



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월08일
 (11) 등록번호 10-1080666
 (24) 등록일자 2011년11월01일

(51) Int. Cl.

C08F 10/02 (2006.01) C08F 4/64 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7012812

(22) 출원일자(국제출원일자) 2002년12월10일

심사청구일자 2007년12월07일

(85) 번역문제출일자 2003년09월30일

(65) 공개번호 10-2004-0064613

(43) 공개일자 2004년07월19일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/014111

(87) 국제공개번호 WO 2003/054035

국제공개일자 2003년07월03일

(30) 우선권주장

01204842.7 2001년12월12일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

US04399054 A1*

WO2001032307 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김선아

(54) 올레핀의 중합 방법

(57) 요 약

Mg, Ti 및 할로겐을 필수 요소로서 함유하는 촉매성분 (A), 및 동일 중합 조건 하에서 상기 촉매성분 (A)에 의해 수득될 수 있는 것 보다 낮은 평균 입자 크기로 중합체를 제조할 수 있는 촉매성분 (B)의 존재 하에 수행되는, 올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (식 중, R은 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 탄화수소 라디칼임)의 중합 방법. 상기 방법은 증가된 벌크 밀도를 갖는 중합체를 제공한다.

(72) 발명자

치코테카리온에두아르도

스페인 애-43330 리우돔스 타라고나 카예 살록스
28

길알베르토

스페인 애-43005 타라고나 아베니다 로마 18-3-2아

돌레폴커

독일 64625 벤스하임 볼프스가르텐슈트라쎄 27

클라센호르스트

독일 50374 에르프슈타트 헬렌탈러 벡 11

카거바우어카를하인쯔

독일 50374 에르프슈타트 코허바흐벡 8

특허청구의 범위

청구항 1

$MgCl_2$ 상에 지지된 식 $Ti(OR^I)_{n-y}X_y$ (식 중, n은 티타늄의 원자가이고, y는 1 내지 n의 수이고, X는 할로겐이며, R^I 는 헤테로 원자를 포함할 수 있는 C1-C15 탄화수소기이다)의 Ti-할로알콜레이트 또는 Ti의 할라이드를 포함하는 촉매성분 (A), 및

동일 중합 조건 하에서 상기 촉매성분 (A)에 의해 수득될 수 있는 것 보다 40% 이상 낮은 평균 입자 크기를 가진 중합체를 제조할 수 있고 $MgCl_2$ 상에 지지된 식 $Ti(OR^I)_{n-y}X_y$ (식 중, n은 티타늄의 원자가이고, y는 1 내지 n의 수이고, X는 할로겐이며, R^I 는 헤테로 원자를 포함할 수 있는 C1-C15 탄화수소기이다)의 Ti-할로알콜레이트 또는 Ti의 할라이드를 포함하는 촉매성분 (B)의 존재 하에 수행되고,

상기 촉매성분 (B)가 총합 (A+B)의 1 내지 60% b.w.의 범위의 양으로 존재하고, 또한, 촉매성분 분획 (B)의 평균 직경이 촉매성분 분획 (A)의 평균 직경 값의 75%와 같거나 또는 그 보다 낮으며,

상기 촉매성분 (A) 및 (B)는 식 $(P90-P10)/P50$ (식 중, P90은 전체 입자의 90%가 그 값 보다 낮은 직경을 갖는 직경값이고, P10은 전체 입자의 10%가 그 값 보다 낮은 직경을 갖는 직경값이고, P50은 전체 입자의 50%가 그 값 보다 낮은 직경을 갖는 직경값이다)에 의해 계산된 PSD가 1.8 미만인 올레핀 $CH_2=CHR$ (식 중, R은 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 탄화수소 라디칼임)의 중합 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

올레핀 $CH_2=CHR$ (식 중, R은 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 탄화수소 라디칼임)의 중합용 촉매성분으로서, 적어도 2 가지 촉매성분 분획 (A) 및 (B)를 함유하고, 둘 모두 Mg, Ti 및 할로겐을 필수 요소로서 함유하고, 촉매성분 (A)의 평균 직경 값의 75%와 같거나 또는 그 보다 낮은 평균 직경을 갖는 분획 (B)를 1 내지 60% b.w.의 범위로 함유하고,

상기 촉매성분 분획 (A) 및 (B)는 식 $(P90-P10)/P50$ (식 중, P90은 전체 입자의 90%가 그 값 보다 낮은 직경을 갖는 직경값이고, P10은 전체 입자의 10%가 그 값 보다 낮은 직경을 갖는 직경값이고, P50은 전체 입자의 50%가 그 값 보다 낮은 직경을 갖는 직경값이다)에 따른 PSD가 1.8 미만인 촉매성분.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서, 촉매성분 (A) 및 (B)를 원소 주기율표 1, 2 및 13 족에 속하는 금속의 유기 금속화합물과 반응시키는 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서, 촉매성분 (A)의 평균 입자 직경이 30 내지 200 μm 이고, 촉매성분 (B)의 평균 입자 직경이 5 내지 60 μm 인 촉매성분.

청구항 10

제 6 항에 있어서, 상기 (A) 및 (B) 분획 모두, MgCl_2 상에 지지된 Ti의 할라이드 또는 식 $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{I}})_{n-y}\text{X}_y$ (식 중, n은 티타늄의 원자가이고, y는 1 내지 n의 수이고, X는 할로겐이며, R^I는 헤테로 원자를 포함할 수 있는 C1-C15 탄화수소기이다)의 Ti-할로알콜레이트를 포함하는 촉매성분.

청구항 11

제 6 항에 있어서, 촉매성분 (A)는 $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ 초과의 다공율을 가지며, 촉매성분 (B)는 0.1 내지 0.7 cm^3/g 범위의 다공율을 갖는 촉매성분.

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

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 증가된 벌크밀도(bulk density)로 중합체를 수득하기 위한, 올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (식 중, R은 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 탄화수소 라디칼임)의 중합 방법, 및 상기 방법에 사용하기 적절한 특정 촉매 혼합물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 상기 중합 방법에 있어서, 상이한 평균 입자 크기로 중합체 분획을 형성할 수 있는 촉매성분의 혼합물의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

Mg, Ti 및 할로겐 기재 지글러-나타 촉매는 당업계에 매우 잘 알려져 있으며, 올레핀 중합을 위한 산업 공장에서 통상 사용된다. 이러한 넓은 범주는 특정 종류의 중합체를 제조하는데 이용되는 특성에 의존하는 촉매의 특정 등급으로 이루어진다. 통상적으로, 원하는 촉매란 공장이 고생산성을 유지하도록 하면서 목적하는 중합체 특성을 제공할 수 있는 촉매이다. 고생산성을 암시하는 파라미터 중 하나는 중합체의 벌크밀도이다.

통상, 중합체의 벌크밀도가 높을수록, 공장의 생산성이 높다. 그러나, 어떤 경우에는, 고 벌크밀도를 제공할 수 있는 촉매를 사용하는 것이 불가능한데, 이는 촉매가 중합체에 다른 원하는 특성을 제공할 수 없거나, 주어진 특정 중합 방법에 적합하지 않기 때문이다. 이러한 문제는 예컨대 2 단계의 순차적 중합단계에서 동일한 촉매를 이용하여 헤테로상 공중합체가 제조될 경우에 발생할 수 있다. 헤�테로상 중합체는 비결정질 상(phase) (통상, 프로필렌/에틸렌 및/또는 알파-올레핀 공중합체) 이 분산된 결정성 폴리올레핀 상(매트릭스)으로 구성된 중합체이다. 이 경우, 적절한 촉매는, 고 벌크밀도를 제공하는 촉매 대신, 비결정질 상이 원하지 않는 현상의 발생없이 성장할 수 있는 다공성 결정성 매트릭스를 생성하기 위하여 특정 다공율(porosity)을 가져야 한다. 그 결과, 목적하는 중합체는 가능한 최상의 공장의 생산성으로 제조되어진다.

발명의 상세한 설명

[0003]

본 출원인은 특정 촉매 혼합물을 사용함으로써, 중합체의 벌크밀도를 향상시키고, 이로써 중합체의 원하는 특성을 동시에 유지하면서 중합 방법의 생산성이 향상될 수 있음을 발견하였다. 따라서, 본 발명의 목적은 Mg, Ti 및 할로겐을 필수 요소로서 함유하는 촉매성분(A), 및 동일 중합 조건 하에서 상기 촉매성분(A)에 의해 수득될 수 있는 것 보다 낮은 평균 입자 크기로 중합체를 제조할 수 있는 촉매성분(B)의 존재 하에 수행되는, 올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (식 중, R은 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 탄화수소 라디칼임)의 중합 방법이다. 바람직하게는 촉매성분(B)에 의해 수득될 수 있는 중합체의 평균 입자 크기 보다 25% 이상 낮으며, 보다 바람직하게는 촉매성분(A)로부터 수득될 수 있는 중합체의 평균 입자 크기 보다 40% 이상 낮다. 촉매성분(B)는 적절한 직경을 갖는 중합체를 제공할 수 있는 것으로 당업계에 공지된 촉매성분들 중에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, 촉매성분(B)는 또한 Mg, Ti 및 할로겐을 필수 요소로서 함유한다. 본 발명의 제 1의 특정 구현예에 의하면, 촉매성분(B)는 동일 중합 조건 하에서 낮은 활성인 것을 제외하고는 촉매성분(A)와 실질적으로 동일 성질을 갖는다. 특히 상기 활성은 바람직하게는 촉매성분(A) 보다 20% 이상 낮으며, 보다 바람직하게는 30% 이상 낮다.

[0004]

실제로, 본 출원인은 상기 저 활성 촉매가 동일 중합 시간 및 조건에서, 중합체가 작은 입자크기를 갖게 된다는 것을 발견하였다. 결국, 중합체의 총합 벌크 밀도 (촉매 성분 A + B로부터 수득됨)는 촉매성분 (A) 만의 사용에 의해 수득될 수 있는 것에 비해 증가된 결과를 나타내었다. 본 발명의 제 2 구현예에 의하면, 상기 중합 방법은 둘 모두 필수 요소로서 Mg, Ti 및 할로겐을 함유하는 촉매성분 (A) 및 (B) 의 촉매 혼합물과 함께 수행되며, 촉매성분 (B) 는 총합 (A+B) 의 1 내지 60 % b.w., 바람직하게는 10 내지 55 % b.w. 의 범위의 양으로 존재하고, 촉매성분 (A) 에 비해 낮은 평균 직경을 갖는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 상기 두 촉매성분의 평균 직경간의 차이는, 촉매성분 분획 (B) 의 평균 직경이 촉매성분 분획 (A) 의 평균 직경 값의 75% 와 같거나 낮다. 바람직하게는 (B) 의 평균 직경은 (A) 의 평균 직경의 50% 미만이다. 본 구현예의 바람직한 관점에 있어서, 촉매성분 (B) 의 평균 입경은 5 내지 60 μm , 바람직하게는 5 내지 40 μm 이고, 한편 촉매성분 (A) 의 평균 입경은 30 내지 200 μm , 바람직하게는 30 내지 120 μm , 보다 바람직하게는 30 내지 90 μm 이다. 본 발명이 이러한 구현예에 의해 수행될 경우, 상기 두 촉매성분은 실질적으로 동일 활성을 갖는 것이 바람직하다. 본 발명은 특히 촉매성분 (A) 및 (B) 가 좁은 입자크기 분포 (PSD)를 가질 경우 효과적이다. PSD 의 범위는 식 (P90-P10) / P50 (식 중, P90 은 전체 입자의 90% 가 그 값 보다 낮은 직경을 갖는 직경값이고, P10 은 전체 입자의 10% 가 그 값 보다 낮은 직경을 갖는 직경값이고, P50 은 전체 입자의 50% 가 그 값 보다 낮은 직경을 갖는 직경값이다)에 의해 계산될 수 있다. 본 발명의 목적에 위해, 촉매성분 (A) 및 (B) 는 모두 상기 식에 의해 계산된 PSD 를 1.8 미만, 바람직하게는 1.2 미만으로 가질 수 있는 것이 바람직할 것이다. 중합 방법이 적어도 부분적으로 다공성 중합체의 제조를 위한 경우, 제 2 특정 구현예에 의하면, 촉매성분 (A) 보다 낮은, 특히 하기에 특정된 범위의 다공율 (수은법에 의해 측정됨)을 갖는 촉매성분 (B) 를 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 바람직한 구현예에 의하면, 촉매 (A) 및 (B) 는 하나 이상의 Ti-할로겐 결합 및 마그네슘 디할라이드를 갖는 티타늄 화합물을 함유한다. 마그네슘 디할라이드는 바람직하게는 지글러-나타 촉매의 지지체로서 특히 문헌에 널리 알려진 활성형인 MgCl_2 이다. 특히 USP 4,298,718 및 USP 4,495,338 는 지글러-나타 촉매에서의 이러한 화합물의 용도가 우선 기재되어 있다. 이러한 특허로부터 올레핀의 중합용 촉매성분에서 지지체 또는 공지지체로 사용되는 활성형 마그네슘 디할라이드는 비활성 할라이드의 스펙트럼의 ASTM-카드 기준에 나타나는 가장 강한 회절선의 강도는 감소하고, 선이 넓어지는 X-선 스펙트럼에 의해 특정되는 것으로 알려져 있다. 바람직한 활성형 마그네슘 디할라이드의 X-선 스펙트럼에서, 상기 가장 강한 선은 강도가 감소하고, 최대 강도가 가장 강한 선의 강도에 비해 낮은 각도로 치환된 할로로 교체된다. 본 발명의 촉매성분에 사용된 바람직한 티타늄 화합물은 Ti 의 할라이드, 특히 Ti 의 원자가가 4 인 할라이드 중의 TiCl_4 , Ti 의 원자가가 4 미만인 할라이드 중의 TiCl_3 이며; 또한 식 $\text{Ti}(\text{OR})_{n-y}\text{X}_y$ (식 중, n 은 티타늄의 원자가이고, y 은 1 내지 n 의 수이고, X 는 할로겐, 바람직하게는 염소이며, R¹ 는 해테로 원자를 임의 포함하는 C1-C15 탄화수소기이다)의 Ti-할로알콜레이트가 사용될 수 있다. 티타늄 화합물 및 마그네슘 디할라이드에 추가로, 상기 촉매성분은, 특히 바람직하게는 입체규칙적 중합체를 제조하는 경우에, 하나 또는 그 이상의 (내부) 전자 공여 화합물을 또한 함유할 수 있다. 상기 전자 공여 화합물 (d) 는 에테르, 유기 모노카르복실산 또는 비카르복실산의 에스테르, 예컨대 프탈레이트, 벤조에이트, 글루타레이트, 속시네이트, 케톤 및 아민으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, EP 361494 및 EP 728769 에 개시된 유형의 1,3-디에테르, 및 유기 모노카르복실산 또는 비카르복실산의 에스테르, 특히 지방족 또는 방향족 프탈레이트로부터 선택된다. 상기 마지막 종류 중, 프탈산의 알킬 에스테르가 특히 바람직한 화합물이다.

[0005]

고체 촉매성분의 제조는 당업계에 공지된 몇 가지 방법에 따라 수행될 수 있다. 바람직한 방법에 의하면, 상기 고체 촉매성분은 식 $\text{Ti}(\text{OR})_{n-y}\text{X}_y$ (식 중, n 은 티타늄의 원자가이고, y 은 1 내지 n 의 수이다)의 티타늄 화합물, 바람직하게는 TiCl_4 를 식 $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{ROH}$ (식 중, p 는 0, 1 내지 6, 바람직하게는 2 내지 3.5 의 수이고, R 은 탄소수 1 내지 18 의 탄화수소 라디칼이다)의 부가물로부터 유도된 염화마그네슘과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 부가물(adduct) 은 이와 불흔화성인 불활성 탄화수소 존재 하, 알콜 및 염화 마그네슘을 혼합하고, 부가물의 용융 온도 (100-130°C)에서 교반 조건으로 조작함으로써 구형으로 적절하게 제조될 수 있다. 용융 부가물의 액적(droplets)의 평균 크기는, 예컨대 교반 조건을 조절함으로써 선택될 수 있다. 통상적으로, 교반이 격렬하고 강할수록, 액적의 평균 직경은 작아진다. 예멀젼이 신속하게 중단되면, 부가물의 액적은 실질적으로 액적의 크기에 해당하는 크기를 갖는 구형 입자 형태로 응고된다. 교반 및 중단 조건을 조절함으로써, 본 발명에 의한 좁은 입자 크기 분포를 갖는 고체 구형 부가물이 수득되어진다. 이러한 방법에 따라 제조된 구형 부가물의 예는 USP 4,399,054 및 USP 4,469,648 에 기재되어 있다. 이렇게 수득된 부가물은 Ti 화합물과 직접 반응시킬 수 있거나, 또는 알콜의 몰수가 일반적으로 3 미만, 바람직하게는

0.1 내지 2.5 인 부가물을 수득하기 위해, 미리 온도 조절 탈알콜화 ($80\text{--}130^{\circ}\text{C}$)를 실시할 수 있다. Ti 화합물과의 반응은 냉각 TiCl_4 (통상 0°C) 중에 부가물 (탈알콜화된 또는 이와 같은)을 혼탁시킴으로서 수행하며, 상기 혼합물을 $80\text{--}130^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고, 이 온도를 0.5 내지 2 시간 유지한다. TiCl_4 의 처리는 1 회 또는 그 이상 수행될 수 있다. 상기 내부 전자 공여체는 TiCl_4 의 처리동안에 첨가될 수 있다. 전자 공여 화합물의 처리는 1 회 또는 그 이상 수행될 수 있다. 촉매성분의 구형 형태로의 제조는 예컨대 유럽 특허출원 EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EP-A-601525 및 WO 98/44009에 기재되어 있다. 상기 방법에 의해 수득된 고체 촉매성분은 통상 20 내지 500 m^2/g , 바람직하게는 50 내지 400 m^2/g 의 표면적 (B.E.T. 방법에 의함)을 나타내고, 0.2 cm^3/g 초과, 바람직하게는 0.2 내지 0.6 cm^3/g 의 총 다공율 (B.E.T. 방법에 의함)을 나타낸다. 10,000 Å 이하의 반경을 갖는 세공에 의한 다공율 (Hg 법)은 통상 0.3 내지 1.5 cm^3/g , 바람직하게는 0.45 내지 1 cm^3/g 이다.

[0006] 매우 높은 표면적 ($300 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과)을 갖는 촉매성분은 부가물의 구형 고체 입자를 TiCl_4 와 같은 탈알콜화제로 직접 처리함으로써 수득될 수 있다. 제 2 특정 구현예에 따른 본 발명의 바람직한 관점에서, 상기 촉매성분 (A) 보다 낮은 평균 직경을 갖는 고체 촉매성분 (B) 는, 또한 촉매성분 (A) 보다 높은 표면적, 특히 250 m^2/g 초과의 표면적을 갖는 것을 특징으로 한다. Hg 법에 의해 결정된 고 다공율을 갖는 촉매성분은 티타늄 화합물을 상기 개시된, 뜨거운 기체 흐름 하에 온도 조절 탈알콜화 처리된 MgCl_2 부가물과 반응시킴으로써 수득될 수 있다. 고 다공율은 통상 출발 부가물로부터 다량의 알콜을 제거함으로써 수득될 수 있다. 앞서 언급된 바와 같이, 특히 다공성 중합체가 생성될 때, 촉매성분 (A) 는 0.6 cm^3/g 초과, 바람직하게는 1 cm^3/g 초과의 다공율 (10,000 Å 이하의 직경을 갖는 세공에 의한 Hg 법)을 가지며, 이에 대응하여 촉매성분 (B) 는 촉매성분 (A) 보다 낮은 다공율, 특히 0.1 내지 0.7 범위의 다공율을 갖는 것이 적절함을 알 수 있다. 원하는 전자 공여 화합물은 앞서 기재된 임의의 제조방법에서와 같이 첨가될 수 있으며, 또는 다른 방법으로는 예컨대 에스테르반응, 에스테르 교환반응 등과 같은 공지된 화학반응에 의해, 원하는 전자 공여 화합물로 전환될 수 있는 적절한 전구체를 사용함으로써 제자리에서 수득될 수 있다. 고체 촉매성분 (A) 및 (B) 은, 외부 전자 공여체의 임의 존재 하에서, 원소 주기율표 (새로운 표시법) 1, 2 및 13 족에 속하는 금속의 유기금속 화합물과 같은 적절한 공촉매와 반응시킴으로써, 올레핀의 중합용 촉매로 변환된다. 유기금속 화합물 중, 유기 알루미늄 화합물이 바람직하다.

[0007] 트리알킬알루미늄 화합물, 예컨대 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄으로부터 선택된 알킬-Al 화합물이 특히 바람직하다. 트리알킬알루미늄의 혼합물은 알킬알루미늄 할라이드, 알킬알루미늄 히드리드, 또는 AlEt_2Cl 및 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 와 같은 알킬알루미늄 세스퀴클로리드와 함께 또한 사용될 수 있다. 외부 전자 공여체는 고체 촉매성분 중에 존재하는 내부 전자 공여 화합물과 동일 형태이거나, 상이할 수 있다. 적절한 외부 전자 공여 화합물로는 규소 화합물, 에테르, 에스테르, 예컨대 에틸 4-에톡시벤조에이트, 아민, 헤테로고리 화합물 및 특히 2,2,6,6-데트라메틸 피페리딘, 및 케톤을 들 수 있다. 바람직한 외부 전자 공여 화합물의 한 특정 종류는 식 $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR})_c$ (식 중, a 및 b 는 0 내지 2의 정수이고, c 는 1 내지 3의 정수이고, (a+b+c)의 합이 4이며; R^5 , R^6 및 R^7 은 헤테로 원자를 임의 함유하는 탄소수 1 내지 18의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이다)의 규소 화합물이다. 특히 바람직하게는 상기 식 중 a 가 1, b 가 1, c 가 2이고, R^5 및 R^6 의 적어도 하나가 헤테로 원자를 임의 함유하는 탄소수 3 내지 10의 분지형 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기로부터 선택되며, R^7 이 $\text{C}_1\text{--}\text{C}_{10}$ 알킬기, 특히 메틸인 규소 화합물이다. 이러한 규소 화합물의 바람직한 예는 메틸시클로헥실디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸-t-부틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 2-에틸피페리디닐-2-t-부틸디메톡시실란, 1,1,1-트리플루오로프로필-메틸-디메톡시실란 및 1,1,1-트리플루오로프로필-2-에틸피페리디닐-디메톡시실란이다. 더욱이, 또한 바람직하게는 상기 식 중 a 가 0, c 가 3이고, R^6 가 헤테로 원자를 임의 함유하는 분지형 알킬 또는 시클로알킬기이며, R^7 이 메틸인 규소 화합물이다. 이러한 규소 화합물의 바람직한 예는 시클로헥실트리메톡시실란, t-부틸트리메톡시실란 및 t-헥실트리메톡시실란이다. 전자 공여 화합물 (c) 는 유기알루미늄 화합물 및 상기 전자 공여 화합물 (c) 의 비율이 0.1 내지 500, 바람직하게는 1 내지 300, 보다 바람직하게는 3 내지 100의

몰비로 제공되는 양으로 사용된다. 앞서 지적되었듯이, 상기 촉매는 광범위한 폴리올레핀 생성물의 제조용으로 적합하다. 이들은 에틸렌 및 하나 또는 그 이상의 탄소수 3 내지 12 의 알파-올레핀의 공중합체로 구성되고, 에틸렌으로부터 유도된 단위의 몰 함량이 80 % 초과인, 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE, 0.940 g/cm³ 미만의 밀도를 가짐) 및 극저밀도 및 초저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE 및 ULDPE, 0.920 g/cm³ 미만 0.880 g/cm³ 까지의 밀도를 가짐)의 제조용으로 특히 적합하다. 그러나, 이들은 또한 예컨대 하기를 포함하는 고밀도 에틸렌 중합체 (HDPE, 0.940 g/cm³ 초과의 밀도를 가짐)의 제조용으로 사용될 수 있다: 에틸렌 단독중합체 및 탄소수 3 내지 12 의 알파-올레핀과 에틸렌의 공중합체; 에틸렌 및 프로필렌의 탄성 공중합체, 및 에틸렌으로부터 유도된 단위의 함량이 30 내지 70 중량% 인, 에틸렌 및 프로필렌과 낮은 비율의 디엔파의 탄성 삼중중합체; 아이소택틱 폴리프로필렌, 및 프로필렌으로부터 유도된 단위의 함량이 85 중량% 초과인, 프로필렌 및 에틸렌 및/ 또는 기타 알파-올레핀의 결정성 공중합체; 에틸렌을 30 중량% 이하로 포함하는, 프로필렌 및 프로필렌과 에틸렌의 혼합물과의 순차적 중합에 의해 수득된 프로필렌의 내충격성 중합체; 1-부텐으로부터 유도된 단위가 10 내지 40 중량% 인, 프로필렌 및 1-부텐의 공중합체. 상기의 관점에서, 상기 기재된 촉매의 존재 하에서 수행되는 올레핀 CH₂=CHR (식 중, R 은 수소 또는 탄소수 1 내지 12 의 탄화수소 라디칼임)의 (공)중합 방법이 또한 본 발명의 목적을 이룬다. 상기 올레핀은 특히 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1,4-메틸-1-펜텐, 헥센-1, 옥тен-1로부터 선택될 수 있다. 프로필렌 단독 중합, 또는 부텐, 헥센-1 또는 옥텐-1 과의 혼합에 의한 중합이 특히 바람직하다. 본 발명의 촉매성분으로부터 수득된 촉매 존재 하에의 중합 과정은 예컨대 유동층(bed)의 공지 기술을 이용한 액상 또는 기상에서, 또는 중합체가 기계적으로 교반되는 조건 하에서 공지 기술에 따라 수행될 수 있다.

[0008] 특히 바람직한 것은 중합 매질로서 액체 프로필렌을 사용하여 액상에서 수행되는 프로필렌 중합이다. 본 발명의 촉매는 중합 과정에서 직접 반응기에 도입하여 그 자체로 사용될 수 있다. 그러나, 촉매와 올레핀의 예비중합이 바람직한 구현예를 구성한다. 특별하게는, 에틸렌, 또는 프로필렌 또는 그의 혼합물을 하나 또는 그 이상의 α-올레핀과 예비중합하는 것이 특히 바람직하고, 상기 혼합물은 20 몰% 이하의 α-올레핀을 함유하며, 고체 촉매성분의 g 당 약 0.1 g 내지 약 1000 g 의 중합체의 양을 형성한다. 상기 예비중합 단계는 액상 또는 기상에서 0 내지 80 °C, 바람직하게는 5 내지 50 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 예비중합 단계는 연속 중합 과정의 부분으로서 인라인으로, 또는 배치 과정에서 별도로 수행될 수 있다. 촉매성분의 g 당 0.5 내지 20 g 의 범위의 중합체의 양을 생성하기 위해서는 본 발명의 촉매와 에틸렌의 배치 예비중합이 특히 바람직하다. 본 발명의 구형 성분이 사용될 수 있는 기상 과정의 예는 WO 92/21706, USP 5,733,987 및 WO 93/03078 에 기재되어 있다. 이러한 과정에는 촉매성분의 예비접촉 단계, 예비 중합 단계, 및 연속적 유동 또는 기계적 교반층의 하나 또는 그 이상의 반응기 내에서의 기상 중합 단계가 포함된다. 따라서, 중합이 기상에서 일어나는 경우, 본 발명의 방법은 하기 단계에 의해 수행되는 것이 적절하다:

[0009] (a) 중합가능한 올레핀의 부재, 또는 고체 성분 (A) 의 g 당 20 g 이하의 양의 상기 올레핀의 임의 존재 하, 촉매성분들의 접촉 단계;

[0010] (b) 에틸렌 또는 그의 혼합물과 하나 또는 그 이상의 α-올레핀과의 예비중합 단계 (상기 혼합물은 20 몰% 이하의 α-올레핀을 함유하며, 고체 촉매성분 (A)의 g 당 약 0.1 g 내지 약 1000 g 의 중합체의 양을 형성한다);

[0011] (c) 하나 또는 그 이상의 올레핀 CH₂=CHR (식 중, R 은 수소 또는 탄소수 1 내지 10 의 탄화수소 라디칼임) 의 기상 중합 단계 (하나 또는 그 이상의 유동 또는 기계적 교반층 반응기에서 (b)로부터의 예비 중합체-촉매 시스템을 이용함).

[0012] 앞서 언급되었듯이, 상기 예비중합 단계는 배치에서 별도로 수행될 수 있다. 이 경우, 예비중합 촉매는 단계 (a)에 따라 알킬 알루미늄과 예비 접촉된 다음, 바로 기상 중합 단계 (c)로 보내진다. 중합체의 분자량은 수소 또는 분자량을 조절할 수 있는 기타 제제를 이용하여 보통 조절된다. 필요에 따라, 본 발명의 중합 과정은 다른 조건 하에서 작동하는 둘 또는 그 이상의 반응기 내에서 수행될 수 있으며, 제 2 반응기에서 형성된 중합체가 제 1 반응기로 적어도 부분적으로 임의 재순환됨에 따라 수행될 수 있다. 예컨대, 둘 또는 그 이상의 반응기는 분자량 조절제의 다른 농도, 또는 다른 중합 온도, 또는 둘 모두의 조건에서 작동될 수 있다. 하기의 예는 또한 본 발명을 비제한적 수단으로 기재하기 위해 제공된다.

특성

[0014] 하기의 방법에 따라 물성들을 결정하였다:

- [0015] 용융 지수: ASTM D-1238 조건 "E" (2.16 Kg 하중) 및 "F" (21.6 Kg 하중)에 따라 190°C에서 측정;
- [0016] 다공율 및 표면적 (질소에 의함): B.E.T. 방법 (사용된 장치: Carlo Erba 사의 SORPTOMATIC 1900)에 따라 결정;
- [0017] 촉매성분용 다공율 및 표면적 (수은에 의함): 이 측정은 Carlo Erba 사의 "Porosimeter 2000 series"를 사용하여 수행됨.
- [0018] 상기 다공율은 가압 하, 수은의 흡수에 의해 결정된다. 이러한 결정을 위해, 수은 저장기 및 고 감압 펌프 ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar)에 연결된, 조절 팽창계 (dilatometer; 직경 3 mm) CD₃ (Carlo Erba 사)를 사용한다. 시료의 측정 양을 팽창계에 둔다. 이 장치를 고 감압 (<0.1 mmHg)에 두고, 이 조건에서 20 분간 유지하였다. 다음으로 팽창계를 수은 저장기에 연결하고, 팽창계 상에 표시된 수준이 10 cm 높이에 이를 때까지 수은을 서서히 수은 저장기로 흘려 보낸다. 팽창계와 감압 펌프를 연결하는 벨브를 잠근 다음, 수은암을 질소와 함께 점차적으로 140 kg/cm²로까지 증가시킨다. 압력에 의해, 수은은 세공 내로 들어가고, 물질의 다공율에 따라 상기 수준이 하강한다.
- [0019] 전체 및 10,000 Å 이하의 세공 둘다에 기인하는 다공율 (cm³/g), 세공 분포 곡선, 및 평균 세공 크기는 수은의 부피 감소 및 적용된 압력값의 함수인 적분 세공 분포 곡선으로부터 직접 계산된다 (이러한 모든 데이터는 C. Erba. 사의 "MILESTONE 200/2.04" 프로그램이 장치된 컴퓨터와 연결된 세공 측정기에 의해 제공 및 검토된다).
- [0020] 종합체용 다공율 및 표면적 (수은에 의함):
- [0021] 수은암이 질소와 함께 점차적으로 2.5 kg/cm² 까지 증가되는 것을 상이점으로 하여, 촉매용으로 개시된 것과 동일한 방법 및 장치를 사용한다.
- [0022] 촉매의 평균 입자 크기
- [0023] "Malvern Instr. 2600" 장치를 사용하여 단색 레이저광의 광학 회절 원리에 기초한 방법에 의해 결정된다. 평균 크기는 P50 으로 제공된다.
- [0024] 종합체의 평균 입자 크기
- [0025] 6개의 체(sieve) 셋트를 제공하는, Combustion Engineering Endecott 사의 Tyler Testing Sieve Shaker RX-29 Model B를 사용하여, 각각 5, 7, 10, 18, 35 및 200 번의 ASTM E-11-87에 따라 결정된다.

실시예

- [0026] 고체 촉매성분 (A)의 제조
- [0027] 구형 지지체 (MgCl₂/EtOH 부가물)의 제조
- [0028] 염화 마그네슘 및 알콜의 부가물을 미국 특허 US 4,399,054의 실시예 2에 기재된 방법에 따라 제조하였으나, 10,000 rpm 대신 900 rpm으로 조작하였다. 상기 부가물은 약 3 몰의 알콜을 함유한다. 상기 알콜을 알콜의 양이 MgCl₂ 1 몰당 2.1 몰로 감소될 때까지, 질소 기류 내, 50 °C로부터 100 °C 까지 점차적으로 증가된 온도에서 수득된 생성물로부터 제거하였다. 상기 탈알콜화 지지체는 약 50 μm의 평균 크기를 나타내었다.
- [0029] 고체 촉매성분의 제조
- [0030] 기계적 교반기 및 온도계가 장착되고, 질소로 퍼지된 2 ℥ 들이 4구 유리 반응기에 TiCl₄ 1500 mL를 도입하고, 0 °C로 냉각하였다. 교반하면서, 미소구체인 MgCl₂*2.1C₂H₅OH 90 g 및 디이소부틸프탈레이트를, Mg/DIBP 몰비가 10.5가 되도록 첨가하였다. 온도를 100 °C로 상승시키고, 60 분간 유지하였다. 다음으로, 교반을 중지하고, 고체 생성물을 100 °C에서 15 분간 가라앉히고, 상층액을 사이펀 제거하였다. 상기 고체 생성물에 새로운 TiCl₄ 1500 mL를 첨가하였다. 상기 혼합물을 120 °C에서 30 분간 반응시킨 다음, 교반을 멈추고, 반응기를 100 °C로 냉각하고; 상기 고체 생성물을 100 °C에서 15 분간 가라앉히고, 상층액을 사이펀 제거

하였다. 고체를 무수 헥산 6 x 600 mL로 60 °C에서 3 회, 실온에서 3 회 세정하였다. 마지막으로, 상기 고체를 감압 하에서 건조하고, 분석 및 테스트하였다.

[0031] 고체 촉매성분 (B) 의 제조

[0032] 구형 지지체 ($MgCl_2/EtOH$ 부가물) 의 제조

염화 마그네슘 및 알콜의 부가물을 미국 특허 US 4,399,054 의 실시예 2에 기재된 방법에 따라 제조하였으나, 10,000 rpm 대신 2500 rpm으로 조작하였다. 약 3 몰의 알콜을 함유하는 부가물은 약 21 μm 의 평균 크기를 나타내었다.

[0034] 고체 촉매성분의 제조

기계적 교반기 및 온도계가 장착되고, 질소로 페지된 2 ℓ들이 4구 유리 반응기에 $TiCl_4$ 1500 mL를 도입하고, 0 °C로 냉각하였다. 교반하면서, 미소구체인 $MgCl_2 \cdot 2.8C_2H_5OH$ 75 g 및 디이소부틸프탈레이트를, Mg/DIBP 몰비가 13 이 되도록 첨가하였다. 온도를 100 °C로 상승시키고, 60 분간 유지하였다. 다음으로, 교반을 중지하고, 고체 생성물을 100 °C에서 15 분간 가라앉히고, 상층액을 사이펀 제거하였다. 상기 고체 생성물에 새로운 $TiCl_4$ 1500 mL을 첨가하였다. 상기 혼합물을 120 °C에서 30 분간 반응시킨 다음, 교반을 멈추고, 반응기를 100 °C로 냉각하고; 상기 고체 생성물을 100 °C에서 15 분간 가라앉히고, 상층액을 사이펀 제거하였다. 고체를 무수 헥산 6 x 600 mL로 60 °C에서 3 회, 실온에서 3 회 세정하였다. 마지막으로, 상기 고체를 감압 하에서 건조하고, 분석 및 테스트하였다.

[0036] 실시예 1

[0037] 고체 촉매성분 혼합물 A/B 의 제조 및 중합 테스트

질소를 70 °C에서 1 시간 흘려 페지된 4 리터 오토클레이브 내에 $AlEt_3$ 800 mg, 시클로헥실메틸디메톡시실란 56.4 mg, 성분 (A) 7.9 mg 및 성분 (B) 2.1 mg을 함유하는 무수 헥산 75 mL를 30 °C에서 프로필렌을 흘리면서 도입하고, 상기 오토클레이브를 닫았다. 1.5 N1의 수소를 첨가한 다음, 교반 하 액체 프로필렌 1.2 Kg을 공급하였다. 온도를 5 분 동안 70 °C로 상승시키고, 이 온도에서 2 시간 중합을 수행하였다. 미반응 프로필렌을 제거하고, 중합체를 회수하여 감압 하, 70 °C에서 3 시간 건조한 다음, 무게를 측정하였다. 중합체의 BDP 및 APS를 측정하여, 표 1에 나타내었다.

[0039] 실시예 2 내지 4

표 1에 나타낸 촉매 A 및 B의 양을 사용하여 실시예 1의 중합을 반복하였다.

[0041] 비교예 1

성분 A를 10 mg 사용한 것을 상이점으로 하여, 실시예 1에 개시된 것과 동일한 방법을 반복하였다.

[0043] 비교예 2

성분 B를 10 mg 사용한 것을 상이점으로 하여, 실시예 1에 개시된 것과 동일한 방법을 반복하였다.

표 1

실시예	촉매 A/B의 양 (mg/mg)	B.D. (g/cc)	A.P.S. (중합체) (μm)	다공율 (중합체) (cc/g)
1	7.9/2.1	0.466	1800	미측정
2	7.7/2.3	0.465	미측정	미측정
3	5.9/4.1	0.481	1550	0.055
4	4.9/5.1	0.475	미측정	미측정
비교예 1	10/0	0.453	2100	0.09
비교예 2	0/10	0.483	950	0.006

B.D. = 별크 밀도
APS = 평균 입자 크기