

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0038531 (43) 공개일자 2014년03월28일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08F 4/654</i> (2006.01) <i>C08F 10/00</i> (2006.01)		(71) 출원인 도호 티타늄 가부시키키가이샤 일본국 가나가와켄 치가사키시 치가사키 3쵸메 3반 5고
(21) 출원번호 10-2014-7001386	(22) 출원일자(국제) 2012년04월13일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 우오즈미 도시야 일본국 가나가와켄 치가사키시 치가사키 3쵸메 3반 5고 도호 티타늄 가부시키키가이샤 내
(85) 번역문제출일자 2014년01월17일	(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/060162	야마다 신고 일본국 가나가와켄 치가사키시 치가사키 3쵸메 3반 5고 도호 티타늄 가부시키키가이샤 내 (뒷면에 계속)
(87) 국제공개번호 WO 2013/005463 국제공개일자 2013년01월10일	(30) 우선권주장 JP-P-2011-149888 2011년07월06일 일본(JP)	(74) 대리인 한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 올레핀류 중합용 촉매 및 올레핀류 중합체의 제조 방법**

(57) 요약

티탄, 마그네슘, 할로젠 및 하기((1); $R^1R^2C=C(COOR^3)(COOR^4)((1)$ 로 표시되는 에스테르 화합물((A)을 함유하는 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 유기 알루미늄 화합물 및 필요에 따라 외부 전자 공여성 화합물로부터 형성되는 올레핀류 중합용 촉매를 이용하여 얻어지는 올레핀계 중합체는, 종래의 프탈산에스테르를 전자 공여체로서 사용한 고체 촉매 성분을 이용하여 얻어지는 올레핀계 중합체와 같은 분자량 분포, 입체규칙성 등의 일차 물성을 가진다.

(72) 발명자

나카무라 노리아키

일본국 가나가와켄 치가사키시 치가사키 3쵸메 3반
5고 도호 터타늄 가부시키키가이샤 내

히사노 고이치로

일본국 가나가와켄 치가사키시 치가사키 3쵸메 3반
5고 도호 터타늄 가부시키키가이샤 내

호사카 모토키

일본국 가나가와켄 치가사키시 치가사키 3쵸메 3반
5고 도호 터타늄 가부시키키가이샤 내

스가노 도시히코

일본국 가나가와켄 치가사키시 치가사키 3쵸메 3반
5고 도호 터타늄 가부시키키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

티탄, 마그네슘, 할로젠 및 하기식 (1);



(1)

(식 중, R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠, 탄소수 1~20의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~20의 분기상 알킬기, 비닐기, 탄소수 3~20의 직쇄상 알케닐기 또는 분기상 알케닐기, 탄소수 2~20의 직쇄상 또는 분기상 할로젠 치환 알킬기, 탄소수 3~20의 시클로 알킬기, 탄소수 3~20의 시클로알케닐기, 탄소수 6~20의 방향족 탄화수소기, 질소 함유기, 산소 함유기, 인 함유기, 및 규소 함유기로부터 선택되는 원자 또는 기이며, R^1 과 R^2 는 동일하거나 상이해도 되고, 또, 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. 단, R^1 이 수소 원자 또는 메틸기인 경우, R^2 의 탄소수는 2 이상이다. R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 탄소수 3~20의 분기상 알킬기, 비닐기, 탄소수 3~20의 직쇄상 또는 분기상 알케닐기, 탄소수 3~20의 시클로알킬기, 탄소수 3~20의 시클로알케닐기, 탄소수 6~20의 방향족 탄화수소기를 나타내고, R^3 과 R^4 는 동일하거나 상이해도 된다.)로 표시되는 에스테르 화합물을 함유하는, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 일반식 (1) 중의 R^1 또는 R^2 가, 수소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~6의 분기상 알킬기, 비닐기, 탄소수 3~6의 직쇄상 알케닐기 또는 분기상 알케닐기, 탄소수 5~6의 시클로알킬기, 탄소수 5~6의 시클로알케닐기 또는 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소기인 것을 특징으로 하는 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 일반식 (1) 중의 R^1 이, 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 직쇄상 알킬기이며, R^2 가, 탄소수 1~6의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~6의 분기상 알킬기, 탄소수 5~6의 시클로알킬기 또는 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소기인 것을 특징으로 하는 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 중의 R^3 또는 R^4 가, 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~8의 분기상 알킬기인 것을 특징으로 하는 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분.

청구항 5

(I) 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 및

(II) 하기 일반식 (2); R_pAlQ_{3-p}

(2)

(식 중, R^5 는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, Q는 수소 원자 혹은 할로젠을 나타내며, p는 $0 < p \leq 3$ 의 실수이고, 복수의 R^5 는 동일하거나 상이해도 된다.)로 표시되는 유기 알루미늄 화합물로 형성되는 것을 특징으로 하는 올레핀류 중합용 촉매.

청구항 6

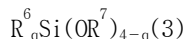
청구항 5에 있어서,

또한, (III) 외부 전자 공여성 화합물을 접촉시켜 얻어지는 것을 특징으로 하는 올레핀류 중합용 촉매.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 (III)의 외부 전자 공여성 화합물이, 하기 일반식 (3) ;



(식 중, R^6 은 탄소수 1~12의 알킬기, 비닐기, 알릴기, 아랄킬기, 탄소수 3~12의 시클로알킬기, 페닐기, 탄소수 1~12의 알킬아미노기, 탄소수 1~12의 디알킬아미노기 중 어느 하나이며, q 는 $0 \leq q \leq 3$ 의 정수이고, q 가 2 이상인 경우, 복수의 R^6 은 동일하거나 상이해도 된다. R^7 은 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 3~6의 시클로알킬기, 페닐기, 비닐기, 알릴기, 아랄킬기를 나타내고, 복수의 R^7 은 동일하거나 상이해도 된다.) 및 하기 일반식 (4) ;



(식 중, R^8 과 R^9 은 수소 원자, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 탄소수 3~20의 분기상 알킬기, 비닐기, 알릴기, 아랄킬기, 탄소수 3~20의 시클로알킬기, 아릴기이며, R^8 과 R^9 은 동일하거나 상이해도 되고, 또 R^8 과 R^9 가 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. R^{10} 은 탄소수 1~20의 직쇄 또는 탄소수 3~20의 분기상 알킬기, 비닐기, 알릴기, 아랄킬기, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분기상 알콕시기, 비닐옥시기, 알릴옥시기, 탄소수 3~20의 시클로알킬기, 아릴기, 아릴옥시기를 나타내고, R^{10} 이 복수 있는 경우, 복수의 R^{10} 은 동일하거나 상이해도 된다. s 는 1 내지 3의 정수이다.)로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 유기 규소 화합물인 것을 특징으로 하는 올레핀류 중합용 촉매.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 (III)의 외부 전자 공여성 화합물이, 하기 일반식 (5) ;



(식 중, $R^{11} \sim R^{16}$ 은, 수소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~6의 분기상 알킬기, 탄소수 3~6의 시클로알킬기, 페닐기 중 어느 하나이며, 동일하거나 상이해도 된다. R^{17} 과 R^{18} 은, 수소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~6의 분기상 알킬기, 탄소수 3~6의 시클로알킬기, 페닐기 중 어느 하나이며, 동일하거나 상이해도 되고, 또 R^{17} 과 R^{18} 이 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.)로 표시되는 디에테르류인 것을 특징으로 하는 올레핀류 중합용 촉매.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 유기 규소 화합물이, 페닐트리메톡시실란, *t*-부틸메틸디메톡시실란, *t*-부틸에틸디메톡시실란, 디-*iso*-프로필디메톡시실란, *iso*-프로필-*iso*-부틸디메톡시실란, 디-*iso*-펜틸디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, *t*-부틸메틸비스(에틸아미노)실란, 비스(에틸아미노)디시클로헥실실란, 디시클로펜틸비스(에틸아미노)실란, 비스(피하이드로이소퀴놀린)디메톡시실란, 디에틸아미노트리에톡시실란으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 올레핀류 중합용 촉매.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 디에테르류가, 2-iso-프로필-2-iso-부틸-1, 3-디메톡시프로판 또는 9, 9-비스(메톡시메틸)플루오렌인 것을 특징으로 하는 올레핀류 중합용 촉매.

청구항 11

청구항 5 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 기재된 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서 올레핀류의 중합을 행하는 것을 특징으로 하는 올레핀류 중합체의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 고입체규칙성 폴리머를 고수율로 얻을 수 있고, 또한 프탈산디에스테르를 포함하지 않는 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 올레핀류 중합용 촉매 및 올레핀류 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래부터, 프로필렌 등의 올레핀류의 중합에 있어서는, 마그네슘, 티탄, 전자 공여성 화합물 및 할로젠을 필수 성분으로서 함유하는 고체 촉매 성분이 알려져 있다. 또 상기 고체 촉매 성분, 유기 알루미늄 화합물 및 유기 규소 화합물로 이루어지는 올레핀류 중합용 촉매의 존재하에, 올레핀류를 중합 혹은 공중합시키는 방법이 많이 제안되어 있다.

[0003] 이들 올레핀류 중합용 촉매 중에서 특히, 프탈산에스테르를 전형적인 예로 하는 전자 공여체가 담지된 고체상 티탄 촉매 성분과, 조촉매 성분으로서 유기 알루미늄 화합물과, 적어도 하나의 Si-OR(식 중, R은 탄화수소기이다)을 가지는 규소 화합물을 이용한 경우에 뛰어난 중합 활성과 입체 특이성을 발현하는 것이 일본국 특허 공개 소58-83006호 공보(특허 문헌 1), 일본국 특허 공개 소56-811호 공보(특허 문헌 2), 일본국 특허 공개 소63-3010호 공보(특허 문헌 3) 등에서 보고되어 있다. 상기의 특허 문헌도 포함하여 많은 보고에서는 프탈산에스테르를 전자 공여체로 하는 것이 바람직한 예가 개시되어 있다. 그러나, 프탈산에스테르의 일종인 프탈산디-n-부틸이나 프탈산벤질부틸은, 유럽의 Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals(REACH) 규제에 있어서의 SVHC(SUBSTANCES OF VERY HIGH CONCERN)로서 특정되어 있고, 유럽에서는, 2015년 2월 21일 이후, 원칙, 그 사용이 금지되었기 때문에, SVHC 물질을 사용하지 않는 촉매체로의 전환이 산업계에서 요구되고 있다.

[0004] 상기의 REACH 규제에서 개시되어 있는 SVHC(SUBSTANCES OF VERY HIGH CONCERN)에 해당하지 않는 프탈산에스테르를 이용한 고체 촉매 성분으로서, 예를 들어, 프탈산디에틸을 이용한 고체 촉매 성분이 알려져 있다(일본국 특허 공개 평10-182720호 공보(특허 문헌 4), 일본국 특허 공개 소57-63311호 공보(특허 문헌 5)). 그러나, 상기의 일부의 프탈산에스테르의 사용이 금지되는 움직임에 수반하여, SVHC에 해당하지 않는 프탈산에스테르라도, 프탈산에스테르는, 고체 촉매 성분의 전자 공여체로서, 그 사용을 피하는 움직임이 있어, 현재, 전자 공여체로서 프탈산에스테르를 사용하지 않는 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분 및 촉매가 요구되고 있다.

[0005] 한편, SVHC 규제 대상 물질이 아닌 전자 공여체로서, 말론산에스테르나 호박산에스테르 등의 지방산에스테르류나, 1, 2-디에테르, 1, 3-디에테르, 1, 4-디에테르 등의 디에테르류 등, 프탈산에스테르를 사용하지 않고 조제되는 고체 촉매 성분이 알려져 있다.

[0006] 말론산에스테르를 사용한 올레핀 중합용 고체 촉매 성분은, 예를 들어, 일본국 특허 공개 2004-91513호 공보(특허 문헌 6), 일본국 특허 공표 2000-516987호 공보(특허 문헌 7), 일본국 특허 공표 2000-516989호 공보(특허 문헌 8), 일본국 특허 공표 2000-516988호 공보(특허 문헌 9) 등에 개시되어 있다.

[0007] 특허 문헌 6에는, 디부틸말론산디에틸, 디-iso-프로필말론산디에틸, 디-iso-부틸말론산디에틸, 비스(3-클로로-n-프로필말론산디에틸) 및 부틸브로모말론산디에틸로부터 선택되는 말론산디에스테르를 이용한 고체 촉매 성분이 개시되어 있다.

[0008] 특허 문헌 7에는, $R^1R^2C(COOR^3)(COOR^4)$ (식 중, R^1 이 H이고, R^2 가 직쇄상 혹은 분기상 C3~C20 알킬, 시클로알킬 또

는 아릴알킬기이며; R^3 및 R^4 는 동일 또는 상이하고 C4~C20 직쇄상 혹은 분기상 알킬, 알킬시클로알킬, 제1급 아릴알킬 또는 제1급 알킬아릴)인 말론산디에스테르를 이용한 고체 촉매 성분이 개시되어 있다.

[0009] 특허 문헌 8에는, $R^1R^2C(COOR^3)(COOR^4)$ (식 중, R^2 는 C1~C20 직쇄상 알킬, 직쇄상 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기이고; R^1 은 R^2 와 상이한 C1~C4 알킬이며; R^3 및 R^4 는 C1~C3 알킬, 시클로프로필로 이루어지는 군으로부터 선택된다)인 말론산디에스테르를 이용한 고체 촉매 성분이 개시되어 있다.

[0010] 특허 문헌 9에는, $R^1R^2C(COOR^3)(COOR^4)$ (식 중, R^1 은 C5~C20 직쇄상 혹은 분기상 알킬, 시클로알킬 또는 C7~C20 아릴알킬기이며; R^2 및 R^3 은 서로 동일 또는 상이하고 C1~C3알킬, 시클로알킬이다)인 말론산디에스테르를 이용한 고체 촉매 성분이 개시되어 있다.

[0011] 호박산에스테르를 사용한 올레핀 중합용 고체 촉매 성분으로서, 일본국 특허 공보 2002-542347호 공보(특허 문헌 10)에는, $(R^1OOC)CR^2R^3CR^4R^5(COOR^6)$ (식 중, 기 R^1 및 R^2 는 동일 또는 서로 상이하고, 임의로 헤테로원자를 포함하는 C1~C20 직쇄상 혹은 분기상 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기; 기 R^3 ~ R^6 은 동일 또는 서로 상이하고, 수소 또는 임의로 헤테로원자를 포함하는 C1~C20 직쇄상 혹은 분기상 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기이며, 동일 탄소 원자에 결합한 기 R^3 ~ R^6 은 모두 연결하여 고리를 형성할 수 있다; 단 R^3 ~ R^5 가 동시에 수소일 때, R^6 은 3~20개의 탄소 원자를 가지는 제1급 분기상, 제2급 또는 제3급 알킬기, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로부터 선택되는 기이다)인 호박산에스테르를 함유하는 올레핀 중합용 고체 촉매 성분이 개시되어 있다.

[0012] 디에테르류를 사용한 올레핀 중합용 고체 촉매 성분은, 예를 들어, 일본국 특허 공개 평3-706호 공보(특허 문헌 11), 일본국 특허 공개 평03-62805호 공보(특허 문헌 12) 등에 개시되어 있다.

[0013] 특허 문헌 11에는, $RO-CH_2CHR^1R^2CH_2-OR$ (식 중, R, R^1 및 R^2 는 각각 1~18개의 탄소 원자를 가지는 선상 또는 분기상의 알킬, 지환식, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬기이며, R^1 또는 R^2 는 수소여도 된다))를 이용한 고체 촉매 성분이 개시되어 있다.

[0014] 특허 문헌 12에는, $R^1R^2C(CH_2OR^3)(CH_2OR^4)$ (식 중, R^1 , R^2 는 1~18개의 탄소 원자를 가지는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기이며, R^3 , R^4 는, 1~4개의 탄소 원자를 가지는 알킬기)를 이용한 고체 촉매 성분이 개시되어 있다.

[0015] 말론산에스테르나 호박산에스테르를 이용한 고체 촉매 성분으로 구성되는 촉매계를 프로필렌 중합용에 이용한 경우, 얻어지는 폴리프로필렌의 입체규칙성은, 대체로 충분히 높은 레벨이 아니라, 고강성이 요구되는 사출 성형체 등으로의 적용은 어렵고, 기계적 강도의 요구 레벨이 그다지 높지 않은 범용 수지로의 사용이 주체가 되어 있었다. 또, 대수소화성이 상대적으로 높기 때문에, 시트 등, 저멜트 플로우가 요구되는 그레이드 제조에는 적용이 어렵다고 하는 과제가 있다.

[0016] 또, 상기의 호박산에스테르를 내부 전자 공여체로서 이용한 고체 촉매 성분으로 구성되는 촉매계는, 얻어진 올레핀계 중합체의 분자량 분포는 넓고, 입체규칙성 등의 폴리머의 일차 물성에 있어서, 종래의 프탈산에스테르를 전자 공여체로서 얻어지는 고체 촉매에 의해 제조한 중합체와 동등의 특성이 얻어지지 않기 때문에, 이들 촉매의 대체로서 모든 수치 그레이드를 생산하는 데에는 한계가 있다.

[0017] 또, 디에테르류를 내부 전자 공여체로서 이용한 고체 촉매 성분으로 구성되는 촉매계를 프로필렌 중합용으로 이용한 경우, 얻어지는 올레핀 중합체의 입체규칙성은 대체로 충분히 높은 레벨이 아니고, 그 분자량 분포는 좁기 때문에, 고멜트 플로우 파이버 그레이드 등에는 적합하지만, 시트, 보틀 등 블로우 성형체, 필름, 고강성 사출 성형체용에는, 각 단에서 수소량을 변화시켜 다단 중합을 행하는 것이나, 특수 외부 도너를 사용하지 않으면 안 되는 등, 중합 프로세스 조건이 복잡해져, 코스트적인 과제를 해결해야만 한다. 또, 더욱 대수소화성이 매우 높기 때문에, 저멜트 플로우가 요구되는 그레이드 제조에는 적용이 어려워, 더욱 개선이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0018] (특허문헌 0001) 일본국 특허 공개 소58-83006호 공보
 (특허문헌 0002) 일본국 특허 공개 소56-811호 공보
 (특허문헌 0003) 일본국 특허 공개 소63-3010호 공보
 (특허문헌 0004) 일본국 특허 공개 평10-182720호 공보(실시예)
 (특허문헌 0005) 일본국 특허 공개 소57-63311호 공보(실시예)
 (특허문헌 0006) 일본국 특허 공개 2004-91513호 공보
 (특허문헌 0007) 일본국 특허 공표 2000-516987호 공보
 (특허문헌 0008) 일본국 특허 공표 2000-516989호 공보
 (특허문헌 0009) 일본국 특허 공표 2000-516988호 공보
 (특허문헌 0010) 일본국 특허 공표 2002-542347호 공보
 (특허문헌 0011) 일본국 특허 공개 평3-706호 공보
 (특허문헌 0012) 일본국 특허 공개 평03-62805호 공보(실시예)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 따라서, 본 발명의 목적은, 종래의 프탈산에스테르를 전자 공여체로서 사용한 고체 촉매 성분을 이용하여 얻어지는 올레핀계 중합체와 같은 분자량 분포, 입체규칙성 등의 일차 물성을 가지는 올레핀 중합체의 제조에 적절한 프탈산에스테르 이외의 신규의 전자 공여체 성분을 이용하여 조제한 올레핀 중합용 고체 촉매 성분, 올레핀 중합용 촉매 및 올레핀류 중합 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0020] 이러한 실정에 있어서, 본 발명자들은, 열심히 검토를 행한 결과, 티탄, 마그네슘, 할로젠 및 특정 구조를 가지는 에스테르 화합물을 함유하는 고체상 티탄 촉매 성분(I)을 필수 구성 요소로 하는 올레핀 중합용 촉매가, 종래의 프탈산에스테르를 전자 공여체로서 사용한 올레핀 중합용 촉매와 동등의, 높은 입체규칙성과 높은 중합 활성을 모두 가지고 있는 촉매인 것을 찾아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

- [0021] 즉, 본 발명은, 티탄, 마그네슘, 할로젠 및 하기식 (1);

- [0022]
$$R^1R^2C=C(COOR^3)(COOR^4)$$

- [0023] (1)

- [0024] (식 중, R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠, 탄소수 1~20의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~20의 분기상 알킬기, 비닐기, 탄소수 3~20의 직쇄상 알케닐기 또는 분기상 알케닐기, 탄소수 2~20의 직쇄상 또는 분기상 할로젠 치환 알킬기, 탄소수 3~20의 시클로알킬기, 탄소수 3~20의 시클로알케닐기, 탄소수 6~20의 방향족 탄화수소기, 질소 함유기, 산소 함유기, 인 함유기, 및 규소 함유기로부터 선택되는 원자 또는 기이며, R^1 과 R^2 는 동일하거나 상이해도 되고, 또, 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. 단, R^1 이 수소 원자 또는 메틸기인 경우, R^2 의 탄소수는 2 이상이다. R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 탄소수 3~20의 분기상 알킬기, 비닐기, 탄소수 3~20의 직쇄상 또는 분기상 알케닐기, 탄소수 3~20의 시클로알킬기, 탄소수 3~20의 시클로알케닐기, 탄소수 6~20의 방향족 탄화수소기를 나타내고, R^3 과 R^4 는 동일하거나 상이해도 된다.)로 표시되는 에스테르 화합물을 함유하는 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분을 제공하는 것이다.

- [0025] 또, 본 발명은, (I) 상기 고체 촉매 성분, (II) 하기 일반식 (2);

[0026] $R^5_pAlQ_{3-p}$ (2)

[0027] (식 중, R^5 는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, Q는 수소 원자 혹은 할로젠을 나타내며, p는 $0 < p \leq 3$ 의 실수이고, 복수의 R^5 는 동일하거나 상이해도 된다.)로 표시되는 유기 알루미늄 화합물, 및 필요에 따라 (III) 외부 전자 공여성 화합물로 형성되는 올레핀류 중합용 촉매를 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의, 특정 구조를 가지는 에스테르 화합물을 필수로 하는 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분은, 올레핀류의 중합에 제공했을 때, 종래의 말론산디에스테르나 호박산디에스테르를 함유하는 고체 촉매 성분이 가지고 있던 과제를 극복하고, 또 프탈산에스테르를 이용하지 않고도, 종래의 프탈산에스테르를 함유하는 고체 촉매 성분과 동등의 입체규칙성, 분자량 분포 등의 특성을 가지는 올레핀류 중합체를, 높은 수율로 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] (올레핀류 중합용 고체 촉매 성분의 설명)

[0030] 본 발명의 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(이하, 간단히 「성분(I)」이라고 하는 경우가 있다)은, 마그네슘, 티탄, 할로젠 및 전자 공여성 화합물인 상기 일반식 (1)의 에스테르 화합물(이하, 간단히 「에스테르 화합물(A)」이라고 하는 경우가 있다)을 필수 성분으로서 함유한다.

[0031] 할로젠으로서는, 예를 들어, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드의 각 원자를 들 수 있고, 그 중에서도 바람직하게는 염소, 브롬 또는 요오드이며, 특히 바람직하게는 염소 또는 요오드이다.

[0032] 상기 일반식 (1) 중, 할로젠으로서는, 예를 들어, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드의 각 원자를 들 수 있고, 그 중에서도 바람직하게는 염소, 브롬 또는 요오드이며, 특히 바람직하게는 염소 또는 브롬이다. 또, 탄소수 1~20의 직쇄상 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등을 들 수 있다.

[0033] 상기 일반식 (1) 중, 탄소수 3~20의 분기상 알킬기로서는, 예를 들어 iso-프로필기, iso-부틸기, t-부틸기, iso-펜틸기, 네오펜틸기 등의 2급 탄소 또는 3급 탄소를 가지는 알킬기를 들 수 있다. 또, 상기 일반식 (1) 중, 탄소수 3~20의 직쇄상 알케닐기로서는, 예를 들어 n-프로페닐기, n-부테닐기, n-펜테닐기, n-헥세닐기, n-헵테닐기, n-옥테닐기, n-노네닐기, n-데세닐기 등을 들 수 있고, 또, 탄소수 3~20의 분기상 알케닐기로서는, 예를 들어 iso-프로페닐기, iso-부테닐기, t-부테닐기, iso-펜테닐기, 네오펜테닐기 등의 2급 탄소 또는 3급 탄소를 가지는 알케닐기를 들 수 있다.

[0034] 탄소수 2~20의 직쇄상 또는 분기상 할로젠 치환 알킬기로서는, 예를 들어 할로젠화메틸기, 할로젠화에틸기, 할로젠화n-프로필기, 할로젠화iso-프로필기, 할로젠화n-부틸기, 할로젠화iso-부틸기, 할로젠화n-펜틸기, 할로젠화n-헥실기, 할로젠화n-헵틸기, 할로젠화n-옥틸기, 할로젠화n-노닐기, 할로젠화데실기를 들 수 있다. 또한, 할로젠으로서는, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 들 수 있다.

[0035] 상기 일반식 (1) 중, 탄소수 3~20의 시클로알킬기로서는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로노닐기, 시클로데실기 등을 들 수 있고, 탄소수 3~20의 시클로알케닐기로서는, 시클로프로페닐기, 시클로부테닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기, 시클로옥테닐기, 시클로노네닐기, 시클로데세닐기 등을 들 수 있다.

[0036] 또, 일반식 (1) 중, 탄소수 6~20의 방향족 탄화수소기로서는, 페닐기, 메틸페닐기, 디메틸페닐기, 에틸페닐기, 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기, 2-페닐프로필기, 1-페닐부틸기, 4-페닐부틸기, 2-페닐헵틸기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 또, 일반식 (1) 중, 질소 함유기로서는, 아미노기; 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기, 프로필아미노기, 디프로필아미노기, 부틸아미노기, 디부틸아미노기, 펜틸아미노기, 디펜틸아미노기, 헥실아미노기, 디헥실아미노기, 헵틸아미노기, 디헵틸아미노기, 옥틸아미노기, 디옥틸아미노기, 노닐아미노기, 디노닐아미노기, 데실아미노기, 디데실아미노기, 시클로헥실아미노기, 디시클로헥실아미노기 등의 알킬아미노기; 페닐아미노기, 디페닐아미노기, 디톨릴아미노기, 디나프틸아미노기, 메틸페닐아미노기 등의 아릴아미노기 또는 알킬아릴아미노기; 다환상아미노기; 아세트아미드기, N-메틸아세트아미드기, N-메틸벤즈아미드기 등의 아미드기; 메틸이미노기, 에틸이미노기, 프로필이미노기, 부틸이미노기, 페닐이미노기 등의 이미노기; 아세트이미드기, 벤즈이미드기 등의 이미드기; 하이드라지노기; 하이드라조노기; 니트로기; 니트

로소기;시아노기;iso-시아노기;아미디노기;디아조기;아미노기가 암모늄염이 된 것 등을 들 수 있다.

[0037] 또, 일반식 (1) 중, 산소 함유기로서는, 옥시기;퍼옥시기;하이드록시기;하이드로퍼옥시기;메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, iso-프로폭시기, iso-부톡시기 등의 알콕시기;페녹시기, 메틸페녹시기, 디메틸페녹시기, 나프톡시기 등의 아릴옥시기;페닐메톡시기, 페닐에톡시기 등의 아릴알콕시기;아세톡시기;카르보닐기;아세틸아세토네이트기;에테르기;아실기;요오드기;하이드록시기;퍼옥시기;카르본산무수물기 등을 들 수 있다.

[0038] 또, 일반식 (1) 중, 인 함유기로서는, 예를 들어 디메틸포스핀, 디부틸포스핀, 디시클로헥실포스핀 등의 디알킬포스핀기;디페닐포스핀, 디톨릴포스핀 등의 디아릴포스핀기;메틸포스파이트, 에틸포스파이트, 페닐포스파이트 등의 포스파이트기(포스피드기);포스폰산기;포스핀산기 등을 들 수 있다.

[0039] 일반식 (1) 중, 규소 함유기로서는, 예를 들어 실릴기, 실록시기, 탄화수소 치환 실릴기, 탄화수소 치환 실록시기 등을 들 수 있고, 구체적으로는, 페닐실릴, 디페닐실릴, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 트리시클로헥실실릴, 트리페닐실릴, 메틸디페닐실릴, 트리톨릴실릴, 트리나프틸실릴 등의 탄화수소 치환 실릴기;트리메틸실릴에테르 등의 탄화수소 치환실릴에테르기;트리메틸실릴메틸 등의 규소 치환 알킬기;트리메틸실릴페닐 등의 규소 치환 아릴기 등을 들 수 있다.

[0040] 또, R^1 이 수소 원자 또는 메틸기인 경우, R^2 의 탄소수는 2 이상이다. 또한, 일반식 (1) 중, R^1 및 R^2 는, 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 되고, 예를 들어, R^1 , R^2 및 R^1 , R^2 와 결합하는 탄소 원자에 의해 형성되는 고리로서는, 시클로알킬 고리, 플루오레닐 고리, 인데닐 고리, 이미다졸 고리, 피페리딘 고리 등을 들 수 있다.

[0041] 일반식 (1) 중, 바람직한 R^1 과 R^2 는, 수소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~6의 분기상 알킬기, 비닐기, 탄소수 3~6의 직쇄상 알케닐기 또는 분기상 알케닐기, 탄소수 5~6의 시클로알킬기, 탄소수 5~6의 시클로알케닐기 또는 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소기이고, 특히 바람직하게는, R^1 이 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 직쇄상 알킬기이며, R^2 가 탄소수 1~6의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~6의 분기상 알킬기, 탄소수 5~6의 시클로알킬기 또는 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소기이다. 또, 바람직한 R^3 과 R^4 는, 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~8의 분기상 알킬기이며, 특히 바람직하게는 탄소수 1~4의 직쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~4의 분기상 알킬기이다.

[0042] 일반식 (1)로 표시되는 에스테르 화합물(A)의 바람직한 것은, 프로필리덴말론산디메틸, 프로필리덴말론산디에틸, 프로필리덴말론산디-n-프로필, 프로필리덴말론산디-iso-부틸, 프로필리덴말론산디-n-부틸;부틸리덴말론산디메틸, 부틸리덴말론산디에틸, 부틸리덴말론산디-n-프로필, 부틸리덴말론산디-iso-부틸, 부틸리덴말론산디-n-부틸;헨틸리덴말론산디메틸, 헨틸리덴말론산디에틸, 헨틸리덴말론산디-n-프로필, 헨틸리덴말론산디-iso-부틸, 헨틸리덴말론산디-n-부틸;헥실리덴말론산디메틸, 헥실리덴말론산디에틸, 헥실리덴말론산디-n-프로필, 헥실리덴말론산디-iso-부틸, 헥실리덴말론산디-n-부틸;(2-메틸프로필리덴)말론산디메틸, (2-메틸프로필리덴)말론산디에틸, (2-메틸프로필리덴)말론산디-n-프로필, (2-메틸프로필리덴)말론산디-iso-부틸, (2-메틸프로필리덴)말론산디-n-부틸, (2, 2-디메틸프로필리덴)말론산디에틸;

[0043] (2-메틸부틸리덴)말론산디메틸, (2-메틸부틸리덴)말론산디에틸, (2-메틸부틸리덴)말론산디-n-프로필, (2-메틸부틸리덴)말론산디-iso-부틸, (2-메틸부틸리덴)말론산디-n-부틸;(2-에틸부틸리덴)말론산디메틸, (2-에틸부틸리덴)말론산디에틸, (2-에틸부틸리덴)말론산디-n-프로필, (2-에틸부틸리덴)말론산디-iso-부틸, (2-에틸부틸리덴)말론산디-n-부틸;(2-에틸헨틸리덴)말론산디메틸, (2-에틸헨틸리덴)말론산디에틸, (2-에틸헨틸리덴)말론산디-n-프로필, (2-에틸헨틸리덴)말론산디-iso-부틸, (2-에틸헨틸리덴)말론산디-n-부틸;(2-iso-프로필부틸리덴)말론산디메틸, (2-iso-프로필부틸리덴)말론산디에틸, (2-iso-프로필부틸리덴)말론산디-n-프로필, (2-iso-프로필부틸리덴)말론산디-iso-부틸, (2-iso-프로필부틸리덴)말론산디-n-부틸;(3-메틸부틸리덴)말론산디메틸, 3-메틸부틸리덴)말론산디에틸, (3-메틸부틸리덴)말론산디-n-프로필, (3-메틸부틸리덴)말론산디-iso-부틸, (3-메틸부틸리덴)말론산디-n-부틸;

[0044] (2, 3-디메틸부틸리덴)말론산디메틸, (2, 3-디메틸부틸리덴)말론산디에틸, (2, 3-디메틸부틸리덴)말론산디-n-프로필, (2, 3-디메틸부틸리덴)말론산디-iso-부틸, (2, 3-디메틸부틸리덴)말론산디-n-부틸;(2-n-프로필부틸리덴)말론산디메틸(2-n-프로필부틸리덴)말론산디에틸, (2-n-프로필부틸리덴)말론산디-n-프로필, (2-n-프로필부틸리덴)말론산디-iso-부틸, (2-n-프로필부틸리덴)말론산디-n-부틸;(2-iso-부틸-3-메틸부틸리덴)말론산디메틸,

(2-iso-부틸-3-메틸부틸리덴)말론산디에틸, (2-iso-부틸-3-메틸부틸리덴)말론산디-n-프로필, (2-iso-부틸-3-메틸부틸리덴)말론산디-iso-부틸,

(2-iso-부틸-3-메틸부틸리덴)말론산디-n-부틸; (2-n-부틸펜틸리덴)말론산디메틸, (2-n-부틸펜틸리덴)말론산디에틸, (2-n-부틸펜틸리덴)말론산디-n-프로필, (2-n-부틸펜틸리덴)말론산디-iso-부틸, (2-n-부틸펜틸리덴)말론산디-n-부틸; (2-n-펜틸헥실리덴)말론산디메틸, (2-n-펜틸헥실리덴)말론산디에틸, (2-n-펜틸헥실리덴)말론산디-n-프로필, (2-n-펜틸헥실리덴)말론산디-iso-부틸, (2-n-펜틸헥실리덴)말론산디-n-부틸;

[0045]

(시클로헥실메틸렌)말론산디메틸, (시클로헥실메틸렌)말론산디에틸, (시클로헥실메틸렌)말론산디-n-프로필, (시클로헥실메틸렌)말론산디-iso-부틸, (시클로헥실메틸렌)말론산디-n-부틸; (시클로펜틸메틸렌)말론산디메틸, (시클로펜틸메틸렌)말론산디에틸, (시클로펜틸메틸렌)말론산디-n-프로필, (시클로펜틸메틸렌)말론산디-iso-부틸, (시클로펜틸메틸렌)말론산디-n-부틸; (1-메틸프로필리덴)말론산디메틸, (1-메틸프로필리덴)말론산디에틸, (1-메틸프로필리덴)말론산디-n-프로필, (1-메틸프로필리덴)말론산디-iso-부틸, (1-메틸프로필리덴)말론산디-n-부틸, (1-에틸프로필리덴)말론산디에틸; (디-t-부틸메틸렌)말론산디메틸, (디-t-부틸메틸렌)말론산디에틸, (디-t-부틸메틸렌)말론산디-n-프로필, (디-t-부틸메틸렌)말론산디-iso-부틸, (디-t-부틸메틸렌)말론산디-n-부틸;

[0046]

(디-iso-부틸메틸렌)말론산디메틸, (디-iso-부틸메틸렌)말론산디에틸, (디-iso-부틸메틸렌)말론산디-n-프로필, (디-iso-부틸메틸렌)말론산디-iso-부틸, (디-iso-부틸메틸렌)말론산디-n-부틸; (디-iso-프로필메틸렌)말론산디메틸, (디-iso-프로필메틸렌)말론산디에틸, (디-iso-프로필메틸렌)말론산디-n-프로필, (디-iso-프로필메틸렌)말론산디-iso-부틸, (디-iso-프로필메틸렌)말론산디-n-부틸; (디시클로펜틸메틸렌)말론산디메틸, (디시클로펜틸메틸렌)말론산디에틸, (디시클로펜틸메틸렌)말론산디-n-프로필, (디시클로펜틸메틸렌)말론산디-iso-부틸, (디시클로펜틸메틸렌)말론산디-n-부틸; (디시클로헥실메틸렌)말론산디메틸, (디시클로헥실메틸렌)말론산디에틸, (디시클로헥실메틸렌)말론산디-n-프로필, (디시클로헥실메틸렌)말론산디-iso-부틸, (디시클로헥실메틸렌)말론산디-n-부틸;

[0047]

벤질리덴말론산디메틸, 벤질리덴말론산디에틸, 벤질리덴말론산디-n-프로필, 벤질리덴말론산디-iso-부틸, 벤질리덴말론산디-n-부틸; (1-메틸벤질리덴)말론산디메틸, (1-메틸벤질리덴)말론산디에틸, (1-메틸벤질리덴)말론산디-n-프로필, (1-메틸벤질리덴)말론산디-iso-부틸, (1-메틸벤질리덴)말론산디-n-부틸; (1-에틸벤질리덴)말론산디메틸, (1-에틸벤질리덴)말론산디에틸, (1-에틸벤질리덴)말론산디-n-프로필, (1-에틸벤질리덴)말론산디-iso-부틸, (1-에틸벤질리덴)말론산디-n-부틸; (1-n-프로필벤질리덴)말론산디메틸, (1-n-프로필벤질리덴)말론산디에틸, (1-n-프로필벤질리덴)말론산디-n-프로필, (1-n-프로필벤질리덴)말론산디-iso-부틸, (1-n-프로필벤질리덴)말론산디-n-부틸; (1-iso-프로필벤질리덴)말론산디메틸, (1-iso-프로필벤질리덴)말론산디에틸, (1-iso-프로필벤질리덴)말론산디-n-프로필, (1-iso-프로필벤질리덴)말론산디-iso-부틸, (1-iso-프로필벤질리덴)말론산디-n-부틸;

[0048]

(1-n-부틸벤질리덴)말론산디메틸, (1-n-부틸벤질리덴)말론산디에틸, (1-n-부틸벤질리덴)말론산디-n-프로필, (1-n-부틸벤질리덴)말론산디-iso-부틸, (1-n-부틸벤질리덴)말론산디-n-부틸; (1-iso-부틸벤질리덴)말론산디메틸, (1-iso-부틸벤질리덴)말론산디에틸, (1-iso-부틸벤질리덴)말론산디-n-프로필, (1-iso-부틸벤질리덴)말론산디-iso-부틸, (1-iso-부틸벤질리덴)말론산디-n-부틸; (1-t-부틸벤질리덴)말론산디메틸, (1-t-부틸벤질리덴)말론산디에틸, (1-t-부틸벤질리덴)말론산디-n-프로필, (1-t-부틸벤질리덴)말론산디-iso-부틸, (1-t-부틸벤질리덴)말론산디-n-부틸; (1-n-펜틸벤질리덴)말론산디메틸, (1-n-펜틸벤질리덴)말론산디에틸, (1-n-펜틸벤질리덴)말론산디-n-프로필, (1-n-펜틸벤질리덴)말론산디-iso-부틸, (1-n-펜틸벤질리덴)말론산디-n-부틸; (2-메틸페닐메틸렌)말론산디메틸, (2-메틸페닐메틸렌)말론산디에틸, (2-메틸페닐메틸렌)말론산디-n-프로필, (2-메틸페닐메틸렌)말론산디-iso-부틸, (2-메틸페닐메틸렌)말론산디-n-부틸, (4-메틸페닐메틸렌)말론산디메틸;

[0049]

(2, 6-디메틸페닐메틸렌)말론산디메틸, (2, 6-디메틸페닐메틸렌)말론산디에틸, (2, 6-디메틸페닐메틸렌)말론산디-n-프로필, (2, 6-디메틸페닐메틸렌)말론산디-iso-부틸, (2, 6-디메틸페닐메틸렌)말론산디-n-부틸; (1-메틸-1-(2-메틸페닐)메틸렌)말론산디메틸, (1-메틸-1-(2-메틸페닐)메틸렌)말론산디에틸, (1-메틸-1-(2-메틸페닐)메틸렌)말론산디-n-프로필, (1-메틸-1-(2-메틸페닐)메틸렌)말론산디-iso-부틸, (1-메틸-1-(2-메틸페닐)메틸렌)말론산디-n-부틸; (2-메틸시클로헥실메틸렌)말론산디메틸, (2-메틸시클로헥실메틸렌)말론산디에틸, (2-메틸시클로헥실메틸렌)말론산디-n-프로필, (2-메틸시클로헥실메틸렌)말론산디-iso-부틸, (2-메틸시클로헥실메틸렌)말론산디-n-부틸; (2, 6-디메틸시클로헥실메틸렌)말론산디메틸, (2, 6-디메틸시클로헥실메틸렌)말론산디에틸, (2, 6-디메틸시클로헥실메틸렌)말론산디-n-프로필, (2, 6-디메틸시클로헥실메틸렌)말론산디-iso-부틸, (2, 6-디메틸시클로헥실메틸렌)말론산디-n-부틸; (1-메틸-1-(2-메틸시클로헥실)메틸렌)말론산디메틸, (1-메틸-1-(2-메틸시클로헥실)메틸렌)말론산디에틸, (1-메틸-1-(2-메틸시클로헥실)메틸렌)말론산디-n-프로필, (1-메틸-1-(2-메틸시클로헥실)메틸렌)말론산디-iso-부틸, (1-메틸-1-(2-메틸시클로헥실)메틸렌)말론산디-n-부틸;

;

- [0050] (나프틸메틸렌)말론산디메틸, (나프틸메틸렌)말론산디에틸, (나프틸메틸렌)말론산디-n-프로필, (나프틸메틸렌)말론산디-iso-부틸, (나프틸메틸렌)말론산디-n-부틸; (1-n-헥실벤질리렌)말론산디메틸, (1-n-헥실벤질리렌)말론산디에틸, (1-n-헥실벤질리렌)말론산디-n-프로필, (1-n-헥실벤질리렌)말론산디-iso-부틸, (1-n-헥실벤질리렌)말론산디-n-부틸을 들 수 있다. 이들 화합물은 단독 또는 2종류 이상 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0051] 본 발명에 있어서의 고체 촉매 성분(I) 중에는, 상기 일반식 (1)로 표시되는 에스테르 화합물(A) 이외의 전자 공여성 화합물(이하, 「전자 공여성 화합물(D)」이라고 하는 경우가 있다)이 포함되어 있어도 된다. 이러한 전자 공여성 화합물(D)로서는, 산할라이드류, 산아미드류, 니트릴류, 산무수물, 카보네이트류, 에테르 화합물류 및 본 발명의 에스테르 화합물(A) 이외의 카르본산에스테르류 등을 들 수 있다. 상기 중에서도, 본 발명의 에스테르 화합물(A)과, 호박산디에스테르류, 시클로알칸디카르본산디에스테르류, 시클로알칸디카르본산디에스테르류, 말론산디에스테르, 알킬치환 말론산디에스테르, 말레산디에스테르 등의 카르본산디에스테르나 치환기를 가지는 카르본산디에스테르, 에스테르기와 에테르기를 가지는 화합물 또는 디에테르 화합물로부터 선택되는 성분(D)을 병용하여 조제한 고체 촉매 성분을 이용하는 것은, 종래의 프탈산에스테르와 다른 전자 공여체를 병용하여 조제한 경우와 마찬가지로, 중합시에 얻어지는 올레핀류 중합체의 입체규칙성을 향상시키고, 또, 분자량 분포나 수소응답성을, 원하는 정도로 제어할 수 있는 점에서, 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다.
- [0052] 특히 바람직한 성분(D)은, 말론산디메틸, 말론산디에틸 등의 말론산디에스테르, 디이소부틸말론산디메틸, 디이소부틸말론산디에틸 등의 디알킬 말론산디에스테르, 말레산디에틸, 말레산디-n-부틸 등의 말레산디에스테르, 시클로헥산-1, 2-디카르본산디메틸 등의 시클로알칸디카르본산디에스테르 및, 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌 등의 1, 3-디에테르이다. 또한, 이러한 전자 공여성 화합물(D)은, 2종 이상 병용할 수도 있다.
- [0053] 본 발명에 있어서의 고체 촉매 성분(I) 중에는, 폴리실록산(이하, 간단히 「폴리실록산(E)」이라고 하는 경우가 있다)이 포함되어 있어도 된다. 폴리실록산을 이용함으로써 생성 폴리머의 입체규칙성 혹은 결정성을 향상시킬 수 있고, 또한 생성 폴리머의 미분을 저감하는 것이 가능해진다. 폴리실록산은, 주쇄에 실록산 결합(-Si-O-결합)을 가지는 중합체인데, 실리콘 오일로도 충전되며, 25℃에 있어서의 점도가 0.02~100cm²/s(2~10000센티스톡스), 보다 바람직하게는 0.03~5cm²/s(3~500센티스톡스)를 가지는, 상온에서 액상 혹은 점조상의 쇄상, 부분 수소화, 고리상 혹은 변성 폴리실록산이다.
- [0054] 쇄상 폴리실록산으로서는, 디메틸폴리실록산, 메틸페닐폴리실록산이, 부분 수소화폴리실록산으로서는, 수소화율 10~80%의 메틸하이드로젠폴리실록산이, 고리상 폴리실록산으로서는, 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 2, 4, 6-트리메틸시클로트리실록산, 2, 4, 6, 8-테트라메틸시클로테트라실록산 등을 들 수 있다.
- [0055] 또, 본 발명에 있어서의 고체 촉매 성분(I) 중의 티탄, 마그네슘, 할로젠, 에스테르 화합물(A)의 함유량은 특별히 규정되지 않으나, 바람직하게는, 티탄이 0.1~10중량%, 바람직하게는 0.5~8.0중량%, 보다 바람직하게는 1.0~8.0중량%이며, 마그네슘이 10~70중량%, 보다 바람직하게는 10~50중량%, 특히 바람직하게는 15~40중량%, 더욱 바람직하게는 15~25중량%이며, 할로젠이 20~90중량%, 보다 바람직하게는 30~85중량%, 특히 바람직하게는 40~80중량%, 더욱 바람직하게는 45~75중량%이며, 또 에스테르 화합물(A)은 합계 0.5~40중량%, 보다 바람직하게는 합계 1~30중량%, 특히 바람직하게는 합계 2~25중량%이다. 고체 촉매 성분(I)이 성분(D)을 포함하는 경우, 에스테르 화합물(A) 함유량에 대한 성분(D) 함유량의 비는, 에스테르 화합물(A) 1몰에 대해 0.01~10몰, 바람직하게는 0.1~1몰, 보다 바람직하게는 0.2~0.6몰이다.
- [0056] 또, 본 발명에 있어서의 고체 촉매 성분(I)은, 상기 성분의 이외에, 규소나 인, 알루미늄 등의 금속을 포함하는 반응 시제를 더 함유하는 것이어도 된다. 이들 반응 시제로서는, Si-O-C결합을 가지는 유기 규소 화합물, Si-N-C결합을 가지는 유기 규소 화합물, P-O결합을 가지는 인산 화합물, 트리알킬알루미늄, 디알콕시알루미늄클로라이드, 알콕시알루미늄디할라이드, 트리알콕시알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물, 및 알루미늄트리할라이드를 들 수 있고, 바람직하게는, Si-O-C결합을 가지는 유기 규소 화합물, Si-N-C결합을 가지는 유기 규소 화합물 및 유기 알루미늄 화합물이다. 이들 반응 시제를 포함하는 고체 촉매 성분(I)은, 얻어지는 고체 촉매 성분의 중합 활성이나 입체규칙성을 개량할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0057] 상기 Si-O-C결합을 가지는 유기 규소 화합물 및 Si-N-C결합을 가지는 유기 규소 화합물로서는, 후술하는 일반식 (3) 및 (4)로 표시되는 유기 규소 화합물의 예시 화합물 및 구체적 화합물과 같은 것을 들 수 있기 때문에, 그 기재를 생략한다. 또, 상기 유기 알루미늄 화합물은, 후술하는 일반식 (2)의 유기 알루미늄 화합물과 같은 것

을 들 수 있기 때문에, 그 기재를 생략한다. 이러한 반응 시제는, 1종 또는 2종 이상 포함하고 있어도 된다.

[0058] 또, 반응 시제를 포함하는 고체 촉매 성분(I)은, 또한, 일반식 (7) ;

[0059] $[\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_u]_t\text{SiR}^{20}_{4-t}$

[0060] (7)

[0061] (식 중, R^{20} 은 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기, 시클로알킬기, 페닐기, 비닐기, 할로젠 원자를 나타내고, 동일 또는 상이해도 되며, u 는 0 또는 1~5의 정수이고, t 는 1~4의 정수이다)로 표시되는 불포화 알킬기를 가지는 유기 규소 화합물을 함유하는 것이어도 된다. 이에 의해, 얻어지는 고체 촉매 성분의 새로운 중합 활성이나 수소응답성을 향상시킬 수 있다.

[0062] 불포화 알킬기란 비닐기 혹은 알케닐기인 것이며, 구체적으로는, 비닐기함유 알킬실란, 비닐기함유 알콕시실란, 비닐기함유 시클로알킬실란, 비닐기함유 페닐실란, 비닐기함유 할로겐화실란, 비닐기함유 알킬할로겐화실란, 알케닐기함유 비닐실란, 알케닐기함유 알킬실란, 알케닐기함유 알콕시실란, 알케닐기함유 시클로알킬실란, 알케닐기함유 페닐실란, 알케닐기함유 할로겐화실란, 알케닐기함유 알킬할로겐화실란이다. 또한, 비닐기란 $\text{CH}_2=\text{CH}$ -기이고, 알케닐기란, $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_u$ -기이다. 상기 중에서도, 비닐트리알킬실란, 알릴트리알킬실란, 디비닐디알킬실란, 디알릴디알킬실란, 트리비닐알킬실란 및 트리알릴알킬실란이 바람직하고, 특히 바람직하게는, 알릴디메틸비닐실란, 디알릴디메틸실란, 트리알릴메틸실란, 디-3-부테닐실란디메틸실란, 디알릴디클로로실란, 알릴트리에틸실란이다. 또한, 상기의 불포화 알킬기를 가지는 유기 규소 화합물은 1종 혹은 2종 이상 포함하고 있어도 된다.

[0063] (올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)의 제조 방법의 설명)

[0064] 본 발명의 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)은, 하기와 같은 마그네슘 화합물, 티탄 화합물, 필요에 따라 상기 티탄 화합물 이외의 할로젠 화합물 및 상기 일반식 (1)의 에스테르 화합물(A), 및 필요에 따라 전자 공여성 화합물(D)을, 서로 접촉시킴으로써 조제된다.

[0065] 본 발명의 고체 촉매 성분의 제조 방법에 있어서 사용되는 마그네슘 화합물(B)(이하, 간단히 「마그네슘 화합물(B)」이라고 하는 경우가 있다)로서는, 디할로겐화마그네슘, 디알킬마그네슘, 할로겐화알킬마그네슘, 디알콕시마그네슘, 디알릴옥시마그네슘, 할로겐화알콕시마그네슘 혹은 지방산마그네슘 등으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다. 이들 마그네슘 화합물 중, 디할로겐화마그네슘, 디할로겐화마그네슘과 디알콕시마그네슘의 혼합물, 디알콕시마그네슘이 바람직하고, 특히 디알콕시마그네슘이 바람직하다.

[0066] 디알콕시마그네슘으로서, 디메톡시마그네슘, 디에톡시마그네슘, 디프로폭시마그네슘, 디부톡시마그네슘, 에톡시메톡시마그네슘, 에톡시프로폭시마그네슘, 부톡시에톡시마그네슘 등을 들 수 있다. 또, 이들 디알콕시마그네슘은, 금속마그네슘을, 할로젠 혹은 할로겐함유 금속 화합물 등의 존재하에 알코올과 반응시켜 이루어지는 것이어도 된다. 또, 상기의 디알콕시마그네슘은, 1종 이상 병용할 수도 있다.

[0067] 또한, 본 발명의 고체 촉매 성분의 조제에 있어서, 디알콕시마그네슘을 이용하는 경우는, 과립상 또는 분말상인 것이 바람직하고, 그 형상은 부정(不定)형 혹은 구상의 것을 사용할 수 있다. 예를 들어 구상의 디알콕시마그네슘을 사용한 경우, 중합시에 의해 양호한 입자 형상과 좁은 입도 분포를 가지는 중합체 분말이 얻어지고, 중합 조작시의 생성 중합체 분말 취급 조작성이 향상하며, 생성 중합체 분말에 포함되는 미분에 기인하는 폐색 등의 문제가 해소된다.

[0068] 상기의 구상의 디알콕시마그네슘은, 반드시 완벽한 구상일 필요는 없으며, 타원 형상 혹은 감자 형상인 것을 이용할 수도 있다. 구체적으로 그 입자의 형상은, 장축 직경(1)과 단축 직경(w)의 비(1/w)가 3 이하이고, 바람직하게는 1 내지 2이며, 보다 바람직하게는 1 내지 1.5이다.

[0069] 또, 상기 디알콕시마그네슘의 평균 입경은, 레이저광 산란 회절법 입도 측정기를 이용하여 측정했을 때의, 평균 입자 직경(D50)(체적 적산 입도 분포에 있어서의 적산 입도로 50%의 입경)으로 1~200 μm 의 것이 바람직하고, 5~150 μm 의 것이 보다 바람직하다. 구상의 디알콕시마그네슘의 경우, 그 평균 입경은 1~100 μm 가 바람직하고, 5~50 μm 가 보다 바람직하며, 10~40 μm 가 더욱 바람직하다. 또, 그 입도에 대해서는, 미분 및 조분이 적은, 입도 분포가 좁은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 레이저광 산란 회절법 입도 측정기를 이용하여 측정했을 때에, 5 μm 이하의 입자가 20% 이하인 것이 바람직하고, 10% 이하인 것이 보다 바람직하다. 한편, 100 μm 이상

의 입자가 10% 이하인 것이 바람직하고, 5% 이하인 것이 보다 바람직하다.

- [0070] 또한 그 입도 분포를 $\ln(D90/D10)$ (여기서, D90은 체적 적산 입도 분포에 있어서의 적산 입도로 90%의 입경, D10은 체적 적산 입도 분포에 있어서의 적산 입도로 10%의 입경이다)으로 나타내면 3 이하인 것이 바람직하고, 2 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0071] 상기와 같은 구상의 디알콕시마그네슘의 제조 방법은, 예를 들어 일본국 특허 공개 소58-41832호 공보, 동 62-51633호 공보, 일본국 특허 공개 평3-74341호 공보, 동 4-368391호 공보, 동 8-73388호 공보 등에 예시되어 있다.
- [0072] 본 발명에서는, 마그네슘 화합물(B)은, 용액상의 마그네슘 화합물, 또는 마그네슘 화합물 현탁액 중 모두를 이용할 수 있다. 마그네슘 화합물(B)이 고체인 경우에는, 마그네슘 화합물(B)의 가용화능을 가지는 용매에 용해하여 용액상의 마그네슘 화합물로 하거나, 마그네슘 화합물(B)의 가용화능을 가지지 않는 용매에 현탁하여 마그네슘 화합물 현탁액으로서 이용한다. 마그네슘 화합물(B)이 액체인 경우에는, 그대로 용액상의 마그네슘 화합물로서 이용할 수 있고, 마그네슘 화합물의 가용화능을 가지는 용매에 이것을 용해하여 용액상의 마그네슘 화합물로서 이용할 수도 있다.
- [0073] 고체상의 마그네슘 화합물(B)을 가용화할 수 있는 화합물로서는, 알코올, 에테르 및 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜타놀, 헥산올, 2-에틸헥산올, 옥탄올, 도데칸올, 옥타데실 알코올, 올레일 알코올, 벤질 알코올, 페닐에틸 알코올, 쿠밀 알코올, iso-프로필 알코올, iso-프로필벤질 알코올, 에틸렌글리콜 등의 탄소 원자수가 1~18의 알코올; 트리클로로 메탄올, 트리클로로 에탄올, 트리클로로헥산올 등의 탄소 원자수가 1~18의 할로겐함유 알코올; 메틸에테르, 에틸에테르, iso-프로필에테르, 부틸에테르, 아밀에테르, 테트라하이드로퓨란, 에틸벤질에테르, 디부틸에테르, 아니솔, 디페닐에테르 등의 탄소 원자수가 2~20의 에테르; 테트라에톡시티탄, 테트라-n-프로폭시티탄, 테트라-iso-프로폭시티탄, 테트라부톡시티탄, 테트라헥톡시티탄, 테트라부톡시지르코늄, 테트라에톡시지르코늄 등의 금속산 에스테르 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 2-에틸헥산올 등의 알코올이 바람직하며, 2-에틸헥산올이 특히 바람직하다.
- [0074] 한편, 마그네슘 화합물(B)의 가용화능을 가지지 않는 매체로서는, 마그네슘 화합물을 용해할 일이 없는, 포화 탄화수소용매 또는 불포화 탄화수소용매가 이용된다. 포화 탄화수소용매 또는 불포화 탄화수소용매는, 안전성이나 공업적 범용성이 높기 때문에, 구체적으로는 헥산, 헵탄, 데칸, 메틸헵탄 등의 비점 50~200℃의 직쇄상 또는 분기상 지방족 탄화수소 화합물, 시클로헥산, 에틸시클로헥산, 데카하이드로나프탈렌 등의 비점 50~200℃의 지환식 탄화수소 화합물, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 비점 50~200℃의 방향족 탄화수소 화합물을 들 수 있고, 그 중에서도, 헥산, 헵탄, 데칸 등의 비점 50~200℃의 직쇄상 지방족 탄화수소 화합물이나, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 비점 50~200℃의 방향족 탄화수소 화합물이, 바람직하게 이용된다. 또, 이들은 단독으로 이용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용해도 된다.
- [0075] 본 발명에 있어서의 성분(I)의 조제에 이용되는 티탄 화합물(이하 「티탄 화합물(C)」이라고 하는 경우가 있다)로서는, 예를 들어, 일반식 (6);
- [0076]
$$\text{Ti}(\text{OR})_j\text{X}_{4-j} \quad (6)$$
- [0077] (R^{19} 는, 탄소수 1~10의 탄화수소기이며, OR^{19} 기가 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{19} 는 동일하거나 상이해도 되고, X는 할로젠기이며, X가 복수 존재하는 경우, 각 X는 동일하거나 상이해도 되고, j는 0 또는 1~4의 정수이다)로 표시되는 4가의 티탄 화합물을 들 수 있다.
- [0078] 상기 일반식 (6)으로 표시되는 4가의 티탄 화합물은, 알콕시티탄, 티탄할라이드 혹은 알콕시티탄할라이드군으로부터 선택되는 화합물의 1종 혹은 2종 이상이다. 구체적으로는, 티탄테트라플루오라이드, 티탄테트라클로라이드, 티탄테트라브로마이드, 티탄테트라요오드 등의 티탄테트라할라이드, 알콕시티탄할라이드로서 메톡시티탄트리클로라이드, 에톡시티탄트리클로라이드, 프로폭시티탄트리클로라이드, n-부톡시티탄트리클로라이드 등의 알콕시티탄트리할라이드, 디메톡시티탄디클로라이드, 디에톡시티탄디클로라이드, 디프로폭시티탄디클로라이드, 디-n-부톡시티탄디클로라이드, 등의 디알콕시티탄디할라이드, 트리메톡시티탄클로라이드, 트리에톡시티탄클로라이드, 트리프로폭시티탄클로라이드, 트리-n-부톡시티탄클로라이드 등의 트리알콕시티탄할라이드를 들 수 있다. 이들 중에서는 할로겐함유 티탄 화합물이 바람직하게 이용되고, 티탄테트라클로라이드, 티탄테트라브로마이드, 티탄테트라요오드 등의 티탄테트라할라이드가 바람직하며, 특히 바람직하게는 티탄테트라클로라이드이다. 이들

티탄 화합물은 단독으로 이용하여도 되고, 2종 이상을 조합하여도 된다. 또한, 이들 일반식 (6)으로 표시되는 4가의 티탄 화합물은, 탄화수소 화합물 혹은 할로젠화 탄화수소 화합물 등에 희석하여 사용해도 된다.

[0079] 본 발명의 고체 촉매 성분(I)의 조제에 있어서, 필요에 따라, 상기 티탄 화합물(C) 이외의 할로젠 화합물을 사용해도 된다. 할로젠 화합물로서는, 4가의 할로젠함유 규소 화합물을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 테트라클로로실란(사염화규소), 테트라브로모실란 등의 실란테트라할라이드, 메톡시트리클로로실란, 에톡시트리클로로실란, 프로폭시트리클로로실란, n-부톡시트리클로로실란, 디메톡시디클로로실란, 디에톡시디클로로실란, 디프로폭시디클로로실란, 디-n-부톡시디클로로실란, 트리메톡시클로로실란, 트리에톡시클로로실란, 트리프로폭시클로로실란, 트리-n-부톡시클로로실란 등의 알콕시기함유 할로젠화실란을 들 수 있다.

[0080] 본 발명의 고체 촉매 성분(I)의 조제에서 사용되는 에스테르 화합물(A)은, 본 발명의 고체 촉매 성분(I)의 에스테르 화합물(A)과 같으며, 그 설명을 생략한다. 또, 본 발명의 고체 촉매 성분(I)의 조제에서 필요에 따라 사용되는 전자 공여성 화합물(D)은, 본 발명의 고체 촉매 성분(I)의 전자 공여성 화합물(D)과 같으며, 그 설명을 생략한다. 또, 본 발명의 고체 촉매 성분(I)의 조제에서 필요에 따라 사용되는 폴리실록산(E)은, 본 발명의 고체 촉매 성분(I)의 폴리실록산(E)과 같으며, 그 설명을 생략한다.

[0081] 본 발명에 있어서, 적절한 고체 촉매 성분(I)의 조제 방법으로서, 예를 들어, 환원성을 가지지 않는 고체 마그네슘 화합물, 에스테르 화합물(A) 및 할로젠화티탄을 공분쇄하는 방법이나, 알코올 등의 부가물을 가지는 할로젠화마그네슘 화합물, 에스테르 화합물(A) 및 할로젠화티탄을 불활성 탄화수소용매의 공존하, 접촉시키는 방법, 디알콕시마그네슘, 에스테르 화합물(A) 및 할로젠화티탄을 불활성 탄화수소용매 공존하에서 접촉시키는 방법, 환원성을 가지는 마그네슘 화합물, 에스테르 화합물(A) 및 할로젠화티탄을 접촉시켜 고체 촉매를 석출시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0082] 이하에, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)의 구체적인 조제 방법을 예시한다. 또한, 이하의(1)~(16) 방법에 있어서, 에스테르 화합물(A)에 더해, 에스테르 화합물(A) 이외의 전자 공여성 화합물(D)을 병용해도 된다. 또한, 상기 접촉은, 예를 들어, 규소, 인, 알루미늄 등의 다른 반응 시제나 계면활성제의 공존하에서 행해도 된다.

[0083] (1) 할로젠화마그네슘을 알콕시티탄 화합물에 용해시킨 후, 유기 규소 화합물을 접촉시켜 고체 생성물을 얻고, 상기 고체 생성물과 할로젠화티탄을 반응시키며, 이어서 에스테르 화합물(A)을 접촉 반응시켜 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 조제하는 방법. 또한 이때, 성분(I)에 대해, 더욱 유기 알루미늄 화합물, 유기 규소 화합물 및 올레핀류로 예비적인 중합 처리를 행할 수도 있다.

[0084] (2) 할로젠화마그네슘 및 알코올을 반응시켜 균일 용액으로 한 후, 상기 균일 용액에 카르보산무수물을 접촉시키고, 이어서 이 용액에, 할로젠화티탄 및 에스테르 화합물(A)을 접촉 반응시켜 고체물을 얻으며, 상기 고체물에 더욱 할로젠화티탄을 접촉시켜 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 조제하는 방법.

[0085] (3) 금속 마그네슘, 부틸클로라이드 및 디알킬에테르를 반응시킴으로써 유기 마그네슘 화합물을 합성하고, 상기 유기 마그네슘 화합물에 알콕시티탄을 접촉 반응시켜 고체 생성물을 얻으며, 상기 고체 생성물에 에스테르 화합물(A) 및 할로젠화티탄을 접촉 반응시켜 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 조제하는 방법. 또한 이때, 상기 고체 성분에 대해, 유기 알루미늄 화합물, 유기 규소 화합물 및 올레핀으로 예비적인 중합 처리를 행하여, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 조제할 수도 있다.

[0086] (4) 디알킬마그네슘 등의 유기 마그네슘 화합물과, 유기 알루미늄 화합물을, 탄화수소용매의 존재하, 알코올과 접촉 반응시켜 균일 용액으로 하고, 이 용액에 사염화규소 등의 규소 화합물을 접촉시켜 고체 생성물을 얻으며, 이어서 방향족 탄화수소용매의 존재하에서 상기 고체 생성물에, 할로젠화티탄 및 에스테르 화합물(A)을 접촉 반응시킨 후, 더욱 사염화티탄을 접촉시켜 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 얻는 방법.

[0087] (5) 염화마그네슘, 테트라알콕시티탄 및 지방족 알코올을, 탄화수소용매의 존재하에서 접촉 반응시켜 균질 용액으로 하고, 그 용액과 할로젠화티탄을 접촉시킨 후 승온하여 고체물을 석출시키며, 상기 고체물에 에스테르 화합물(A)을 접촉시키고, 더욱 할로젠화티탄과 반응시켜 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 얻는 방법.

[0088] (6) 금속 마그네슘 분말, 알킬모노할로젠 화합물 및 요오드를 접촉 반응시키고, 그 후 테트라알콕시티탄, 산할로젠화물, 및 지방족 알코올을, 탄화수소용매의 존재하에서 접촉 반응시켜 균질 용액으로 하며, 그 용액에 사염화티탄을 더한 후 승온하여, 고체 생성물을 석출시키고, 상기 고체 생성물에 에스테르 화합물(A)을 접촉시키며, 더욱 사염화티탄과 반응시켜 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 조제하는 방법.

- [0089] (7) 디알콕시 마그네슘을 탄화수소용매에 현탁시킨 후, 사염화티탄과 접촉시킨 후에 승온하여, 에스테르 화합물(A)과 접촉시켜 고체 생성물을 얻고, 상기 고체 생성물을 탄화수소용매로 세정한 후, 탄화수소용매의 존재하, 재차 사염화티탄과 접촉시켜 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 조제하는 방법. 또한 이때, 상기 고체 성분을, 탄화수소용매의 존재하 또는 부존재하에서 가열 처리할 수도 있다.
- [0090] (8) 디알콕시마그네슘을 탄화수소용매에 현탁시킨 후, 할로젠화티탄 및 에스테르 화합물(A)과 접촉 반응시켜 고체 생성물을 얻고, 상기 고체 생성물을 불활성 유기 용매로 세정한 후, 탄화수소용매의 존재하, 재차 할로젠화티탄과 접촉·반응시켜 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 얻는 방법. 또한 이때, 상기 고체 성분과 할로젠화티탄을 2회 이상 접촉시킬 수도 있다.
- [0091] (9) 디알콕시마그네슘, 염화칼슘 및 알콕시기함유 규소 화합물을 공분쇄하고, 얻어진 분쇄 고체물을 탄화수소용매에 현탁시킨 후, 할로젠화티탄 및 에스테르 화합물(A)과 접촉 반응시키며, 이어서 더욱 할로젠화티탄을 접촉시킴으로써 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 조제하는 방법.
- [0092] (10) 디알콕시마그네슘 및 에스테르 화합물(A)을 탄화수소용매에 현탁시키고, 그 현탁액을 할로젠화티탄과 접촉, 반응시켜 고체 생성물을 얻고, 상기 고체 생성물을 탄화수소용매로 세정 후, 더욱 탄화수소용매의 존재하, 할로젠화티탄을 접촉시켜 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 얻는 방법.
- [0093] (11) 스테아린산마그네슘과 같은 지방족마그네슘을, 할로젠화티탄 및 에스테르 화합물(A)과 접촉 반응시키고, 그 후 더욱 할로젠화티탄과 접촉시킴으로써 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 조제하는 방법.
- [0094] (12) 디알콕시마그네슘을 탄화수소용매에 현탁시키고, 할로젠화티탄과 접촉시킨 후 승온하여, 에스테르 화합물(A)과 접촉 반응시켜 고체 생성물을 얻고, 상기 고체 생성물을 탄화수소용매로 세정한 후, 탄화수소용매의 존재하, 재차 할로젠화티탄과 접촉시켜 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 조제하는 방법이며, 상기 현탁·접촉 및 접촉 반응 중 어느 한 단계에 있어서, 염화알루미늄을 접촉시켜 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 조제하는 방법.
- [0095] (13) 디알콕시마그네슘, 2-에틸헥실알코올 및 이산화탄소를, 탄화수소용매의 존재하에서 접촉 반응시켜 균일 용액으로 하고, 이 용액에 할로젠화티탄 및 에스테르 화합물(A)을 접촉 반응시켜 고체물을 얻으며, 더욱 이 고체물을 테트라하이드로퓨란에 용해시키고, 그 후 더욱 고체 생성물을 석출시키며, 이 고체 생성물에 할로젠화티탄을 접촉 반응시키고, 필요에 따라 할로젠화티탄과의 접촉 반응을 반복하여 행해, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 조제하는 방법. 또한 이때, 상기 접촉·접촉 반응·용해 중 어느 한 단계에 있어서, 예를 들어 테트라부톡시실란 등의 규소 화합물을 사용할 수도 있다.
- [0096] (14) 염화마그네슘, 유기 에폭시 화합물 및 인산 화합물을 탄화수소용매 중에 현탁시킨 후, 가열하여 균일 용액으로 하고, 이 용액에, 카르본산 무수물 및 할로젠화티탄을 접촉 반응시켜 고체 생성물을 얻으며, 상기 고체 생성물에 에스테르 화합물(A)을 접촉시켜 반응시키고, 얻어진 반응 생성물을 탄화수소용매로 세정한 후, 탄화수소용매의 존재하, 재차 할로젠화티탄을 접촉시킴으로써 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 얻는 방법.
- [0097] (15) 디알콕시마그네슘, 티탄 화합물 및 에스테르 화합물(A)을 탄화수소용매의 존재하에 접촉 반응시켜, 얻어진 반응 생성물에 폴리실록산 등의 규소 화합물을 접촉 반응시키고, 더욱 할로젠화티탄을 접촉 반응시키며, 이어서 유기산의 금속염을 접촉 반응시킨 후, 재차 할로젠화티탄을 접촉시킴으로써 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 얻는 방법.
- [0098] (16) 디알콕시마그네슘과 에스테르 화합물(A)을 탄화수소용매에 현탁시킨 후, 승온하여 할로젠화규소와소와시키고, 그 후 할로젠화티탄과 접촉시켜 고체 생성물을 얻으며, 상기 고체 생성물을 탄화수소용매로 세정한 후, 탄화수소용매의 존재하, 재차 할로젠화티탄과 접촉시켜 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 조제하는 방법. 또한 이때, 상기 고체 성분을, 탄화수소용매의 존재하 또는 부존재하에서 가열 처리해도 된다.
- [0099] 또한, 올레핀 중합시의 중합 활성, 생성 폴리머의 입체규칙성을 더욱 향상시키기 위해, 이들 (1)~(16) 방법에 있어서, 세정 후의 상기 고체 촉매 성분(I)에, 새롭게 할로젠화티탄 및 탄화수소용매를 20~100℃로 접촉시키고, 승온하여, 반응 처리(제2차 반응 처리)를 행한 후, 상온에서 액체의 불활성 유기 용매로 세정하는 조작을 1~10회 반복해도 된다.
- [0100] 본 발명에 있어서의 성분(I)의 조제 방법으로서, 상기 중 어느 방법으로도 적절하게 이용할 수 있고, 그 중에서도 (1), (3), (4), (5), (7), (8) 또는 (10)의 방법이 바람직하고, (3), (4), (7), (8), (10)의 방법이, 고입체규칙성을 가지는 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분을 얻어지는 점에서 특히 바람직하다. 가장 바람직한 조

제 방법은, 디알콕시마그네슘 및 에스테르 화합물(A)을, 직쇄상 탄화수소 또는 분기상 지방족 탄화수소, 지환식 탄화수소 및 방향족 탄화수소로부터 선택되는 탄화수소용매에 현탁시키고, 그 현탁액을 할로겐화티탄 중에 첨가하고, 반응시켜 고체 생성물을 얻으며, 상기 고체 생성물을 탄화수소용매로 세정 후, 더욱 탄화수소용매의 존재 하, 할로겐화티탄을 접촉시켜 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)을 얻는 방법이다.

[0101] 또, 고체 촉매 성분의 중합 활성이나 수소응답성의 개량의 관점으로부터, 상기의 방법으로 얻어진 고체 촉매 성분(I)을, 상기 Si-O-C결합을 가지는 유기 규소 화합물, Si-N-C결합을 가지는 유기 규소 화합물, 및 필요에 따라 상기 유기 알루미늄 화합물, 더욱 필요에 따라 상기 일반식 (7)으로 표시되는 유기 규소 화합물과 접촉시키는 것도, 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다. 이들 화합물의 접촉 방법은, 탄화수소용매의 존재하에서 행한다. 또, 각 성분을 접촉시킨 후, 불필요한 성분을 제거하기 위해 탄화수소용매로 충분히 세정한다. 또, 이들 화합물의 접촉은 반복하여 행해도 된다.

[0102] 각 성분을 접촉시킬 때의 온도는, -10℃~100℃, 바람직하게는 0℃~90℃, 특히 바람직하게는 20℃~80℃이다. 접촉 시간은 1분~10시간, 바람직하게는 10분~5시간, 특히 바람직하게는 30분~2시간이다. 각 성분을 접촉시킬 때의 사용량비는, 효과에 악영향을 미치지 않는 한 임의이며, 특별히 한정되는 것은 아니다. 통상, Si-O-C결합을 가지는 유기 규소 화합물, Si-N-C결합을 가지는 유기 규소 화합물, 및 상기 일반식 (7)으로 표시되는 유기 규소 화합물 성분은, 고체 촉매 성분(I) 중의 티탄 원자 1몰당, 0.2~20몰, 바람직하게는 0.5~10몰의 범위, 특히 바람직하게는 1~5의 범위에서, 유기 알루미늄 화합물은, 고체 촉매 성분(I) 중의 티탄 원자 1몰당, 0.5~50몰, 바람직하게는 1~20몰, 특히 바람직하게는 1.5~10몰의 범위에서 이용된다.

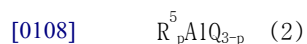
[0103] 얻어진 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분(I)은, 상기 고체 성분(II)에 대한 중량비로 1/3 이하, 바람직하게는 1/20~1/6이 될 때까지 잔류하는 용매를 제거함으로써 분말상 고체 성분으로 하고, 기류 분류 등의 수단에 의해 상기 분말 고체 성분(II)에 혼재하는 입경 11μm 이하의 미분을 제거하는 것이 바람직하다.

[0104] 상기 고체 촉매 성분(I)을 조제할 때의 각 성분의 사용량비는, 조제법에 따라 상이하기 때문에 일괄적으로 규정할 수 없으나, 예를 들어 마그네슘 화합물(B) 1몰당, 4가의 티탄 할로겐 화합물(C)이 0.5~100몰, 바람직하게는 0.5~50몰, 보다 바람직하게는 1~10몰이며, 에스테르 화합물(A), 또는 에스테르 화합물(A)과 전자 공여성 화합물(D)의 합계량이 0.01~10몰, 바람직하게는 0.01~1몰, 보다 바람직하게는 0.02~0.6몰이며, 용매가 0.001~500몰, 바람직하게는 0.001~100몰, 보다 바람직하게는 0.005~10몰이며, 폴리실록산(E)이 0.01~100g, 바람직하게는 0.05~80g, 보다 바람직하게는 1~50g이다.

[0105] (올레핀류 중합용 촉매의 설명)

[0106] 본 발명의 올레핀류 중합용 촉매는, (I) 고체 촉매 성분, (II) 유기 알루미늄 화합물(이하, 간단히 「유기 알루미늄 화합물(F)」이라고 하는 경우가 있다) 및(III) 외부 전자 공여성 화합물(이하, 간단히 「외부 전자 공여성 화합물(G)」이라고 하는 경우가 있다)을 접촉시킴으로써 올레핀 중합용 촉매를 형성하고, 상기 촉매의 존재하에 올레핀류의 중합 혹은 공중합을 행할 수 있다. 또한, 고체 촉매 성분(I)이, 상기 Si-O-C결합을 가지는 유기 규소 화합물, Si-N-C결합을 가지는 유기 규소 화합물 또는 상기 유기 알루미늄 화합물(반응 시제)을 포함하는 경우, 혹은 반응 시제를 포함하는 고체 촉매 성분(II)이, 더욱 일반식 (7)으로 표시되는 유기 규소 화합물을 포함하는 경우, 외부 전자 공여성 화합물(G)의 사용을 생략할 수 있다. 외부 전자 공여성 화합물(G)을 사용하지 않고서도, 고체 촉매 성분과 유기 알루미늄으로 형성되는 촉매가, 중합 활성이나 수소응답성이 뛰어난 성능을 나타내기 때문이다.

[0107] (II) 유기 알루미늄 화합물로서는, 하기 일반식 (2) ;



[0109] (R^5 는 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, Q는 수소 원자 혹은 할로젠, p는 $0 < p \leq 3$ 의 실수이다)로 표시되는 화합물이면, 특별히 제한되지 않으나, R^5 로서는, 에틸기, iso-부틸기가 바람직하고, Q로서는, 수소 원자, 염소 원자, 브롬 원자가 바람직하며, q는, 2 또는 3이 바람직하고, 3인 것이 특히 바람직하다.

[0110] 이러한 유기 알루미늄 화합물의 구체적인 예로서는, 트리에틸알루미늄, 트리-iso-프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-iso-부틸알루미늄 등의 트리아릴알루미늄, 디에틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄브로마이드 등의 할로겐화알킬알루미늄, 디에틸알루미늄하이드라이드 등을 들 수 있고, 그 중에서도 디에틸알루미늄클로라이드 등의 할로겐화알킬알루미늄, 또는 트리에틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-

iso-부틸알루미늄 등의 트리알킬알루미늄이 바람직하게 이용되며, 특히 바람직하게는 트리에틸알루미늄 및 트리-iso-부틸알루미늄이다. 이들 유기 알루미늄 화합물은, 1종 혹은 2종 이상을 사용할 수 있다.

- [0111] 본 발명의 올레핀류 중합용 촉매를 형성할 때에 이용되는 (III) 외부 전자 공여성 화합물로서는, 산소 원자 혹은 질소 원자를 함유하는 유기 화합물을 들 수 있고, 예를 들어 알코올류, 페놀류, 에테르류, 에스테르류, 케톤류, 산할라이드류, 알데히드류, 아민류, 아미드류, 니트릴류, 이소시아네이트류, 유기 규소 화합물, 그 중에서도 Si-O-C결합을 가지는 유기 규소 화합물 또는 Si-N-C결합을 가지는 아미노실란 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 에스테르류로서 본 발명의 에스테르 화합물(A)을 사용하는 것도 가능하다.
- [0112] 상기 중에서도, 안식향산에틸, p-메톡시안식향산에틸, p-에톡시안식향산에틸, p-톨루일산메틸, p-톨루일산에틸, 아니스산메틸, 아니스산에틸 등의 에스테르류, 1, 3-디에테르류, Si-O-C결합을 포함하는 유기 규소 화합물, Si-N-C결합을 포함하는 아미노실란 화합물이 바람직하고, Si-O-C결합을 가지는 유기 규소 화합물, Si-N-C결합을 가지는 아미노실란 화합물, 1, 3-디에테르류가, 특히 바람직하다.
- [0113] 상기 (III)의 외부 전자 공여성 화합물 중, Si-O-C결합을 가지는 유기 규소 화합물로서는, 하기 일반식 (3); $R_q^6 Si(OR^7)_{4-q}$ (3)
- [0114] (식 중, R^6 은 탄소수 1~12의 알킬기, 비닐기, 알릴기, 아랄킬기, 탄소수 3~12의 시클로알킬기, 페닐기, 탄소수 1~12의 알킬아미노기, 탄소수 1~12의 디알킬아미노기 중 어느 하나이며, 동일 또는 상이해도 된다. R^7 은 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 3~6의 시클로알킬기, 페닐기, 비닐기, 알릴기, 아랄킬기를 나타내고, 동일 또는 상이해도 된다. q 는 $0 \leq q \leq 3$ 의 정수이다)로 표시되는 유기 규소 화합물을 들 수 있다.
- [0115] 상기 (III)의 외부 전자 공여성 화합물 중, Si-N-C결합을 가지는 아미노실란 화합물로서는, 하기 일반식 (4); $(R^8 R^9)_s SiR^{10}_{4-s}$ (4)
- [0116] (식 중, R^8 과 R^9 는 수소 원자, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 탄소수 3~20의 분기상 알킬기, 비닐기, 알릴기, 아랄킬기, 탄소수 3~20의 시클로알킬기, 아릴기이며, R^8 과 R^9 는 동일하거나 상이해도 되고, 또 R^8 과 R^9 가 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. R^{10} 은 탄소수 1~20의 직쇄 또는 탄소수 3~20의 분기상 알킬기, 비닐기, 알릴기, 아랄킬기, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분기상 알콕시기, 비닐옥시기, 알릴옥시기, 탄소수 3~20의 시클로알킬기, 아릴기, 아릴옥시기, 및 그들의 유도체를 나타내고, R^{10} 이 복수 있는 경우, 복수의 R^{10} 은 동일하거나 상이해도 된다. s 는 1 내지 3의 정수이다)로 표시되는 아미노실란 화합물을 들 수 있다.
- [0117] 이러한 유기 규소 화합물의 예시 화합물로서는, 페닐알콕시실란, 알킬알콕시실란, 페닐알킬알콕시실란, 시클로알킬알콕시실란, 알킬(시클로알킬)알콕시실란, (알킬아미노)알콕시실란, 알킬(알킬아미노)알콕시실란, 시클로알킬(알킬아미노)알콕시실란, 테트라알콕시실란, 테트라키스(알킬아미노)실란, 알킬트리스(알킬아미노)실란, 디알킬비스(알킬아미노)실란, 트리알킬(알킬아미노)실란 등을 들 수 있고, 구체적으로는, 페닐트리메톡시실란, t-부틸트리메톡시실란, 디-iso-프로필디메톡시실란, iso-프로필-iso-부틸디메톡시실란, 디-iso-펜틸디메톡시실란, 비스(2-에틸헥실)디메톡시실란, t-부틸메틸디메톡시실란, t-부틸에틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 디시클로헥실디메톡시실란, 시클로헥실시클로펜틸디메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라부톡시실란, 비스(에틸아미노)메틸에틸실란, t-부틸메틸비스(에틸아미노)실란, 비스(에틸아미노)디시클로헥실실란, 디시클로펜틸비스(에틸아미노)실란, 비스(메틸아미노)(메틸시클로펜틸아미노)메틸실란, 디에틸아미노트리메톡시실란, 비스(시클로헥실아미노)디메톡시실란, 비스(피하이드로이소퀴놀린)디메톡시실란, 비스(피하이드로퀴놀린)디메톡시실란, 에틸(이소퀴놀린)디메톡시실란 등을 들 수 있으며, 그 중에서도, 페닐트리메톡시실란, t-부틸메틸디메톡시실란, t-부틸에틸디메톡시실란, 디-iso-프로필디메톡시실란, iso-프로필-iso-부틸디메톡시실란, 디-iso-펜틸디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, t-부틸메틸비스(에틸아미노)실란, 비스(에틸아미노)디시클로헥실실란, 디시클로펜틸비스(에틸아미노)실란, 비스(피하이드로이소퀴놀린)디메톡시실란, 디에틸아미노트리메톡시실란 등이 바람직하게 이용된다.
- [0118] 상기 (III)의 외부 전자 공여성 화합물 중, 1, 3-디에테르류로서는, 하기 일반식 (5);
- [0119] $R^{11} R^{12} R^{13} COCH_2(R^{17} R^{18} C)CH_2OCR^{14} R^{15} R^{16}$ (5)

- [0120] (식 중, $R^{11} \sim R^{16}$ 은, 수소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~6의 분기상 알킬기, 탄소수 3~6의 시클로 알킬기, 페닐기 중 어느 하나이며, 동일하거나 상이해도 된다. R^{17} 과 R^{18} 은, 수소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~6의 분기상 알킬기, 탄소수 3~6의 시클로알킬기, 페닐기 중 어느 하나이며, 동일하거나 상이 해도 되고, 또 R^{17} 과 R^{18} 이 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다)로 표시되는 1, 3-디에테르 화합물을 들 수 있다.
- [0121] 또, 이러한 1, 3-디에테르 화합물로서는, 구체적으로는, 2-iso-프로필-2-iso-부틸-1, 3-디메톡시프로판, 2, 2-디-iso-부틸-1, 3-디메톡시프로판, 2-iso-프로필-2-iso-펜틸-1, 3-디메톡시프로판, 2, 2-디시클로헥실-1, 3-디메톡시프로판, 2, 2-비스(시클로헥실메틸) 1, 3-디메톡시프로판, 9, 9-비스(메톡시메틸)플루오렌 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 2-iso-프로필-2-iso-부틸-1, 3-디메톡시프로판, 9, 9-비스(메톡시메틸)플루오렌 등이 바람직 하게 이용된다.
- [0122] 또, 상기 (III)의 외부 전자 공여성 화합물로서, 상기 일반식 (3)으로 표시되는 유기 규소 화합물, 상기 일반식 (4)으로 표시되는 유기 규소 화합물 및 상기 일반식 (5)으로 표시되는 디에테르 화합물 중에서 1종 또는 2종 이 상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0123] (올레핀류의 중합 방법)
- [0124] 본 발명에 있어서는, 상기 올레핀 중합 촉매의 존재하에, 올레핀류의 중합 혹은 공중합을 행한다. 올레핀류로 서는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 비닐시클로헥산 등을 들 수 있고, 이들 올레핀류는 1 종 혹은 2종 이상 병용할 수 있으며, 그 중에서도 에틸렌, 프로필렌 및 1-부텐이 적절하게 이용된다. 특히 바 람직한 것은 프로필렌이다.
- [0125] 프로필렌의 중합을 행하는 경우, 다른 올레핀류와의 공중합을 행할 수도 있다. 공중합되는 올레핀류로서는, 에 틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 비닐시클로헥산 등이며, 이들 올레핀류는 1종 혹은 2종 이상 병용할 수 있다. 특히, 에틸렌 및 1-부텐이 적절하게 이용된다.
- [0126] 각 성분의 사용량비는, 본 발명의 효과에 영향이 미치지 않는 한 임의이며, 특별히 한정되는 것은 아니나, 통상 유기 알루미늄 화합물(F)은 고체 촉매 성분(I) 중의 티탄 원자 1몰당, 1~2000몰, 바람직하게는 50~1000몰의 범 위에서 이용된다. 외부 전자 공여성 화합물(G)은, 유기 알루미늄 화합물(F) 1몰당, 0.002~10몰, 바람직하게는 0.01~2몰, 특히 바람직하게는 0.01~0.5몰의 범위에서 이용된다.
- [0127] 각 성분의 접촉 순서는 임의이나, 중합계 내에 우선 유기 알루미늄 화합물(F)이 장입하고, 이어서 외부 전자 공 여성 화합물(G)을 접촉시킨 후에 성분(I)을 접촉시키는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서의 올레핀의 중합은, 유기 용매의 존재하에서도 부존재하에서도 행할 수 있고, 또 프로필렌 등의 올레핀모노머는, 기체 및 액체 중 어느 상태로도 이용할 수 있다. 중합 온도는 200℃ 이하, 바람직하게는 100℃ 이하이며, 중합 압력은 10MPa 이하, 바람직하게는 5MPa 이하이다. 또, 연속 중합법, 배치식 중합법 중 어느 것으로도 가능하다. 또 한, 중합 반응은 1단으로 행해도 되고, 2단 이상으로 행해도 된다.
- [0128] 또한, 본 발명에 있어서 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 유기 알루미늄 화합물, 및 외부 전자 공여성 화합물 을 함유하는 촉매를 이용하여 올레핀을 중합할 때(본중합이라고도 한다), 촉매 활성화, 입체규칙성 및 생성하는 중합체의 입자 성질과 상태 등을 더욱 개선시키기 위해, 본중합에 앞서 예비 중합을 행하는 것이 바람직하다. 예비 중합시에는, 본중합과 같은 올레핀류 혹은 스티렌 등의 모노머를 이용할 수 있다.
- [0129] 예비 중합을 행할 때, 각 성분 및 모노머의 접촉 순서는 임의이나, 바람직하게는, 불활성 가스 분위기 혹은 올 레핀 가스 분위기로 설정한 예비 중합계 내에 우선 유기 알루미늄 화합물(F)이 장입하고, 이어서 고체 촉매 성 분(I)을 접촉시킨 후, 프로필렌 등의 올레핀, 또는 프로필렌과 1종 혹은 2종 이상의 다른 올레핀류의 혼합물을 접촉시킨다.
- [0130] 또한, 외부 전자 공여성 화합물(G)을 조합하여 예비 중합을 행하는 경우는, 불활성 가스 분위기 혹은 올레핀 가 스 분위기로 설정한 예비 중합계 내에 우선 유기 알루미늄 화합물(F)이 장입하고, 이어서 외부 전자 공여성 화 합물(G)을 접촉시키며, 더욱 고체 촉매 성분(I)을 접촉시킨 후, 프로필렌 등의 올레핀, 또는 프로필렌과 1종 혹 은 2종 이상의 다른 올레핀류의 혼합물을 접촉시키는 방법이 바람직하다.
- [0131] 프로필렌 블록 공중합체를 제조하는 경우는, 2단계 이상의 다단 중합에 의해 행하고, 통상 제1 단계에서 중합용 촉매의 존재하에 프로필렌을 중합하며, 제2 단계에서 에틸렌 및 프로필렌을 공중합함으로써 얻어진다. 제2 단

계 혹은 이 이후의 중합시에 프로필렌 이외의 α -올레핀을 공존 혹은 단독으로 중합시키는 것도 가능하다. α -올레핀의 예로서는, 에틸렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 비닐시클로hex산, 1-헥센, 1-옥텐 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 제1 단계에서 폴리프로필렌부의 비율이 20~80중량%이 되도록 중합 온도 및 시간을 조정하여 중합을 행하고, 이어서 제2 단계에 있어서, 에틸렌 및 프로필렌 혹은 다른 α -올레핀을 도입하여, 에틸렌-프로필렌 고무(EPR) 등의 고무부 비율이 20~80중량%이 되도록 중합한다. 제1 단계 및 제2 단계에 있어서의 중합 온도는 모두, 200℃ 이하, 바람직하게는 100℃ 이하이며, 중합 압력은 10MPa 이하, 바람직하게는 5MPa 이하이다. 또, 각 중합 단계에서의 중합 시간 혹은 연속 중합의 경우, 체류 시간은 통상 1분~5시간이다.

[0132] 중합 방법으로서, 시클로hex산, 헵탄 등의 불활성 탄화수소 화합물의 용매를 사용하는 슬러리 중합법, 액화프로필렌 등의 용매를 사용하는 벌크 중합법, 및 실질적으로 용매를 사용하지 않는 기상 중합법을 들 수 있다. 바람직한 중합 방법으로서, 벌크 중합법, 기상 중합법이다.

[0133] 실시예

[0134] 다음에, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하는데, 이는 단순히 예시이며, 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

[0135] (제조예 1)

[0136] 「Bioorganic & Medical Chemistry, Vol4, 7377(2006)」에 준거한 이하의 방법에 의해, 벤질리덴말론산디메틸을 조제했다.

[0137] [벤질리덴말론산디메틸의 합성]

[0138] 말론산디메틸(15.3g)의 무수 THF 용액(1.2L)에, 사염화티탄(43.6g), 벤즈알데히드(17.2g), 피리딘(36.7g)을 차례로, 0℃에서 더해, 25℃에서 16시간 교반하여 반응시켰다. 그 후, 반응 용액을 빙수에 부어 켄치하고, 그 후, 냉용액을 초산에틸로 추출하며, 상기 추출액을 소금물로 세정하고, 황산나트륨으로 탈수했다. 탈수 처리한 액은, 더욱 로터리 에바포레이터로 농축 처리한 후, 감압 증류에 의해 반응 생성물을 얻었다(17.3g, 수율 68%). 핵자기 공명 장치에 의한 ¹H-NMR 스펙트럼의 분석을 행한 결과, 케미컬 시프트값은, 각각 3.77(s, 6H), 7.46(m, 5H), 7.76(s, 1H)이며, 이로부터, 얻어진 생성물이 벤질리덴말론산디메틸인 것을 확인했다. 또한, 액체 크로마토그래피에 의한 측정을 행한 결과, 얻어진 벤질리덴말론산디메틸의 순도는 100%였다.

[0139] (제조예 2)

[0140] [벤질리덴말론산디-n-부틸의 합성]

[0141] 말론산디메틸을 대신하여, 말론산디-n-부틸을 이용한 이외는, 제조예 1과 마찬가지로 합성을 행하여 목적물을 얻었다(수율 88%). 핵자기 공명 장치에 의한 ¹H-NMR 스펙트럼의 분석을 행한 결과, 케미컬 시프트값은, 각각 0.89(t, 3H), 0.95(t, 3H), 1.28-1.45(m, 4H), 1.58-1.72(m, 4H), 4.25(q, 4H), 7.34-7.39(m, 3H), 7.43-7.46(m, 3H), 7.73(s, 1H)이며, 이로부터, 얻어진 생성물이 벤질리덴말론산디-n-부틸인 것을 확인했다. 또한, 액체 크로마토그래피에 의한 측정을 행한 결과, 얻어진 벤질리덴말론산디-n-부틸의 순도는 100%였다.

[0142] (제조예 3)

[0143] [(2-메틸페닐메틸렌)말론산디에틸의 합성]

[0144] 벤즈알데히드를 대신하여, o-톨루알데히드를 이용하고, 말론산디메틸을 대신하여, 말론산디에틸을 이용한 이외는, 제조예 1과 마찬가지로 합성을 행하여 목적물을 얻었다(수율 98%). 핵자기 공명 장치에 의한 ¹H-NMR 스펙트럼의 분석을 행한 결과, 케미컬 시프트값은, 각각 1.15(t, 3H), 1.33(t, 3H), 2.36(s, 3H), 4.20(q, 2H), 4.28(q, 2H), 7.14-7.34(m, 4H), 7.96(s, 1H)이며, 이로부터, 얻어진 생성물이 (2-메틸페닐메틸렌)말론산디에틸인 것을 확인했다. 또한, 액체 크로마토그래피에 의한 측정을 행한 결과, 얻어진 (2-메틸페닐메틸렌)말론산디에틸의 순도는 99%였다.

[0145] (제조예 4)

[0146] [(4-메틸페닐메틸렌)말론산디메틸의 합성]

[0147] 벤즈알데히드를 대신하여, p-톨루알데히드를 이용한 이외는, 제조예 1과 마찬가지로 합성을 행하여 목적물을 얻었다(수율 49%). 핵자기 공명 장치에 의한 ¹H-NMR 스펙트럼의 분석을 행한 결과, 케미컬 시프트값은, 각각 2.39(s, 3H), 3.86(s, 3H), 3.87(s, 3H), 7.21(d, 2H), 7.34(d, 2H), 7.76(s, 1H)이며, 이로부터, 얻어진 생성

물이 (4-메틸페닐메틸렌)말론산디메틸인 것을 확인했다. 또한, 액체 크로마토그래피에 의한 측정을 행한 결과, 얻어진 (4-메틸페닐메틸렌)말론산디메틸의 순도는 100%였다.

[0148]

(제조예 5)

[0149]

[(1-에틸벤질리덴)말론산디에틸의 합성]

[0150]

벤즈알데히드를 대신하여, 프로피오페논을 이용하고, 말론산디메틸을 대신하여, 말론산디에틸을 이용한 이외는, 제조예 1과 마찬가지로 합성을 행하여 목적물을 얻었다(수율 8%). 핵자기 공명 장치에 의한 ¹H-NMR 스펙트럼의 분석을 행한 결과, 케미컬 시프트값은, 각각 0.92(t, 2H), 1.00(t, 3H), 1.31(t, 3H), 2.76(q, 2H), 3.92(q, 2H), 4.27(q, 2H), 7.15-7.23(m, 2H), 7.30-7.40(m, 3H)이며, 이로부터, 얻어진 생성물이 (1-에틸벤질리덴)말론산디에틸인 것을 확인했다. 또한, 액체 크로마토그래피에 의한 측정을 행한 결과, 얻어진 (1-에틸벤질리덴)말론산디에틸의 순도는 99%였다.

[0151]

(제조예 6)

[0152]

[(1-에틸프로필리덴)말론산디에틸의 합성]

[0153]

벤즈알데히드를 대신하여, 3-펜타논을 이용하고, 말론산디메틸을 대신하여, 말론산디에틸을 이용한 이외는, 제조예 1과 마찬가지로 합성을 행하여 목적물을 얻었다(수율 29%). 핵자기 공명 장치에 의한 ¹H-NMR 스펙트럼의 분석을 행한 결과, 케미컬 시프트값은, 각각 1.09(t, 6H), 2.27(t, 6H), 2.36(q, 4H), 4.20(q, 4H)이며, 이로부터, 얻어진 생성물이 (1-에틸프로필리덴)말론산디에틸인 것을 확인했다. 또한, 액체 크로마토그래피에 의한 측정을 행한 결과, 얻어진 (1-에틸프로필리덴)말론산디에틸의 순도는 100%였다.

[0154]

(제조예 7)

[0155]

[(2, 2-디메틸프로필리덴)말론산디에틸의 합성]

[0156]

벤즈알데히드를 대신하여, 2, 2-디메틸프로피온알데히드를 이용하고, 말론산디메틸을 대신하여, 말론산디에틸을 이용한 이외는, 제조예 1과 마찬가지로 합성을 행하여 목적물을 얻었다(수율 44%). 핵자기 공명 장치에 의한 ¹H-NMR 스펙트럼의 분석을 행한 결과, 케미컬 시프트값은, 각각 1.13(s, 9H), 1.27(t, 3H), 1.32(t, 3H), 4.21(q, 2H), 4.27(q, 2H), 6.87(s, 1H)이며, 이로부터, 얻어진 생성물이 (2, 2-디메틸프로필리덴)말론산디에틸인 것을 확인했다. 또한, 액체 크로마토그래피에 의한 측정을 행한 결과, 얻어진 (2, 2-디메틸프로필리덴)말론산디에틸의 순도는 99%였다.

[0157]

(제조예 8)

[0158]

[(시클로헥실메틸렌)말론산디에틸의 합성]

[0159]

벤즈알데히드를 대신하여, 시클로헥산카르복시알데히드를 이용하고, 말론산디메틸을 대신하여, 말론산디에틸을 이용한 이외는, 제조예 1과 마찬가지로 합성을 행하여 목적물을 얻었다(수율 44%). 핵자기 공명 장치에 의한 ¹H-NMR 스펙트럼의 분석을 행한 결과, 케미컬 시프트값은, 각각 1.22-1.35(m, 10H), 1.70-1.80(m, 6H), 2.36-2.44(m, 1H), 4.22(q, 2H), 4.28(q, 2H), 6.78(d, 1H)이며, 이로부터, 얻어진 생성물이 (시클로헥실메틸렌)말론산디에틸인 것을 확인했다. 또한, 액체 크로마토그래피에 의한 측정을 행한 결과, 얻어진 (시클로헥실메틸렌)말론산디에틸의 순도는 100%였다.

[0160]

(실시예 1)

[0161]

[고체 촉매 성분의 합성]

[0162]

교반 장치를 구비하고, 질소 가스로 충분히 치환된 내용적 500ml의 플라스크에, 디에톡시마그네슘 10g(87.4밀리몰), 톨루엔 55ml, 사염화티탄 30ml, 벤질리덴말론산디에틸 15.3밀리몰(3.8g)을 더하고, 승온하여 100℃로 했다. 그 후 100℃의 온도를 유지한 상태로 90분 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 생성물을 100℃의 톨루엔 75ml로 4회 세정했다. 다음에, 새롭게 사염화티탄 10중량%의 톨루엔 용액 100ml를 더하고, 100℃로 승온하며, 15분간 교반하여 반응시키고, 반응 후, 생성물을 100℃의 톨루엔으로 1회 세정했다. 이 조작을 또한, 2회 행한 후, 40℃의 n-헵탄 75ml로 6회 세정하여 고체 촉매 성분(A)을 얻었다. 이 고체 촉매 성분의 고액(固液)을 분리하여 고체분 중의 티탄 함유율을 측정한 결과 2.9중량%이었다. 또한, 고체분 중의 티탄 함유량 및 벤질리덴말론산디에틸 함유량은, 하기와 같이 측정했다.

[0163]

[고체분 중의 티탄 함유량]

- [0164] 고체분 중의 티탄 함유량은, JIS M 8301의 방법에 준하여 측정했다.
- [0165] [고체분 중의 벤질리텐말론산디에틸 함유량]
- [0166] 고체 촉매 성분 중에 포함되는 벤질리텐말론산디에틸 등의 내부 전자 공여성 화합물의 함유량은, 가스크로마토그래피(시마즈(주)사 제조, GC-14B)를 이용하여 하기의 조건에서 측정함으로써 구했다.
- [0167] (측정 조건)
- [0168] · 컬럼 : 팩트 컬럼($\phi 2.6 \times 2.1\text{m}$, Silicone SE-30 10%, Chromosorb WAW DMCS 80/100, 지엘사이언스(주)사 제조)
- [0169] · 검출기 : FID(Flame Ionization Detector, 수소염이온화형 검출기)
- [0170] · 캐리어 가스 : 헬륨, 유량 40ml/분
- [0171] · 측정 온도 : 기화실 280℃, 컬럼 225℃, 검출기 280℃
- [0172] [중합 촉매의 형성 및 중합]
- [0173] 질소 가스로 완전하게 치환된 내용적 2.0리터의 교반기 장착 오토클레이브에, 트리에틸알루미늄 1.32밀리몰, 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰 및 상기 고체 촉매 성분을 티탄 원자로서 0.0026밀리몰 장입하여, 중합용 촉매를 형성했다. 그 후, 수소가스 1.5리터, 액화프로필렌 1.4리터를 장입하고, 20℃에서 5분간 예비중합을 행한 후에 승온하여, 70℃에서 1시간 중합 반응을 행했다. 이때의 고체 촉매 성분 1g당의 중합 활성, 생성 중합체 중의 p-크실렌 가용분의 비율(XS), 생성 중합체 중의 멜트플로우 레이트의 값(MFR)을 표 1에 기재했다.
- [0174] (고체 촉매 성분 1g당의 중합 활성)
- [0175] 고체 촉매 성분 1g당의 중합 활성에 대해서는, 하기식에 의해 구했다.
- [0176] 중합 활성(g-pp/g-촉매)=중합체의 질량(g)/고체 촉매 성분의 질량(g)
- [0177] (중합체의 크실렌 가용분(XS)의 측정)
- [0178] 교반 장치를 구비한 플라스크 내에, 4.0g의 중합체(폴리프로필렌)와, 200ml의 p-크실렌을 장입하고, 외부 온도를 크실렌의 비점 이상(약 150℃)으로 함으로써, 플라스크 내부의 p-크실렌의 온도를 비점 아래(137~138℃)로 유지하면서, 2시간에 걸쳐 중합체를 용해했다. 그 후 1시간에 걸쳐 액온을 23℃까지 냉각하고, 불용해 성분과 용해 성분을 여과 분별했다. 상기 용해 성분의 용액을 채취하여, 가열 감압 건조에 의해 p-크실렌을 유거하고, 얻어진 잔류물을 크실렌 가용분 XS)으로 하며, 그 중량을 중합체(폴리프로필렌)에 대한 상대값(중량%)으로 구했다.
- [0179] (중합체의 용융 흐름성(MFR))
- [0180] 중합체의 용융 흐름성을 나타내는 멜트플로우 레이트(MFR)는, ASTM D 1238, JIS K 7210에 준하여 측정했다.
- [0181] (중합체의 분자량 분포)
- [0182] 중합체의 분자량 분포는, 겔퍼미에이션크로마토그래피(GPC)(Waters사 제조 GPCV2000)로 이하의 조건에서 측정하여 구한 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)에 의해 평가했다.
- [0183] 용매 : o-디클로로벤젠(ODCB)
- [0184] 온도 : 140℃(SEC)
- [0185] 컬럼 : Shodex GPC UT-806M
- [0186] 샘플 농도 : 1g/liter-ODCB(50mg/50ml-ODCB)
- [0187] 주입량 : 0.5ml
- [0188] 유량 : 1.0ml/min
- [0189] (실시예 2)
- [0190] 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을

이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.

[0191] (실시예 3)

[0192] 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디-iso-프로필디메톡시실란(DIPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.

[0193] (실시예 4)

[0194] 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디에틸아미노트리에톡시실란(DEATES) 0.13밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.

[0195] (실시예 5)

[0196] 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 9, 9-비스(메톡시메틸)플루오렌(BMMF) 0.13밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.

[0197] (비교예 1)

[0198] 벤질리덴말론산디에틸 15.3밀리몰을 대신하여, 디-iso-부틸말론산디에틸 15.3밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 고체 성분을 조제하고, 더욱 중합 촉매의 형성 및 중합을 행했다. 그 결과, 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은 3.9중량%이었다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.

[0199] (비교예 2)

[0200] 벤질리덴말론산디에틸 15.3밀리몰을 대신하여, 디-iso-프로필호박산디에틸 15.3밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 고체 성분을 조제하고, 더욱 중합 촉매의 형성 및 중합을 행했다. 그 결과, 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은 2.1중량%이었다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.

[0201] (비교예 3)

[0202] 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 이외는, 비교예 2와 마찬가지로 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.

[0203] (비교예 4)

[0204] 벤질리덴말론산디에틸 15.3밀리몰을 대신하여, 프탈산디-n-부틸 15.3밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 고체 성분을 조제하고, 더욱 중합 촉매의 형성 및 중합을 행했다. 그 결과, 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은 2.7중량%이었다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.

[0205] (비교예 5)

[0206] 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 이외는 비교예 4와 마찬가지로 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.

[0207] (비교예 6)

[0208] 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디에틸아미노트리에톡시실란(DEATES) 0.13밀리몰을 이용한 이외는 비교예 4와 마찬가지로 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.

[0209] (비교예 7)

[0210] 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 9, 9-비스(메톡시메틸)플루오렌(BMMF) 0.13밀리몰을 이용한 이외는 비교예 4와 마찬가지로 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.

[0211] (실시예 6)

[0212] [고체 촉매 성분(B)의 합성]

[0213] 벤질리덴말론산디에틸 15.3밀리몰을 대신하여, 제조예 1에서 얻어진 벤질리덴말론산디메틸 15.3밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 고체 촉매 성분(B)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은, 2.7중량%이며, 벤질리덴말론산디메틸 함유량은, 8.3중량%이었다.

[0214] [중합용 촉매의 형성 및 중합]

- [0215] 고체 촉매 성분(A)을 대신하여, 고체 촉매 성분(B)을 이용하고, 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합 촉매를 조제하여, 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.
- [0216] (실시예 7)
- [0217] [고체 촉매 성분(C)의 합성]
- [0218] 벤질리덴말론산디에틸 15.3밀리몰을 대신하여, 제조예 2에서 얻어진 벤질리덴말론산디-n-부틸 15.3밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 고체 촉매 성분(C)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은, 3.1중량%이며, 벤질리덴말론산디-n-부틸 함유량은 11.9중량%이었다.
- [0219] [중합용 촉매의 형성 및 중합]
- [0220] 고체 촉매 성분(A)을 대신하여, 고체 촉매 성분(C)을 이용하고, 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합 촉매를 조제하여, 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.
- [0221] (실시예 8)
- [0222] [고체 촉매 성분(D)의 합성]
- [0223] 벤질리덴말론산디에틸 15.3밀리몰을 대신하여, 제조예 3에서 얻어진 (2-메틸페닐메틸렌)말론산디에틸 15.3밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 고체 촉매 성분(D)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은, 3.0중량%이며, (2-메틸페닐메틸렌)말론산디에틸 함유량은 13.7중량%이었다.
- [0224] [중합용 촉매의 형성 및 중합]
- [0225] 고체 촉매 성분(A)을 대신하여, 고체 촉매 성분(D)을 이용하고, 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합 촉매를 조제하여, 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.
- [0226] (실시예 9)
- [0227] [고체 촉매 성분(E)의 합성]
- [0228] 벤질리덴말론산디에틸 15.3밀리몰을 대신하여, 제조예 4에서 얻어진 (4-메틸페닐메틸렌)말론산디메틸 15.3밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 고체 촉매 성분(E)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은, 1.6중량%이며, (4-메틸페닐메틸렌)말론산디메틸 함유량은 16.5중량%이었다.
- [0229] [중합용 촉매의 형성 및 중합]
- [0230] 고체 촉매 성분(A)을 대신하여, 고체 촉매 성분(E)을 이용하고, 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합 촉매를 조제하여, 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.
- [0231] (실시예 10)
- [0232] [고체 촉매 성분(F)의 합성]
- [0233] 벤질리덴말론산디에틸 15.3밀리몰을 대신하여, 제조예 5에서 얻어진 (1-에틸벤질리덴)말론산디에틸 15.3밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 고체 촉매 성분(F)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은, 2.6중량%이며, (1-에틸벤질리덴)말론산디에틸 함유량은 9.3중량%이었다.
- [0234] [중합용 촉매의 형성 및 중합]
- [0235] 고체 촉매 성분(A)을 대신하여, 고체 촉매 성분(F)을 이용하고, 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합 촉매를 조제하여, 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.
- [0236] (실시예 11)
- [0237] [고체 촉매 성분(G)의 합성]

- [0238] 벤질리덴말론산디에틸 15.3밀리몰을 대신하여, 제조예 6에서 얻어진 (1-에틸프로필리덴)말론산디에틸 15.3밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 고체 촉매 성분(G)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은, 2.9중량%이며, (1-에틸프로필리덴)말론산디에틸 함유량은 8.8중량%이었다.
- [0239] [중합용 촉매의 형성 및 중합]
- [0240] 고체 촉매 성분(A)을 대신하여, 고체 촉매 성분(G)을 이용하고, 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합 촉매를 조제하여, 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.
- [0241] (실시예 12)
- [0242] [고체 촉매 성분(H)의 합성]
- [0243] 벤질리덴말론산디에틸 15.3밀리몰을 대신하여, 제조예 7에서 얻어진 (2, 2-디메틸프로필리덴)말론산디에틸 15.3밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 고체 촉매 성분(H)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은, 2.6중량%이며, (2, 2-디메틸프로필리덴)말론산디에틸 함유량은 10.8중량%이었다.
- [0244] [중합용 촉매의 형성 및 중합]
- [0245] 고체 촉매 성분(A)을 대신하여, 고체 촉매 성분(H)을 이용하고, 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합 촉매를 조제하여, 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.
- [0246] (실시예 13)
- [0247] [고체 촉매 성분(I)의 합성]
- [0248] 벤질리덴말론산디에틸 15.3밀리몰을 대신하여, 제조예 14에서 얻어진 (시클로헥실메틸렌)말론산디에틸 15.3밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 고체 촉매 성분(I)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은, 2.8중량%이며, (시클로헥실메틸렌)말론산디에틸 함유량은 13.3중량%이었다.
- [0249] [중합용 촉매의 형성 및 중합]
- [0250] 고체 촉매 성분(A)을 대신하여, 고체 촉매 성분(I)을 이용하고, 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합 촉매를 조제하여, 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.
- [0251] (실시예 14)
- [0252] [고체 촉매 성분(J)의 합성]
- [0253] 벤질리덴말론산디에틸 15.3밀리몰을 대신하여, 벤질리덴말론산디에틸 15.3밀리몰 및 디이소부틸말론산디메틸 1.5밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 고체 촉매 성분(J)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은, 2.5중량%이며, 벤질리덴말론산디에틸 함유량 및 디이소부틸말론산디메틸 함유량은, 각각 9.8중량%(0.40밀리몰) 및 2.1중량%(0.09밀리몰)였다.
- [0254] [중합용 촉매의 형성 및 중합]
- [0255] 고체 촉매 성분(A)을 대신하여, 고체 촉매 성분(J)을 이용하고, 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합 촉매를 조제하여, 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.
- [0256] (실시예 15)
- [0257] [고체 촉매 성분(K)의 합성]
- [0258] 벤질리덴말론산디에틸 15.3밀리몰을 대신하여, 벤질리덴말론산디에틸 15.3밀리몰 및 디이소부틸말론산디에틸 1.5밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 고체 촉매 성분(K)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은, 2.5중량%이며, 벤질리덴말론산디에틸 함유량 및 디이소부틸말론산디에틸 함유량은, 각각, 11.1중량%(0.45밀리몰) 및 2.4중량%(0.09밀리몰)였다.
- [0259] [중합용 촉매의 형성 및 중합]

- [0260] 고체 촉매 성분(A)을 대신하여, 고체 촉매 성분(K)을 이용하고, 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합 촉매를 조제하여, 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.
- [0261] (실시예 16)
- [0262] [고체 촉매 성분(M)의 합성]
- [0263] 벤질리텐말론산디에틸 15.3밀리몰을 대신하여, 벤질리텐말론산디에틸 15.3밀리몰 및 9, 9-비스(메톡시메틸)플루오렌 1.5밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 고체 촉매 성분(M)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은, 2.5중량%, 벤질리텐말론산디에틸 함유량 및 9, 9-비스(메톡시메틸)플루오렌 함유량은, 각각 11.1중량%(0.45밀리몰) 및 4.6중량%(0.18밀리몰)였다.
- [0264] [중합용 촉매의 형성 및 중합]
- [0265] 고체 촉매 성분(A)을 대신하여, 고체 촉매 성분(M)을 이용하고, 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합 촉매를 조제하여, 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.
- [0266] (실시예 17)
- [0267] [고체 촉매 성분(N)의 합성]
- [0268] 벤질리텐말론산디에틸 15.3밀리몰을 대신하여, (1-에틸프로필리텐)말론산디에틸 15.3밀리몰 및 디이소부틸말론산디메틸 1.5밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 고체 촉매 성분(N)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은, 2.5중량%이며, (1-에틸프로필리텐)말론산디에틸 함유량 및 디이소부틸말론산디메틸 함유량은, 각각 9.6중량%(0.42밀리몰) 및 3.3중량%(0.14밀리몰)였다.
- [0269] [중합용 촉매의 형성 및 중합]
- [0270] 고체 촉매 성분(A)을 대신하여, 고체 촉매 성분(N)을 이용하고, 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합 촉매를 조제하여, 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.
- [0271] (실시예 18)
- [0272] [고체 촉매 성분(O)의 합성]
- [0273] 벤질리텐말론산디에틸 15.3밀리몰을 대신하여, (2-메틸페닐메틸렌)말론산디에틸 15.3밀리몰 및 디이소부틸말론산디메틸 1.5밀리몰을 이용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 고체 촉매 성분(O)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은, 2.4중량%이며, (2-메틸페닐메틸렌)말론산디에틸 함유량 및 디이소부틸말론산디메틸 함유량은, 각각 9.3중량%(0.35밀리몰), 3.1중량%(0.13밀리몰)였다.
- [0274] [중합용 촉매의 형성 및 중합]
- [0275] 고체 촉매 성분(A)을 대신하여, 고체 촉매 성분(O)을 이용하고, 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.
- [0276] (실시예 19)
- [0277] [고체 촉매 성분(P)의 합성]
- [0278] 교반 장치를 구비하고, 질소 가스로 충분히 치환된 내용적 200ml의 플라스크에, 실시예 1에서 얻어진 고체 촉매 성분 5.7g 및 헵탄 70ml를 장입하여 현탁액을 형성하고, 30℃로 가온했다. 거기에 교반하, 디비닐디메틸실란 6밀리몰, 트리에틸알루미늄 18밀리몰 및 디시클로펜틸디메톡시실란 6밀리몰을 차례로 첨가하고, 헵탄 15ml를 도입하여, 30℃에서 2시간 반응을 행했다. 반응 종료 후, 상층액을 데칸테이션에 의해 제거하고, 플라스크 내의 고체 성분을 30℃의 헵탄 150ml로 3회 세정하여, 고체 촉매 성분(P)을 얻었다. 이 고체 촉매 성분을 분석한 결과, 티탄 함유량이 1.7중량%이었다.
- [0279] [중합용 촉매의 형성 및 중합]

[0280] 고체 촉매 성분(A)을 대신하여, 고체 촉매 성분(P)을 이용하고, 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰의 첨가를 생략한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 중합 촉매의 형성 및 중합을 행했다. 즉, 중합용 촉매는, 고체 촉매 성분(P)과 트리에틸알루미늄으로 형성되는 것이다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.

[0281] (실시예 20)

[고체 촉매 성분(Q)의 조제]

[0283] 질소로 충분히 치환한 500ml 둥근 바닥 플라스크에, 정제한 n-헥탄 120ml를 도입했다. 또한, 무수 염화마그네슘 15g, $Ti(O-n-Bu)_4$ 를 106ml 첨가하고, 90℃에서 1.5시간 반응시켜 균일한 용해액으로 했다. 이어서 균일한 용해액을 40℃로 냉각했다. 40℃로 유지한 채로 메틸하이드로젠폴리실록산(20센티스톡스의 것)을 24ml 첨가하고, 5시간 석출 반응을 행했다. 석출한 고체 생성물을 정제한 n-헥탄으로 충분히 세정했다. 이어서, 질소로 충분히 치환한 교반 장치를 구비한 용량 500ml 둥근 바닥 플라스크에, 석출한 고체 생성물을 40g 도입하고, 더욱 정제n-헥탄을 도입하여, 고체 생성물의 농도가 200mg/ml가 되도록 했다. 여기에, $SiCl_4$ 를 12ml 첨가하고, 90℃에서 3시간 반응을 행했다. 반응 생성물을 정제n-헥탄으로 충분히 세정하여, 반응 생성물의 농도가 100mg/ml가 되도록 정제n-헥탄을 도입했다.

[0284] 이어서, 벤질리덴말론산디에틸 10밀리몰을 첨가하고, 70℃에서 1시간 반응을 행했다. 반응 생성물을 정제n-헥탄으로 충분히 세정하고, 정제n-헥탄을 100ml 도입했다. 이어서, $TiCl_4$ 를 20ml 더한 후, 95℃에서 3시간 반응했다. 반응 종료 후, 상층액을 뽑아내고, 더욱 $TiCl_4$ 를 20ml 추가하여, 100℃에서 2시간 반응했다. 반응 생성물을 정제n-헥탄으로 충분히 세정했다. 얻어진 고체 생성물을 감압 건조하여 분말상의 고체 촉매 성분(Q)을 얻었다. 얻어진 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은, 2.1중량%이며, 벤질리덴말론산디에틸 함유량은 15.6중량%이었다.

[0285] [중합 촉매의 형성 및 중합]

[0286] 고체 촉매 성분(A)을 대신하여, 고체 촉매 성분(Q)을 이용하고, 시클로헥실메틸디메톡시실란(CMDMS) 0.13밀리몰을 대신하여, 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.13밀리몰을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 중합 촉매의 형성 및 중합을 행했다. 중합 결과를 표 1에 기재했다.

표 1

시험예	내부 도너 종류	외부 도너 종류	중합 활성 (ϵ_{pp}/s 촉매)	XS (중량%)	MFR (g/10 분)	Mw/Mn
실시예 1	벤질리덴말론산디에틸	CMDMS	61,700	3.1	7.7	4.9
실시예 2	벤질리덴말론산디에틸	DCPDMS	58,800	1.5	2.0	5.3
실시예 3	벤질리덴말론산디에틸	DCPDMS	54,800	2.2	4.6	5.3
실시예 4	벤질리덴말론산디에틸	DEATES	41,900	2.9	29	4.5
실시예 5	벤질리덴말론산디에틸	BMMF	55,600	2.2	9.5	5.0
비교예 1	디이소부틸말론산디에틸	CMDMS	47,700	3.1	25	4.6
비교예 2	디이소프로필말론산디에틸	CMDMS	27,100	1.7	6.2	7.1
비교예 3	디이소프로필옥살산디에틸	DCPDMS	24,100	1.5	4.5	6.5
비교예 4	프탈산디-n-부틸	CMDMS	58,900	1.8	4.5	5.1
비교예 5	프탈산디-n-부틸	DCPDMS	56,800	1.4	1.6	4.8
비교예 6	프탈산디-n-부틸	DEATES	52,000	2.5	27	4.3
비교예 7	프탈산디-n-부틸	BMMF	45,000	1.5	7.2	4.6
실시예 6	벤질리덴말론산디에틸	DCPDMS	45,900	1.3	2.0	4.8
실시예 7	벤질리덴말론산디-n-부틸	DCPDMS	53,500	2.7	2.6	5.4
실시예 8	(2-메틸페닐메틸렌)말론산디에틸	DCPDMS	60,500	1.9	1.7	5.0
실시예 9	(4-메틸페닐메틸렌)말론산디에틸	DCPDMS	45,000	1.4	3.7	5.5
실시예 10	(1-에틸벤질리덴)말론산디에틸	DCPDMS	49,000	2.6	5.9	5.5
실시예 11	(1-에틸프로필리덴)말론산디에틸	DCPDMS	52,200	2.0	2.8	6.0
실시예 12	(2,2-디메틸프로필리덴)말론산디에틸	DCPDMS	46,000	1.9	3.5	6.3
실시예 13	(시클로헥실메틸렌)말론산디에틸	DCPDMS	47,100	2.3	2.7	5.6
실시예 14	BDMD+디이소부틸말론산디에틸	DCPDMS	54,100	1.4	4.4	5.7
실시예 15	BDMD+디이소부틸말론산디에틸	DCPDMS	54,700	1.3	2.7	6.0
실시예 16	BDMD+9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌	DCPDMS	54,500	1.0	3.2	5.0
실시예 17	EPDMDE+디이소부틸말론산디에틸	DCPDMS	56,600	2.0	7.6	5.6
실시예 18	MPHMD+디이소부틸말론산디에틸	DCPDMS	58,000	1.4	3.6	6.2
실시예 19	벤질리덴말론산디에틸+DBDMS+TEA+DCPDMS	없음	48,100	2.6	5.3	6.1
실시예 20	벤질리덴말론산디에틸	DCPDMS	58,900	2.4	4.9	5.8

※ BDMD: 벤질리덴말론산디에틸, EPDMDE: (1-에틸프로필리덴)말론산디에틸, MPHMD: (2-메틸페닐메틸렌)말론산디에틸

DBDMS: 디비닐디메틸실란, TEA: 트리에틸알루미늄

[0287]

산업상 이용가능성

[0288]

본 발명의 올레핀류 중합용 촉매는, 프탈산에스테르를 이용하지 않더라도, 종래의 프탈산에스테르를 함유하는 고체 촉매 성분으로 얻어지는 올레핀계 중합체와 같은 분자량 분포, 입체규칙성 등의 일차 물성을 가지는 올레핀 중합체를 높은 수율로 얻을 수 있다.