

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
C08F 10/00
C08F 4/64
C08F 4/02

(45) 공고일자 1984년06월 12일
(11) 공고번호 특1984-0000802

(21) 출원번호	특1981-0002942	(65) 공개번호	특1983-0006346
(22) 출원일자	1981년08월 13일	(43) 공개일자	1983년09월 24일
(30) 우선권 주장	24141 A/80 1980년08월 13일 이탈리아(IT)		
(71) 출원인	몬테디손 에스. 피. 에이. 루이찌 코티		
	이탈리아공화국 미란 포로 부오나파트테 31		

(72) 발명자 산드로 파로디
이탈리아공화국 노바라 올레지오 비아 데이 네그리 4
로베르토 노씨
이탈리아공화국 노바라 코르소 X X III 마르쑤 170
움베르토 지아닌니
이탈리아공화국 비아 시스몬디 53
피에르 카밀로 바르베
이탈리아공화국 페르라라 비아 파보네 3
움베르토 스카타
이탈리아공화국 페라라 비아 씨 바티스티 31

(74) 대리인 이준구, 백락신

심사관 : 김학수 (특허공보 제941호)

(54) 올레핀 중합용 촉매조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

올레핀 중합용 촉매조성물

[발명의 상세한 설명]

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

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

이러한 촉매의 예는 영국특허번호 제 1,559,194호 및 벨기에왕국 특허번호 제868,682호에 기술되었다.

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

그러나, 이전의 모든 방법에서 Si-O-C 본드를 함유하는 실리콘화합물 중의 촉매는 외부도우너로 사용되고, 벤조산의 에스테르 및 그의 유도체는 내부도우너로 사용된다.

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

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

본 발명에 따른 촉매는 하기 성분 사이의 반응 생성물로 구성된다 :

a) 산소 또는 질소 원자를 통하거나, SO_4 또는 SO_3 기를 통해 서로 연결된 2 또는 그 이상의 알루미늄 원자를 함유하는 Al-트리알킬 또는 Al-알킬 화합물 ;

b) 1 또는 그 이상의 $Si-OR$, $Si-OCOR$ 또는 $Si-NR_2$ 결합(R은 히드로카르빌라디칼)을 함유하는 실리콘 화합물 ;

c) 기본 지지물로 상기 디할라이드가 Ti-할라이드 또는 Ti-할로알코올레이트로 지지되는 능동적 수소 Mg-디할라이드로 구성되는 고체 및 하기 화합물에서 선택한 전자-도우너 화합물 ;

1) 적어도 하나의 에스테르 카르보닐기가 제 3 또는 제4 탄소 원자에 결합하거나 적어도 4 탄소원자의 직쇄 또는 측쇄로 연결된 포화폴리카르복실산의 모노 및 폴리에스테르 ;

2) 2개의 카르복시기가 인접 2중 결합-형성 탄소원자에 결합되고 COOR기의 R 히드로카르빌라디칼 중 적어도 하나가 3~20C 원자를 함유하는 측쇄 포화 또는 불포화라디칼이거나 6~20C 원자를 함유하는 아릴 또는 아릴알킬라디칼 ;

3) COOR기의 R히드로카르빌라디칼 중의 적어도 하나가 3~20 탄소 원자를 함유하는 오르토 위치가 COOH기를 갖는 방향족 비카르복실산의 모노 및 디에스테르 ;

4) 오르토 위치가 적어도 2 히드록실기를 함유하는 방향족 히드록시 화합물의 모노 및 폴리에스테르 ;

5) 적어도 히드록시기가 카르복시기에 오르토 위치에 있는 방향족 히드록시산의 에스테르 ;

6) $RCCOR'$ 기의 히드로 카르빌 R 및 R' 라디칼의 적어도 하나가 3~20C 원자를 함유하는 포화 또는 불포화 측쇄라디칼, 또는 7~20C 원자를 갖는 아릴 알킬라디칼 또는 R이 에스테르카르보닐기에 직접 또는 메틸렌기를 통하여 연결된 3~20C 원자를 갖는 아릴라디칼이고, R'가 신형 히드로카르빌라디칼 일때 3~20C를 함유하는 포화 또는 불포화 카르복실산의 에스테르 ;

7) 같거나 다른 R 라디칼의 적어도 하나가 3~20C 원자를 갖는 히드로카르빌라디칼인 식 $\begin{matrix} CO \\ \diagdown \\ OR \end{matrix}$ 인 탄산의 에스테르.

성분 c)의 제조에 적절한 대표적인 에스테르는 하기와 같다.

경우 1)

디에틸 디이소부틸알로네이트, 디에틸 n-부틸알로네이트, 디에틸-n-디부틸알로네이트, 디에틸페닐알로네이트, 디에틸-1,2-시클로헥산-디카르복실레이트, 디옥틸세바케이트, 디이소부틸아디페이트.

경우 2)

디-2-에틸-헥실-말레이트, 디이소부틸말로네이트, 디이소부틸-3,4-푸란-디카르복실레이트, 디-2-에틸헥실푸말레이트, 2-에틸헥실모노말레이트.

경우 3)

디이소부틸-2,3-나프탈렌-디카르복실레이트 디-n-프로필, 디-n-부틸, 디이소부틸, 디-n-헵틸, 디-2-에틸-헥실, 디-n-옥틸, 디-네오펜틸 프탈레이트, 프탈산의 모노부틸 및 모노이소부틸에스테르, 에틸-이소부틸-프탈레이트, 에틸-n-부틸 -프탈레이트.

경우 4)

2,3-디아세톡시나프탈렌, 1,2-디아세톡시벤젠, 1-메틸-2,3-디아세톡시벤젠.

경우 5)

벤조일-에틸살리실레이트, 아세틸-메틸살리실레이트.

경우 6)

에틸렌-글리콜-피발레이트 1,4-부타네디올-피발레이트, 벤질 및 이소부틸피발레이트, n-프로필피발레이트, 에틸 디페닐아세테이트, 이소부틸메타크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 에틸-벤조일아세테이트, 이소부틸피루베이트, 이소부틸-트랜스 -3-메톡시-2-부테노에이트.

경우 7)

페닐-에틸카르보네이트, 디페닐 카르보네이트.

바람직한 화합물은 말레산, 피발산, 메타크릴산, 탄산 및 프탈산의 에스테르이다.

지시한대로, 폴리카르복실산의 에스테르는 에스테르기 외에 비에스테르화 COOH기를 함유한다.

성분 c)를 제조할때, 에스테르는 미리 형성된 화합물로 활성 Mg디할라이드 또는 상기 디할라이드의 선구물질과 접촉시키거나 에스테르는 이를테면, 알코올 또는 알코올레이트와 아릴할라이드간의 에스테르화 반응 또는 무수물 또는 폴리카르복실산의 에미에스터와 알코올 간의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응과 같은 공지의 반응 수단으로 원래의 위치에서 만들 수 있다. 또한, 에스테르는 다른 공지의 내부도우너와 혼합시켜 사용할 수 있다.

성분 c)의 기본인 활성 무수 Mg 디할라이드는 성분 c)의 X-선 분말 스펙트럼이 표면적 $1m^2/g$ 인 동일한 디할라이드의 분말스펙트럼에 나타나는 가장 강한 회절선의 적어도 30%로 나타나는 Mg 디할라이드이거나 또는 상기의 가장 강한 회절선이 가장 강한 선의 평면 간의 거리에 대해 이동된 강도 피

크를 갖는 할로로 대체된 X-선 분말 스펙트럼을 나타내는 Mg 디할라이드 및(또는) $3\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 표면적을 갖는 Mg 디할라이드이다.

Mg 디할라이드의 표면적 측정은 비등하는 TiCl_4 로 2시간 처리한 후 성분 c)에서 수행시킨다. 실측치는 Mg 디할라이드의 표면적으로 간주된다.

Mg 디할라이드의 매우 활성인 형태는 표면적 $1\text{m}^2/\text{g}$ 인 동일한 할라이드의 스펙트럼에서 나타나는 가장 강한 회절선이 상태 강도가 감소하고 확장되어 할로를 형성하거나 상기의 가장 강한 선이 가장 강한 선의 평면간 거리에 대해 이동된 강도 파이크를 갖는 할로로 대체된 X-선 분말 스펙트럼을 나타낸다. 일반적으로 상기 형태의 표면적은 $30\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 이상이고, 특히 $100\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 이다.

활성형태는 또한 비활성 탄화수소 용매중에서 성분 c)의 열처리로 상기의 형태로부터 유도할 수 있고 할로의 위치에서 날카로운 X-선 스펙트럼 회절선이 나타난다.

이러한 형태의 날카롭고, 가장 강한 선은 $1\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 Mg 디할라이드의 동일한 선에 대해 적어도 30%로 확장된 경우에 나타난다. 바람직한 Mg 디할라이드는 Mg 디클로라이드 및 Mg 디브로마이드이다. 디할라이드의 수분 중의 함량은 일반적으로 1중량% 이하이다.

Ti 할라이드 또는 Ti 할로알코올레이트 및 활성 Mg 디할라이드로 지지된 에스테르는 비등의 1,2-디클로로에탄으로 2시간 동안 동일한 처리로써 성분 c)에서 추출할 수 없는 화학적 또는 물리적으로 지지물에 고정된 상술한 화합물을 의미한다.

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

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

c) 및 b)의 예비반응은 고온에서 수행시킬 수 있다. 성분 b)는 성분 c) 자체와 결합하여 반응시킬 수 있다. 성분 b)는 성분 c)로 지지된 할로겐화 Ti 화합물에 대해 적어도 1의 몰 비율로 반응시키고 성분 a)로 사용된 Al-알킬 화합물에 대해 20 배량적하기로는 0.05~0.3의 몰 비율로 반응시킨다.

성분 c)에서 Mg 디할라이드와 이들로 지지된 할로겐화 Ti 화합물 사이의 몰 비율은 1~500이고, 상기 할로겐화 Ti 화합물과 Mg 디할라이드로 지지된 전자 도우너 사이의 몰 비율은 0.1~500이다.

b)의 실리콘 화합물은 하기식의 화합물을 포함한다.



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

X는 $-\text{OR}'$, $-\text{OCOR}'$, $-\text{NR}'$ 이고,

R'는 R과 같거나 다르고, R과 동일한 의미를 갖고,

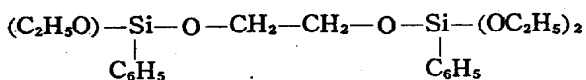
X는 할로겐 또는 수소원자 또는 $-\text{OCOR}'$, $-\text{NR}_2'$ 기이고,

R'는 R'와 같거나 다르고, R'와 동일한 의미를 갖고,

m, n 및 p는 m이 0~3, n이 1~4, p가 0~4이고, m+n+p가 4를 만족하는 정수이다.

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

이러한 화합물의 예는 헥사에톡시디실옥산, 대칭적 디페닐테트라에톡시디실옥산



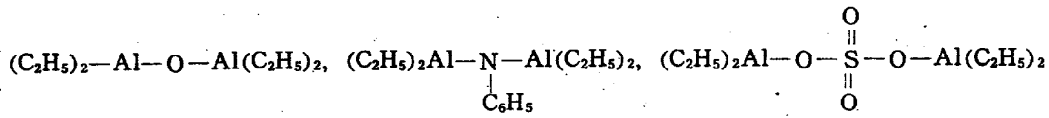
바람직한 실리콘 화합물은 페닐트리에톡시 또는 트리메톡시실란과 같은 페닐알콕시실란, 디페닐메톡시 및 디에톡시실란, 모노클로로페닐디에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리이소프로폭시실란과 같은 알킬알콕시실란이다.

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

또한 실리콘 화합물은 이룰테면, SiCl_4 같은 할로겐화 실리콘 화합물과 알코올 또는 Mg나 Al의 알코올레이트와 반응시켜 원래의 위치에서 만들 수 있다.

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

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



지시한대로, SO₄ 또는 SO₃기를 통해 결합된 Al원자가 있는 Al-알킬화합물이 적당하다.

Al-알킬 화합물은 AlEt₂Cl과 같은 Al-알킬할라이드와 혼합하여 사용할 수 있다.

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

이러한 제조방법은 영국특허번호 제1,559,194호에 기술되었다.

동일한 방법이 미합중국 특허번호 제4,100,413호, 제4,107,414호 및 제4,107,415호에 기술되었다.

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

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

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

다른 방법은 Mg 디할라이드, 할로겐화 Ti 화합물 및 전자-도우너화합물을 Mg 디할라이드가 활성화될 때까지 공분쇄하고 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 염화메틸렌, 헥사클로로에탄과 같은 할로겐화 탄화수소중에서 분쇄된 생성물의 현탁물을 처리하는 것으로 구성된다.

일반적으로 1~4시간 동안 40°C 할로겐화 탄화수소의 비등점에서 처리한다.

다른 방법에 의하면, 0%의 함량이 낮은(바람직하기로는 1중량%이하) SiO₂ 또는 Al₂O₃ 같은 다공성 지지물을 Mg 디할라이드와 알코올간의 액체부가 생성물을 함유하고, 지지물은 이를테면, 독일연방공화국 특허청구 제3,022,728호 또는 벨기에 왕국특허 제868,682호에 기술된 절차에 따라 용해된 전자-도우너화합물을 함유하는 과량의 TiCl₄로 처리한다.

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

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

-그리나드 시약 또는 MgR₂ 화합물(R은 히드로카르빌라디칼) 또는 상기 MgR₂ 화합물과 Al-트리알킬, AlX₃ 또는 AlR_mX_n 화합물(X는 할로겐, R은 히드로카르빌, m+n=3), SiCl₄ 또는 HSiCl₃와 같은 할로겐화 제와의 혼합물의 반응 ;

-그리나드 시약과 실라놀 또는 폴리실옥산, H₂O 또는 알코올과의 반응 및 할로겐화제 또는 TiCl₄와의 반응 ;

-Mg와 알코올 및 할로겐이드릭산과의 반응 또는 Mg와 히드로카르빌할라이드 및 알코올과의 반응 ;

-MgO와 Cl₂ 또는 AlCl₃의 반응 ;

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

-Mg 모노 또는 디알코올레이트 또는 Mg 카르복실레이트와 할로겐화제의 반응.

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

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

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

이러한 목적을 위해, 할로겐, 요오드 할라이드가 사용될 수 있다.

바람직한 촉매는 성분 c)의 경우에 MgCl₂, TiCl₄ 및 말레산, 피발산 및 프탈산의 에스테르로부터 얻고, b)의 경우는 페닐 또는 에틸트리에톡시실란 또는 디페닐디메톡시 또는 디에톡시실란이다.

성분 a)는 Al-트리에틸 또는 Al-트리이소부틸과 같은 Al-트리알킬이다.

성분 c)는 영국 특허번호 제1,559,194호, 벨기에왕국 특허번호 제868,682호, 독일연방공화국 특허공개 공고번호 제2,924,024호, 미합중국 특허 제4,220,554호, 이탈리아공화국 특허청구 제27,261/79호

또는 독일연방 공화국 특허공개공고번호 제3,022,738호에 기술된 방법에 따라 제조한다.

성분 c) 제조의 바람직한 방법은 $MgCl_2$, $TiCl_4$ 및 에스테르의 공분쇄와 분쇄된 생성물을 1,2-디클로로에탄과 같은 할로겐화 탄화수소로 처리하는 것을 포함한다.

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

대기압 또는 대기압 이상에서 온도는 일반적으로 $40^\circ \sim 160^\circ C$, 바람직하기로는 $60^\circ \sim 90^\circ C$ 이다.

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

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

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

[실시예 1~10]

질소 대기의 압력으로 유지된 자기 교반기 및 $60^\circ C$ 로 정온된 열전대가 장치된 전체 부피가 31인 스테인레스 강 오토클레이브에 탈기체된 1000ml의 현탁액과 5밀리몰의 트리에틸 알루미늄을 함유하는 무수 n-헵탄, 페닐트리에톡시실란(PES) 및 프로필렌을 공급하면서 에틸벤조에이트 대신 표 1의 에스테르를 사용하여 이탈리아공화국 특허청구 27,261/79의 실시예 1에 따라 제조한 고체촉매 성분을 넣는다.

이와 같이 제조한 촉매 성분은 표면적 $1m^2/g$ 인 $MgCl_2$ 의 스펙트럼에 나타나는 가장 강한 회절선이 상대 강도로 감소하고 확장하여 할로를 형성하는 X-선 분말 스펙트라를 나타낸다.

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

[실시예 11]

독일연방공화국 특허청구 제2,643,143호의 실시예 7에 따라 제조한 고체 촉매성분을 사용하여 실시예 1~10에서 기술한 동일한 중합조건하에서 실시예 8을 반복한다.

촉매성분은 표면적 m^2/g 인 $MgCl_2$ 의 스펙트럼에 나타나는 가장 강한 회절선이 상대 강도로 감소하고 확장하여 할로를 형성하는 X-선 분말 스펙트라를 나타낸다. 고체 촉매성분 주의 Ti함량, 상기성분의 양, 트리에틸알루미늄과 PES 간의 몰비율, 중합시험결과는 표 1에 기록되었다.

[실시예 12]

실시예 11에 따라 제조한 고체 촉매성분을 비활성 탄화수소 용매 이소파트G ($158^\circ \sim 172^\circ C$ 에서 비등하는 이소파라핀 탄화수소의 혼합물)을 현탁시키고 $120^\circ C$ 에서 24시간 열처리한다. 이와같이 얻는 촉매성분은 가장 강한 회절선 X-선 분말 스펙트럼이 표면적 m^2/g 인 $MgCl_2$ 의 동일한 발쪽 피이크 넓이에 비해 반쪽 피이크 넓이가 30% 이상 확장된 날카로운 선으로 나타나는 것을 보여준다.

얻은 촉매성분은 실시예 11에서 기술된 동일한 중합조건에서 사용된다. 고체 촉매성분의 특성, 중합시험결과는 표 1에 기록되었다.

[비교 실시예 1 및 2]

이탈리아공화국 특허청구번호 제27,261/79호의 실시예 1에 따라 제조한 고체촉매성분을 사용하여 실시예 1을 반복한다.

X-선 분말 스펙트럼은 실시예 1의 촉매성분의 스펙트럼과 유사하다. 중합시험 결과는 표 1에 기록되었다.

[비교 실시예 3]

독일연방공화국 특허청구 제2,643,143호의 실시예 7에 따라 제조한 고체촉매성분을 사용하는 것을 제외하고 실시예 11을 반복한다. X-선 분말 스펙트럼은 실시예 11의 촉매성분의 스펙트럼과 유사하다. 중합시험의 결과는 표 1에 기록되었다.

[실시예 13~18]

하기에 따라 제조된 고체 촉매성분을 사용하여 실시예 1을 반복한다. 표 II에 기록된 무수 $MgCl_2$, 에스테르 및 에스테르에 대해 몰 비율이 1:1인 $TiCl_4$ 를 전체 부피가 11이고, 직경 16mm의 스테인레스강 볼 13kg을 함유하는 N.V. TEA'S, Gravenhage(네덜란드)에 의해 제조된 VIBRATOM형의 진동분쇄기 중에서 코-그라운드(co-ground)한다. 분쇄기의 내부온도 $25^\circ C$ 에서 전체부피(진공)의 100g/l와 동

일한충전계수로 72시간 그라인딩하는 것이 효과적이다. 분쇄기, 그라인딩의 충전 및 분쇄기의 방전은 질소 대기 중에서 발생한다.

10g의 코-그라운드 생성물을 80℃에서 2시간 동안 100ml의 1,2-디클로로에탄과 접촉시킨다.

다음으로, 1,2-디클로로에탄을 80℃에서 여별하고 잔여고체생성물을 여과물로부터 염소이온이 사라질 때까지 실온에서 n-헵탄으로 반복해서 세척한 후 헵탄 현탁액에 방치한다.

이와 같이 제조한 촉매성분은 표면적 m^2/g 인 $MgCl_2$ 의 스펙트럼에 나타나는 가장 강한 회절선이 상대적으로 감소하고 확장하여 할로를 형성하는 X-선 분말스펙트럼을 나타낸다.

에스테르의 형태, 고체촉매성분의 특성 및 중합시험결과는 표 II에 기록되었다.

[실시에 19~26]

이탈리아공화국 특허청구번호 제26,908A/78호의 실시예 3에 따라 제조한 고체촉매 성분을 사용하여 실시예 1을 반복한다. 구상입자의 고체부가 생성물 $-Mg_2 \cdot 2 \cdot C_2H_5 OH$ 를 $Mg/에스테르$ 의 몰 비율이 10이고, $TiCl_4/C_2H_5 OH$ 의 몰 비율을 10으로 하여 부가 생성물 $TiCl_4-에스테르$ 의 현탁액에 천천히 첨가한다. 전체 100℃로 가열하고, 상기 온도에서 2시간 유지시킨 후, 100℃에서 여과한다. 생성고체생성물을 120℃에서 2시간동안 110ml의 $TiCl_4$ 로 처리한다. 다음으로 $TiCl_4$ 를 여별하고, 고체를 여과물로부터 염소이온이 사라질 때까지 90℃에서 실온까지 n-헵탄으로 세척한 후, 헵탄용액에 방치한다. 이와같이 제조한 촉매성분을 실시예 1~10의 고체성분의 X-선 스펙트럼과 동일한 X-선 스펙트라를 나타낸다.

에스테르, 고체 촉매성분의 특성 및 중합 시험 결과는 표 III에 기록되었다.

[비교 실시예 4]

이탈리아공화국 특허청구번호 제26,908 A/78호의 실시예 3에 따라 제조한 고체촉매성분을 사용하여 실시예 19을 반복한다.

이와 같은 고체성분의 X-선 분말 스펙트럼은 실시예 1~10의 스펙트럼과 유사하다. 고체생성물의 특성 및 중합시험결과는 표 III에 기록되었다.

[실시에 27~29]

에틸벤조에이트 대신 표 IV에 기록된 프탈산의 에스테르를 사용하여 독일연방공화국특허청구 제 3,022,738호의 실시예 1에 따라 제조한 고체촉매성분을 사용하여 실시예 1을 반복하고 $TiCl_4$ 는 120℃에서 처리하는 것이 효과적이다.

촉매성분의 X-선스펙트럼은 실시예 1~10의 스펙트럼과 유사하다. 에스테르의 형태 및 비율은 표 IV에 기록되었다.

반응조건 및 중합시험 결과도 표 IV에 기록되었다.

[비교 실시예 5]

독일연방공화국 특허청구 제3,022,738호의 실시예 1에 따라 제조한 고체 촉매성분을 사용하여 실시예 27을 반복한다.

반응조건 및 중합시험 결과도 표 IV에 기록되었다.

[실시에 30~34]

페닐트리에톡시실란 대신 표 V에 기록된 동부자랑의 알콕시실란을 사용하여 실시예 8을 반복한다.

촉매성분의 특성 및 중합시험 결과는 표 V에 기록되었다.

[표 I]

실시에 번 호	고 체 촉 매 성 분				중 측 합				
	에 스 테 르	MgCl ₂ 에스테르 그라인딩 물/물	고체성분 의 Ti함량 (중량%)	표면적 (m ² /g)	Al(C ₂ H ₅) ₃ PES 물/물	촉매 mg	수 올 g중합체 g촉매성분	I. I. %	η in h dl/g
1	디이소부틸-2,3-나프탈렌-디카르복실레이트	14	2.3	—	10	35	7,750	92.7	1.1
2	디-2-에틸-헥실-말레이트	14	1.8	296	10	25	6,600	94	1.1
3	디이소부틸말레이트	14	2.9	—	10	54	5,700	92.2	1.2
4	이소부틸아세테이트	7	3.2	—	10	32	5,700	91.2	1.8
5	이소부틸피발레이트	7	2.6	—	10	22	9,700	92.9	1.3
6	디에틸일디이소부틸말로네이트	14	2.4	—	10	47	4,750	94.3	1.7
7	디-n-부틸프탈레이트	14	2.6	—	20	35	9,600	91.2	1.3
8	디이소부틸프탈레이트	14	2.4	350	20	36	16,100	91.8	1.3
9	디이소부틸프탈레이트	14	2.4	350	10	38	13,200	95.5	1.2
10	디-2-에틸헥실세바케이트	14	2.3	—	10	52	4,500	94.8	1.2
11	디-이소부틸-프탈레이트	8	3.0	—	10	17	15,000	97.5	1.6
12	디-이소부틸-프탈레이트	8	1.4	21.8	10	14	7,000	97.2	1.5
비교실시에 1	에틸벤조에이트	7	2.0	266	10	46	6,000	90.6	1.4
비교실시에 2	에틸벤조에이트	7	2.0	266	5	47	4,000	92.7	1.6
비교실시에 3	에틸벤조에이트	7	1.5	3,33	—	60	2,400	91.3	1.2

[표 II]

실시에 번 호	고 체 촉 매 성 분				중 측 합				
	에 스 테 르	MgCl ₂ 에스테르 그라인딩 물/물	고체성분 의 Ti함량 (중량%)	표면적 (m ² /g)	Al(C ₂ H ₅) ₃ PES 물/물	촉매 mg	수 올 g중합체 g촉매성분	I. I. %	η in h dl/g
13	디페닐카르보네이트	8	2	—	10	29	6,050	93.2	1.5
14	1,2-디이드록시-디아세테이트 벤젠	6	1.3	—	10	41	6,100	92.1	1.4
15	에틸-디페닐아세테이트	5	1.9	—	10	38	6,400	91.1	1.2
16	디이소부틸-프탈레이트	7	1.4	157	20	19	9,100	98	1.3
17	디이소부틸-프탈레이트	7	1.4	157	100	20	9,000	94.3	1.1
18	이소부틸-벤조일아세테이트	7	2.1	—	10	42	5,900	95.4	1.2

[표 III]

실시에 번 호	고 체 촉 매 성 분 에 스 테 르	고체성분의 Ti함량 (중량%)	Al(C ₂ H ₅) ₃	촉 매 mg	수 올	I. I. %	η in h dl/g
			PES 물/물		g중합체 g촉매성분		
19	디옥틸프탈레이트	2.7	20	19	12,100	92.2	1.8
20	디옥틸프탈레이트	2.4	20	22	13,900	96.9	1.2
21	디네오펜틸프탈레이트	3.5	20	15	18,500	97	1.2
22	디페닐프탈레이트	2.6	10	25	11,000	94.5	1.8
23	디에틸-부틸말로네이트	3.9	10	29	12,800	93.3	1.7
24	벤질 부틸프탈레이트	3.1	20	24	14,000	96.1	1.4
25	모노-2-에틸-헥실말레이트	2.8	10	50	8,000	92.5	1.3
26	모노이소부틸프탈레이트	3.1	10	24	10,000	94.3	1.6
비교실시에 4	에틸벤조에이트	3.8	5	38	6,850	91.5	1.5

[표Ⅳ]

실시예 번 호	에 스 테 르	고 체 축 매 성 분			중 축 합			
		MgCl ₂ 에스테르 그라인딩 물/물	고체성분 의 Ti함량 (중량%)	Al(C ₂ H ₅) ₃ PES 물/물	축 매 mg	수 중 합 체 g 축매성분	I. I. %	η in h dl/g
27	디옥틸프탈레이트	4.7	1.9	20	27	12,000	93.9	1.5
28	이소부틸프탈레이트	4.7	3.8	20	32	10,000	96.5	1.4
29	네오펜틸프탈레이트	9.4	1.9	20	30	12,800	97.8	1.0
비교실시예 5	에틸벤조에이트	5	3.1	10	49	7,900	94.2	1.5

[표Ⅴ]

실시예 번 호	알 록 시 실 란	중 축 합			
		축 매 mg	수 중 합 체 g 축매성분	I. I. %	η in h dl/g
30	에틸트리에톡시실란	33.4	11,000	89.3	1.2
31	클로로페닐디에톡시실란	44.6	9,800	91.0	1.3
32	디페닐디에톡시실란	25.1	14,300	92.4	1.0
33	페닐디에톡시실란	31.2	13,200	91.5	1.3
34	디페닐디에톡시실란	22.2	18,200	93.1	1.5

(57) 청구의 범위

청구항 1

가) 산소 또는 질소 원자를 통하거나 또는 SO₄ 또는 SO₃기를 통하여 서로 연결된 2 또는 그 이상의 Al 원자를 포함하는 Al-트리알킬 또는 Al-알킬 화합물 ; 나) R이 히드로카르빌기인 하나 이상의 Si-OR, Si-OCOR 또는 Si-NR₂ 결합을 포함하는 실리콘 화합물 ; 다) 필수성분으로서 활성형태의 무수 Mg-디할라이드 및 상기 디할라이드상에 지지된 Ti-할라이드 또는 Ti-할로알코올레이트 및 하기 화합물 ; 에스테르의 카르보닐기중의 하나 이상이 3급 또는 4급 탄소원자 또는 직쇄 또는 측쇄의 4개 이상의 탄소원자와 연결된 포화폴리카르복실산의 모노 및 폴리에스테르 ; 2개의 카르복시기가 이중결합-형성 탄소원자 부근에 연결되고 -COOR기의 R 히드로카르빌기중의 적어도 하나 이상이 3~20개의 탄소원자를 갖는 직쇄 포화 또는 불포화기이거나 또는 탄소원자수 6~20의 아릴 또는 아릴알킬기인 불포화폴리카르복실의 모노 및 폴리에스테르 ; 오르토 위치에 COOH기를 가지며 COOR기의 R 히드로카르빌기중 적어도 하나 이상이 3~20개의 탄소원자를 포함하는 방향족 중카르복실산의 모노 및 디에스테르 ; 오르토 위치에 2 이상의 히드록실기를 포함하는 방향족 히드록시 화합물의 모노 및 폴리에스테르 ; 적어도 히드록시기가 카르복시기에 대하여 오르토 위치인 방향족 히드록시산의 에스테르 ; RCOOR'기의 R , R' 히드로카르빌기중 적어도 하나가 탄소원자 3~20을 포함하는 포화 또는 불포화 직쇄기이거나 또는 탄소수 7~20C의 아릴알킬기이거나 또는 R이 탄소수 3~20의 아릴기이고, R'기가 신형히드로카르빌기일때 3~20개의 탄소를 포함하는 포화 또는 불포화 카르복실산의 에스테르 ; 동일 또는 상이해도 무방한 R 기중의 하나 이상이 탄소원자수 3~20의 히드로카르빌기인 식 CO(OR)₂의 카르복산의 에스테르

중에서 선택된 에스테르로 이루어진 고체성분을 함유하는 알파-올레핀 중합용 촉매조성물.