

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ C08F 4/64	(11) 공개번호 특 1999-0077663
	(43) 공개일자 1999년 10월 25일
(21) 출원번호	10-1999-0007440
(22) 출원일자	1999년 03월 06일
(30) 우선권주장	98-059848 1998년 03월 11일 일본(JP) 98-059846 1998년 03월 11일 일본(JP)
(71) 출원인	스미토모 가가꾸 고오교오 가부시끼가이샤 고사이 아끼오 일본국 오사카후 오사카시 주오구 기따하마 4쵸메 5-33
(72) 발명자	구마모토신이찌 일본 지바켄 이찌하라시 유슈다이니시 1-9-4-415 사또마고토 일본 지바켄 이찌하라시 이리야마즈 135-1409 오시마히데끼 일본 지바켄 이찌하라시 유슈다이니시 1-9-4-10
(74) 대리인	박해선, 조영원

심사청구 : 없음

(54) 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 및 촉매, 그리고 올레핀 중합체의 제조 방법

요약

본 발명에 의해 하기가 제공된다:

(i) 마그네슘 원자, 티타늄 원자 및 히드로카르빌옥시기를 함유하는 고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 원소 주기율표의 13(IIIa)족 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A) 및 전자 공여체 (B) 와 접촉시켜 수득되는, 고체 촉매 성분; 또는 마그네슘 원자, 티타늄 원자 및 히드로카르빌옥시기를 함유하는 고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 원소 주기율표의 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A') 및 전자 공여체 (B) 와 접촉시켜 수득된 중간 생성물을 티타늄-할로겐 결합을 갖는 화합물 (D) 와 접촉시켜 수득되는, 고체 촉매 성분; 또는 마그네슘 원자, 티타늄 원자, 할로겐 원자 및 전자 공여체를 함유하고 상대 표면적이 30 m²/g 미만이며, 입자 형태가 우수한 고체 촉매 성분,

(ii) 상기 고체 촉매 성분과 유기알루미늄 화합물을 함유하는 촉매로서, 중합 활성도가 커서 중합 반응 후에 수득된 중합체로부터 촉매 잔류물을 제거할 필요가 없는 촉매, 및

(iii) 상기 촉매를 사용하는 올레핀 중합체의 제조 방법으로서, 제조된 중합체는 파우더성이 우수하고 저분자량 성분의 함량이 낮은, 올레핀 중합체의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 및 촉매, 그리고 올레핀 중합체의 제조 방법에 관한 것이다. 좀 더 구체적으로, 본 발명은 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 및 촉매, 그리고 기체상 중합 반응 및 슬러리 중합 반응에 적합한 올레핀 중합체의 제조 방법에 관한 것이다. 본 명세서에서, '올레핀 중합체'란 용어는 올레핀의 단일중합체 및 서로 다른 둘 이상의 올레핀들의 공중합체를 의미하는 것이다.

올레핀 중합체를 제조하기 위한 올레핀 중합 반응에 사용되는 촉매의 활성도 (촉매당 수득된 올레핀 중합체의 양) 가 상당히 높을 경우, 중합 반응후 수득된 중합체로부터 촉매 잔류물을 제거할 필요가 없고, 따라서, 중합체의 제조 공정은 간단해질 수 있다. 그러므로, 이러한 촉매는 산업상 이용 가치가 대단히 높다고 할 수 있다.

올레핀 중합체의 제조시, 중합체가 중합 용기에 부착하면 조작시 각종 문제점을 유발하여 작업 효율의 저하를 초래하므로, 중합체의 중합 용기에의 부착은 가능한 한 적은 것이 바람직하다.

수득된 올레핀 중합체의 파우더 성질에 대하여는, 작업 안정성 및 효율성의 관점에서, 중합체의 덩어리

밀도는 높고 입자 크기 분포는 좁으며 유동성은 우수한 것이 바람직하다.

또한, 수득된 올레핀 중합체내의 저분자량 성분은 올레핀 중합체로부터 수득된 필름의 투명성, 내충격성 및 블록킹성에 영향을 주기 때문에, 상기 중합체내의 저분자량 성분의 함량은 가능한 한 낮은 것이 바람직하다.

올레핀 중합 반응용 고체 촉매 분야에서, 예컨대 JP-B-46-34092, JP-B-47-41676, JP-B-55-23561 및 JP-B-57-24361 에 개시되었듯이, 특정한 마그네슘 화합물과 특정한 티타늄 화합물을 혼합 사용하여 수득한 고체 촉매 성분을 사용함으로써 중합 활성도는 현저히 향상되었다.

프로필렌의 중합 반응에서, 예컨대 JP-B-52-39431, JP-B-52-36786, JP-B-01-28049 및 JP-B-03-43283 에 개시되었듯이, 에스테르와 같은 산소-함유 전자 공여체를 고체 촉매 성분의 내부 공여체로서 사용함으로써 고 결정도의 중합체가 고 활성으로 제조될 수 있음은 공지되어 있다.

그러나, 예컨대 JP-B-46-34092 에 개시된 전자(前者)의 촉매계를 사용하여 수득한 올레핀 중합체는 그의 파우더성과 블록킹성이 만족스럽지 않으며, 예컨대 JP-B-52-39431에 개시된 후자(後者)의 촉매계가 에틸렌과 또다른 α -올레핀의 공중합 반응에 사용될 때도 역시, 수득되는 올레핀 중합체의 파우더성과 블록킹성은 만족스럽지 못하다.

여기에 언급된 인용예 각각은 참고로 완전히 구체화되어 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 및 촉매를 제공하는 것이고, 또한 저분자량 성분의 함량이 낮은 올레핀 중합체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은, 입자성이 매우 우수한 올레핀 중합용 고체 촉매 성분, 및 단위 촉매당 중합 활성도가 충분히 높아서 중합 반응후 수득된 중합체로부터 촉매 잔류물을 제거할 필요가 없는 올레핀 중합용 촉매를 제공하는 것이며, 또한 파우더성이 우수하고 저분자량 성분의 함량이 낮은 올레핀 중합체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 올레핀 중합 분야에서 상기의 목적을 달성하기 위해 예의연구하였으며, 그 결과, 특정한 범위의 상대 표면적을 갖는 고체 촉매 성분이 상기의 목적을 달성할 수 있게 해주는 것을 발견하였고, 또한 특정한 고체 촉매 성분 전구체를 특정 화합물과 접촉시켜 수득한 고체 촉매 성분이 상기의 목적을 달성할 수 있는 것도 발견하였으며, 이를 통해 본 발명을 완성하였다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 마그네슘 원자, 티타늄 원자 및 히드로카르빌옥시기를 함유하는 고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 원소 주기율표의 13(IIIa)족 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A) 및 전자 공여체 (B) 와 접촉시켜 수득되는, 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 (I) 을 제공한다.

본 발명은 또한, 마그네슘 원자, 티타늄 원자 및 히드로카르빌옥시기를 함유하는 고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 원소 주기율표의 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A') 및 전자 공여체 (B) 와 접촉시켜 수득된 중간 생성물을 티타늄-할로겐 결합을 갖는 화합물 (D) 와 접촉시켜 수득되는, 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 (I') 도 제공한다.

나아가 본 발명은 마그네슘 원자, 티타늄 원자, 할로겐 원자 및 전자 공여체를 함유하고, $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 상대 표면적을 갖는 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 (I'') 도 제공한다.

또한, 본 발명은 고체 촉매 성분 (I), (I') 또는 (I'') 와 유기알루미늄 화합물 (II) 을 함유하는, 올레핀 중합용 촉매를 제공한다.

또한, 본 발명은 올레핀을 상기 촉매로 중합시키는 것을 특징으로 하는, 올레핀 중합 방법도 제공한다.

하기에 기술된 것은 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안되며, 당업계에 통상의 기술을 가진 자라면 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위내에서 여기에 기술된 각종 물질 및 방법의 각종 변형이 만들어질 수 있음을 깨달을 수 있을 것이다. 이러한 점에서, 본 발명은 여기에 첨부된 클레임, 및 이에 의해 둘러싸인 동등물의 범위에 의해서만 제한된다. 본 발명은 하기에 좀 더 상세히 설명된다.

[고체 촉매 성분]

본 발명에 따른 고체 촉매 성분은 원소 주기율표의 13(IIIa)족 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A), 전자 공여체 (B) 및 고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 사용하여 수득될 수 있는 고체 촉매 성분 (I); 또는 원소 주기율표 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A'), 전자 공여체 (B), 고체 촉매 성분 전구체 (C) 및 Ti-할로겐 결합을 갖는 화합물 (D) 를 사용하여 수득될 수 있는 고체 촉매 성분 (I'); 또는 마그네슘 원자, 티타늄 원자, 할로겐 원자 및 전자 공여체를 함유하고, $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 상대 표면적을 갖는 고체 촉매 성분 (I'') 이다.

본 발명의 고체 촉매 성분은 원소 주기율표의 13(IIIa)족 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A 또는 A') 을 이용한다. 여기에서, 원소 주기율표의 13-14족은 종래의 원소 주기율표에서 (IIIa)족 및 (IVa)족으로 지칭된 것들이다.

본 발명에서 사용된 13(IIIa)족 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A) 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A') 는 하나 이상의 13(IIIa)족 원소-할로겐 결합 또는 하나 이상의 14(IVa)족 원소-할로겐 결합을 갖는 화합물을 포함한다. 이들 중에서, 바람직한 것은 하기의 화학식으로 표현되는 화합물이

다:



(식중, M 은 원소 주기율표의 13(IIIa)족 또는 14(IVa)족에 속하는 원소이고, R 은 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기이고, X 는 할로겐 원자이며, m 은 M 의 원자가이고, 'a' 는 $0 < a \leq m$ 을 만족시키는 수이다).

M 으로 표현되는 13(IIIa)족 원소에 속하는 원자의 예로는 B, Al, Ga, In 및 Tl 이 있으며, 이들중 B 와 Al 이 바람직하고, Al 이 좀 더 바람직하다. M 으로 표현되는 14(IVa)족 원소에 속하는 원자의 예로는 C, Si, Ge, Sn 및 Pb 가 있으며, 이들중 Si, Ge 및 Sn 이 바람직하고, Si 및 Sn 이 더 바람직하다. 이들중, 14(IVa)족에 속하는 원소가 특히 바람직하고, Si 가 가장 바람직하다.

m 과 'a' 에 대하여는, M 이 예컨대 Si 일 때, m 은 4 이고, 'a' 는 바람직하게 3 또는 4 이다.

따라서, 가장 바람직한 할로게노 화합물 (A) 또는 (A') 는 하기의 식으로 나타내어질 수 있다:



(식중, R 및 X 는 상기 정의한 바와 같고, 'a' 는 $0 < a \leq 4$ 를 만족시키는 수이며, 바람직하게는 3 또는 4 이다).

X 로 표현되는 할로겐 원자에는 F, Cl Br 및 I 가 포함되고, 이중 Cl 이 바람직하다.

R 의 예로는 알킬기, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, 아밀, i-아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 데실 및 도데실; 아릴기, 예컨대 페닐, 톨릴, 크레실, 크실릴 및 나프틸; 시클로알킬기, 예컨대 시클로헥실 및 시클로펜틸; 알릴기, 예컨대 프로페닐; 및 아릴알킬기, 예컨대 벤질기가 있다. 이들중에서, 알킬기와 아릴기가 바람직하다. 특히 메틸, 에틸, n-프로필, 페닐 및 p-톨릴이 바람직하다.

원소 주기율표의 13(IIIa)족 원소의 할로게노 화합물의 구체적인 예로는 트리클로로보론, 메틸디클로로보론, 에틸디클로로보론, 페닐디클로로보론, 시클로헥실디클로로보론, 디메틸클로로보론, 메틸에틸클로로보론, 트리클로로알루미늄, 메틸디클로로알루미늄, 에틸디클로로알루미늄, 페닐디클로로알루미늄, 시클로헥실디클로로알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 디에틸클로로알루미늄, 메틸에틸클로로알루미늄, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 갈륨 클로라이드, 갈륨 디클로라이드, 트리클로로갈륨, 메틸디클로로갈륨, 에틸디클로로갈륨, 페닐디클로로갈륨, 시클로헥실디클로로갈륨, 디메틸클로로갈륨, 메틸에틸클로로갈륨, 인듐 클로라이드, 인듐 트리클로라이드, 메틸인듐 디클로라이드, 페닐인듐 디클로라이드, 디메틸인듐 클로라이드, 탈륨 클로라이드, 탈륨 트리클로라이드, 메틸탈륨 디클로라이드, 페닐탈륨 디클로라이드, 디메틸탈륨 클로라이드, 및 상기에 거명된 화합물의 클로로 또는 클로라이드를 플루오로 또는 플루오라이드, 브로모 또는 브로마이드, 및 요오도 또는 요오다이드로 각각 대체하여 명명된 화합물이 있다.

원소 주기율표의 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물의 구체적인 예로는 테트라클로로메탄, 트리클로로메탄, 디클로로메탄, 모노클로로메탄, 1,1,1-트리클로로메탄, 1,1-디클로로메탄, 1,2-디클로로메탄, 1,1,2,2-테트라클로로메탄, 테트라클로로실란, 트리클로로실란, 메틸트리클로로실란, 에틸트리클로로실란, n-프로필트리클로로실란, n-부틸트리클로로실란, 페닐트리클로로실란, 벤질트리클로로실란, p-톨릴 트리클로로실란, 시클로헥실트리클로로실란, 디클로로실란, 메틸디클로로실란, 에틸디클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 메틸에틸디클로로실란, 모노클로로실란, 트리메틸클로로실란, 트리페닐클로로실란, 테트라클로로게르만, 트리클로로게르만, 메틸트리클로로게르만, 에틸트리클로로게르만, 페닐트리클로로게르만, 디클로로게르만, 디메틸디클로로게르만, 디에틸디클로로게르만, 디페닐디클로로게르만, 모노클로로게르만, 트리메틸클로로게르만, 트리에틸클로로게르만, 디-n-부틸클로로게르만, 테트라클로로주석, 메틸트리클로로주석, n-부틸트리클로로주석, 디메틸디클로로주석, 디-n-부틸디클로로주석, 디-i-부틸디클로로주석, 디페닐디클로로주석, 디비닐디클로로주석, 메틸트리클로로주석, 페닐 트리클로로주석, 디클로로납, 메틸클로로납, 페닐클로로납, 및 상기에 거명된 화합물의 클로로를 플루오로, 브로모 및 요오도로 각각 대체시켜 명명된 화합물이 있다.

종합 활성도적 관점에서, 13(IIIa)족 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A), 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A') 중에서, 테트라클로로실란, 페닐트리클로로실란, 메틸트리클로로실란, 에틸트리클로로실란, n-프로필트리클로로실란 및 p-톨릴트리클로로실란이 특히 바람직하게 사용된다.

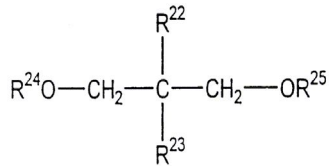
본 발명에서 사용되는 전자 공여체 (B) 로는 산소-함유 전자 공여체 및 질소-함유 전자 공여체가 포함된다. 산소-함유 전자 공여체의 예로는 알콜, 페놀, 케톤, 알데히드, 카르복실산, 유기 또는 무기 산 에스테르, 에테르, 산 아미드 및 산 무수물이 있다. 질소-함유 전자 공여체의 예로는 암모니아, 아민, 니트릴 및 이소시아네이트가 있다. 이들중에서, 유기 산 에스테르와 에테르가 바람직하게 사용된다.

유기 산 에스테르로서, 1 가 또는 다카 카르복실산 에스테르가 바람직하며, 이의 예로는 포화 또는 불포화 지방족 카르복실산 에스테르, 알리시클릭 카르복실산 에스테르 및 방향족 카르복실산 에스테르가 있다.

상기 에스테르의 구체적인 예로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 페닐 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 에틸 부티레이트, 에틸 발레레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 벤조에이트, 부틸 벤조에이트, 메틸 톨루에이트, 에틸 톨루에이트, 에틸 아니세이트, 디에틸 숙시네이트, 디부틸 숙시네이트, 디에틸 말로네이트, 디부틸 말로네이트, 디메틸 말레에이트, 디부틸 말레에이트, 디에틸 이타코네이트, 디부틸 이타코네이트, 모노에틸 프탈레이트, 디메틸 프탈레이트, 메틸에틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 디-n-프로필 프탈레이트, 디-i-프로필 프탈레이트, 디-n-부틸 프탈레이트, 디-i-부틸 프탈레이트, 디-2-에틸헥실 프탈레이트, 디-n-옥틸 프탈레이트

및 디페닐 프탈레이트가 있다.

바람직한 에테르로는 디알킬 에테르 및 하기식으로 표현되는 디에테르 화합물이 있다 :

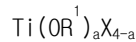


(식중, R²² 내지 R²⁵ 는 각각 독립적으로 탄소수 20 이하의 알킬, 아릴 또는 아랄킬기이고, 단 R²² 와 R²³ 는 수소 원자일 수 있다).

상기 에테르의 구체적인 예로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸부틸 에테르, 메틸시클로헥실 에테르, 2,2-디메틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-n-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-i-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-에틸-2-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-n-프로필-2-시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디메틸-1,3-디메톡시프로판 및 2-n-프로필-2-시클로헥실-1,3-디메톡시프로판이 있다.

이들 전자 공여체 (B) 중에서, 방향족 디카르복실산의 디알킬 에스테르가 특히 바람직하게 사용되며, 프탈산의 디알킬 에스테르가 특히 더 바람직하게 사용된다.

본 발명에서 사용되는 고체 촉매 성분 전구체 (C) 는 마그네슘 원자, 티타늄 원자 및 히드로카르빌옥시기를 함유하는 고체 성분이다. 상기의 바람직한 예로는, JP-B-3-043283 에 개시되었듯이, Si-O 결합을 갖는 유기규소 화합물 (1) 의 존재하에 하기식으로 표현되는 티타늄 화합물 (2) 를 유기마그네슘 화합물 (3) 으로 환원시켜 수득된 고체 생성물 :



(식중, R¹ 은 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기이고, X 는 할로겐 원자이며, 'a' 는 0 < a ≤ 4 를 만족시키는 수이다), 및 JP-B-4-057685 에 개시되었듯이, 유기규소 화합물 (1) 과 다공질 담체 (4) 의 존재하에 티타늄 화합물 (2) 를 유기마그네슘 화합물 (3) 으로 환원시켜 수득된 고체 생성물이 있다.

상기 식으로 표현되는 티타늄 화합물 (2) 에서의 R¹ 의 예로는 알킬기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 부틸, i-부틸, 아밀, i-아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 데실 및 도데실; 아릴기, 예컨대 페닐, 크레실, 크실릴 및 나프틸; 시클로알킬기, 예컨대 시클로헥실 및 시클로펜틸; 알릴기, 예컨대 프로페닐; 및 아랄킬기, 예컨대 벤질기가 있다.

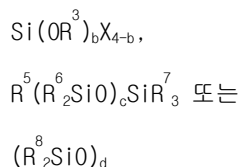
상기 기중에서, 탄소수 2 내지 18 의 알킬기와 탄소수 6 내지 18 의 아릴기가 바람직하다. 이들중에서, 탄소수 2 내지 18 의 직쇄 알킬기가 특히 바람직하다. 본 발명에서, 둘 이상의 다른 OR¹ 기를 갖는 티타늄 화합물이 사용될 수 있다.

식 Ti(OR¹)_aX_{4-a} 에서의 할로겐 원자 X 로는 염소, 브롬 및 요오드가 포함된다. 이들중에서, 염소가 특히 바람직하다.

식 Ti(OR¹)_aX_{4-a} 에서의 'a' 에 대하여는, 2 ≤ a ≤ 4 를 만족시키는 수가 바람직하고, 특히 바람직한 것은 4 이다.

상기 티타늄 화합물 (2) 는 예컨대 Ti(OR¹)₄ 를 TiX₄ 와 반응시키거나 (식중, R¹ 과 X 는 상기 정의한 바와 같다), TiX₄ 를 상응하는 알콜, 예컨대 R¹OH (식중, R¹ 과 X 는 상기 정의한 바와 같다) 와 반응시키는 것과 같은 (각 경우에 있어서, 사전에 정해진 양비로 반응시킴) 통상적인 방법으로 제조될 수 있다.

Si-O 결합을 갖는 유기규소 화합물 (1) 의 바람직한 예로는 하기의 식중의 하나로 표현되는 것들이 있다:

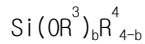


(식중, R³ 는 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기이고, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸ 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기이거나 수소 원자이고, b 는 0 < b ≤ 4 를 만족시키는 수이며, c 는 1 내지 1000 의 정수이고, d 는 2 내지 1000 의 정수이다).

유기규소 화합물 (1) 의 구체적인 예로는 테트라메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 테트라에톡시실란, 트리에톡시에틸실란, 디에톡시디에틸실란, 에톡시트리에틸실란, 테트라-i-프로폭시실란, 디-i-프로폭시-i-프로필실란, 테트라프로폭시실란, 디프로폭시디프로필실란, 테트라부톡시실란, 디부톡시디부틸실란, 디시클로펜톡시디에틸실란, 디에톡시디페닐실란, 시클로헥실옥시트리메틸실란, 페녹시트리메틸실란, 테트

라페녹시실란, 트리에톡시페닐실란, 헥사메틸디실록산, 헥사에틸디실록산, 헥사프로필디실록산, 옥타에틸트리실록산, 폴리(디메틸실록산), 폴리(디페닐실록산), 폴리(메틸히드로실록산) 및 폴리(페닐히드로실록산)이 있다.

이들 유기 규소 화합물중에서, 좀 더 바람직한 것은 하기식으로 표현되는 알콕시실란 화합물이다:



(식중, R³, R⁴ 및 b 는 상기 정의한 바와 같으며, 단 b 는 1 ≤ b ≤ 4 를 만족시키는 수가 바람직하다).

이들중에서, b 가 4 인 테트라알콕시실란 화합물이 특히 바람직하다.

유기마그네슘 화합물 (3) 으로서, 마그네슘-탄소 결합을 갖는 모든 유형의 유기마그네슘 화합물이 사용될 수 있다. 특히 바람직하게 사용되는 것은 하기식으로 표현되는 그리냐드(Grignard) 화합물 :



(식중, R⁹ 는 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기이고 X 는 할로겐 원자이다), 및 하기식으로 표현되는 디히드로카르빌 마그네슘 화합물 :



(식중, R¹⁰ 와 R¹¹ 는 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기를 나타낸다) 이다.

R⁹ 내지 R¹¹ 의 구체적인 예로는 알킬, 아릴, 아랄킬 및 알케닐기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 부틸, sec-부틸, tert-부틸, i-아밀, 헥실, 옥틸, 2-에틸헥실, 페닐 및 벤질기가 있다. 촉매 활성적 관점에서, 에테르 용액 형태의 그리냐드 화합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명에서, 상기 유기마그네슘 화합물 (3) 은 상기 유기마그네슘 화합물 (3) 과 상기 유기마그네슘 화합물을 탄화수소내로 용해시킬 수 있는 유기금속성 화합물로부터 제조된 탄화수소 용해성 착물의 형태로 사용될 수 있다. 유기금속성 화합물의 예로는 Li, Be, Al 및 Zn 의 화합물이 있다.

다공질 담체 (4) 로는 공지의 것이 포함된다. 상기의 예로는 다공질 무기 옥사이드, 예컨대 SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂ 및 ZrO₂; 유기 다공질 중합체, 예컨대 폴리스티렌, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 스티렌-에틸렌 글리콜-메틸 디메타크릴레이트 공중합체, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트-디비닐벤젠 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트-디비닐벤젠 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴-디비닐벤젠 공중합체, 폴리비닐 클로라이드, 폴리메틸렌 및 폴리프로필렌이 있다. 이들중에서, 유기 다공질 중합체, 특히 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 및 아크릴로니트릴-디비닐벤젠 공중합체가 바람직하게 사용된다.

다공질 담체에 대하여는, 반경이 200 내지 2000 Å 인 미소공극의 부피 (micropore volume) 는 0.3 cc/g 이상, 좀 더 바람직하게는 0.4 cc/g 이상이 바람직하며, 35 내지 75000 Å 의 반경을 갖는 미소공극의 부피중에서 상기에서 정의한 부피는 35% 이상, 좀 더 바람직하게는 40% 이상을 차지하는 것이 바람직하다. 상기 촉매 성분이 효과적으로 고정될 수 없기 때문에, 너무 작은 미소 공극 부피를 갖는 다공질 담체를 사용하는 것은 바람직하지 않다. 그러나, 상기 미소 공극 부피가 0.3 cc/g 이상이라 할 지라도, 상기 미소 공극 부피가 200 내지 2000 Å 의 미소 공극 반경을 갖는 미소 공극의 부피가 아니라면 촉매 성분이 효과적으로 고정될 수 없다.

티타늄 화합물 (2) 와 유기마그네슘 화합물 (3) 의 환원 반응은 유기마그네슘 화합물 (3) 을 티타늄 화합물 (2) 와 유기규소 화합물 (1) 의 혼합물에 적가하거나, 그 반대로 하여 수행될 수 있다. 이들 경우에서, 반응은 다공질 담체 (4) 의 존재하에서 수행될 수 있다.

티타늄 화합물 (2) 과 유기규소 화합물 (1) 은 적합한 용매중에 용해되거나 희석된 다음 환원 반응에 사용되는 것이 바람직하다. 용매의 예로는 지방족 탄화수소, 예컨대 헥산, 헵탄, 옥탄 및 데칸; 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔 및 크실렌; 알리시클릭 탄화수소, 예컨대 시클로헥산, 메틸시클로헥산 및 데칼린; 및 에테르 화합물, 예컨대 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 디-i-아밀 에테르 및 테트라히드로푸란이 있다.

환원 온도는 통상 약 -50 내지 70 °C, 바람직하게는 약 -30 내지 50 °C, 좀 더 바람직하게는 약 -25 내지 35 °C 이다.

적가 시간은 특별히 제한되지 않으나, 통상 약 30 분 내지 6 시간이다. 환원 반응이 종료된 후, 반응 혼합물에 대해 약 20 내지 120 °C 의 온도에서 후반응을 수행할 수 있다.

사용되는 유기규소 화합물 (1) 의 양은 Si/Ti 원자비, 즉 티타늄 화합물 (2) 중의 티타늄 원자에 대한 규소 화합물 (1) 중의 규소 원자의 비로 환산하여, 통상 약 1 내지 500, 바람직하게는 약 1 내지 300, 좀 더 바람직하게는 약 3 내지 100 의 범위내이다.

사용되는 유기마그네슘 화합물 (3) 의 양은 (Ti + Si)/Mg 원자비, 즉 마그네슘 원자에 대한 티타늄 원자와 규소 원자의 합 의 비로 환산하여, 통상 약 0.1 내지 10, 바람직하게는 약 0.2 내지 5.0, 좀 더 바람직하게는 약 0.5 내지 2.0 의 범위내이다.

또 다르게, 티타늄 화합물 (2), 유기규소 화합물 (1) 및 유기마그네슘 화합물 (3) 의 양은 고체 촉매 성분 (I) 또는 (I') 에서 Mg/Ti 의 몰비를 약 1 내지 51, 바람직하게 약 2 내지 31, 좀 더 바람직하게

약 4 내지 26 의 범위내로 만들기 위한 양으로 결정될 수 있다.

상기 환원 반응에 의해 수득된 고체 생성물을 반응 혼합물로부터 분리하여, 핵산 및 헵탄과 같은 불활성 탄화수소 용매로 수회 세척한다.

이렇게 수득된 고체 촉매 성분 전구체 (C) 는 3 가 티타늄 원자, 마그네슘 원자 및 히드로카르빌옥시기를 함유하며, 통상적으로 비정질 구조나 극도로 낮은 결정도를 갖는다. 촉매 성능의 관점에서, 비정질 구조를 갖는 것들이 특히 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 Ti-할로겐 결합을 갖는 화합물 (D) 로서, 하나 이상의 Ti-할로겐 결합을 갖는 티타늄 화합물이 바람직하다. 상기의 예로는 티타늄 할라이드, 할로게노티타늄 알콕시드 및 할로게노티타늄 아미드가 있다. 이들중에서, 중합 활성도적 관점에서, 티타늄 테트라클로라이드가 특히 바람직하다.

본 발명에서, 고체 촉매 성분 (I) 은 고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 13(IIIa)족 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A) 및 전자 공여체 (B) 와 접촉시켜 수득된다.

고체 촉매 성분 (I') 는, 고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A') 및 전자 공여체 (B) 와 접촉시켜 중간 생성물을 제조하고, 이어서 수득된 중간 생성물을 Ti-할로겐 결합을 갖는 화합물 (D) 와 접촉시킴으로써 수득된다.

고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 13(IIIa)족 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A) 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A') 및 전자 공여체 (B) 와 서로 접촉시키는 처리는, 슬러리법 및 볼 밀(ball mill)을 사용한 기계적 분쇄 수단과 같은 임의의 공지된 방법으로 수행될 수 있다. 그러나, 기계적 분쇄 수단은, 공업적인 관점에서 보면, 다량의 미립자를 생성시킴으로 인해 입자 크기 분포를 넓게 만들기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 이들을 희석제의 존재하에 처리하는 것이 바람직하다.

상기 처리의 종료후, 수득된 혼합물은 있는 그대로 연속적으로 처리할 수도 있다. 그러나, 수득된 생성물을 희석제로 수회 세척하여 미반응 물질들을 제거하는 것이 바람직하다.

희석제는 처리될 물질에 불활성인 것이 바람직하다. 이의 예로는 지방족 탄화수소, 예컨대 펜탄, 핵산, 헵탄 및 옥탄; 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔 및 크실렌; 알리시클릭 탄화수소, 예컨대 시클로헥산 및 시클로펜탄; 및 할로겐화 탄화수소, 예컨대 1,2-디클로로에탄 및 모노클로로벤젠이 있다.

희석제의 사용량은 고체 촉매 성분 전구체 (C) 1 g 당, 통상 약 0.1 ml 내지 1000 ml, 바람직하게 약 1 ml 내지 100 ml 이다.

상기 처리 및 세척은 통상 약 -50 내지 150 °C, 바람직하게는 약 0 내지 140 °C, 좀 더 바람직하게는 약 60 내지 135 °C 의 온도에서 수행될 수 있다. 처리시간은 특별히 제한되지는 않지만 바람직하게 약 0.5 내지 8 시간, 좀 더 바람직하게 약 1 내지 6 시간이고, 세척시간도 특별히 제한되지는 않지만 바람직하게 약 1 내지 120 분, 좀 더 바람직하게 약 2 내지 60 분이다.

고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 13(IIIa)족 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A) 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A') 및 전자 공여체 (B) 와 접촉시키는 처리를 수행할 때, 접촉 처리 방법에 제한은 없다. (A) 또는 (A'), (B) 및 (C) 는 동시에 접촉되거나, 아니면 하나씩 접촉될 수 있다.

접촉 처리 방법은 예컨대 하기의 방법을 포함한다:

- 사전에 제조된 (A) 또는 (A') 및 (B) 의 혼합물을 (C) 에 첨가,
- 사전에 제조된 (A) 또는 (A') 및 (B) 의 혼합물에 (C) 를 첨가,
- (A) 또는 (A') 와 (B) 를 하나씩 차례로 (C) 에 첨가,
- (A) 또는 (A') 와 (B) 를 동시에 (C) 에 첨가,
- (C) 를 (A) 또는 (A') 와 접촉시켜 수득된 생성물을 세척한 후, (B) 를 상기 세척 생성물과 접촉시킴,
- (C) 를 (B) 와 접촉시켜 수득된 생성물을 세척한 후, (A) 또는 (A') 를 상기 세척 생성물과 접촉시킴.

상기중에서, (A) 또는 (A'), (B) 및 (C) 를 동시에 접촉시키는 것이 바람직하다.

13(IIIa)족 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A) 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A') 는 고체 촉매 성분 전구체 (C) 1 g 당, 통상 약 0.1 내지 1000 mmol, 바람직하게 약 0.3 내지 500 mmol, 좀 더 바람직하게 약 0.5 내지 300 mmol 의 양으로 사용된다.

전체 할로게노 화합물 (A) 또는 (A') 양은 상기 처리동안 한 번에 사용될 수 있거나, 아니면 그 사용량은 경우에 따라 몇 번으로 나뉘질 수 있다. 예컨대, 고체 촉매 성분 전구체 (C) 는 할로게노 화합물 (A) 또는 (A') 의 1 회 분량 및 전자 공여체 (B) 로 처리되고, 이어서 잔류 할로게노 화합물 (A) 또는 (A') 로 처리될 수 있다.

전자 공여체 (B) 는 고체 촉매 성분 전구체 (C) 1 g 당, 통상 약 0.1 내지 1000 mmol, 바람직하게 약 0.3 내지 500 mmol, 좀 더 바람직하게 약 0.5 내지 300 mmol 의 양으로 사용된다. 전체 전자 공여체 (B) 의 양은 상기 처리동안 한 번에 사용될 수 있거나, 아니면 그 사용량은 경우에 따라 몇 번으로 나뉘질 수 있다.

상기 처리에서 할로게노 화합물 (A) 또는 (A') 에 대한 전자 공여체 (B) 의 몰비는 바람직하게 약 0.01 내지 200 이고, 좀 더 바람직하게는 약 0.1 내지 100 이다.

상술한 방법에 따라, 고체 촉매 성분 (I) 또는 고체 촉매 성분 (I') 용 중간 생성물이 제조될 수 있

다.

상기 중간 생성물을 Ti-할로겐 결합을 갖는 화합물 (D) 로 연속 처리하는 것은, 상기 전구체 (C) 의 할로게노 화합물 (A) 또는 (A') 및 전자 공여체 (B) 로의 처리에서와 같이, 슬러리법 및 볼 밀을 사용한 기계적 분쇄 수단과 같은 임의의 공지된 방법으로 수행될 수 있다. 그러나, 기계적 분쇄 수단은, 공업적인 관점에서 보면, 다량의 미립자를 생성시킴으로 인해 입자 크기 분포를 넓게 만들기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 이들을 희석제의 존재하에 처리하는 것이 바람직하다. 희석제를 사용한 이러한 처리는 상술한 것과 유사한 방식으로 수행될 수 있다.

상기 접촉 처리를 수행할 때, 상기 고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 할로게노 화합물 (A') 및 전자 공여체 (B) 로 처리하여 수득된 중간 생성물을 Ti-할로겐 결합을 갖는 화합물 (D) 에 첨가하거나, 그 반대로 한다.

Ti-할로겐 결합을 갖는 화합물 (D) 는 고체 촉매 성분 전구체 (C) 1 g 당, 통상 약 0.1 내지 1000 mmol, 바람직하게 약 0.3 내지 500 mmol, 좀 더 바람직하게 약 0.5 내지 300 mmol 의 양으로 사용된다. Ti-할로겐 결합을 갖는 화합물 (D) 의 양은 상기 처리동안 한 번에 사용될 수 있거나, 아니면 그 사용량은 경우에 따라 몇 번으로 나뉘질 수 있다.

본 발명에 따른 올레핀 중합 반응용 고체 촉매 성분 (I'') 는 마그네슘 원자, 티타늄 원자, 할로겐 원자 및 전자 공여체를 함유한다. 상기 고체 촉매 성분을 유기알루미늄 화합물과 같은 공-촉매 성분과 혼합하여 사용하면 저분자량 성분의 함량이 극도로 낮은 올레핀 중합체를 얻을 수 있다. BET 법으로 측정된 상기 고체 촉매 성분의 상대 표면적은 30 m²/g 이하, 바람직하게 0.01-20 m²/g, 좀 더 바람직하게 0.1-15 m²/g 이다.

고체 촉매 성분 (I'') 내의 전자 공여체의 함량은 바람직하게 약 11 중량% 이상이고, 좀 더 바람직하게는 약 13-50 중량% 이다. 올레핀 중합체중의 저분자량 성분의 함량은 고체 촉매 성분 (I'') 내의 전자 공여체 함량이 증가함에 따라 감소한다. 전자 공여체로서, 유기 산 에스테르가 바람직하고, 이들중에서 프탈산의 디알킬 에스테르가 특히 바람직하다.

고체 촉매 성분 (I'') 는 에틸렌- α -올레핀 공중합체의 제조에 적합하고, 이후 언급되는 에틸렌 기재 공중합체의 제조에 특히 적합하다.

고체 촉매 성분 (I'') 는 고체 촉매 성분 (I') 의 상대 표면적과 같은 상기의 성질을 만족시키는 고체 촉매 성분 (I) 또는 (I') 를 포함한다.

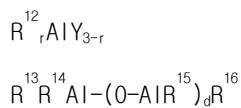
고체 촉매 성분 (I'') 는 13(IIIa)족 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A) 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A'), 전자 공여체 (B) 및 고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 동시에 접촉시켜 제조될 수 있다. 전자 공여체 (B) 로서, 유기 산 에스테르가 바람직하고, 이들중에서, 프탈산의 디알킬 에스테르가 특히 바람직하다.

고체 촉매 성분 (I), (I') 또는 (I'') 는 중합 반응동안, 희석제의 존재하에 슬러리 형태로, 또는 수득된 생성물을 적절한 방법으로 건조시킨 후 유동성 파우더의 형태로 사용될 수 있다.

[올레핀 중합용 촉매]

본 발명에 사용되는 올레핀 중합용 촉매는 고체 촉매 성분 (I), (I') 또는 (I'') 및 유기알루미늄 화합물 (II) 를 함유하는 것이다.

유기알루미늄 화합물 (II) 는 분자내에 하나 이상의 Al-탄소 결합을 갖는다. 이의 예로는 하기식으로 표현되는 것들이 있다 :



(R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ 및 R¹⁶ 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8 의 탄화수소기이고, Y 는 할로겐 원자, 수소 원자 또는 알콕시기이고, r 은 2≤r≤3 을 만족시키는 수이며, d 는 1≤d≤30 을 만족시키는 수이다).

상기 유기알루미늄 화합물 (II) 의 구체적인 예로는 트리알킬알루미늄, 예컨대 트리에틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-i-부틸알루미늄 및 트리헥실알루미늄; 디알킬알루미늄 하이드라이드, 예컨대 디에틸알루미늄 하이드라이드, 디-n-부틸알루미늄 하이드라이드 및 디-i-부틸알루미늄 하이드라이드; 알킬알루미늄 디할라이드, 예컨대 에틸알루미늄 디클로라이드, n-부틸알루미늄 디클로라이드 및 i-부틸알루미늄 디클로라이드; 디알킬알루미늄 할라이드, 예컨대 디에틸알루미늄 클로라이드, 디-n-부틸알루미늄 클로라이드 및 디-i-부틸알루미늄 클로라이드; 트리알킬알루미늄과 디알킬알루미늄 할라이드의 혼합물; 및 알킬알루미늄옥산, 예컨대 테트라에틸디알루미늄옥산, 테트라부틸디알루미늄옥산, 폴리메틸알루미늄옥산 및 폴리에틸알루미늄옥산이 있다.

상기 유기알루미늄 화합물중에서, 트리알킬알루미늄, 트리알킬알루미늄과 디알킬알루미늄 할라이드의 혼합물 및 알킬알루미늄옥산이 바람직하다. 트리에틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-i-부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리에틸알루미늄과 디에틸알루미늄 클로라이드의 혼합물, 및 테트라에틸디알루미늄옥산이 특히 바람직하다.

상기 유기알루미늄 화합물 (II) 의 사용량은 통상 고체 촉매 성분 (I), (I') 또는 (I'') 내의 티타늄 원자 1 몰당, 1 내지 1000 몰, 바람직하게 5 내지 600 몰의 광범위한 범위내이다.

[예비중합]

본 발명에서 고체 촉매 성분 (I), (I') 또는 (I'') 는 있는 그대로 올레핀 중합 반응에 사용될 수 있다. 아니면, 상기 촉매 성분은 예비중합 처리된 다음 올레핀 중합에 사용될 수 있다. 예비중합은 고체 촉매 성분 및 유기알루미늄 화합물 (II) 를 올레핀과 접촉시켜 수행될 수 있다. 예비중합에 사용되는 올레핀으로서, 에틸렌, 프로필렌 및 부텐-1 이 예시된다. 예비중합은 단일중합 및 공중합 중의 어느 것이라도 된다.

고 결정도를 갖는 예비중합체 (예비중합 생성물) 를 수득하기 위해, 예비중합은 공지의 전자 공여체나 수소의 존재하에서 수행될 수 있다. 전자 공여체로서, Si-OR 결합을 갖는 유기 화합물 (식중, R 은 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기이다) 이 바람직하게 사용된다.

고체 촉매 성분의 예비중합을 수행하기 위해, 슬러리 형태의 고체 촉매 성분을 사용하는 것이 바람직하다. 슬러리로 사용되는 용매의 예로는 부탄, 펜탄, 헥산 및 헵탄과 같은 지방족 탄화수소, 및 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소가 있다.

슬러리의 농도는 통상 0.001 내지 0.5 g-고체/ml-용매, 바람직하게 0.01 내지 0.3 g-고체/ml-용매이다. 유기알루미늄 화합물은 Al/Ti 의 원자비로 환산하여 바람직하게 0.1 내지 100, 좀 더 바람직하게 1 내지 10 의 양으로 사용된다.

예비중합 처리는 통상 -30 내지 80 °C, 바람직하게 -10 내지 50 °C 의 온도에서 수행된다.

예비중합체의 양은 고체 촉매 성분 1 g 당, 통상 0.1 내지 100 g, 바람직하게는 0.5 내지 50 g 이다.

[올레핀 중합체의 제조 방법]

본 발명에 따라, 예비중합되었거나 예비중합되지 않은 고체 촉매 성분 및 유기알루미늄 화합물을 사용하여 하나 이상의 올레핀의 중합 반응이 수행될 수 있다. 중합 반응은 하기에 상세히 설명된다.

상기 고체 촉매 성분과 유기알루미늄 화합물은, 담체 기체 (예, 질소나 아르곤과 같은 불활성 기체 또는 수소) 또는 올레핀을 사용함으로써 수분이 없는 상태에서 공급되는 한 특별한 제한이 없이 임의의 방법으로 중합 반응 용기로 공급될 수 있다. 상기 고체 촉매 성분과 유기알루미늄 화합물은 개별적으로 공급되거나 아니면 사전에 서로 접촉될 수 있다.

중합 반응은 통상적인 기체상 중합 반응 및 슬러리 중합 반응을 포함한 임의의 공지법으로 수행될 수 있다. 상기 중합 반응은 통상 중합체가 용융되는 온도 미만의 온도, 바람직하게 20 내지 100 °C, 좀 더 바람직하게 40 내지 90 °C 의 온도와 대기압 내지 40 kg/cm² 의 압력 조건하에서 수행되는 것이 바람직하다. 수득된 중합체의 용융 유동성을 조절하기 위해, 분자량 조절제로서 수소를 중합 반응계에 첨가할 수 있다. 중합 반응은 연속식 또는 배치식으로 수행될 수 있다.

올레핀 중합체의 제조에 사용되는 올레핀의 예로는 둘 이상의 탄소 원자를 갖는 것들이 있다. 이의 구체적인 예로는 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 3-메틸-펜텐-1 및 4-메틸펜텐-1 이 있다.

본 발명의 방법에 따라, 올레핀의 단일중합 및 둘 이상의 올레핀의 공중합이 효과적으로 수행될 수 있다. 본 발명에서는, 바람직하게는 에틸렌과 또다른 α-올레핀의 공중합 반응이 수행되어 목적하는 공중합체, 특히 실질적으로 결정성 구조를 갖는 에틸렌 기재 공중합체가 수득된다. 상기 공중합 반응에서, 에틸렌 및 하나 이상의 α-올레핀이 혼합물 형태로 사용되어 목적하는 에틸렌 기재 공중합체를 만든다.

본 발명에서, 입자 형태가 극도로 우수한 올레핀 중합용 고체 촉매 성분, 및 중합 활성도가 높아서 중합 반응후 촉매 잔류물을 제거할 필요가 없는 올레핀 중합용 촉매, 그리고 파우더성이 우수하고 저분자량 성분의 함량이 낮은 올레핀 중합체의 제조 방법이 제공될 수 있다.

본 발명은 본 발명의 범위를 제한하지 않고 단지 설명하기만 하는 하기의 실시예를 통해 좀 더 자세히 설명된다.

하기의 실시예에서, 고체 (예, 중합체) 및 고체 성분 (예, 고체 촉매 성분) 의 성질은 하기의 방법으로 측정된다.

(1) α-올레핀의 함량

적외선 분광 광도계를 사용하여, 에틸렌과 α-올레핀의 고유 흡광을 측정하여 검정 곡선을 만든다. α-올레핀의 함량은 상기 검정 곡선을 사용하여 측정하고, 1000 C 당 단쇄 가지수 (short chain branch number, SCB) 로 나타낸다.

(2) 유속 (FR)

ASTM D1238 에 따라 190 °C 에서 측정

(3) 용융 유동성 측정용으로 채택된 유속비 (flow rate ratio, FRR)

FRR 은 상기 측정법 (2) 에 따라 수득된 각각의 유속 (FR) 의 비로 나타내며, 여기에서 적용된 하중은 21.60 kg 과 2.160 kg 이고, 다시 말하자면 :

$$FRR = \frac{\text{(하중이 21.60 kg 일 때의 유속)}}{\text{(하중이 2.160 kg 일 때의 유속)}}$$

FRR 값은 중합체의 분자량 분포가 증가할수록 증가한다고 알려져 있다.

(4) 저분자량 성분의 함량

25 °C 에서 차가운 크실렌으로 추출한 양으로 나타내짐 (CXS).

(5) 조성 분석

Mg 함량 : 고체 성분을 묶은 황산으로 분해한 후, 옵티마 3000 (Optima 3000, Perkin Elmer Ltd. 사제) 을 사용하여 ICP 방출 분석법으로 측정.

Ti 함량 : 고체 성분을 묶은 황산으로 분해한 다음 과량의 과산화 수소 수용액을 첨가한 후, 410 nm 에서의 고유 흡광을 더블-빔 분광 광도계 U-2001 (Hitachi Co., Ltd 사제) 로 측정하고, 검정 곡선을 사용하여 Ti 함량을 결정한다.

Cl 함량 : 고체 성분을 물로 분해한 후, 질산 은을 사용하는 침전 적정법으로 Cl 함량을 측정한다.

알콕시기 함량 : 고체 성분을 물로 분해한 후, 분해된 물질중에서 수득된 상응하는 알콜의 함량은 기체 크로마토그래피 (내부 표준법) 로 측정한다. 그 다음, 알콜 함량에 기준하여, 알콕시기 함량을 계산한다.

전자 공여체 함량 : 고체 성분을 물로 분해한 후, 가용성 성분을 포화 탄화수소 용매로 추출하고, 전자 공여체를 포함하는 추출물을 기체 크로마토그래피 (내부 표준법) 로 측정한다. 전자 공여체로서 에스테르를 사용하는 경우, 고체 성분중에 포함되고 이 방법으로 분석된 모든 전자 공여체는 최초에 사용된 것과 동일하지 않으며, 그 이유는 최초에 사용된 전자 공여체의 알킬기의 일부는 고체 성분을 제조하는 동안 다른 알킬기로 치환되기 때문이다. 따라서, 상기 방법으로 분석된 전자 공여체 함량은 최초에 사용된 전자 공여체의 함량과 다른 알킬로 치환된 것을 포함한다.

(6) 상대 표면적

고체 촉매 성분의 상대 표면적은 Flow Sorb II 2300 (Micromeritics 사제) 를 사용하여 BET 법 (질소 기체) 으로 측정한다.

[실시에]

실시에 1

(1) 고체 촉매 성분 전구체의 제조

교반기와 적하 깔대기를 장치한 500 ml 플라스크를 질소로 퍼지시키고, 160 ml 의 헥산, 44 ml (196.4 몰) 의 테트라에톡시실란 및 4.4 ml (12.9 몰) 의 테트라부톡시티타늄을 여기에 공급한다. 이 혼합물을 30 °C 에서 30 분간 교반한다.

그후, 플라스크의 온도를 5 °C 로 유지하면서 2.1 몰/l 농도의 부틸마그네슘 클로라이드의 디부틸 에테르 용액 100 ml 를 1 시간에 걸쳐 상기 혼합물에 첨가한다. 첨가가 끝난 후, 상기 혼합물을 5 °C 에서 1 시간동안 교반하고, 추가로 20 °C 에서 1 시간동안 더 교반한다. 그 다음, 고체 생성물을 여과로 분리하고, 200 ml 의 헥산으로 3 회 세척하고, 감압하에서 건조시켜, 31.2 g 의 갈색 고체 촉매 성분 전구체를 수득한다.

상기 고체 촉매 성분 전구체는 Mg : 16.5 중량%, Ti : 1.91 중량%, OEt (에톡시기) : 36.4 중량% 및 OBU (부톡시기) : 2.93 중량% 를 함유한다.

(2) 고체 촉매 성분의 제조

교반기와 적하 깔대기를 장치한 500 ml 플라스크를 질소로 퍼지시키고, 17.5 ml 의 톨루엔, 5.1 ml (31.9 mmol) 의 페닐트리클로로실란 (PhTCS 로 약칭) 및 4.3 ml (16.0 mmol) 의 디-*i*-부틸 프탈레이트 (DIBP 로 약칭) 을 여기에 공급한다. 이 혼합물을 70 °C 에서 1 시간동안 교반한다.

교반기와 적하 깔대기를 장치한 500 ml 플라스크를 질소로 퍼지시키고, 17.5 ml 의 톨루엔과 7.00 g 의 상기 (1) 에서 제조한 고체 촉매 성분 전구체를 여기에 공급한다. 이 혼합물을 70 °C 에서 30 분간 방치하고 난 다음, 상기에서 제조한 PhTCS 와 DIBP 의 전체 혼합물을 여기에 첨가한다. 수득된 혼합물을 95 °C 에서 3 시간동안 교반한다. 그후, 혼합물로부터 여과에 의해 고체 생성물을 분리하고, 95 °C 에서 35 ml 의 톨루엔으로 3 회 세척한다. 세척된 고체에 35 ml 의 톨루엔을 첨가하고, 온도를 70 °C 로 올린 후, 5.1 ml (31.9 mmol) 의 PhTCS 를 여기에 첨가한다. 이 혼합물을 95 °C 에서 1 시간동안 교반한다. 그 후, 상기에서와 같이, 혼합물로부터 여과에 의해 고체 생성물을 분리하고, 95 °C 에서 35 ml 의 톨루엔으로 7 회 세척하고, 실온에서 35 ml 의 헥산으로 2 회 더 세척한 다음, 감압하에 건조시켜, 입자 형태가 우수한 고체 촉매 성분을 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 1.29 중량% 의 Ti 함량, 17.1 중량% 의 전자 공여체 함량 및 14 m²/g 의 상대 표면적을 갖는다.

(3) 중합 반응

교반기를 장치한 3 리터 오토클레이브를 완전히 건조시키고 진공으로 만든다. 상기 오토클레이브에 1.2 kg/cm² 의 수소, 600 g 의 부탄 및 150 g 의 부텐-1 을 공급하고, 70 °C 로 가열한다. 여기에 에틸렌을 공급하여 분압을 6.0 kg/cm² 로 만든다. 계속하여, 14.2 mg 의 상기 (2) 에서 수득한 고체 촉매 성분 및 5.7 mmol 의 트리에틸알루미늄을 아르곤 압력하에 여기에 공급하여 중합 반응을 시작한다. 에틸렌을 연속적으로 공급하여 전체 압력을 고정된 수준으로 유지하면서, 70 °C 에서 3 시간동안 중합 반응을 계속한다.

중합 반응의 종료후, 미반응 단량체를 퍼지시켜, 파워더성이 우수한 중합체 71 g 을 수득한다. 중합

체가 오토클레이브와 교반기의 내벽에 달라붙는 현상은 거의 관찰되지 않았다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 1670 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 17.7, FR : 1.74, FRR : 29.5 및 CXS : 7.5 중량% 을 가지며, 이 결과는 상기 중합체내의 저분자량 성분의 함량이 낮다는 것을 의미한다.

실시예 2

(1) 고체 촉매 성분의 제조

PhTCS 대신에 4.8 ml (31.9 mmol) 의 n-프로필트리클로로실란 (nPTCS 로 약칭) 을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2) 의 방법을 반복하여, 입자 형태가 우수한 고체 촉매 성분을 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 1.32 중량% 의 Ti 함량을 갖는다.

(2) 중합 반응

상기 (1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 25.8 mg 을 사용하여, 실시예 1(3) 의 방법을 반복하여, 파우더성이 우수한 105 g 의 중합체를 수득한다. 중합체가 오토클레이브와 교반기의 내벽에 달라붙는 현상은 거의 관찰되지 않았다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 1360 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 15.5, FR : 1.40, FRR : 30.4 및 CXS : 7.1 중량% 을 가지며, 이 결과는 상기 중합체내의 저분자량 성분의 함량이 낮다는 것을 의미한다.

실시예 3

(1) 고체 촉매 성분의 제조

DIBP 대신에 1.9 ml (4.8 mmol) 의 디(2-에틸헥실)프탈레이트 (DEHP 로 약칭) 을 사용하여, 실시예 1(2) 의 방법을 반복하여, 입자 형태가 우수한 고체 촉매를 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 1.48 중량% 의 Ti 함량, 15.8 중량% 의 전자 공여체 함량 및 1.1 m²/g 의 상대 표면적을 갖는다.

(2) 중합 반응

상기 (1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 22.0 mg 을 사용하여, 실시예 1(3) 의 방법을 반복하여, 파우더성이 우수한 90.8 g 의 중합체를 수득한다. 중합체가 오토클레이브와 교반기의 내벽에 달라붙는 현상은 거의 관찰되지 않았다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 1377 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 15.4, FR : 1.84, FRR : 26.2 및 CXS : 7.4 중량% 을 가지며, 이 결과는 상기 중합체내의 저분자량 성분의 함량이 낮다는 것을 의미한다.

실시예 4

(1) 고체 촉매 성분의 제조

교반기를 장치한 100 ml 플라스크를 질소로 퍼지시키고, 7.00 g 의 실시예 1(1) 에서 제조한 고체 촉매 성분 전구체 (C), 35 ml 의 톨루엔, 5.1 ml (31.9 mmol) 의 PhTCS 및 4.3 ml (16.0 mmol) 의 DIBP 를 여기에 공급한다. 이 혼합물을 105 °C 에서 2 시간동안 교반한다. 그 후, 혼합물로부터 여과에 의해 고체 생성물을 분리하고, 105 °C 에서 35 ml 의 톨루엔으로 4 회 세척한다. 세척된 고체에 35 ml 의 톨루엔을 첨가하고, 온도를 70 °C 로 올린 후, 5.1 ml (31.9 mmol) 의 PhTCS 및 2.1 ml (8.0 mmol) 의 DIBP 를 여기에 첨가한다. 이 혼합물을 105 °C 에서 2 시간동안 교반한다. 그 후, 혼합물로부터 여과에 의해 고체 생성물을 분리하고, 105 °C 에서 35 ml 의 톨루엔으로 4 회 세척하고, 실온에서 35 ml 의 헥산으로 2 회 더 세척한 다음, 감압하에 건조시켜, 입자 형태가 우수한 고체 촉매 성분을 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 1.19 중량% 의 Ti 함량을 갖는다.

(2) 중합 반응

상기 (1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 15.3 mg 을 사용하여, 실시예 1(3) 의 방법을 반복하여, 파우더성이 우수한 32 g 의 중합체를 수득한다. 중합체가 오토클레이브와 교반기의 내벽에 달라붙는 현상은 거의 관찰되지 않았다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 700 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 18.3, FR : 1.08, FRR : 25.4 및 CXS : 8.1 중량% 을 가지며, 이 결과는 상기 중합체내의 저분자량 성분의 함량이 낮다는 것을 의미한다.

실시예 5

(1) 고체 촉매 성분 전구체의 제조

교반기와 적하 깔대기를 장치한 300 ml 플라스크를 질소로 퍼지시키고, 평균 입자 크기가 37 μm 이고 100 내지 5000 Å 범위의 미소공극 반경내에서의 미소공극 부피가 1.05 cc/g 인 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 26.1 g (80 °C 에서 5 시간동안 건조시킴), 123 ml 의 톨루엔, 11.4 ml (228 mmol) 의 테트라에톡시실란 및 7.9 ml (23.2 몰) 의 테트라부톡시티타늄을 여기에 공급한다. 이 혼합물을 실온에서 45 분간 교반한다.

그 후, 플라스크의 온도를 5 °C 로 유지하면서 2.1 몰/l 농도의 부틸마그네슘 클로라이드의 디부틸 에테르 용액 35.5 ml 를 1 시간에 걸쳐 상기 혼합물에 첨가한다. 첨가가 끝난 후, 상기 혼합물을 5 °C 에서 0.5 시간동안 교반하고, 추가로 실온에서 3 시간동안 더 교반한다. 그 다음, 고체 생성물을

여과로 분리하고, 125 ml 의 톨루엔으로 3 회 세척하고, 125 ml 의 헥산으로 2 회 더 세척한 다음, 감압하에서 건조시켜, 37.2 g 의 갈색 고체 촉매 성분 전구체를 수득한다.

상기 고체 촉매 성분 전구체는 Mg : 4.60 중량%, Ti : 2.42 중량%, OEt : 10.06 중량% 및 OBu : 5.73 중량% 를 함유한다.

(2) 고체 촉매 성분의 제조

교반기와 적하 깔대기를 장치한 100 ml 플라스크를 질소로 퍼지시키고, 7.0 g 의 상기 (1) 에서 제조한 고체 촉매 성분 전구체, 35 ml 의 톨루엔, 1.5 ml (9.58 mmol) 의 PhTCS 및 2.6 ml (4.79 mmol) 의 DIBP 를 여기에 공급한다. 이 혼합물을 105 °C 에서 2 시간동안 교반한다. 그 후, 혼합물을 여과시켜 고체 생성물을 수득하고, 이것을 105 °C 에서 35 ml 의 톨루엔으로 4 회 세척한다. 세척된 고체에 35 ml 의 톨루엔을 첨가하고, 온도를 70 °C 로 올린 후, 1.5 ml (9.58 mmol) 의 PhTCS 를 여기에 첨가한다. 이 혼합물을 105 °C 에서 2 시간동안 교반한다. 그 후, 혼합물로부터 여과에 의해 고체 생성물을 분리하고, 105 °C 에서 35 ml 의 톨루엔으로 4 회 세척하고, 실온에서 35 ml 의 헥산으로 2 회 더 세척한 다음, 감압하에 건조시켜, 입자 형태가 우수한 고체 촉매 성분을 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 1.85 중량% 의 Ti 함량을 갖는다.

(3) 중합 반응

부탄과 부텐-1 의 양을 각각 620 g 및 130 g 으로 바꾸는 것을 제외하고는, 상기 (2) 에서 수득한 고체 촉매 성분 30.4 mg 을 사용하고, 실시예 1(3) 의 방법을 반복하여, 파우더성이 우수한 97 g 의 중합체를 수득한다. 중합체가 오토클레이브와 교반기의 내벽에 달라붙는 현상은 거의 관찰되지 않았다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 1060 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 17.3, FR : 1.57, FRR : 27.3 및 CXS : 8.4 중량% 을 가지며, 이 결과는 상기 중합체내의 저분자량 성분의 함량이 낮다는 것을 의미한다.

실시예 6

(1) 고체 촉매 성분의 제조

교반기와 적하 깔대기를 장치한 500 ml 플라스크를 질소로 퍼지시키고, 51.6 g 의 실시예 1(1) 에서와 동일한 방법으로 제조한 고체 촉매 성분 전구체 및 130 ml 의 톨루엔을 여기에 공급한다. 5.16 ml (30.3 mmol) 의 디-n-부틸 에테르와 113.5 ml (0.970 몰) 의 주석 테트라클로라이드를 적하 깔대기에 넣고 플라스크내로 적가한다. 이 혼합물을 112 °C 에서 3 시간동안 교반한다. 그 후, 상기 혼합물로부터 여과에 의해 고체 생성물을 분리하고, 이것을 112 °C 에서 260 ml 의 톨루엔으로 4 회 세척하고, 실온에서 260 ml 의 헥산으로 3 회 더 세척한 다음, 감압하에 건조시켜, 입자 형태가 우수한 고체 촉매 성분을 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 0.21 중량% 의 Ti 함량을 갖는다.

(3) 중합 반응

부탄과 부텐-1 의 양을 각각 610 g 및 140 g 으로 바꾸고 수소압을 1.0 kg/cm² 으로 바꾸는 것을 제외하고는, 상기 (1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 24.2 mg 을 사용하고, 실시예 1(3) 의 방법을 반복하여, 파우더성이 우수한 42.1 g 의 중합체를 수득한다. 중합체가 오토클레이브와 교반기의 내벽에 달라붙는 현상은 거의 관찰되지 않았다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 580 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 15.6, FR : 0.46, FRR : 30.2 및 CXS : 5.6 중량% 을 가지며, 이 결과는 상기 중합체내의 저분자량 성분의 함량이 낮다는 것을 의미한다.

실시예 7

(1) 고체 촉매 성분의 제조

교반기와 적하 깔대기를 장치한 100 ml 플라스크를 질소로 퍼지시키고, 5.0 g 의 실시예 5(1) 에서 제조한 고체 촉매 성분 전구체 및 30 ml 의 톨루엔을 여기에 공급한다. 온도를 95 °C 로 올린 다음, 3.46 mmol/cc 농도의 에틸디클로로알루미늄의 헥산 용액 8.7 ml (30 mmol) 을 여기에 첨가한다. 이 혼합물을 95 °C 에서 2 시간동안 교반한다. 그 후, 여과에 의해 혼합물로부터 고체 생성물을 분리하고, 95 °C 에서 30 ml 의 톨루엔으로 2 회 세척한다. 세척된 고체 생성물에 30 ml 의 톨루엔을 첨가한다. 온도를 95 °C 로 올린 후, 0.35 ml (0.75 mmol) 의 디-i-데실 프탈레이트를 여기에 첨가하고, 이 혼합물을 95 °C 에서 1 시간동안 교반한다. 여과에 의해 고체 생성물을 분리하고, 95 °C 에서 30 ml 의 톨루엔으로 2 회 세척하고, 실온에서 30 ml 의 헥산으로 2 회 더 세척한 다음, 감압하에 건조시켜, 입자 형태가 우수한 고체 촉매 성분을 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 0.38 중량% 의 Ti 함량을 갖는다.

(2) 중합 반응

수소압, 부탄, 부텐-1 및 트리에틸알루미늄의 양, 및 중합 시간을 각각 1.0 kg/cm², 610 g, 140 g 및 3.0 mmol, 및 2 시간으로 바꾸는 것을 제외하고는, 상기 (1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 53.1 mg 을 사용하고, 실시예 1(3) 의 방법을 반복하여, 파우더성이 우수한 69 g 의 중합체를 수득한다. 중합체가 오토클레이브와 교반기의 내벽에 달라붙는 현상은 거의 관찰되지 않았다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 650 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 19.4, FR : 0.37, FRR : 29.7 및 CXS : 10.0 중량% 을 가지며, 이 결과는 상기 중합체내의 저분자량 성

분의 함량이 낮다는 것을 의미한다.

비교예 1

(1) 고체 촉매 성분의 제조

교반기를 장치한 500 ml 플라스크에, 1.27 몰 Mg/l 부틸에틸마그네슘의 헵탄 용액 175 ml 를 공급하고, 실온에서 75 g 의 테트라클로로실란을 여기에 적가한다. 적가 종료후, 상기 혼합물을 60 °C 에서 2 시간동안 교반하고, 여과에 의해 혼합물로부터 분리한 고체 생성물을 100 ml 의 헵탄으로 7 회 세척하고, 감압하에 건조시켜, 18.0 g 의 백색 고체 생성물을 수득한다.

수득된 고체 생성물 1.82 g 을 교반기를 장치한 200 ml 플라스크에 공급하고, 94 ml 의 헵탄을 여기에 공급하여 슬러리를 형성한다. 상기 슬러리에 실온에서 0.95 ml 의 티타늄 테트라클로라이드를 첨가하고, 수득된 혼합물을 90 °C 에서 1 시간동안 교반한다. 여과에 의해 혼합물로부터 분리한 고체 생성물을 94 ml 의 헵탄으로 5 회 세척하고, 감압하에 건조시켜, 1.66 g 의 고체 생성물을 수득한다.

상기 고체 생성물은 6.30 중량% 의 Ti 함량, 0 중량%의 전자 공여체 함량 및 75 m²/g 의 상대 표면적을 갖는다.

(2) 중합 반응

교반기를 장치한 3 리터 오토클레이브를 완전히 건조시키고 진공으로 만든다. 상기 오토클레이브에 1.0 kg/cm² 의 수소, 650 g 의 부탄 및 100 g 의 부텐-1 을 공급하고, 70 °C 로 가열한다. 여기에 에틸렌을 공급하여 분압을 6.0 kg/cm² 로 만든다. 계속하여, 14.2 mg 의 상기 (1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 및 5.7 mmol 의 트리메틸알루미늄을 아르곤 압력하에 여기에 공급하여 중합 반응을 시작한다. 에틸렌을 연속적으로 공급하여 전체 압력을 고정된 수준으로 유지하면서, 70 °C 에서 2 시간동안 중합 반응을 계속한다. 중합 반응의 종료후, 미반응 단량체를 퍼지시켜 136 g 의 중합체를 수득한다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 4790 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 11.5, FR : 0.56, FRR : 34.6 및 CXS : 5.1 중량% 을 가지며, 이 결과는 α-올레핀 함량 (SCB) 을 고려할 때, CXS 값이 높음을 의미한다.

비교예 2

부탄과 부텐-1 의 양을 각각 630 g 및 120 g 으로 바꾸는 것을 제외하고는, 상기 비교예 1(1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 11.4 mg 을 사용하고, 비교예 1(2) 의 방법을 반복하여, 119 g 의 중합체를 수득한다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 5220 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 16.3, FR : 0.83, FRR : 34.4 및 CXS : 9.0 중량% 을 가지며, 이 결과는 α-올레핀 함량 (SCB) 을 고려할 때, CXS 값이 높음을 의미한다.

비교예 3

부탄과 부텐-1 의 양을 각각 610 g 및 140 g 으로 바꾸는 것을 제외하고는, 상기 비교예 1(1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 8.0 mg 을 사용하고, 비교예 1(2) 의 방법을 반복하여, 87 g 의 중합체를 수득한다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 5440 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 18.7, FR : 0.86, FRR : 34.0 및 CXS : 10.9 중량% 을 가지며, 이 결과는 α-올레핀 함량 (SCB) 을 고려할 때, CXS 값이 높음을 의미한다.

비교예 4

(1) 고체 촉매 성분의 제조

교반기와 적가 깔대기를 장치한 500 ml 플라스크를 질소로 퍼지시키고, 67.2 g 의 실시예 1(1) 에서와 동일한 방법으로 제조한 고체 촉매 성분 전구체 및 346 ml 의 톨루엔을 여기에 공급한다. 온도를 95 °C 로 올린 다음, 45 ml (168 mmol) 의 DIBP 을 여기에 첨가한다. 이 혼합물을 30 분간 교반한다. 그후, 여과에 의해 혼합물로부터 고체 생성물을 분리하고, 95 °C 에서 340 ml 의 톨루엔으로 2 회 세척한다. 세척된 고체 생성물에 87 ml 의 톨루엔을 첨가한다. 계속하여 6.7 ml (39.3 mmol) 의 디부틸 에테르, 3.8 ml (14.2 mmol) 의 DIBP 및 134.4 ml (1.23 몰) 의 TiCl₄ 의 혼합물을 여기에 첨가하고, 이 혼합물을 95 °C 에서 3 시간동안 교반한다. 여과에 의해 혼합물로부터 고체 생성물을 분리하고, 95 °C 에서 340 ml 의 톨루엔으로 2 회 세척한다. 세척된 고체 생성물에 68 ml 의 톨루엔을 첨가하고, 6.7 ml (39.3 mmol) 의 디부틸 에테르 및 67.2 ml (612 mmol) 의 TiCl₄ 의 혼합물을 여기에 더 첨가하고, 이 혼합물을 95 °C 에서 3 시간동안 교반한다. 여과에 의해 고체 생성물을 분리하고, 340 ml 의 톨루엔으로 3 회 세척하고, 실온에서 340 ml 의 헥산으로 2 회 더 세척한 다음, 감압하에 건조시켜, 고체 촉매 성분을 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 1.8 중량% 의 Ti 함량, 10.1 중량%의 전자 공여체 함량 및 250 m²/g 의 상대 표면적을 갖는다.

(2) 중합 반응

수소압과 부탄 및 부텐-1 의 양을 각각 660 mmHg, 및 600 g 및 100 g 으로 바꾸는 것을 제외하고는, 상기 (1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 9.8 mg 을 사용하고, 실시예 1(3) 의 방법을 반복하여, 103 g 의 중합체를 수득한다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 3500 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB

: 20.8, FR : 0.98, FRR : 27.0 및 CXS : 12.9 중량% 을 가지며, 이 결과는 α -올레핀 함량 (SCB) 을 고려할 때, CXS 값이 높음을 의미한다.

실시예 8

(1) 고체 촉매 성분의 제조

교반기와 적하 깔대기를 장치한 100 ml 플라스크를 질소로 퍼지시키고, 7.0 g 의 실시예 1(1) 에서와 동일한 방법으로 제조한 고체 촉매 성분 전구체, 35 ml 의 톨루엔, 5.1 ml (31.9 mmol) 의 페닐트리클로로실란 (PhSiCl₃ 로 약칭) 및 4.3 ml (16.0 mmol) 의 DIBP 를 여기에 공급한다. 이 혼합물을 105 °C 에서 2 시간동안 교반한다. 그 후, 혼합물로부터 여과에 의해 고체 생성물을 분리하고, 이것을 105 °C 에서 35 ml 의 톨루엔으로 4 회 세척한다. 세척된 고체 생성물에 35 ml 의 톨루엔을 첨가한다. 온도를 70 °C 로 올린 후, 3.5 ml (31.9 mmol) 의 TiCl₄ 를 여기에 첨가하고, 이 혼합물을 105 °C 에서 2 시간동안 교반한다. 그 후, 혼합물로부터 여과에 의해 고체 생성물을 분리하고, 105 °C 에서 35 ml 의 톨루엔으로 7 회 세척하고, 실온에서 35 ml 의 헥산으로 2 회 더 세척한 다음, 감압하에 건조시켜, 입자 형태가 우수한 고체 촉매 성분을 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 1.52 중량% 의 Ti 함량, 24.5 중량%의 전자 공여체 함량 및 8.5 m²/g 의 상대 표면적을 갖는다.

(2) 중합 반응

교반기를 장치한 3 리터 오토클레이브를 완전히 건조시키고 진공으로 만든다. 상기 오토클레이브에 1.2 kg/cm² 의 수소, 620 g 의 부탄 및 130 g 의 부텐-1 을 공급하고, 70 °C 로 가열한다. 여기에 에틸렌을 공급하여 분압을 6.0 kg/cm² 로 만든다. 계속하여, 15.8 mg 의 상기 (1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 및 5.7 mmol의 트리에틸알루미늄을 아르곤 압력하에 여기에 공급하여 중합 반응을 시작한다. 에틸렌을 연속적으로 공급하여 전체 압력을 고정된 수준으로 유지하면서, 70 °C 에서 3 시간동안 중합 반응을 계속한다.

중합 반응의 종료후, 미반응 단량체를 퍼지시켜 파우더성이 우수한 123 g 의 중합체를 수득한다. 오토클레이브와 교반기의 내벽에 중합체가 달라붙는 현상은 관찰되지 않았다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성화도) 은 2590 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간인 F를 알았고, 수득된 중합체는 SCB : 19.0, FR : 1.07, FRR : 25.1 및 CXS : 8.7 중량% 을 가지며, 이 결과는 상기 중합체내의 저분자량 성분의 함량이 낮다는 것을 의미한다.

실시예 9

(1) 고체 촉매 성분의 제조

전자 공여체로서 DIBP 대신에 3.4 ml (12.8 mmol) 의 디-n-부틸 프탈레이트 (DNBP 로 약칭) 을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 8(1) 의 방법을 반복하여, 입자 형태가 우수한 고체 촉매를 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 1.27 중량% 의 Ti 함량을 갖는다.

(2) 중합 반응

상기 (1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 23.0 mg 을 사용하여, 실시예 8(2) 의 방법을 반복하여, 파우더성이 우수한 31.8 g 의 중합체를 수득한다. 중합체가 오토클레이브와 교반기의 내벽에 달라붙는 현상은 거의 관찰되지 않았다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성화도) 은 460 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 12.5, FR : 0.402, FRR : 25.7 및 CXS : 2.9 중량% 을 가지며, 이 결과는 상기 중합체내의 저분자량 성분의 함량이 낮다는 것을 의미한다.

실시예 10

(1) 고체 촉매 성분의 제조

DIBP 대신에 6.3 ml (16.0 mmol) 의 DEHP 를 사용하는 것 외에는 실시예 8(1) 의 방법을 반복하여, 입자 형태가 우수한 고체 촉매를 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 1.31 중량% 의 Ti 함량, 21.0 중량% 의 전자 공여체 함량 및 5.3 m²/g 의 상대 표면적을 갖는다.

(2) 중합 반응

상기 (1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 16.5 mg 을 사용하여, 실시예 8(2) 의 방법을 반복하여, 파우더성이 우수한 110 g 의 중합체를 수득한다. 중합체가 오토클레이브와 교반기의 내벽에 달라붙는 현상은 거의 관찰되지 않았다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성화도) 은 2220 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 17.0, FR : 0.982, FRR : 24.5 및 CXS : 5.9 중량% 을 가지며, 이 결과는 상기 중합체내의 저분자량 성분의 함량이 낮다는 것을 의미한다.

실시예 11

(1) 고체 촉매 성분의 제조

DIBP 대신에 4.5 ml (16.0 mmol) 의 벤질-n-부틸 프탈레이트 (BNBP 로 약칭) 를 사용하는 것 외에는 실시예 8(1) 의 방법을 반복하여, 입자 형태가 우수한 고체 촉매를 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 3.80 중량% 의 Ti 함량을 갖는다.

(2) 중합 반응

상기 (1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 14.7 mg 을 사용하여, 실시예 8(2) 의 방법을 반복하여, 파우더성이 우수한 38.3 g 의 중합체를 수득한다. 중합체가 오토클레이브와 교반기의 내벽에 달라붙는 현상은 거의 관찰되지 않았다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 870 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 15.7 FR : 1.20, FRR : 26.5 및 CXS : 6.5 중량% 을 가지며, 이 결과는 상기 중합체내의 저분자량 성분의 함량이 낮다는 것임을 의미한다.

실시예 12

(1) 고체 촉매 성분의 제조

PhSiCl₃ 대신에 4.8 ml (31.9 mmol) 의 n-프로필트리클로로실란 (PrSiCl₃ 로 약칭) 을 사용하는 것 외에 실시예 8(1) 의 방법을 반복하여, 입자 형태가 우수한 고체 촉매를 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 1.54 중량% 의 Ti 함량, 20.0 중량% 의 전자 공여체 함량 및 7.4 m²/g 의 상대 표면적을 갖는다.

(2) 중합 반응

상기 (1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 12.9 mg 을 사용하여, 실시예 8(2) 의 방법을 반복하여, 파우더성이 우수한 92.2 g 의 중합체를 수득한다. 중합체가 오토클레이브와 교반기의 내벽에 달라붙는 현상은 거의 관찰되지 않았다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 2380 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 17.2, FR : 0.86, FRR : 25.3 및 CXS : 6.9 중량% 을 가지며, 이 결과는 상기 중합체내의 저분자량 성분의 함량이 낮다는 것을 의미한다.

실시예 13

(1) 고체 촉매 성분의 제조

PhSiCl₃ 대신에 5.6 ml (31.9 mmol) 의 p-톨릴트리클로로실란 (TlSiCl₃ 로 약칭) 을 사용하는 것 외에 실시예 8(1) 의 방법을 반복하여, 입자 형태가 우수한 고체 촉매를 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 1.59 중량% 의 Ti 함량을 갖는다.

(2) 중합 반응

상기 (1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 13.9 mg 을 사용하여, 실시예 8(2) 의 방법을 반복하여, 파우더성이 우수한 117 g 의 중합체를 수득한다. 중합체가 오토클레이브와 교반기의 내벽에 달라붙는 현상은 거의 관찰되지 않았다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 2810 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 17.5, FR : 1.08, FRR : 25.3 및 CXS : 7.3 중량% 을 가지며, 이 결과는 상기 중합체내의 저분자량 성분의 함량이 낮다는 것을 의미한다.

실시예 14

(1) 고체 촉매 성분 전구체의 제조

교반기와 적하 깔대기를 장치한 300 ml 플라스크를 질소로 퍼지시키고, 평균 입자 크기가 37 μm 이고 100 내지 5000 Å 범위의 미소공극 반경내에서의 미소공극 부피가 1.05 cc/g 인 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 26.1 g (80 °C 에서 5 시간동안 건조시킴), 123 ml 의 톨루엔, 11.4 ml (228 mmol) 의 테트라에톡시실란 및 7.9 ml (23.2 몰) 의 테트라부톡시티타늄을 여기에 공급한다. 이 혼합물을 실온에서 45 분간 교반한다.

그후, 플라스크의 온도를 5 °C 로 유지하면서 2.1 몰/l 농도의 부틸마그네슘 클로라이드의 디부틸 에테르 용액 35.5 ml 를 1 시간에 걸쳐 상기 혼합물에 첨가한다. 첨가가 끝난 후, 상기 혼합물을 5 °C 에서 0.5 시간동안 교반하고, 추가로 실온에서 3 시간동안 더 교반한다. 그 다음, 고체 생성물을 여과로 분리하고, 125 ml 의 톨루엔으로 3 회 세척하고, 125 ml 의 헥산으로 2 회 더 세척한 다음, 감압하에서 건조시켜, 37.2 g 의 갈색 고체 촉매 성분 전구체를 수득한다.

상기 고체 촉매 성분 전구체는 Mg : 4.60 중량%, Ti : 2.42 중량%, OEt : 10.06 중량% 및 OBu : 5.73 중량% 를 함유한다.

(2) 고체 촉매 성분의 제조

교반기와 적하 깔대기를 장치한 100 ml 플라스크를 질소로 퍼지시키고, 7.0 g 의 상기 (1) 에서 제조한 고체 촉매 성분 전구체, 35 ml 의 톨루엔, 1.5 ml (9.58 mmol) 의 PhSiCl₃ 및 1.3 ml (4.79 mmol) 의 DIBP 를 여기에 공급한다. 이 혼합물을 105 °C 에서 2 시간동안 교반한다. 그후, 혼합물을 여과시켜 고체 생성물을 수득하고, 이것을 105 °C 에서 35 ml 의 톨루엔으로 4 회 세척한다. 세척된 고체에 35 ml 의 톨루엔을 첨가하고, 온도를 70 °C 로 올린 후, 1.1 ml (9.58 mmol) 의 TiCl₄ 를 여기에 첨가한다. 이 혼합물을 105 °C 에서 2 시간동안 교반한다. 그 후, 혼합물로부터 여과에 의해 고체 생성물을 분리하고, 105 °C 에서 35 ml 의 톨루엔으로 4 회 세척하고, 실온에서 35 ml 의 헥산으로 2 회 더 세척한 다음, 감압하에 건조시켜, 입자 형태가 우수한 고체 촉매 성분을 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 1.01 중량% 의 Ti 함량을 갖는다.

(3) 중합 반응

상기 (2) 에서 수득한 고체 촉매 성분 30.7 mg 을 사용하고, 실시예 8(2) 의 방법을 반복하여, 파우더성이 우수한 66 g 의 중합체를 수득한다. 중합체가 오토클레이브와 교반기의 내벽에 달라붙는 현상은 거의 관찰되지 않았다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 720 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 18.5, FR : 1.26, FRR : 25.5 및 CXS : 8.5 중량% 을 가지며, 이 결과는 상기 중합체내의 저분자량 성분의 함량이 낮다는 것을 의미한다.

실시예 15

(1) 고체 촉매 성분의 제조

교반기를 장치한 400 ml 플라스크를 질소로 퍼지시키고, 21 g 의 실시예 1(1) 에서와 동일한 방법으로 제조한 고체 촉매 성분 전구체, 105 ml 의 톨루엔, 11.0 ml (95.7 mmol) 의 테트라클로로실란 (SiCl₄) 로 약칭) 및 12.8 ml (47.9 mmol) 의 DIBP 를 여기에 공급한다. 이 혼합물을 120 °C 에서 2 시간동안 교반한다. 오토클레이브를 실온으로 냉각시킨 후, 수득된 혼합물을 질소로 퍼지시킨 200 ml 플라스크로 옮긴다. 교반된 혼합물을 여과하여 고체 생성물을 수득하고, 이것을 105 °C 에서 105 ml 의 톨루엔으로 3 회 세척한다. 세척된 고체 생성물에 105 ml 의 톨루엔을 첨가하고, 온도를 70 °C 로 올린 후, 10.5 ml (95.7 mmol) 의 TiCl₄ 를 여기에 첨가한다. 이 혼합물을 105 °C 에서 2 시간동안 교반한다. 그 후, 혼합물로부터 여과에 의해 고체 생성물을 분리하고, 105 °C 에서 105 ml 의 톨루엔으로 7 회 세척하고, 실온에서 105 ml 의 헥산으로 2 회 더 세척한 다음, 감압하에 건조시켜, 입자 형태가 우수한 고체 촉매 성분을 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 2.17 중량% 의 Ti 함량, 25.6 중량%의 전자 공여체 함량 및 3.4 m²/g 의 상대 표면적을 갖는다.

(2) 중합 반응

상기 (1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 12.2 mg 을 사용하고, 실시예 8(2) 의 방법을 반복하여, 파우더성이 우수한 121 g 의 중합체를 수득한다. 중합체가 오토클레이브와 교반기의 내벽에 달라붙는 현상은 거의 관찰되지 않았다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 3220 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 20.4, FR : 1.31, FRR : 28.0 및 CXS : 10.9 중량% 을 가지며, 이 결과는 상기 중합체내의 저분자량 성분의 함량이 낮다는 것을 의미한다.

실시예 16

(1) 고체 촉매 성분의 제조

교반기를 장치한 400 ml 플라스크를 질소로 퍼지시키고, 21 g 의 실시예 1(1) 에서와 동일한 방법으로 제조한 고체 촉매 성분 전구체, 105 ml 의 톨루엔, 11.0 ml (95.7 mmol) 의 SiCl₄ 및 16.1 ml (40.7 mmol) 의 DEHP 를 여기에 공급한다. 이 혼합물을 120 °C 에서 2 시간동안 교반한다. 오토클레이브를 실온으로 냉각시킨 후, 수득된 혼합물을 질소로 퍼지시킨 200 ml 플라스크로 옮긴다. 교반된 혼합물을 여과하여 고체 생성물을 수득하고, 이것을 105 °C 에서 105 ml 의 톨루엔으로 3 회 세척한다. 세척된 고체 생성물에 105 ml 의 톨루엔을 첨가하고, 온도를 70 °C 로 올린 후, 10.5 ml (95.7 mmol) 의 TiCl₄ 를 여기에 첨가한다. 이 혼합물을 105 °C 에서 1 시간동안 교반한다. 그 후, 혼합물로부터 여과에 의해 고체 생성물을 분리하고, 105 °C 에서 105 ml 의 톨루엔으로 7 회 세척하고, 실온에서 105 ml 의 헥산으로 2 회 더 세척한 다음, 감압하에 건조시켜, 입자 형태가 우수한 고체 촉매 성분을 수득한다. 상기 고체 촉매 성분은 0.91 중량% 의 Ti 함량, 19.2 중량%의 전자 공여체 함량 및 4.3 m²/g 의 상대 표면적을 갖는다.

(2) 중합 반응

상기 (1) 에서 수득한 고체 촉매 성분 15.9 mg 을 사용하고, 실시예 8(2) 의 방법을 반복하여, 파우더성이 우수한 124 g 의 중합체를 수득한다. 중합체가 오토클레이브와 교반기의 내벽에 달라붙는 현상은 거의 관찰되지 않았다.

촉매당 중합체 생산 (중합 활성도) 은 2600 g-중합체/g-고체 촉매 성분/시간이고, 수득된 중합체는 SCB : 19.5, FR : 1.37, FRR : 25.6 및 CXS : 9.2 중량% 을 가지며, 이 결과는 상기 중합체내의 저분자량 성분의 함량이 낮다는 것을 의미한다.

발명의 효과

본 발명에 의해, 입자성이 매우 우수한 올레핀 중합용 고체 촉매 성분, 및 단위 촉매당 중합 활성도가 충분히 높아서 중합 반응후 수득된 중합체로부터 촉매 잔류물을 제거할 필요가 없는 올레핀 중합용 촉매, 그리고 파우더성이 우수하고 저분자량 성분의 함량이 낮은 올레핀 중합체의 제조 방법이 제공된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

마그네슘 원자, 티타늄 원자 및 히드로카르빌옥시기를 함유하는 고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 원소 주

기울표의 13(IIIa)족 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A) 및 전자 공여체 (B) 와 접촉시켜 수득되는, 올레핀 중합용 고체 촉매 성분.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 할로게노 화합물 (A) 가 하기의 화학식으로 표현되는 화합물인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분 :



(식중, M 은 원소 주기율표의 13(IIIa)족 또는 14(IVa)족의 원소에 속하는 원자이고, R 은 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기이고, X 는 할로겐 원자이며, m 은 M 의 원자가이고, 'a' 는 $0 < a \leq m$ 을 만족시키는 수이다).

청구항 3

제 1 항에 있어서, 할로게노 화합물 (A) 가 하기의 화학식으로 표현되는 화합물인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분 :



(식중, R 은 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기이고, X 는 할로겐 원자이며, 'a' 는 $0 < a \leq 4$ 를 만족시키는 수이다).

청구항 4

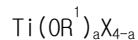
제 1 항에 있어서, 전자 공여체 (B) 가 유기 산 에스테르 또는 에테르인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 전자 공여체 (B) 가 프탈산의 디알킬 에스테르인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 6

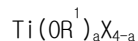
제 1 항에 있어서, 고체 촉매 성분 전구체 (C) 가, Si-O 결합을 갖는 유기규소 화합물 (1) 의 존재하에 하기식으로 표현되는 티타늄 화합물 (2) 를 유기마그네슘 화합물 (3) 으로 환원시켜 수득된 3 가 티타늄 원자-함유 고체 생성물인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분 :



(식중, R¹ 은 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기이고, X 는 할로겐 원자이며, 'a' 는 $0 < a \leq 4$ 를 만족시키는 수이다).

청구항 7

제 1 항에 있어서, 고체 촉매 성분 전구체 (C) 가, Si-O 결합을 갖는 유기규소 화합물 (1) 및 다공질 담체 (4) 의 존재하에 하기식으로 표현되는 티타늄 화합물 (2) 를 유기마그네슘 화합물 (3) 으로 환원시켜 수득된 3 가 티타늄 원자-함유 고체 생성물인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분 :



(식중, R¹ 은 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기이고, X 는 할로겐 원자이며, 'a' 는 $0 < a \leq 4$ 를 만족시키는 수이다).

청구항 8

제 7 항에 있어서, 다공질 담체 (4) 가 유기 다공질 중합체인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 9

고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 원소 주기율표의 13(IIIa)족 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A) 및 전자 공여체 (B) 와 접촉시켜 수득된 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 (I) 과 유기알루미늄 화합물 (II) 을 함유하는, 올레핀 중합용 촉매.

청구항 10

고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 원소 주기율표의 13(IIIa)족 또는 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A) 및 전자 공여체 (B) 와 접촉시켜 수득된 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 (I) 과 유기알루미늄 화합물 (II) 을 함유하는 올레핀 중합용 촉매로 올레핀을 중합시키는 것으로 이루어진, 올레핀 중합체의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 올레핀 중합체가 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

마그네슘 원자, 티타늄 원자 및 히드로카르빌옥시기를 함유하는 고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 원소 주기율표의 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A') 및 전자 공여체 (B) 와 접촉시켜 수득된 중간 생성물을 티타늄-할로겐 결합을 갖는 화합물 (D) 와 접촉시켜 수득되는, 올레핀 중합용 고체 촉매 성분.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 할로게노 화합물 (A') 가 하기의 화학식으로 표현되는 화합물인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분 :



(식중, M 은 원소 주기율표의 14(IVa)족의 원소에 속하는 원자이고, R 은 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기이고, X 는 할로겐 원자이며, m 은 M 의 원자가이고, 'a' 는 $0 < a \leq m$ 을 만족시키는 수이다).

청구항 14

제 12 항에 있어서, 할로게노 화합물 (A') 가 하기의 화학식으로 표현되는 화합물인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분 :



(식중, R 은 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기이고, X 는 할로겐 원자이며, 'a' 는 $0 < a \leq 4$ 를 만족시키는 수이다).

청구항 15

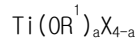
제 12 항에 있어서, 전자 공여체 (B) 가 유기 산 에스테르 또는 에테르인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 16

제 12 항에 있어서, 전자 공여체 (B) 가 프탈산의 디알킬 에스테르인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 17

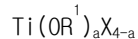
제 12 항에 있어서, 고체 촉매 성분 전구체 (C) 가, Si-O 결합을 갖는 유기규소 화합물 (1) 의 존재하에 하기식으로 표현되는 티타늄 화합물 (2) 를 유기마그네슘 화합물 (3) 으로 환원시켜 수득된 3 가 티타늄 원자-함유 고체 생성물인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분 :



(식중, R¹ 은 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기이고, X 는 할로겐 원자이며, 'a' 는 $0 < a \leq 4$ 를 만족시키는 수이다).

청구항 18

제 1 항에 있어서, 고체 촉매 성분 전구체 (C) 가, Si-O 결합을 갖는 유기규소 화합물 (1) 및 다공질 담체 (4) 의 존재하에 하기식으로 표현되는 티타늄 화합물 (2) 를 유기마그네슘 화합물 (3) 으로 환원시켜 수득된 3 가 티타늄 원자-함유 고체 생성물인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분 :



(식중, R¹ 은 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기이고, X 는 할로겐 원자이며, 'a' 는 $0 < a \leq 4$ 를 만족시키는 수이다).

청구항 19

제 7 항에 있어서, 다공질 담체 (4) 가 유기 다공질 중합체인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 20

고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 원소 주기율표의 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A') 및 전자 공여체 (B) 와 접촉시켜 수득된 중간 생성물을 티타늄-할로겐 결합을 갖는 화합물 (D) 와 접촉시켜 수득된 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 (I') 와 유기알루미늄 화합물 (II) 을 함유하는, 올레핀 중합용 촉매.

청구항 21

고체 촉매 성분 전구체 (C) 를 원소 주기율표의 14(IVa)족 원소의 할로게노 화합물 (A') 및 전자 공여체 (B) 와 접촉시켜 수득된 중간 생성물을 티타늄-할로겐 결합을 갖는 화합물 (D) 와 접촉시켜 수득된 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 (I') 와 유기알루미늄 화합물 (II) 을 함유하는 올레핀 중합용 촉매로 올레핀을 중합시키는 것으로 이루어진, 올레핀 중합체의 제조 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 올레핀 중합체가 에틸렌과 α -올레핀과의 공중합체인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

마그네슘 원자, 티타늄 원자, 할로겐 원자 및 전자 공여체를 함유하고 상대 표면적이 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만인 올레핀 중합용 고체 촉매 성분.

청구항 24

제 23 항에 있어서, 전자 공여체를 약 10 중량% 이상의 양으로 함유하는 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 25

제 23 항에 있어서, 전자 공여체 (B) 가 유기 산 에스테르인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 26

제 23 항에 있어서, 전자 공여체 (B) 가 프탈산의 디알킬 에스테르인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 27

마그네슘 원자, 티타늄 원자, 할로겐 원자 및 전자 공여체를 함유하고 상대 표면적이 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만인 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 (I') 와 유기알루미늄 화합물 (II) 를 함유하는, 올레핀 중합용 촉매.

청구항 28

마그네슘 원자, 티타늄 원자, 할로겐 원자 및 전자 공여체를 함유하고 상대 표면적이 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만인 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 (I') 와 유기알루미늄 화합물 (II) 를 함유하는 올레핀 중합용 촉매로 올레핀을 중합시키는 것으로 이루어진, 올레핀 중합 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서, 올레핀 중합체가 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체인 것을 특징으로 하는 방법.