(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월02일
(11) 등록번호 10-0973457
(24) 등록일자 2010년07월27일

(51) Int. Cl.
C08F 4/64 (2006.01) *C08F 4/654* (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7014862
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년03월17일
심사청구일자 2008년03월17일
(85) 번역문제출일자 2003년11월14일
(65) 공개번호 10-2004-0095605
(43) 공개일자 2004년11월15일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/002819
(87) 국제공개번호 WO 2003/082930
국제공개일자 2003년10월09일
(30) 우선권주장
02076256.3 2002년03월29일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US0612730 A
WO0199844009 A1
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘
이탈리아 20124 밀라노 비아 페르골레시 25
(72) 발명자
에반젤리스티다니엘레
이탈리아 이-44100 페라라 비아 델 캄포 28
콜리나잔니
이탈리아 이-44044 카사나-페라라 비아 21 아프릴레 1945 3
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 박함용

(54) 마그네슘 디클로라이드-에탄올 첨가생성물 및 그로부터수득된 촉매 성분

(57) 요 약

본 발명은 임의로 첨가생성물 총 중량 기준으로, 1 중량% 이하의 물을 함유하고, 최고 용융 온도(Tm) 피크가 109 ℃ 를 초과하고, 103 J/g 이하의 관련된 용융 엔탈피(H)를 갖는 DSC 프로파일을 특징으로 하는 $MgCl_2 \cdot mEtOH$ (식 중, m은 2.5 내지 3.2 이다) 첨가생성물에 관한 것이다. 본 발명의 첨가생성물로부터 수득되는 촉매 성분은 선행 기술의 첨가생성물로부터 제조된 촉매에 비하여 향상된 활성를 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매를 제공할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

첨가생성물 총 중량 기준으로, 1 중량% 이하의 물을 함유하고, 최고 용융 온도(Tm) 피크가 109℃ 를 초과하고, 103 J/g 이하의 관련된 용융 엔탈피(ΔH)를 갖는 DSC 다이어그램을 특징으로 하는 $MgCl_2 \cdot mEtOH$ (식 중, m은 2.5 내지 3.2 이다) 첨가생성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 최고 용융 온도(Tm) 피크와 관련된 용융 엔탈피가 102 J/g 미만인 첨가생성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 3 항에 따른 첨가생성물과 원소 주기율표의 IV 내지 VI 족의 전이금속 화합물의 반응에 의해서 수득되는 생성물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 5

제 4 항에 따른 촉매 성분과 알루미늄 알킬 화합물을 접촉시켜 수득되는 생성물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 6

제 5 항에 따른 촉매의 존재 하에서 수행되는, 식 $CH_2=CHR$ (식 중, R은 수소 또는 탄소수 1-12 의 탄화수소 라디칼이다)의 올레핀 중합 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 특정한 화학적 및 물리적 특성을 특징으로 하는 마그네슘 디클로리드/에탄올 첨가생성물에 관한 것이다. 본 발명의 첨가생성물은 올레핀 중합용 촉매 성분의 전구체로서 특히 유용하다.

배 경 기 술

[0002] 올레핀 중합용 촉매 성분의 제조에 있어서 $MgCl_2$ ·알코올 첨가생성물 및 이의 용도는 당업계에서 주지되어 있다. 할로겐화된 전이금속 화합물과 $MgCl_2$ ·nEtOH 첨가생성물을 반응시켜서 수득되는, 올레핀 중합용 촉매 성분은 USP 4,399,054에 기재되어 있다. 비혼화성 분산 매질에 용융된 첨가생성물을 유화시키고 냉각 유체에 에멀션을 급냉시켜 구형 입자 형태로 첨가생성물을 수집함으로써 첨가생성물을 제조한다. 첨가생성물의 결정도에 관하여 어떠한 물리적 특징도 보고되지 않았다.

[0003] 개선된 특징을 가지고 있고, 5°내지 15°사이의 2Θ회절각 범위 내에서, 3 개의 주요 회절선이 8.8 ±0.2°, 9.4 ±0.2°및 9.8 ±0.2°의 회절각 2Θ에 존재하고, 가장 강한 회절선이 2Θ=8.8 ±0.2°의 것이고, 다른 두 회절선의 강도가 가장 강한 회절선 강도의 0.2배 이상인 특정 X선 회절 스펙트럼을 특징으로 하는 $MgCl_2$ ·알코올 첨가생성물이 WO98/44009에 개시되어 있다. 상기 첨가생성물은 식 $MgCl_2$ ·mEtOH·nH_2O (식 중, m은 2.2 내지 3.8 이고 n은 0.01 내지 0.6 이다)가 될 수 있다. 전술한 X선 스펙트럼에 부가하여, 전술한 첨가생성물은 90℃ 미만의 온도에서 어떠한 피크도 존재하지 아니하거나, 상기 온도 미만에서 피크가 존재한다 하더라도 상기 피크와 관련된 용융 엔탈피가 총 용융 엔탈피의 30% 미만인 시차주사열량법(DSC) 프로파일을 특징으로 한다. 실시예에 보고된 방법에 따라 제조된 첨가생성물은 항상 가장 높은 온도에서 피크가 109℃에 도달

하지 못하고, 즉 100 - 108℃ 범위 내에 해당하는 DSC 프로파일을 갖는다.

[0004] 상기 첨가생성물은 긴 반응 시간 및 불활성 희석액의 부재 또는 기화 알코올의 사용과 같은 조건하에서 $MgCl_2$ 및 알코올간의 반응에 관련된 특정 제조 방법에 의하여 수득된다. 물 함량에 대해서는, 실시예에 아무런 기재가 없다. 상기 첨가생성물로부터 수득되는 촉매 성분은 선행 기술의 첨가생성물로부터 수득되는 것보다 증가된 활성을 갖는다. 그러나, 산업 플랜트의 가동에서 수득될 수 있는 경제적 이득 면에서 여전히 개선된 활성을 가지는 촉매 성분의 유용성이 필요하다.

발명의 상세한 설명

[0005] 본 출원인은 특정한 화학적 및 물리적 특성을 가지는 새로운 $MgCl_2 \cdot mEtOH$ 첨가생성물을 현재 발견하였다. 본 발명의 첨가생성물은 전이금속 화합물에 상기의 것을 반응시켜 올레핀 중합용 촉매 성분을 제조하기 위하여 사용될 수 있다. 본 발명의 첨가생성물로부터 수득된 촉매 성분은 선행 기술의 첨가생성물로부터 제조되는 촉매에 비하여 향상된 활성을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매를 제공할 수 있다.

[0006] 그러므로 본 발명은 임의로 상기 첨가생성물 총 중량 기준으로, 최대 1 중량% 이하의 물을 함유하고, 최대 용융 온도(Tm) 피크가 109℃ 를 초과하고, 관련된 용융 엔탈피(ΔH)가 103 J/g 이하인 DSC 다이어그램(프로파일)을 특징으로 하는 $MgCl_2 \cdot mEtOH$ (식 중, m은 2.5 내지 3.2 이다) 첨가생성물에 관한 것이다.

[0007] 바람직하게는 물 함량은 0.8 중량% 미만, 바람직하게는 0.6 중량% 미만이다. 특정한 면에 있어서 최고 용융 온도(Tm) 피크는 110 °C 를 초과하고, 더욱 바람직하게는 111 °C 를 초과한다. 바람직하게는, 상기와 관련된 용융 엔탈피는 102 J/g 미만이고, 가장 바람직하게는 97-101 J/g 범위이다.

[0008] 특히 흥미로운 것은 첨가생성물이, DSC 다이어그램(프로파일)에서, 단지 하나의 피크만을 보여준다는 것이지만, 그러나 95-98℃ 영역에서 추가 피크가 존재할 수도 있다. 그러나 후자의 경우에, 이와 관련된 용융 엔탈피는 총 용융 엔탈피의 30% 미만이고, 바람직하게는 20 미만이고, 더욱 바람직하게는 10% 미만이다. DSC 분석은 하기의 장치 및 방법을 사용하여 수행된다.

[0009] 또한 본 발명의 첨가생성물은, 5 °내지 15 °사이의 2Θ회절각 범위 내에서, 3개의 주요 회절선이 8.8 ±0.2 °, 9.4 ±0.2 ° 및 9.8 ±0.2 °의 회절각 2Θ에 존재하고, 가장 강한 회절선이 2Θ=8.8 ±0.2 °의 것이고, 다른 두 개의 회절선의 강도가 가장 강한 회절선 강도의 0.2배 이상인 X선 회절 스펙트럼을 특징으로 하는 것이 가능하지만, 엄격하게 요구되지는 않는다.

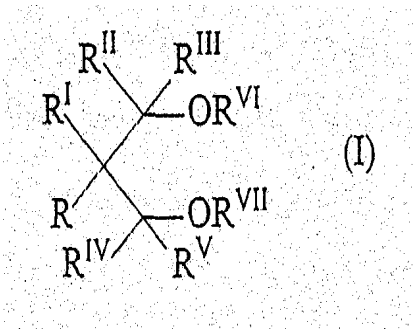
[0010] 본 발명의 첨가생성물은 몇가지 방법에 따라서 제조될 수 있다. 특히 WO98/44009에 기재된 일반적인 방법은 물 함량을 조심스럽게 조절하는 것에 조건부로 적합하다. 반응물의 물함량에 특별한 주의를 기울여야 한다. $MgCl_2$ 및 EtOH 양자는 실제로 고흡수성이고, 물을 그 구조에 혼입하는 경향이 있다. 그 결과, 반응물의 물 함량이 상대적으로 높으면, 최종 $MgCl_2$-EtOH 첨가생성물은 물이 별도의 성분으로서 첨가되지 않더라도 너무 높은 물 함량을 함유할 수도 있다. 고체 또는 유체에서 물 함량을 조절하거나 낮추는 수단은 당업계에서 주지되어 있다. $MgCl_2$ 의 물 함량은 예를 들면 고온의 오븐에서 건조시키거나 물에 반응성이 있는 화합물과 반응시켜 낮출 수 있다. 예로서, HCl 스트림은 $MgCl_2$ 에서 물을 제거하는데 사용될 수 있다. 증류와 같은 다양한 기술에 의하거나 또는 유체를 분자체와 같은 물을 제거할 수 있는 물질과 접촉시켜 유체로부터 물을 제거할 수 있다. 일단 상기 처방이 시행된 후에는, 본 발명의 첨가생성물을 얻기 위한 염화마그네슘 및 에탄올간의 반응은 다양한 방법에 따라 수행될 수 있다. 상기 방법중 하나에 따라서, 용융된 첨가생성물에 비혼화성 및 화학적으로 불활성인 불활성 액체에 염화마그네슘 입자를 분산시키고, $MgCl_2 \cdot$에탄올 첨가생성물의 용융 온도 이상의 온도로 시스템을 가열한 후, 증기 상(phase)에서 알코올 적정량을 첨가하여 첨가생성물을 제조한다. 첨가생성물이 완전히 용융될 때까지 온도를 상기 값으로 유지한다.

[0011] 이어서 용융된 첨가생성물을 그것에 비혼화성 및 화학적으로 불활성인 액체 매질에 유화시킨 후에, 불활성 냉각 액체에 첨가생성물을 접촉시켜서 급냉시켜, 첨가생성물을 고체화시킨다. $MgCl_2$ 가 분산되는 액체는 용융된 첨가생성물에 비혼화성 및 화학적으로 불활성인 임의의 액체도 될 수 있다. 예를 들면, 실리콘 오일 뿐만 아니라 지방족, 방향족, 또는 시클로지방족 탄화수소가 사용될 수 있다. 바셀린 오일같은 지방족 탄화수소가 특히 바람직하다. $MgCl_2$ 입자가 불활성 액체에 분산된 후에, 바람직하게는 125℃를 초과하는 온도로, 더욱 바람직하게는 150℃를 초과하는 온도로 혼합물을 가열한다. 통상적으로, 기화된 알코올을 혼합물의 온도 이하의 온도에서 첨가한다. 또 다른 방법에 의하면, 불활성 액체 분산제 없이 $MgCl_2$ 및 알코올을 접촉시키고, $MgCl_2$-알코올 첨가생성물의 용융 온도 이상으로 시스템을 가열하고, 완전히 용융된 첨가생성물을 수득하기

위하여 상기의 상태를 유지하여 본 발명의 첨가생성물을 제조한다. 이어서 상기 용융된 첨가생성물을 그것에 비혼화성 및 화학적으로 불활성인 액체 매질에 유화시키고, 최종적으로 불활성 냉각 액체에 첨가생성물을 접촉시켜서 급냉시켜, 첨가생성물을 고체화시킨다. 특히, 첨가생성물을 바람직하게는, 교반하에서, 10시간 이상, 바람직하게는 10 내지 150 시간, 더욱 바람직하게는 20 내지 100시간 동안 그것의 용융 온도 이상의 온도에서 유지한다. 대안적으로, 첨가생성물을 고체화시키기 위하여, 융용된 첨가생성물의 스프레이 냉각 방법이 수행될 수 있다. 상기 모든 방법은 올레핀 중합용, 특히 기체 상의 중합 방법용 구형의 촉매 성분의 제조에 매우 적합한 구형 형태를 갖는 고체 첨가생성물을 제공한다.

[0012] 올레핀 중합에 사용되는 상기 촉매 성분은 본 발명의 첨가생성물 및 원소 주기율표(신규 표시법)의 4-6족 중의 하나인 전이금속 화합물을 반응시켜 수득될 수 있다. 전이금속 화합물 중에서, 특히 식 $Ti(OR)_nX_{y-n}$ (식 중, n은 0 내지 y 를 포함하고; y는 티탄의 원자가이고; X는 할로겐이고, R은 탄소수 1-8의 알킬 라디칼 또는 COR기이다)인 티탄 화합물이 바람직하다. 상기 중에서, 특히 티탄 테트라할로겐화물 또는 할로겐알콜레이트 같은 하나 이상의 Ti-할로겐 결합을 가지는 티탄 화합물이 바람직하다. 바람직한 특정 티탄 화합물은 $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OBu)_3Cl$ 이다. 바람직하게는 냉각 $TiCl_4$ (일반적으로 0℃) 중에 첨가생성물을 현탁하여 반응을 수행한 후; 상기의 방법으로 수득한 혼합물을 80-130℃ 까지 가열하고, 0.5-2 시간 동안 상기 온도에서 유지한다. 그 후에, 과량의 $TiCl_4$ 를 제거하고, 고체 성분을 회수한다. $TiCl_4$ 처리는 1 회 이상 수행될 수 있다. 전이금속 화합물 및 첨가생성물 간의 반응은 특히 올레핀 중합용 입체특이성 촉매 제제를 제조하는 경우에는 전자 공여 화합물(내부 공여체)의 존재하에서 수행될 수 있다. 상기 전자 공여 화합물은 에스테르, 에테르, 아민, 실란 및 케톤으로부터 선택될 수 있다. 상기 접촉의 결과, 전자 공여 화합물은 촉매 성분 상에 침전되어 남는다. 특히, 예를 들면 벤조산, 프탈산, 말론산 및 숙신산의 에스테르 같은 모노 또는 폴리카르복실산의 알킬 및 아릴 에스테르가 바람직하다. 상기 에스테르의 특정 예는 n-부틸프탈레이트, 디이소부틸프탈레이트, 디-n-옥틸프탈레이트, 디에틸 2,2-디이소프로필숙시네이트, 디에틸 2,2-디시클로헥실숙시네이트, 에틸벤조에이트 및 p-에톡시 에틸벤조에이트이다. 더욱이, 하기 화학식(I)의 1,3 디에테르 또한 유리하게 사용될 수 있다:

화학식 I

[0013] 

[0014] [식 중, 서로 동일하거나 상이한, R, R^{I}, R^{II}, R^{III}, R^{IV} 및 R^{V} 은 수소 또는 탄소수 1 내지 18 의 탄화수소라디칼이고, 서로 동일하거나 상이한, R^{VI} 및 R^{VII} 은 R-R^{V} 과 동일한 의미를 가지며(단, 이는 수소일 수 없다); 하나 이상의 R-R^{VII} 기는 연결되어 고리를 형성할 수 있다]. R^{VI} 및 R^{VII} 이 C_1-C_4 알킬라디칼로부터 선택되는 1,3-디에테르가 특히 바람직하다.

[0015] 전자 공여 화합물은 일반적으로 마그네슘에 대하여 1:4 내지 1:20 을 포함하는 몰비로 존재한다.

[0016] 바람직하게는, 고체 촉매 성분 입자는 실질적으로 구형 형태 및 5 내지 150㎛ 를 포함하는 평균 직경을 갖는다. 실질적인 구형 형태라는 용어는 보다 큰 축 및 보다 작은 축간의 비가 1.5 이하이고, 바람직하게는 1.3 이하인 그런 입자를 의미한다.

[0017] 전이금속 화합물과의 반응 전에, 본 발명의 첨가생성물은 또한 알코올 함량을 줄이고, 첨가생성물 자체의 다공성을 증가시키는 것을 목적으로 하는 탈알코올 처리를 할 수 있다. 탈알코올화는 EP-A-395083 에 기재된 것과 같은 공지된 방법에 따라 수행될 수 있다. 탈알코올 처리의 정도에 따라서, 일반적으로 $MgCl_2$ 의 몰당 0.1 내지 2.6 몰 범위의 알코올 함량을 가지는 부분적으로 탈알코올 된 첨가생성물을 수득할 수 있다. 탈알

코올 처리 후에, 전술한 바에 따라, 첨가생성물을 전이금속 화합물과 반응시켜서 고체 촉매 성분을 수득한다.

[0018] 본 발명에 따른 고체 촉매 성분은 일반적으로 10 내지 500m^2/g, 바람직하게는 20 내지 350m^2/g 인 표면적(B.E.T. 방법에 의하여) 및 0.15 cm^3/g 초과, 바람직하게는 0.2 내지 0.6 cm^3/g 인 총 다공성(B.E.T. 방법에 의하여)을 보여준다. 놀랍게도, 본 발명의 첨가생성물을 부분적으로 탈알코올화시켜 차례로 수득된 $MgCl_2$-알코올 첨가생성물과 전이금속 화합물의 반응 생성물을 포함하는 촉매 성분은, 선행 기술의 탈알코올된 첨가생성물로부터 제조되는 촉매 성분에 비해서, 특히 활성 면에서, 개선된 특성을 보여준다. 본 발명의 촉매 성분은 Al-알킬 화합물과 반응하여, 알파-올레핀 CH_2=CHR (식 중, R은 수소 또는 탄소수 1-12 의 탄화수소기이다) 중합용 촉매를 형성한다. 알킬-Al 화합물은 바람직하게는 예를 들면 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄같은 트리알킬 알루미늄 화합물 중에서 선택된다. 또한 임의로 상기 트리알킬 알루미늄 화합물과 혼합물로 알킬알루미늄 할로겐화물, 알킬알루미늄 수소화물 또는 $AlEt_2Cl$ 및 $Al_2Et_3Cl_3$ 같은 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드를 사용하는 것이 가능하다.

[0019] 알루미늄/티탄 비는 1을 초과하고, 일반적으로는 20 내지 800 을 포함한다. 예를 들면 프로필렌 및 1-부텐 같은 알파-올레핀 입체규칙성 중합의 경우에, 내부 공여체로서 사용되는 화합물과 동일하거나 상이할 수 있는 전자 공여 화합물(외부 공여체)이 상기 개시된 촉매의 제조에 사용될 수 있다. 내부 공여체가 폴리카르복실산의 에스테르, 특히 프탈레이트인 경우에, 외부 공여체는 바람직하게는 하나 이상의 Si-OR 결합을 함유하고, 식 $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$ (식 중, a 및 b는 0 내지 2의 정수이고, c는 1 내지 3의 정수이고, 합계(a+b+c)는 4이고; R^1, R^2, 및 R^3 는 탄소수 1-18 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴라디칼이다)를 갖는 실란 화합물에서 선택된다. 특히 a가 1 이고, b가 1 이고, c 가 2 이고, 하나 이상의 R^1 및 R^2 가 탄소수 3-10의 알킬, 시클로알킬 또는 분지형 알킬기로부터 선택되고, R^3 는 C_1-C_{10} 알킬기, 특히 메틸인 규소 화합물이 바람직하다. 상기 바람직한 규소 화합물의 예는 메틸시클로헥실디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸-t-부틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란이다. 더욱이, a가 0 이고, c 가 3 이고, R^2 가 분지형 알킬 또는 시클로알킬기이고 R^3 가 메틸인 규소 화합물이 또한 바람직하다. 상기 바람직한 규소 화합물의 예는 시클로헥실트리메톡시실란, t-부틸트리메톡시실란 및 텍실트리메톡시실란이다.

[0020] 또한 전술한 화학식을 갖는 1,3-디에테르는 외부 공여체로 사용될 수 있다. 그러나 1,3-디에테르가 내부 공여체로 사용되는 경우에, 촉매의 입체특이성이 이미 충분히 높기 때문에, 외부 공여체의 사용을 피할 수 있다.

[0021] 상기 제시하였듯이 본 발명의 성분 및 그로부터 수득되는 촉매는 식 CH_2=CHR(식 중, R은 수소 또는 탄소수 1-12 의 탄화수소기이다)의 올레핀 (공)중합 과정에 적용된다.

[0022] 본 발명의 촉매는 당업계에서 공지된 임의의 올레핀 중합 방법에 사용될 수 있다. 이는 예를 들면 희석제로서 불활성 탄화수소 용매를 사용하는 슬러리 중합 또는 반응 매질로서 액상 단량체(예를 들면 프로필렌)를 사용하는 벌크(bulk) 중합에 사용될 수 있다. 더욱이, 이는 하나 이상의 유동층 또는 기계적 교반층 반응기에서 작동하는 기체상에서 수행되는 중합 방법에 또한 사용될 수 있다.

[0023] 상기 중합은 일반적으로 20 내지 120℃, 바람직하게는 40 내지 80℃의 온도에서 수행된다. 중합이 기체 상에서 수행되는 경우에, 사용 압력은 일반적으로 0.1 내지 10 MPa, 바람직하게는 1 내지 5 MPa 이다. 벌크중합에서 사용 압력은 일반적으로 1 내지 6 MPa, 바람직하게는 1.5 내지 4 MPa 이다.

[0024] 본 발명의 촉매는 넓은 범위의 폴리올레핀 생성물을 제조하는데 매우 유용하다. 제조될 수 있는 올레핀 중합체의 특정 예는 하기와 같다: 에틸렌 단독 중합체 및 탄소수 3-12의 알파-올레핀과 에틸렌의 공중합체를 함유하는, 고밀도 에틸렌 중합체(0.940 g/cc 를 초과하는 밀도를 가지는, HDPE); 탄소수 3 내지 12 의 하나 이상의 알파-올레핀과의 에틸렌 공중합체로 구성되고, 에틸렌으로부터 유도된 단위체(unit)의 몰 함량이 80 % 초과인 선형의 저밀도 폴리에틸렌(0.940 g/cc 미만의 밀도를 가지는, LLDPE) 및 매우 저밀도 및 초저밀도 폴리에틸렌(0.920 g/cc 미만 내지 0.880 g/cc 까지의 밀도를 가지는, VLDPE 및 ULDPE); 프로필렌으로부터 유도된 단위체의 함량이 85 중량% 초과인 이소택틱 폴리프로필렌 및 프로필렌 및 에틸렌 및/또는 기타 알파-올레핀의 결정성 공중합체; 1-부텐으로부터 유도된 단위체 함량이 1 내지 40 중량% 인 프로필렌 및 1-부텐의 공중합체; 에틸렌 및/또는 기타 알파-올레핀과 프로필렌의 공중합체를 포함하는 무정형 상 및 결정성 폴리프로필렌 기질을 포함하

는 이상(heterophasic) 공중합체.

[0025] 하기 실시예가 설명을 위해서 제시되나, 본 발명을 그 자체로 한정하지 않는다.

[0026] 특성

[0027] 하기 보고된 특성은 하기의 방법에 따라 결정되었다: DSC 측정은 5-125℃ 범위 내에서 5℃/분의 스캐닝 속도로 METTLER DSC 30 기구를 사용하여 수행되었다. 샘플의 수화를 방지하기 위하여 건조한 박스 안에서 샘플로 채워진 40㎕ 용적의 알루미늄 캡슐을 사용하였다.

실 시 예

[0028] 촉매 성분의 제조를 위한 일반적인 방법

[0029] 교반기가 장착된 1ℓ 강철 반응기에, 0℃ 에서 $TiCl_4$ 800cm^3 를 도입하였고; 실온에서 교반하면서 첨가생성물 16 g을 내부 공여체로서 상당량의 디이소부틸프탈레이트와 함께 도입하여 공여체/마그네슘 몰 비가 10이 되게 하였다. 전체를 90분에 걸쳐 100℃ 로 가열하고, 상기 상태를 120 분에 걸쳐 유지시켰다. 교반을 멈추고, 30 분 후에 온도를 100℃ 로 유지하면서 침전된 고체로부터 액상을 분리하였다. $TiCl_4$ 750 cm^3 를 첨가하고 120℃ 에서 10 분에 걸쳐 상기 혼합물을 가열하고 교반하에(500rpm) 상기 상태를 60 분간 유지하면서 상기 고체에 대한 추가 처리를 수행하였다. 교반을 멈추고, 30 분 후에 온도를 120℃ 로 유지하면서 침전된 고체로부터 액상을 분리하였다. 그 후에 60℃ 에서 무수 헥산 500 cm^3를 이용하여 3회 세정하고, 실온에서 무수 헥산 500 cm^3를 이용하여 3회 세정하였다. 수득된 고체 촉매 성분을 40 내지 45℃ 범위의 온도에서 질소 대기 진공 하에서 건조하였다.

[0030] 중합 시험을 위한 일반적 방법

[0031] 교반기, 압력 계기, 온도계, 촉매 제공계, 단량체 제공선 및 온도조절 재킷이 장착된 4 리터 강철 오토클레이브를 사용하였다. 반응기에 고체 촉매 성분 0.01 g, TEAL 0.76 g, 디시클로펜틸디메톡시실란 0.076 g, 프로필렌 3.2 ℓ, 및 수소 1.5 ℓ를 충전하였다. 상기 시스템을 교반하에, 10 분에 걸쳐 70℃ 로 가열하였고, 120 분간 상기 상태를 유지하였다. 중합의 최종 단계에서 임의의 미반응 단량체를 제거함으로써 중합체를 회수하였고, 진공 하에서 건조하였다.

[0032] 실시예 1

[0033] 실온에서 무수 EtOH 115.3 g을 함유하고 IKA RE 166 교반기가 장착된 용기 반응기에, 교반하에서 0.3 %의 물을 함유하는 $MgCl_2$ 81.7 g 을 도입하였다. $MgCl_2$의 첨가를 마치면, 온도를 125℃ 로 올리고, 3 시간 동안 상기 상태를 유지하였다. 그 후 OB55 바셀린 오일 1600 cm^3를 도입하고, 온도를 125℃ 로 유지하면서, 1500 rpm 으로 교반하였고 그 상태를 2 분동안 유지하였다. 상기 시간 후에, 상기 혼합물을 교반하에서 보존되고, 최종 온도가 12℃ 를 넘지 않도록 냉각한 헥산을 함유한 용기에 부었다. 12 시간 후에 회수한 $MgCl_2 \cdot EtOH$ 첨가생성물의 고체 입자를 헥산으로 세정하고, 진공 하에서 40℃로 건조하였다. 조성 분석은 상기의 것이 57.7 중량% EtOH 및 0.3 % 의 물을 함유하고 있음을 나타냈다.

[0034] DSC 프로파일은 관련된 용융 엔탈피 97.75 J/g 을 가지는, 112.3℃의 피크를 보여주었다. 일반적인 방법에 따라 제조된, 촉매 성분은 전술한 일반적인 중합 방법에 따라 시험되었고, 표 1에 상기 결과를 제시하였다.

[0035] 실시예 2

[0036] 실온에서 무수 에탄올 139.16 g 을 함유하고, IKA RE 166 교반기가 장착된 용기 반응기에, 교반하에서 0.3 %의 물을 함유하는 $MgCl_2$ 94.64 g 을 도입하였다. 일단 $MgCl_2$의 첨가를 마치면, 온도를 125℃ 로 올리고, 3 시간 동안 상기 상태를 유지하였다. 그 후, OB55 바셀린 오일 1550 cm^3를 도입하고, 온도를 125℃ 로 유지하면서, 1500 rpm 으로 교반하였고, 상기 상태를 2 분동안 유지하였다. 상기 시간 후에, 상기 혼합물을 교반하에서 보존되고, 최종 온도가 12℃ 를 넘지 않도록 냉각한 헥산을 함유하는 용기에 부었다. 12 시간 후에, 회수한 $MgCl_2 \cdot EtOH$ 첨가생성물의 고체 입자를 헥산으로 세정하고, 진공 하에서 40℃로 건조하였다.

조성 분석은 상기의 것이 59.2 중량% EtOH 및 0.65 % 의 물을 함유하고 있는 것을 나타냈다.

[0037] DSC 프로파일은 관련된 용융 엔탈피 98.7 J/g 을 가지는, 110.1℃의 피크 및 관련된 용융 엔탈피 20.6 J/g 을 가지는, 93.3℃ 의 피크를 제시하였다. 일반적인 방법에 따라 제조된, 촉매 성분은 상기 일반적인 중합 방법에 따라 시험되었고, 표 1에 상기 결과를 제시하였다.

[0038] 비교예 1

[0039] 물 2.95 g 에 에탄올 115.3 g을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1 의 방법을 반복하였다. 조성 분석은 상기의 것이 57.6 중량% EtOH 및 1.65 % 물을 함유하고 있는 것을 나타냈다. DSC 프로파일은 관련된 용융 엔탈피 97.6 J/g 을 가지는, 105.6℃의 피크 및 관련된 용융 엔탈피 21.6 J/g 을 가지는, 76℃의 피크를 나타내었다. 일반적인 방법에 따라 제조된, 촉매 성분은 전술한 일반적인 중합 방법에 따라 시험되었고, 표 1에 상기 결과를 제시하였다.

표 1

[0040]

실시예	활성	I.I:	방사된 벌크 밀도
1	78	98.3	0.48
2	81	98.5	0.45
비교예 1	70	98.2	0.46

[0041]