



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 110/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0118563

(43) 공개일자 2006년11월23일

(21) 출원번호 10-2006-7012501

(22) 출원일자 2006년06월22일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년06월22일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/014582

(87) 국제공개번호 WO 2005/063831

국제출원일자 2004년12월22일

국제공개일자 2005년07월14일

(30) 우선권주장 03029734.5 2003년12월23일 유럽특허청(EPO)(EP)
60/541,667 2004년02월03일 미국(US)

(71) 출원인 바젤 폴리올레핀 게엠베하
독일 50389 베셀링 브뤼러 슈트라쎄 60

(72) 발명자 자이델, 나카
독일 60433 프랑크푸르트 임 힐겐펠트 13
리히터, 보도
독일 67117 림부르게르호프 체노버 스트라쎄 2
크라처, 폴란트
독일 65719 호프하임 쥐트항 3

(74) 대리인 장수길
김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 지지 조촉매의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은,

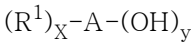
A) 관능기를 함유하는 지지체,

B) 트리에틸알루미늄, 및

C) 하기 화학식 I 의 화합물

의 반응을 포함하는, 올레핀 중합용 지지 조촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

<화학식 I>



(식 중,

A는 주기율표 13 또는 15족 원소이며,

R^1 은 동일하거나 상이하며, 각각 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C_1-C_{20} -알킬, C_1-C_{20} -할로알킬, C_1-C_{10} -알콕시, C_6-C_{20} -아릴, C_6-C_{20} -할로아릴, C_6-C_{20} -아릴옥시, C_7-C_{40} -아릴알킬, C_7-C_{40} -할로아릴알킬, C_7-C_{40} -알킬아릴, C_7-C_{40} -할로알킬아릴 또는 $OSiR_3^2$ 기이며, 여기서,

R^2 는 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 할로젠, C_1-C_{20} -알킬, C_1-C_{20} -할로알킬, C_1-C_{10} -알콕시, C_6-C_{20} -아릴, C_6-C_{20} -할로아릴, C_6-C_{20} -아릴옥시, C_7-C_{40} -아릴알킬, C_7-C_{40} -할로아릴알킬, C_7-C_{40} -알킬아릴 또는 C_7-C_{40} -할로알킬아릴이며,

y는 1 또는 2이며,

x는 3 - y 임)

추가적으로, 본 발명은 상기 방법에 의해 얻을 수 있는 지지 조촉매, 올레핀 중합용 촉매계의 제조를 위한 지지 조촉매의 용도, 상기 지지 조촉매로부터 얻을 수 있는 올레핀 중합용 촉매계, 및 상기 촉매 고체를 사용하여 올레핀을 중합하는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

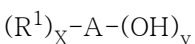
A) 관능기를 함유하는 지지체,

B) 트리에틸알루미늄, 및

C) 하기 화학식 I의 화합물

의 반응을 포함하는, 올레핀 중합용 지지 조촉매의 제조 방법.

<화학식 I>



(식 중,

A는 주기율표 13 또는 15족 원소이며,

R^1 은 동일하거나 상이하며, 각각 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C_1-C_{20} -알킬, C_1-C_{20} -할로알킬, C_1-C_{10} -알콕시, C_6-C_{20} -아릴, C_6-C_{20} -할로아릴, C_6-C_{20} -아릴옥시, C_7-C_{40} -아릴알킬, C_7-C_{40} -할로아릴알킬, C_7-C_{40} -알킬아릴, C_7-C_{40} -할로알킬아릴 또는 $OSiR_3^2$ 기이며, 여기서,

R^2 는 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 할로젠, C_1-C_{20} -알킬, C_1-C_{20} -할로알킬, C_1-C_{10} -알콕시, C_6-C_{20} -아릴, C_6-C_{20} -할로아릴, C_6-C_{20} -아릴옥시, C_7-C_{40} -아릴알킬, C_7-C_{40} -할로아릴알킬, C_7-C_{40} -알킬아릴 또는 C_7-C_{40} -할로알킬아릴이며,

y는 1 또는 2이며,

x는 3 - y 임)

청구항 2.

제1항에 있어서, 먼저 관능기를 함유하는 지지체 A)와 트리에틸알루미늄 B)를 반응시키고, 후속적으로 반응 생성물을 화학식 I의 화합물 C)와 반응시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 I 중 A가 붕소인 방법.

청구항 4.

제3항에 있어서, 화학식 I 중 R^1 이 C_6-C_{10} -할로아릴, C_7-C_{20} -알킬아릴 또는 C_7-C_{20} -할로알킬아릴인 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 지지 조촉매.

청구항 6.

올레핀 중합용 촉매계의 제조를 위한, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따라 제조된 지지 조촉매의 용도.

청구항 7.

제5항의 지지 조촉매 1종 이상을 D) 유기 전이 금속 화합물 1종 이상과 접촉시켜 얻을 수 있는 올레핀 중합용 촉매계.

청구항 8.

제7항에 있어서, 제조시 추가로 E) 유기금속 화합물 1종 이상을 첨가하는 올레핀 중합용 촉매계.

청구항 9.

제8항에 있어서, 먼저 제5항에서의 지지 조촉매 1종 이상을 유기 전이 금속 화합물 D) 1종 이상과 접촉시켜 촉매 고체를 제조하고, 이후 이 촉매 고체를 제 2 단계에서 유기금속 화합물 E) 1종 이상과 접촉시켜 제조하며, 이후 이 혼합물을 추가의 후처리 없이 중합에 사용하는 올레핀 중합용 촉매계.

청구항 10.

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항의 촉매계를 사용하는 올레핀의 중합 방법.

명세서

실시예

워터스 (Waters)사의 GPC 장치 150C를 사용하여 1,2,4-트리클로로벤젠 중 145°C에서 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 중량 평균 분자량 및 분자량 분포 M_w/M_n 을 측정하였다. 하세-엔트비클롱스겔샤프트 푸르 비겐샤프트리헤 하트-운트-소프트웨어 엠베하 (HS-Entwicklungsgesellschaft fuer wissenschaftliche Hard- und Software mbg, 오버-힐베르샤임 (Ober-Hilbersheim)소재)로부터의 Win-GPC 소프트웨어를 사용하여 데이터 값을 구하였다. 분자량 100 내지 10^7 g/mol의 분자량을 갖는 폴리스티렌 표준에 의해 컬럼의 보정을 수행하였다.

DSC (시차 주사 열량법)에 의해 용점을 측정하였다. ISO 규격 3146에 따라서, 1분 당 20°C의 가열 속도로 200°C까지 제 1 가열하고, 1분 당 20°C의 냉각 속도로 25°C까지 낮추어 동적 결정화하고, 1분 당 20°C의 가열 속도로 다시 200°C까지 제 2 가열하여 측정을 수행하였다. 따라서, 용점은 제 2 가열 시 측정된 엔탈피 대 온도 곡선에서의 최대값으로서 나타나는 온도이다.

크실렌-가용성 물질의 비율을 측정하기 위해, 프로필렌 중합체 5 g을 미리 100°C로 가열한 증류 크실렌 (이성질체 혼합물) 500 ml에 첨가하였다. 후속적으로 혼합물을 크실렌 비점까지 가열하고, 이 온도에서 60분 동안 유지시켰다. 이후 냉조로 20분 동안 5°C로 냉각하고, 이후 20°C로 다시 가온하였다. 이 온도를 30분 동안 유지시켰다. 침전된 중합체를 여과하여 제거하였다. 여액을 정확히 100 ml 취하고, 회전식 증발기에서 용매를 제거하였다. 나머지 잔류물을 80°C/250 mbar에서 2시간 동안 건조시키고, 냉각 이후 칭량하였다.

이후, 크실렌 가용성 물질의 비율을 하기 수학적 식 I에 따라 계산하였다.

$$X_s = \frac{g \times 500 \times 100}{G \times V}$$

식 중,

X_s 는 크실렌 가용성 물질의 비율 (%)이며,

g 는 실측량 (g)이고,

G 는 칭량된 생성물 양 (g)이고,

V 는 사용된 여액의 부피 (ml)이다.

실시예 1

a) 지지 조촉매의 합성

실리카 겔 1.58 g (XPO 2107, 그레이스 (Grace)사; 130°C에서 8시간 동안 건조)을 상온에서 톨루엔 15 ml 중 현탁하고, 트리에틸알루미늄 2.9 ml (톨루엔 중 1.9 M, 5.5 mmol)와 혼합하였다. 현탁액을 30분 동안 교반하고, 후속적으로 펜타플

루오로페닐보론산 1.18 g (5.6 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 20 ml로 5회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 일정한 질량으로 건조시켰다. 이렇게 하여 백색 자유 유동 분말 2.89 g을 얻었다.

b) 유기 전이 금속 화합물의 지지체로의 도포

실시예 1a)에서 제조된 지지 조촉매 556.9 mg을 톨루엔 7 ml 중 현탁하고, 톨루엔 7 ml 중 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)디메틸지르코늄 30.8 mg (52.4 μmol)의 용액과 혼합하였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 1 ml로 2회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 건조시켰다.

c) 중합

건조한 11 반응기를 먼저 질소 및 후속적으로 프로필렌으로 플러싱하고, 이후 프로필렌 350 g 및 헵탄 중 2M 트리이소부틸알루미늄 용액 2 ml (4 mmol)로 충전하였다. 후속적으로, 실시예 1b)에서 제조된 촉매 고체 91 mg을 아르콘으로 송풍하면서 록(lock)을 통해 반응기로 도입하였다. 반응 혼합물을 65°C의 중합 온도로 가열하고, 1시간 동안 중합하였다. 나머지 프로필렌을 배출하여 중합을 중지시켰다. 이렇게 하여 미분된 중합체 295 g을 얻었다. 반응기의 내부 벽면에는 침전물이 없었다. 촉매 활성도는 시간 당 촉매 고체 1 g 당 PP 3.2 kg이었다. 얻어진 폴리프로필렌은 다음과 같은 특성을 갖는다: $M_w = 1,186,100 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 2.9$, 용점 = 149°C

실시예 2

a) 지지 조촉매의 합성

실시예 1a)의 지지 조촉매를 사용하였다.

b) 유기 전이 금속 화합물의 지지체로의 도포

실시예 1a)에서 제조된 지지 조촉매 715 mg을 톨루엔 7 ml 중 현탁하고, 비스(1-메틸-3-n-부틸-시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드 21.6 mg (50 μmol), 헵탄 중 2M 트리메틸알루미늄 용액 250 μl (0.5 mmol)의 및 톨루엔 6 ml의 용액과 혼합하였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 5 ml로 2회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 건조시켰다.

c) 중합

건조한 101 반응기를 먼저 질소로 플러싱하고, 후속적으로 이소프레닐 알루미늄 100 ml 및 이소부탄 5 l로 충전하였다. 후속적으로, 실시예 2b)에서 제조된 촉매 고체 347 mg을 질소로 송풍하면서 록을 통해 반응기로 도입하였다. 후속적으로, 에틸렌을 반응기로 도입하고, 반응 혼합물을 65°C의 중합 온도로 가열하였다. 최종 압력은 70 bar였다. 20분 이후 휘발성 성분을 배출하여 중합을 중지시켰다. 이렇게 하여 미분된 중합체 150 g을 얻었다. 반응기의 내부 벽면에는 침전물이 없었다. 촉매 활성도는 촉매 고체 1 g 당 PE 432 g이었다. 얻어진 중합체는 M_w 가 782,000 g/mol이었다.

실시예 3

a) 지지 조촉매의 합성

실리카 겔 3.0 g (XPO 2107, 그레이스; 180°C에서 10시간 동안 건조)을 상온에서 톨루엔 20 ml 중 현탁하고, 트리에틸알루미늄 5.6 ml (톨루엔 중 1.9 M, 10.6 mmol)와 혼합하였다. 현탁액을 60분 동안 교반하고, 후속적으로 펜타플루오로페닐보론산 1.12 g (5.3 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 20 ml로 3회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 일정한 질량으로 건조시켰다. 이렇게 하여 백색 자유 유동 분말 5.01 g을 얻었다. 고체는 Al 5.9 중량% 및 B 0.57 중량%를 함유하였다.

b) 유기 전이 금속 화합물의 지지체로의 도포

실시에 3a)에서 제조된 지지 조촉매 3.66 g을 톨루엔 20 ml 중 현탁하고, 톨루엔 20 ml 중 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)디메틸지르코늄 86.4 mg (0.146 mmol)의 용액과 혼합하였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 20 ml로 3회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 건조시켰다. 수득량은 3.73 g이었다.

c) 중합

건조한 101 반응기를 먼저 질소 및 후속적으로 프로필렌으로 플러싱하였다. 후속적으로 헵탄 중 2M 트리이소부틸알루미늄 용액 3.5 ml (7 mmol)를 반응기에 넣고, 이후 40°C에서 수소 135 mg 및 프로필렌 2.5 kg을 도입하였다. 헥산 2 ml 중 실시예 3b)에서 제조된 촉매 고체 200 mg의 현탁액을 후속적으로 프로필렌 1 kg이 있는 반응기 내로 흘려보냈다. 반응 혼합물을 10분 동안 65°C의 중합 온도로 가열하고, 1시간 동안 중합하였다. 나머지 프로필렌을 배출하여 중합을 중지시켰다. 이렇게 하여 미분된 중합체 1,950 g을 얻었다. 반응기의 내부 벽면에는 침전물이 없었다. 촉매 활성도는 시간 당 촉매 고체 1 g 당 PP 9.8 kg이었다. 얻어진 폴리프로필렌은 다음과 같은 특성을 갖는다: $M_w = 814,400$ g/mol, $M_w/M_n = 3.2$, 용점 = 152°C, $X_s = 0.23$

실시예 4

중합

건조한 101 반응기를 먼저 질소 및 후속적으로 프로필렌으로 플러싱하였다. 후속적으로 헵탄 중 2M 트리이소부틸알루미늄 용액 3.5 ml (7 mmol)를 반응기에 넣고, 이후 40°C에서 수소 135 mg 및 프로필렌 2.5 kg을 도입하였다. 후속적으로, 헵탄 중 2M 트리이소부틸알루미늄 용액 3 ml (2 mmol) 중 실시예 3b)에서 제조된 촉매 고체 201 mg의 현탁액을 프로필렌 1 kg이 있는 반응기 내로 흘려보냈다. 반응 혼합물을 10분 동안 65°C의 중합 온도로 가열하고, 1시간 동안 중합하였다. 나머지 프로필렌을 배출하여 중합을 중지시켰다. 이렇게 하여 미분된 중합체 2,350 g을 얻었다. 반응기의 내부 벽면에는 침전물이 없었다. 촉매 활성도는 시간 당 촉매 고체 1 g 당 PP 11.7 kg이었다. 얻어진 폴리프로필렌은 다음과 같은 특성을 갖는다: $M_w = 940,800$ g/mol, $M_w/M_n = 2.8$, 용점 = 151°C, $X_s = 0.14$

실시예 5

a) 지지 조촉매의 합성

실리카 겔 3.0 g (XPO 2107, 그레이스; 130°C에서 10시간 동안 건조)을 상온에서 톨루엔 20 ml 중 현탁하고, 트리에틸알루미늄 8 ml (톨루엔 중 1.9 M, 15.18 mmol)와 혼합하였다. 현탁액을 60분 동안 교반하고, 후속적으로 펜타플루오로페닐 보론산 1.64 g (7.59 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 20 ml로 3회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 일정한 질량으로 건조시켰다. 이렇게 하여 백색 자유 유동 분말 5.57 g을 얻었다.

b) 유기 전이 금속 화합물의 지지체로의 도포

실시예 5a)에서 제조된 지지 조촉매 2.61 g을 톨루엔 20 ml 중 현탁하고, 톨루엔 15 ml 중 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)디메틸지르코늄 61.6 mg (0.104 mmol)의 용액과 혼합하였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 20 ml로 3회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 건조시켰다. 수득량은 회색 고체 2.60 g이었다.

c) 중합

건조한 101 반응기를 먼저 질소 및 후속적으로 프로필렌으로 플러싱하였다. 후속적으로 헵탄 중 2M 트리이소부틸알루미늄 용액 3.5 ml (7 mmol)를 반응기에 넣고, 이후 40°C에서 수소 420 mg 및 프로필렌 2.5 kg을 도입하였다. 후속적으로, 헥산 2 ml 중 실시예 5b)에서 제조된 촉매 고체 109 mg의 현탁액을 프로필렌 1 kg이 있는 반응기 내로 흘려보냈다. 반응 혼합물을 10분 동안 65°C의 중합 온도로 가열하고, 1시간 동안 중합하였다. 나머지 프로필렌을 배출하여 중합을 중지시켰다. 이렇게 하여 미분된 중합체 2,050 g을 얻었다. 반응기의 내부 벽면에는 침전물이 없었다. 촉매 활성도는 시간 당 촉매 고체 1 g 당 PP 18.8 kg이었다. 얻어진 폴리프로필렌은 다음과 같은 특성을 갖는다: $M_w = 139,000$ g/mol, $M_w/M_n = 2.6$, 용점 = 151°C, $X_s = 0.33$

실시예 6

중합

건조한 10l 반응기를 먼저 질소 및 후속적으로 프로필렌으로 플라싱하였다. 후속적으로 헵탄 중 2M 트리이소부틸알루미늄 용액 3.5 ml (7 mmol)를 반응기에 넣고, 이후 40°C에서 프로필렌 2.5 kg을 도입하였다. 헥산 2 ml 중 실시예 5b)에서 제조된 촉매 고체 303 mg의 현탁액을 후속적으로 프로필렌 1 kg이 있는 반응기 내로 흘려보냈다. 반응 혼합물을 10분 동안 65°C의 중합 온도로 가열하고, 40분 동안 중합하였다. 따라서 모든 프로필렌이 소모되었다. 이렇게 하여 미분된 중합체 1,900 g을 얻었다. 반응기의 내부 벽면에는 침전물이 없었다. 촉매 활성도는 시간 당 촉매 고체 1 g 당 PP 9.3 kg이었다. 얻어진 폴리프로필렌은 다음과 같은 특성을 갖는다: $M_w = 1,130,000$ g/mol, $M_w/M_n = 2.8$, 용점 = 151°C, $X_s = 0.09$

실시예 7

중합

건조한 10l 반응기를 먼저 질소 및 후속적으로 프로필렌으로 플라싱하였다. 후속적으로 헵탄 중 2M 트리이소부틸알루미늄 용액 3.5 ml (7 mmol)를 반응기에 넣고, 이후 40°C에서 프로필렌 2.5 kg을 도입하였다. 후속적으로, 헥산 2 ml 중 실시예 5b)에서 제조된 촉매 고체 254 mg의 현탁액을 프로필렌 1 kg이 있는 반응기 내로 흘려보냈다. 반응 혼합물을 먼저 10분 동안 40°C에서 예비중합하고, 이후 10분 동안 65°C의 중합 온도로 가열하고, 모든 프로필렌이 사용되도록 40분 동안 중합하였다. 이렇게 하여 미분된 중합체 1,550 g을 얻었다. 반응기의 내부 벽면에는 침전물이 없었다. 촉매 활성도는 시간 당 촉매 고체 1 g 당 PP 9.2 kg이었다. 얻어진 폴리프로필렌은 다음과 같은 특성을 갖는다: $M_w = 1,100,000$ g/mol, 용점 = 149°C, $X_s = 0.22$

실시예 8

a) 지지 조촉매의 합성

실시예 5a)의 지지 조촉매를 사용하였다.

b) 유기 전이 금속 화합물의 지지체로의 도포

실시예 5a)에서 제조된 지지 조촉매 2.51 g을 톨루엔 20 ml 중 현탁하고, 톨루엔 15 ml 중 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인테닐)디메틸지르코늄 29.8 mg (0.050 mmol)의 용액과 혼합하였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 20 ml로 3회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 건조시켰다. 수득량은 갈색 고체 2.45 g이었다.

c) 중합

건조한 10l 반응기를 먼저 질소 및 후속적으로 프로필렌으로 플라싱하였다. 후속적으로 헵탄 중 2M 트리이소부틸알루미늄 용액 3.5 ml (7 mmol)를 반응기에 넣고, 이후 40°C에서 수소 500 mg 및 프로필렌 2.5 kg을 도입하였다. 후속적으로, 헥산 2 ml 중 실시예 8b)에서 제조된 촉매 고체 299 mg의 현탁액을 프로필렌 1 kg이 있는 반응기 내로 흘려보냈다. 반응 혼합물을 먼저 10분 동안 40°C에서 예비중합하고, 이후 10분 동안 65°C의 중합 온도로 가열하고, 1시간 동안 중합하였다. 프로필렌을 배출하여 중합을 종결시켰다. 이렇게 하여 미분된 중합체 1,620 g을 얻었다. 반응기의 내부 벽면에는 침전물이 없었다. 촉매 활성도는 시간 당 촉매 고체 1 g 당 PP 5.4 kg이었다. 얻어진 폴리프로필렌은 다음과 같은 특성을 갖는다: $M_w = 58,000$ g/mol, $M_w/M_n = 2.7$, 용점 = 150°C, $X_s = 2.0$

실시예 9

a) 지지 조촉매의 합성

실리카 겔 2.0 g (XPO 2107, 그레이스; 130°C에서 10시간 동안 건조)을 상온에서 톨루엔 20 ml 중 현탁하고, 트리에틸알루미늄 5.3 ml (톨루엔 중 1.9 M, 10.12 mmol)와 혼합하였다. 현탁액을 60분 동안 교반하고, 후속적으로 펜타플루오로페닐보론산 0.82 g (3.80 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 20 ml로 3회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 일정한 질량으로 건조시켰다. 이렇게 하여 백색 자유 유동 분말 2.88 g을 얻었다.

b) 유기 전이 금속 화합물의 지지체로의 도포

실시에 9a)에서 제조된 지지 조촉매 2.65 g을 톨루엔 20 ml 중 현탁하고, 톨루엔 10 ml 중 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인덴yl)디메틸지르코늄 62.2 mg (0.105 mmol)의 용액과 혼합하였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 20 ml로 3회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 건조시켰다. 수득량은 회색 고체 2.78 g이었다.

c) 중합

건조한 101 반응기를 먼저 질소 및 후속적으로 프로필렌으로 플라싱하였다. 후속적으로 헵탄 중 2M 트리아소부틸알루미늄 용액 3.5 ml (7 mmol)를 반응기에 넣고, 이후 40°C에서 수소 440 mg 및 프로필렌 2.5 kg을 도입하였다. 후속적으로, 헥산 2 ml 중 실시에 9b)에서 제조된 촉매 고체 243 mg의 현탁액을 프로필렌 1 kg이 있는 반응기 내로 흘려보냈다. 반응 혼합물을 10분 동안 65°C의 중합 온도로 가열하고, 1시간 동안 중합하였다. 나머지 프로필렌을 배출하여 중합을 중지시켰다. 이렇게 하여 미분된 중합체 1,120 g을 얻었다. 반응기의 내부 벽면에는 침전물이 없었다. 촉매 활성도는 시간 당 촉매 고체 1 g 당 PP 4.6 kg이었다. 얻어진 폴리프로필렌은 다음과 같은 특성을 갖는다: $M_w = 123,600$ g/mol, $M_w/M_n = 2.6$, 용점 = 150°C, $X_s = 0.50$

실시에 10

중합

건조한 101 반응기를 먼저 질소 및 후속적으로 프로필렌으로 플라싱하였다. 후속적으로 헵탄 중 2M 트리아소부틸알루미늄 용액 3.5 ml (7 mmol)를 반응기에 넣고, 이후 40°C에서 프로필렌 2.5 kg을 도입하였다. 후속적으로, 헥산 2 ml 중 실시에 9b)에서 제조된 촉매 고체 446 mg의 현탁액을 프로필렌 1 kg이 있는 반응기 내로 흘려보냈다. 반응 혼합물을 먼저 10분 동안 40°C에서 예비중합하고, 10분 동안 65°C의 중합 온도로 가열하고, 1시간 동안 중합하였다. 나머지 프로필렌을 배출하여 중합을 중지시켰다. 이렇게 하여 미분된 중합체 1,130 g을 얻었다. 반응기의 내부 벽면에는 침전물이 없었다. 촉매 활성도는 시간 당 촉매 고체 1 g 당 PP 2.5 kg이었다. 얻어진 폴리프로필렌은 다음과 같은 특성을 갖는다: $M_w = 1,275,000$ g/mol, $M_w/M_n = 2.7$, 용점 = 151°C, $X_s = 0.16$

실시에 11

중합

건조한 101 반응기를 먼저 질소 및 후속적으로 프로필렌으로 플라싱하였다. 후속적으로 헵탄 중 2M 트리아소부틸알루미늄 용액 3.5 ml (7 mmol)를 반응기에 넣고, 이후 40°C에서 수소 300 mg 및 프로필렌 2.5 kg을 도입하였다. 후속적으로, 헥산 2 ml 중 실시에 9b)에서 제조된 촉매 고체 245 mg의 현탁액을 프로필렌 1 kg이 있는 반응기 내로 흘려보냈다. 반응 혼합물을 10분 동안 40°C에서 예비중합하고, 10분 동안 65°C의 중합 온도로 가열하고, 1시간 동안 중합하였다. 나머지 프로필렌을 배출하여 중합을 중지시켰다. 이렇게 하여 미분된 중합체 2,610 g을 얻었다. 반응기의 내부 벽면에는 침전물이 없었다. 촉매 활성도는 시간 당 촉매 고체 1 g 당 PP 10.7 kg이었다. 얻어진 폴리프로필렌은 다음과 같은 특성을 갖는다: $M_w = 349,000$ g/mol, $M_w/M_n = 3.6$, 용점 = 151°C, $X_s = 0.15$

비교예 A

a) 지지 조촉매의 합성

실리카 겔 0.8 g (XPO 2107, 그레이스; 180°C에서 10시간 동안 건조)을 상온에서 톨루엔 20 ml 중 현탁하고, 트리메틸알루미늄 0.41 ml (톨루엔 중 2 M, 0.82 mmol)와 혼합하였다. 현탁액을 60분 동안 교반하고, 후속적으로 펜타플루오로페닐보론산 0.29 g (0.82 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 20 ml로 3회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 일정한 질량으로 건조시켰다. 이렇게 하여 백색 자유 유동 분말 1.1 g을 얻었다.

b) 유기 전이 금속 화합물의 지지체로의 도포

비교예 Aa)에서 제조된 지지 조촉매 0.312 g을 톨루엔 8 ml 중 현탁하고, 톨루엔 6 ml 중 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)디메틸지르코늄 33.2 mg (0.056 mmol)의 용액과 혼합하였다. 반응 혼합물을 30분 동안 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 5 ml로 3회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 건조시켰다. 수득량은 밝은 오렌지색 고체 296 mg이었다.

c) 중합

건조한 11 반응기를 먼저 질소 및 후속적으로 프로필렌으로 플러싱하였다. 후속적으로 헵탄 중 2M 트리아소부틸알루미늄 용액 2 ml (4 mmol)를 반응기에 넣고, 이후 40°C에서 프로필렌 350 g을 도입하였다. 비교예 Ab)에서 제조된 촉매 고체 296 mg을 질소 스트림 하에서 반응기에 첨가하였다. 반응 혼합물을 10분 동안 65°C의 중합 온도로 가열하고, 1시간 동안 중합하였다. 나머지 프로필렌을 배출하여 중합을 중지시켰다. 시험 동안에 중합체는 형성되지 않았다.

비교예 B

a) 지지 조촉매의 합성

실리카 겔 1.5 g (XPO 2107, 그레이스; 180°C에서 10시간 동안 건조)을 상온에서 톨루엔 15 ml 중 현탁하고, 트리메틸알루미늄 2.6 ml (톨루엔 중 2 M, 5.2 mmol)와 혼합하였다. 현탁액을 1시간 동안 교반하고, 후속적으로 펜타플루오로페닐보론산 1.12 g (5.3 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 20 ml로 3회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 일정한 질량으로 건조시켰다. 이렇게 하여 백색 자유 유동 분말 1.89 g을 얻었다.

b) 유기 전이 금속 화합물의 지지체로의 도포

비교예 Ba)에서 제조된 지지 조촉매 1.89 g을 톨루엔 10 ml 중 현탁하고, 톨루엔 15 ml 중 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)디메틸지르코늄 32 mg (0.054 mmol)의 용액과 혼합하였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 20 ml로 3회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 건조시켰다. 수득량은 베이지색 고체 1.68 g이었다.

c) 중합

건조한 101 반응기를 먼저 질소 및 후속적으로 프로필렌으로 플러싱하였다. 후속적으로 헵탄 중 1M 트리에틸알루미늄 용액 7 ml (7 mmol)를 반응기에 넣고, 이후 40°C에서 수소 180 mg 및 프로필렌 2.5 kg을 도입하였다. 헥산 2 ml 중 비교예 Bb)에서 제조된 촉매 고체 416 mg의 현탁액을 프로필렌 1 kg이 있는 반응기 내로 흘려보냈다. 반응 혼합물을 10분 동안 65°C의 중합 온도로 가열하고, 1시간 동안 중합하였다. 나머지 프로필렌을 배출하여 중합을 중지시켰다. 시험 동안에 중합체는 형성되지 않았다.

비교예 C

중합

건조한 101 반응기를 먼저 질소 및 후속적으로 프로필렌으로 플러싱하였다. 수소 180 mg을 반응기에 넣고, 이후 40°C에서 프로필렌 2.5 kg을 도입하였다. 후속적으로, 2M 트리아소부틸알루미늄 용액 4 ml 중 비교예 Bb)에서 제조된 촉매 고체 306 mg의 현탁액을 프로필렌 1 kg이 있는 반응기 내로 흘려보냈다. 반응 혼합물을 10분 동안 65°C의 중합 온도로 가열하고, 1시간 동안 중합하였다. 나머지 프로필렌을 배출하여 중합을 중지시켰다. 시험 동안에 중합체는 형성되지 않았다.

비교예 D

a) 지지 조촉매의 합성

실리카 겔 2.0 g (XPO 2107, 그레이스; 180°C에서 10시간 동안 건조)을 상온에서 톨루엔 20 ml 중 현탁하고, 트리이소부틸알루미늄 7.0 ml (톨루엔 중 1 M, 7.0 mmol)와 혼합하였다. 현탁액을 1시간 동안 교반하고, 후속적으로 펜타플루오로페닐보론산 1.48 g (7.0 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 20 ml로 3회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 일정한 질량으로 건조시켰다. 이렇게 하여 백색 자유 유동 분말 2.94 g을 얻었다.

b) 유기 전이 금속 화합물의 지지체로의 도포

비교예 Da)에서 제조된 지지 조촉매 1.45 g을 톨루엔 15 ml 중 현탁하고, 톨루엔 15 ml 중 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인테닐)디메틸지르코늄 47 mg (0.084 mmol)의 용액과 혼합하였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 20 ml로 3회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 건조시켰다. 수득량은 밝은 갈색 고체 1.58 g이었다.

c) 중합

건조한 101 반응기를 먼저 질소 및 후속적으로 프로필렌으로 플라싱하였다. 헵탄 중 1M 트리에틸알루미늄 용액 7 ml (7 mmol)를 반응기에 넣고, 이후 40°C에서 수소 180 mg 및 프로필렌 2.5 kg을 도입하였다. 후속적으로, 헥산 2 ml 중 비교예 Db)에서 제조된 촉매 고체 297 mg의 현탁액을 프로필렌 1 kg이 있는 반응기 내로 흘려보냈다. 반응 혼합물을 10분 동안 65°C의 중합 온도로 가열하고, 1시간 동안 중합하였다. 나머지 프로필렌을 배출하여 중합을 중지시켰다. 시험 동안에 중합체는 형성되지 않았다.

비교예 E

중합

건조한 101 반응기를 먼저 질소 및 후속적으로 프로필렌으로 플라싱하였다. 헵탄 중 1M 트리에틸알루미늄 용액 1 ml (1 mmol)를 반응기에 넣고, 이후 40°C에서 수소 180 mg 및 프로필렌 2.5 kg을 도입하였다. 후속적으로, 2M 트리이소부틸알루미늄 용액 3 ml 중 비교예 Db)에서 제조된 촉매 고체 305 mg의 현탁액을 프로필렌 1 kg이 있는 반응기 내로 흘려보냈다. 반응 혼합물을 10분 동안 65°C의 중합 온도로 가열하고, 1시간 동안 중합하였다. 나머지 프로필렌을 배출하여 중합을 중지시켰다. 시험 동안에 중합체는 형성되지 않았다.

비교예 F

a) 지지 조촉매의 합성

실리카 겔 2.0 g (XPO 2107, 그레이스; 180°C에서 10시간 동안 건조)을 상온에서 톨루엔 20 ml 중 현탁하고, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드 7.1 ml (톨루엔 중 1 M, 7.0 mmol)와 혼합하였다. 현탁액을 1시간 동안 교반하고, 후속적으로 펜타플루오로페닐보론산 0.75 g (3.53 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 20 ml로 3회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 일정한 질량으로 건조시켰다. 이렇게 하여 백색 자유 유동 분말 2.97 g을 얻었다.

b) 유기 전이 금속 화합물의 지지체로의 도포

비교예 Fa)에서 제조된 지지 조촉매 2.69 g을 톨루엔 15 ml 중 현탁하고, 톨루엔 15 ml 중 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인테닐)디메틸지르코늄 63 mg (0.107 mmol)의 용액과 혼합하였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하고, 이후 여과하였다. 잔류물을 톨루엔 20 ml로 3회 세척하고, 오일 펌프 진공실에서 건조시켰다. 수득량은 베이지색 고체 2.81 g이었다.

c) 중합

건조한 101 반응기를 먼저 질소 및 후속적으로 프로필렌으로 플라싱하였다. 헵탄 중 1M 트리에틸알루미늄 용액 7 ml (7 mmol)를 반응기에 넣고, 이후 40°C에서 수소 180 mg 및 프로필렌 2.5 kg을 도입하였다. 후속적으로, 2M 트리이소부틸알

루미늄 용액 1 ml 중 비교예 Fb)에서 제조된 촉매 고체 517 mg의 현탁액을 프로필렌 1 kg이 있는 반응기 내로 흘려보냈다. 반응 혼합물을 10분 동안 65°C의 중합 온도로 가열하고, 1시간 동안 중합하였다. 나머지 프로필렌을 배출하여 중합을 중지시켰다. 시험 동안 60 g의 중합체가 형성되었다. 촉매 활성도는 시간 당 촉매 고체 1 g 당 PP 0.12 kg 이었다. 얻어진 폴리프로필렌은 하기 특성을 갖는다: $M_w = 645,000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 3.1$, 용점 = 149°C, $X_s = 0.39$