 45리터를 도입하고 온도를 60°C로 상승시켰다. 그후 트리에틸알루미늄 15mmol, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPMS) 15mmol과 실시예7에서 얻은 예비중합촉매(e) 0.05mmol(티타늄원자환산)을 첨가했다. 상기 계의 온도를 70°C로 상승시키고 40분간 이 온도를 유지하면서 프로필렌단독중합을 행했다.

<991> 프로필렌 단독중합완료후에 벤트밸브를 개방하여 중합반응기의 압력이 대기압이 될때까지 압력을 해제시켰다.

<992> 압력해제후 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 행했다. 즉, 에틸렌을 공급속도 240N리터/시간, 프로필렌을 공급속도 960N리터/시간의 속도로 상기 중합반응기에 공급했다. 상기 반응기의 압력이 $10\text{kg}/\text{cm}^2\text{-G}$ 가 되도록 반응기의 벤트 개구를 조정하고, 온도를 70°C로 유지하고 중합을 80분간 행했다.

<993> 상기 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 완료한후, 벤트밸브를 개방하여 중합반응기내의 압력이 대기압이 될때까지 미반응 에틸렌과 프로필렌을 제거시킨 다음에 감압시켰다.

<994> 감압완료후에 에틸렌과 1-부텐의 공중합을 실시했다. 즉 에틸렌과 1-부텐의 혼합가스(1-부텐함량:12.3mol%)를 반응기에 공급하고 압력을 대기압으로 환원시킨다. 이 계의 온도를 55°C로 설정했다.

<995> 그후 비스(1-n-부틸-3-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 0.05mmol(Zr원자환산)을 상기 오토클레이브에 첨가했다.

<996> 다음에 수소와, 에틸렌과 1-부텐의 혼합가스 400ml를 공급하여 총압이 $8\text{kg}/\text{cm}^2\text{-G}$ 가 되도록 유지하면서, 60°C에서 1시간 동안 중합을 행했다.

<997> 미반응 가스를 상기 중합반응기로부터 제거하고 생성 백색분말을 감압하 80°C에서 건조하여 중합체(올레핀중합체)를 얻었다.

비교예7

<999> 에틸렌과 1-부텐의 공중합에 있어서, 비스(1-n-부틸-3-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드를 첨가하지 않고, 수소량을 800ml로 변경하고, 상기 중합을 60°C에서 90분간 행한 외에는 실시예7과 동일한 방법으로 중합체를 얻었다. 이 결과는 표4에 나타냈다.

비교예8

<1001> 에틸렌과 1-부텐의 공중합에 있어서, 비스(1-n-부틸-3-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드를 첨가하지 않고, 수소량을 800ml로 변경하고, 상기 중합을 60°C에서 90분간 행한 외에는 실시예8과 동일한 방법으로 중합체를 얻었다. 이 결과 표4에 나타냈다.

표4

	중합체 수율 (g)	M (g/10분)	F (kg/cm ²)	IZ	
				23°C (kg · cm/cm)	-30°C (kg · cm/cm)
실시예7	2,270	34	9,200	20	3.3
실시예8	2,185	33	8,600	23	4.0
비교예7	2,114	32	8,400	16	2.9
비교예8	2,090	31	7,500	16	2.8

(57) 청구의 범위

청구항 1

(i) 프로필렌을 단독중합하거나 프로필렌과 프로필렌 이외의 α - 올레핀을 공중합하여 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성하는 공정과, (ii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α - 올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분을 형성하는 공정을, 임의의 순서대로 올레핀중합 촉매(1)의 존재하에서 실시하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하고, 상기 촉매(1)는:

(A) 마그네슘, 티타늄, 할로겐 및 전자공여체를 함유한 고체 티타늄 촉매성분,

(B) 유기금속 화합물

(C) 전자공여체로 되며;

다음에 이 중합계에 올레핀중합용 촉매(2)를 첨가하고, 상기 촉매(2)는:

(D) 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 함유한 천이금속화합물, 및

(E) (E-1) 유기알루미늄 옥시화합물,

(E-2) 루이스산 또는 이온성화합물로 된 군에서 선택한 적어도 1종으로 되며;

(iii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α - 올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분을 형성하는 것이 특징인 올레핀 중합체의 제조방법.

청구항 2

(i) 프로필렌을 단독 중합하거나 프로필렌과 프로필렌 이외의 α - 올레핀을 공중합하여 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성하는 공정과 (ii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α - 올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분을 형성하는 공정을, 임의의 순서대로 올레핀중합 촉매(3)의 존재하에서 행하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하며, 상기 촉매 (3)는;

(A) 마그네슘, 티타늄, 할로겐, 전자공여체를 함유한 고체 티타늄 촉매성분, 그 것에 담지된

(D) 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 함유한 천이금속 화합물로 된 [I-1] 고체 천이금속 촉매성분과,

(B) 유기금속화합물 및,

(C) 전자공여체로 되고;

다음에 이 중합계에 (E) (E-1) 유기알루미늄 옥시화합물 (E-2) 루이스산 또는 이온성화합물로 된 군에서 선택한 적어도 1종을 첨가하고;

(iii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α - 올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분을 형성하는 것이 특징인 올레핀 중합체의 제조방법.

청구항 3

(i) 프로필렌을 단독 중합하거나 프로필렌과 프로필렌 이외의 α - 올레핀을 공중합하여 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성하는 공정과 (ii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α - 올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분을 형성하는 공정을, 임의의 순서대로 올레핀중합 촉매(4)의 존재하에서 행하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하며, 상기 촉매(4)는;

(D-1) 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 함유한 천이금속 화합물을 포함하는 고체촉매성분과 그것에 담지된,

(A-1) 마그네슘, 티타늄, 할로겐, 전자공여체를 함유하는 티타늄촉매성분으로된 [I-2] 고체 천이금속 촉매성분과,

(B) 유기금속화합물,

(C) 전자공여체되고;

다음에 이 중합계 (E) (E-1) 유기알루미늄 옥시화합물 (E-2) 루이스산 또는 이온성 화합물로 된 군에서 선택한 적어도 1종을 첨가하고,

(iii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α - 올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분을 형성하는 것이 특징인 올레핀 중합체의 제조방법.

청구항 4

(i) 프로필렌을 단독 중합하거나 프로필렌과 프로필렌 이외의 α - 올레핀을 공중합하여 결정질 폴리프로필렌 성분을 형성하는 공정과, (ii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α - 올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분을 형성하는 공정을, 임의의 순서대로 올레핀중합 촉매(5)의 존재하에서 행하여 프로필렌 블록 공중합체 성분을 형성하며, 상기 촉매(5)는;

(A) 마그네슘, 티타늄, 할로겐, 전자공여체를 함유하는 고체티타늄촉매성분과, 그것에 담지된,

(E)(E-1) 유기알루미늄 옥시화합물, (E-2) 루이스산 또는 이온성 화합물로된 군에서 선택한 적어도 1종으로 된 [I-3] 고체 천이금속 촉매성분과,

(B) 유기금속화합물,

(C) 전자공여체로 되고;

다음에 이 중합계에 (D) 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 함유하는 천이금속화합물을 첨가하고;

(iii) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α - 올레핀을 공중합하여 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α - 올레핀 공중합체 성분을 형성하는 것이 특징인 올레핀 중합체의 제조방법.

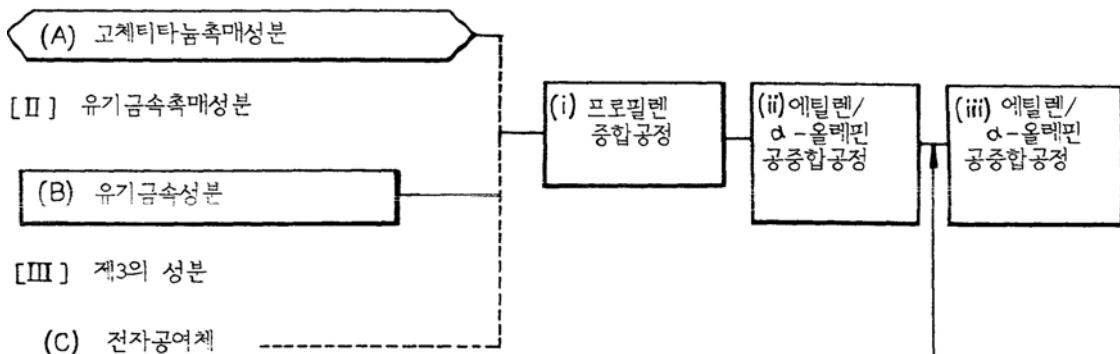
요약

본 발명은 프로필렌 블록공중합체성분과 에틸렌/ α -올레핀 공중합체상분으로 된 올레핀중합체를 중합으로 직접 제조할 수 있고, 강성등의 기계적 강도와 성형성, 내열성등이 우수할 뿐 아니라 우수한 내충격강도를 갖는 올레핀 중합체를 얻을 수 있는 올레핀 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 방법에서, 결정질폴리프로필렌성분을 제조하기 위한 공정(i)과, 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 제조하기 위한 공정(ii)을, 임의의 순서대로 올레핀중합 촉매를 사용하여 행하여, 프로필렌 블록 공중합체 성분 형성하고; 다음에 상기 계에 다른촉매성분을 첨가하고; 저정질 또는 비정질 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 성분을 제조하기위한 공정(iii)을 행한다. 프로필렌 블록 공중합체 성분을 제조하기 위한 올레핀 중합촉매성분과, 에틸렌/ α -올레핀 공중합체성분(iii)을 제조하기 위해 사용되는 다른 촉매성분을 (A)고체 타늄촉매 성분과, (B)유기금속화합물, (C)전자공여체, (D)시클로펜타디에닐골격을 갖는 배위자를 함유하는 특정 천이금속화합물과, (E-1)유기알루미늄 옥시화합물, 및 (E-2)루이스산 또는 이온성화합물로부터 선택할 수 있다.

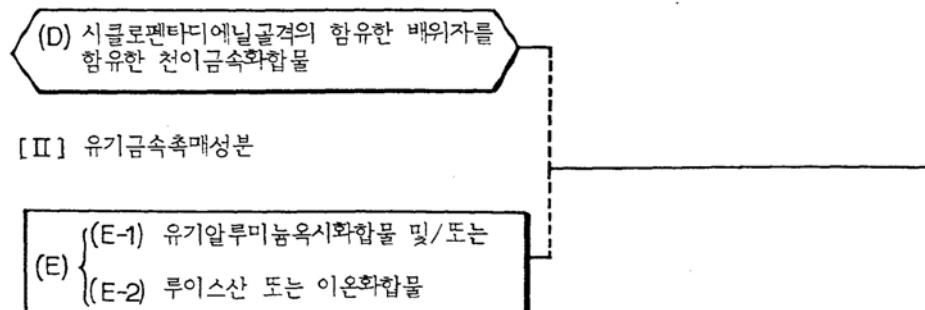
도면

도면1

[I] 천이금속촉매성분



[I] 천이금속촉매성분



도면2

[I] 천이금속촉매성분

[I-1] 고체천이금속촉매성분

- (A) 고체티타늄촉매성분 및 그 위에 담지된
(D) 시클로펜타디에닐골격의 배위자를 함유한 천이금속화합물로된

[II] 유기금속촉매성분

(B) 유기금속화합물

- (i) 프로필렌
중합공정
(ii) 에틸렌/
α-올레핀
공중합공정
(iii) 에틸렌/
α-올레핀
공중합공정

[III] 제3의 성분

(C) 전자공여체

[II] 유기금속촉매성분

- (E) {
(E-1) 유기알루미늄 옥시화합물 및/또는
(E-2) 루이스산 또는 이온화합물

도면3

[I] 천이금속촉매성분

[I-2] 고체천이금속촉매성분

- (D-1) 시클로펜타디에닐골격의 배위자를 함유한 천이금속화합물로된 고체촉매성분 및 그 위에 담지된

(A-1) 티타늄촉매성분으로된

[II] 유기금속촉매성분

(B) 유기금속화합물

- (i) 프로필렌
중합공정
(ii) 에틸렌/
α-올레핀
공중합공정
(iii) 에틸렌/
α-올레핀
공중합공정

[III] 제3의 성분

(C) 전자공여체

[II] 유기금속촉매성분

- (E) {
(E-1) 유기알루미늄 옥시화합물 및/또는
(E-2) 루이스산 또는 이온화합물

도면4

[I] 천이금속촉매성분

[I-3] 고체천이금속촉매성분

(A) 고체티타늄촉매성분 및 그위에 담치된

- (E) $\begin{cases} (E-1) \text{ 유기알루미늄옥시화합물} \\ \text{및/ 또는} \\ (E-2) \text{ 류이스산 또는} \\ \text{이온화합물} \end{cases}$

[II] 유기금속촉매성분

(B) 유기금속화합물

(i) 프로필렌
중합공정(ii) 에틸렌/
-올레핀
공중합공정(iii) 에틸렌/
-올레핀
공중합공정

[III] 제3의 성분

(C) 전자공여체

[I] 천이금속촉매성분

(D) 시클로펜타디에닐 골격의
비위자리를 함유한 천이금속화합물