

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 4/64

(11) 공개번호 특1999-0077483
(43) 공개일자 1999년 10월 25일

(21) 출원번호	10-1999-0006416
(22) 출원일자	1999년 02월 26일
(30) 우선권주장	2,232,099 1998년 03월 12일 캐나다(CA)
(71) 출원인	노바 케미컬즈 (인터내셔널) 소시에테 아노님 주디쓰 에이. 모슨
(72) 발명자	스위스 체하-1752 빌라르-쉬르-글란 1 피.오.박스 76 루트 드 라 글란 107 자버이삼
(74) 대리인	캐나다알버타타2014티5캘거리노쓰이스트스트리트 1048-16에이 차윤근

심사청구 : 없음

(54) 소량의알루미늄및마그네슘지글러-나타용액촉매

요약

본 발명은 소량의 알루미늄과 마그네슘을 가지면서 올레핀 중합을 위한 용액 공정에 유용한 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매를 제공한다. 본 발명의 촉매는 마그네슘:제 1 알루미늄 성분의 몰비 4.0:1 내지 5.5:1 및 마그네슘:전이 금속의 몰비 4.0:1 내지 5.5:1을 가진다.

색인어

알루미늄과 마그네슘의 지글러-나타 용액 촉매

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 올레핀 중합을 위한 신규 촉매 시스템에 관한 것이다. 촉매 시스템은 (i) 알루미늄 알킬 화합물과 디알킬 마그네슘 화합물; (ii) 알킬 할라이드; (iii) 전이 금속 할라이드; 및 (iv) 디알킬 알루미늄 알콕사이드의 혼합물을 포함한다. 촉매 시스템은 올레핀의 용액 중합, 특히 에틸렌의 공중합체 및 단일중합체의 중합에 이용되는 촉매 시스템으로 특히 유용하다.

Novacor Chemicals(International) S.A.(현 NOVA Chemicals (International) S.A.)에 모두 양도된 미국 특허 5,589,555(Zboril 등, 1996년 12월 31에 발행) 및 5,519,098(Brown 등, 1996년 5월 21일 발행)는 알파 올레핀의 용액 중합을 위한 촉매에 관해 기재하고 있다. 이 특허는

(i) 트리알킬 알루미늄 화합물과 디알킬 마그네슘 화합물의 혼합물;

(ii) 알킬 할라이드일 수 있는 반응성 클로라이드;

(iii) 전이 금속 화합물; 및

(iv) 디알킬 알루미늄 알콕사이드를 생성하기 위한 약 화학양론적 양 이하 양의 트리알킬 알루미늄 화합물과 알콜의 반응 산물을 포함하는 촉매 시스템에 관해 기재하고 있다.

본 발명에서는 상기 특허 공정에서의 알콜과 트리알킬 알루미늄 화합물의 반응 단계가 생략된다. 이들 상기 특허에서 알루미늄(제 1 첨가 Al¹):전이 금속의 몰비는 0.90이다. 할라이드:마그네슘의 비는 1.9:1 내지 2.6:1이다. 알루미늄(제 2 첨가 - 트리알킬 알루미늄과 알콜의 반응 산물):전이 금속의 비는 적어도 3:1이다. 상기 특허는 알루미늄의 제 2 첨가:전이 금속의 몰비가 3:1 이하, 좀더 상세하게는 1.2:1 내지 2:1 범위인 촉매 시스템에 관해서는 기재하고 있지 않다.

Creemers 등의 1978년 6월 27일자에 발행되고 Stamicarbon, N.V.에 양도된(현재 실효) 미국 특허 4,097,659는 폴리올레핀의 생성공정에 관해 기재하고 있는데 여기서 전구체는 화학식 R_mAlX_{3-m}(m은 3 이하 값임)의 알루미늄 알킬 할라이드를 화학식 MgR'₂의 유기마그네슘 화합물과 반응시켜 제조된다. 즉, 알루미늄 화합물은 1,2 또는 3개의 할로겐 원자를 가질 수 있고; R과 R'는 독립적으로 C₁₋₃₀ 하이드로카빌 라디칼일 수 있다. Creemers 특허는 제 1 성분이 트리알킬 알루미늄 화합물과 디알킬 마그네슘 화합물의 반응 산물일 수 있음에 관해서는 교시하거나 암시하고 있지 않다. 사실, 이 특허는 제 1 성분이 트

리메틸 알루미늄과 디부틸 마그네슘을 반응시켜 제조된다는 비교 실시예로 설명하면서 이러한 시스템과 대비적으로 교시하고 있다. 생성된 반응 산물은 전이 금속 화합물과 반응된다. 마그네슘과 알루미늄:전이 금속의 몰비는 0.1:1 내지 10:1일 수 있다. 생성된 전구체는 트리알킬 알루미늄, 알킬 알루미늄 할라이드 및 알킬 알루미늄 하이드라이드로 구성된 그룹으로부터 선택된 유기알루미늄 활성제를 이용하여 활성화된다. Creemers는 활성제가 디알킬 알루미늄 알콕사이드일 수 있음에 관해서는 교시하거나 암시하고 있지 않다. 요약하면, 이 특허는 본 발명의 주제와는 동떨어진 주제에 관해 교시하고 있다.

Coosemans 등의 이름으로, Stamicarbon B.V.에 양도되고, 1988년 8월 31일 자에 공개된, 유럽 특허 출원 0 280 353은 올레핀의 용액 중합을 위한 두가지 성분 촉매 시스템에 관해 교시하고 있다. 제 1 성분은 임의로는 할로겐 함유 화합물의 존재하에, 하나 이상의 마그네슘 화합물, 하나 이상의 알루미늄 화합물 및 하나 이상의 전이 금속 화합물의 혼합물을 포함한다. 제 2 성분은 화학식 $R^1_n AlX_{3-n}$ 의 유기알루미늄 화합물인 활성제이다. 제 1 성분에서 Al:Mg의 비는 1 이상이다(청구항 1과 2쪽 26줄). 본 발명의 촉매에서 마그네슘:알루미늄의 비는 4.0:1 내지 5.5:1(따라서 알루미늄:마그네슘의 비는 0.25:1 내지 0.18:1임)이고 이는 Coosemans 특허에서 명시된 것보다 상당히 낮다. 추가로, Coosemans의 성분 1에서 Al:전이 금속의 비는 적어도 3:1(청구항 1)인 반면 본 조성물에서 알루미늄:전이 금속의 비는 약 1:1 내지 1.3:1이다. 상기에 비추어 Coosemans 특허는 본 발명의 주제와 동떨어진 주제에 관해 교시하고 있다.

Lowery, Jr. 등의 1982년 2월 9일자에 발행되고, The Dow Chemical Company에 양도된 미국 특허 4,314,912는 전이 금속, 유기마그네슘 화합물, 비-금속 모노할라이드(x =할라이드)의 반응 산물인 촉매에 관해 교시하고 있다. 촉매에서 Mg:전이 금속의 비는 5:1 내지 2000:1이고; Mg:X는 0.1:1 내지 1:1(예를 들면, 1:10 내지 1:1)이며 X:전이 금속의 비는 약 40:1 내지 2000:1이다. 본 발명의 촉매에서 X:Mg의 비는 약 2:1이고 Mg:전이 금속의 비는 약 5:1이다. 따라서 X:전이 금속의 비는 약 10:1로서 이는 Lowery 특허에서 명시된 양보다 훨씬 작다.

본 발명은 고온 용액 중합에 유용한 촉매를 제공하고자 한다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 본질적으로

(i) 화학식 $(R^1)_3Al$ 과 $(R^2)_2Mg$ 의 알킬 알루미늄 화합물의 혼합물(여기서 R^1 은 C_{1-10} 알킬 라디칼이고 R^2 는 C_{1-10} 알킬 라디칼로 Mg:Al의 몰비는 4.0:1 내지 5.5:1임);

(ii) 화학식 R^3X 의 할라이드(R^3 는 C_{1-10} 알킬 라디칼이고 x 는 염소 및 브롬으로 구성된 그룹으로부터 선택된 할라이드임);

(iii) 티타늄 테트라클로라이드; 및

(iv) 화학식 $(R^4)_2AlOR^5$ 의 알킬 알루미늄 알콕사이드 화합물(여기서 R^4 와 R^5 는 독립적으로 Mg:Ti의 몰비 4:1 내지 5.5:1; 알루미늄 알킬:티타늄 테트라클로라이드의 몰비 1:1 내지 1.5:1; 할라이드:Mg의 몰비 1.9:1 내지 2.5:1; 및 알킬 알루미늄 알콕사이드:티타늄의 몰비 1.2:1 내지 2:1의 몰비를 제공하기 위해 C_{1-10} 알킬 라디칼로 구성된 그룹으로부터 선택됨)로 구성된 촉매를 제공하고자 한다.

추가 양태에서, 본 발명은 105°C 내지 320°C의 온도 및 4 내지 20 mPa의 압력에서 용액에 중합체를 유지하기 위한 조건하에 탄화수소 용매중의 단량체 혼합물을 본질적으로

(i) 화학식 $(R^1)_3Al$ 과 $(R^2)_2Mg$ 의 알킬 알루미늄 화합물의 혼합물(여기서 R^1 은 C_{1-10} 알킬 라디칼이고 R^2 는 C_{1-10} 알킬 라디칼로 Mg:Al의 몰비는 4.0:1 내지 5.5:1임);

(ii) 화학식 R^3X 의 할라이드(R^3 는 C_{1-8} 알킬 라디칼이고 x 는 염소 및 브롬으로 구성된 그룹으로부터 선택된 할라이드임);

(iii) 티타늄 테트라클로라이드; 및

(iv) 화학식 $(R^4)_2AlOR^5$ 의 알킬 알루미늄 알콕사이드 화합물(여기서 R^4 와 R^5 는 독립적으로 Mg:Ti의 몰비 4:1 내지 5.5:1; 알루미늄 알킬:티타늄 테트라클로라이드의 몰비 1:1 내지 1.5:1; 할라이드:Mg의 몰비 1.9:1 내지 2.5:1; 및 알킬 알루미늄 알콕사이드:티타늄의 몰비 1.2:1 내지 2:1의 몰비를 제공하기 위해 C_{1-10} 알킬 라디칼로 구성된 그룹으로부터 선택됨)로 구성된 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는, 적어도 50 중량%의 에틸렌과 50 중량% 이하의 하나 이상의 C_{3-12} 올레핀으로 구성된 혼합물의 중합방법을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

제조 가능한 알파 올레핀의 중합체 유형이 다수 존재한다. 예를 들면, 중합체는 저분자량을 지닌 액체 중합체 또는 왁시(waxy) 중합체일 수 있다. 반면, 중합체는 고분자량을 가질 수 있고 우수한 물리적 특성을 가지지만 프로세싱하기가 어렵다. 본 발명은 '유용한' 알파 올레핀 중합체에 관한 것이다. 실제로 중합체는 ASTM D 1238(190°C/2.16 kg)로 측정할 경우 200 dg/분 이하의 용융 지수를 가져야 한다. ASTM은 미국 표준 시험법을 의미하고 시험 조건은 190°C 및 2.16 kg의 하중이다. 용융 지수는 세분될 수 있지만 가장 낮은 용융 지수가 압출성 중합체로 유용하다. 전형적인 범위는 0.1 내지 150,

가장 전형적으로는 0.1 내지 120 dg/분의 용융 지수를 포함한다.

본 발명의 공정을 이용하여 에틸렌의 단일중합체 및 에틸렌과 예를 들어, 약 0.900-0.970 g/cm³, 특히 0.910-0.965 g/cm³ 범위의 밀도(보다 높은 밀도, 예를 들면, 약 0.960 이상의 중합체는 단일중합체임)를 지닌 고급 알파-올레핀의 공중합체를 제조할 수 있다. 이러한 중합체는 ASTM D-1238법, 조건 E로 측정하면, 예를 들어, 0.1-200 dg/분, 전형적으로는 약 0.1 내지 150 dg/분, 특히 약 0.1 내지 120 dg/분 범위의 용융 지수를 가질 수 있다. 중합체는 좁거나 광범위한 분자량 분포로 제조될 수 있다. 예를 들면, 중합체는 분자량 분포의 척도인 응력 지수, 약 1.1-2.5 범위 및 특히 약 1.3-2.0 범위를 가질 수 있다. 응력 지수는 ASTM 용융 지수 시험법의 과정을 이용한 두가지 응력(2160 g 및 6480 g 하중)에서 용융 지수기의 적정량을 측정하여 결정하면, 하기 식과 같다:

응력 지수 = $1/(0.477) \times (6480 \text{ g 중량으로 압출된 Log. 중량})/2160 \text{ g 중량으로 압출된 중량})$

약 1.40 이하의 응력 지수값은 좁은 분자량 분포를 나타내지만 약 1.70 이상의 값은 광범위한 분자량을 나타낸다.

본 발명은 유용한 알파-올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것으로, 이러한 중합체는 압출, 사출 성형, 열 성형, 회전 성형 등에 의해 제품화된다. 특히, 알파-올레핀 중합체는 에틸렌의 단일중합체 및 에틸렌과 고급 알파-올레핀, 즉, 에틸렌류의 알파-올레핀, 특히 3 내지 12개의 탄소 원자를 지닌 고급 알파-올레핀, 즉, C₃₋₁₂ 알파-올레핀, 예를 들어 1-부텐, 1-헥센, 및 1-옥텐의 공중합체이다. 바람직한 고급 알파-올레핀은 4 내지 10개의 탄소 원자를 가진다. 또한, 사이클릭 엔도메틸렌성 디엔은 에틸렌 또는 에틸렌과 C₃₋₁₂ 알파-올레핀의 혼합물을 이용한 공정에 공급될 수 있다. 단량체 공급물은 전형적으로 최소 40 중량%의 에틸렌 및 C₃₋₁₂ 올레핀으로 구성된 그룹으로부터 선택된 60 중량% 이하의 하나 이상의 공단량체를 포함한다. 이러한 중합체는 그 자체로 공지되어있다.

본 발명의 공정에서, 단량체, 일반적으로 하나 이상의 하이드로카빌 단량체, 배위 촉매 및 비활성 탄화수소 용매 및 임의의 수소가 반응기에 공급된다. 단량체는 에틸렌 또는 에틸렌과 적어도 하나의 C₃₋₁₂ 알파-올레핀의 혼합물, 바람직하게는 에틸렌 또는 에틸렌과 적어도 하나의 C₄₋₁₀ 알파-올레핀의 혼합물일 수 있다.

배위 촉매의 제조에 이용되는 용매는 배위 촉매의 경우 비활성인 탄화수소와 같은 C₁₋₄ 알킬 라디칼에 의해 비치환 또는 치환될 수 있는 비활성 C₆₋₁₀ 탄화수소이다. 이러한 촉매는 이미 공지되어있고 예를 들어, 헥산, 헵탄, 옥탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 및 수소화 나프타를 포함한다. 촉매의 제조에 이용된 용매는 바람직하게는 중합 공정을 위해 반응기에 공급된 것과 동일하다. 포화된 단량체는 반응을 위한 용매로 바람직하지 않기 때문에 용매를 선택함에 있어 주의해야한다(즉, 헥산은 헥산 함유 단량체를 위한 용매로 바람직하지 않다).

본 발명의 공정은 용액 조건하에 작동되는 알파-올레핀 중합 공정에 이용될 수 있는 광범위한 온도에서 실행될 수 있다. 예를 들어, 이러한 중합 온도는 105°C 내지 320°C 범위, 바람직하게는 130°C 내지 250°C 범위, 가장 바람직하게는 140°C 내지 230°C 범위일 수 있다. 그러나, 온도를 선택함에 있어 한 가지 고려해야 할 점은 중합체가 용액내에 남아있어야 한다는 점이다.

본 발명 공정에 이용된 압력은 용액 중합 공정을 위해 공지된 것으로서, 예를 들면, 약 4-20 mPa, 바람직하게는 8 내지 20 mPa 범위의 압력이다.

본 발명의 공정에서, 알파-올레핀 단량체는 촉매의 존재하에 반응기에서 중합된다. 압력 및 온도는 형성된 중합체가 용액 상태로 존재하도록 조절된다.

임의로, 소량의 수소, 예를 들면 반응기에 공급되는 총 용액을 기준으로 0-100 ppm이 공급물에 순서대로 첨가되어 용융 지수 및/또는 분자량의 조절을 개선시켜 좀더 균일한 산물을 생성시키는데, 이에 관해서는 캐나다 특허 703,704에 기재되어있다.

배위 촉매는 4가지 성분으로 구성된다. 제 1 성분은 화학식 (R¹)₃Al의 알킬 알루미늄 화합물(여기서 R¹은 C₁₋₁₀, 바람직하게는 C₁₋₄알킬 라디칼)과 화학식 (R²)₂Mg의 디알킬 마그네슘 화합물(여기서 각 R²는 독립적으로(즉, 각 R²는 동일하거나 상이할 수 있음)C₁₋₁₀, 바람직하게는 C₂₋₆알킬 라디칼)의 혼합물이다. 제 1 성분에서 Mg:Al의 몰비는 4.0:1 내지 5.5:1, 바람직하게는 4.3:1 내지 5.0:1일 수 있다. 본 발명의 특히 바람직한 양태에서 알루미늄 화합물은 트리에틸 알루미늄이다.

본 발명에 따른 촉매 시스템에서 제 2 성분은 화학식 R³X의 반응성 알킬 할라이드(반응성 할라이드)(여기서 R³는 C₁₋₈, 바람직하게는 C₁₋₄ 알킬 라디칼이고 X는 염소 및 브롬으로 구성된 그룹으로부터 선택된 할라이드임)이다. 바람직하게는, 제 2 성분은 t-부틸 할라이드, 가장 바람직하게는 t-부틸 클로라이드이다.

본 발명의 촉매에서 제 3 성분은 화학식 MX₄(여기서 M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄, 바람직하게는 티타늄과 같은 전이 금속이고 X는 할라이드, 바람직하게는 클로라이드임)의 전이 금속 할라이드이다. 바람직하게는 전이 금속 할라이드는 TiCl₄이다.

본 발명의 촉매에서 제 4 성분은 화학식 (R⁴)₂AlOR⁵(여기서 R⁴와 R⁵는 독립적으로 C₁₋₈, 바람직하게는 C₁₋₄ 알킬 라디칼로 구성된 그룹으로부터 선택됨)의 알킬 알루미늄 알콕사이드이다. 유용한 디알킬 알루미늄

늄 알콕사이드는 디에틸 알루미늄 에톡사이드이다.

촉매 시스템의 성분을 혼합하여 Mg:Ti의 몰비 4:1 내지 5.5:1, 바람직하게는 4.3:1 내지 5.0:1; 알루미늄 알킬:전이 금속 할라이드의 몰비 1:1 내지 1.5:1, 바람직하게는 1:1 내지 1.3:1; (반응성) 할라이드:Mg의 몰비 1.9:1 내지 2.5:1, 바람직하게는 2:1 내지 2.3:1; 및 알킬 알루미늄 알콕사이드:티타늄의 몰비 1.2:1 내지 2:1, 바람직하게는 1.2:1 내지 1.8:1의 몰비를 제공한다.

모든 촉매 시스템 성분을 한번에 함께 혼합할 수 있지만, 일반적으로는 제 1 성분을 임의로 실온에서 함께 혼합하여, 제 4 성분에 의해 활성화되는 전구체를 형성한다.

본 발명의 추가 양태에서 모든 촉매 성분 또는 예비 형성된 전구체는 약 30℃의 온도에서 인라인 혼합(전형적으로 1 내지 2분)에 의해 제조될 수 있다.

본 발명의 촉매 시스템은 촉매 성분의 분리없이 본 발명 공정에 이용된다. 특히, 액체 및 고체 분획 모두 반응기에 공급되기 이전에 촉매로부터 분리되지 않는다. 또한, 촉매와 임의 성분은 슬러리가 아니다. 모든 성분은 취급이 쉽고, 저장성이 안정한 액체이다.

단량체, 촉매 또는 촉매 성분, 및 임의 수소를 함유한 용매는 반응기에 공급되고 단기간, 바람직하게는 10분 이하동안 우수한 혼합 조건하에 반응한다.

중합 반응기에서 나온 용액은 일반적으로 용액중에 남은 촉매를 불활성화시키기 위해 처리된다. 다양한 촉매 불활성제가 공지되어 있는데, 예를 들면 지방산, 지방족 카복실산의 알칼리 토금속염 및 알콜을 포함한다. 불활성제로 이용되는 탄화수소 용매는 바람직하게는 중합 공정에 이용되는 용매와 동일하다. 상이한 용매를 이용할 경우, 중합 혼합물에 이용되는 용매와 친화적이어야 하고 중합 공정을 수반한 용매 회수 시스템에 악영향을 미치지 않아야 한다. 용매는 중합체로부터 기화될 수 있고, 자후 수증으로 압출되어 펠렛 또는 기타 적당한 세분된 형태로 된다. 회수된 중합체는 대기압에서 포화 증기로 처리되어, 예를 들면 휘발성 물질의 양을 감소시키고 중합체 색을 개선시킬 수 있다. 처리는 약 1 내지 6시간 동안 수행되고, 이어서 중합체는 건조되고 1 내지 4시간 동안 공기 스트림을 이용하여 냉각된다.

안료, 항산화제, UV 스크리너, 간섭된 아민 광 안정제 및 기타 부가제는 중합체가 펠렛 또는 기타 세분된 형태로 되기 이전 또는 이후에 중합체에 첨가될 수 있다. 본 발명 공정에서 얻어진 중합체 중으로 혼입된 항산화제는 일 양태로, 단일 항산화제, 예를 들면, 간섭된 페놀성 항산화제, 또는 항산화제의 혼합물, 예를 들면, 제 2 항산화제와 결합된 간섭된 페놀성 항산화제, 예를 들면, 포스파이트일 수 있다. 두가지 유형의 항산화제가 당해 분야에 공지되어있다. 예를 들어, 페놀성 항산화제:제 2 항산화제의 비는 0.1:1 내지 5:1 범위일 수 있고 이때 항산화제의 총량은 200 내지 3,000 ppm 범위이다.

본 발명은 하기의 비제한적인 실시예로 설명될 것이다. 달리 지시가 없으면 부는 중량부를 의미하고 퍼센트(%)는 중량%이다. 하기 실시예에서, 달리 지시가 없으면, Al¹을 제공하기 위한 화합물은 트리에틸 알루미늄이고; 마그네슘 화합물은 n-디부틸 마그네슘이며; 전이 금속 화합물은 TiCl₄이며; 할라이드 화합물은 t-부틸 클로라이드이며; Al²를 제공하는 화합물은 디에틸 알루미늄 에톡사이드이다.

실시예 1

소규모의 연속 중합 유닛에서 하기 실시예를 수행한다. 일정한 잔류 시간에서 클로라이드:마그네슘의 비 2.14 내지 2.18:1을 지닌 다양한 촉매 비율을 이용하여 200℃에서 에틸렌 단일중합체를 제조한다. 촉매 비율, 에틸렌 전환율, 및 생성된 중합체의 용융 지수와 밀도는 하기 표 1에서 설명하고 있다.

[표 1]

Al ¹ /Ti	Al ² /Ti	Cl/Mg	Mg/Ti	에틸렌	용융 지수	밀도
몰	몰	몰	몰	%전환율	g/10분	g/cc
1.0	3.45	2.14	4.03	95.35	0.47	0.9601
1.0	3.45	2.14	5.50	95.22	0.46	0.9615

상기 자료는 본 발명의 촉매 비율이 유용한 중합체를 생성하는 높은 전환율을 제공함을 보여준다.

실시예 2:

하기 실시예를 시험 공장 규모로 수행한다. 일정한 잔류 시간에서 다양한 촉매 비율을 이용하여 200℃에서 에틸렌의 공중합체와 단일중합체를 제조한다. 촉매 비율, 에틸렌 전환율, 및 생성된 중합체의 용융 지수와 밀도는 하기 표 2에서 설명하고 있다. 표 2에서 제 1 실험은 단일중합체이고, 나머지 실험에서는 에틸렌:1-옥텐의 공급 중량비(예를 들면, kg기준) 2.83을 이용하여 공중합체를 제조한다.

[표 2]

Al^1/Ti	Al^2/Ti	Cl/Mg	Mg/Ti	에틸렌	용융 지수	밀도
몰	몰	몰	몰	%전환율	g/10분	g/cc
0.96	1.84	2.18	4.8	95.14	4.0	0.9624
1.0	1.73	2.14	4.95	93.4	3.0	0.9361
1.03	1.71	2.28	5.14	89.2		
1.0	1.20	1.98	5.0	90.5	3.5	0.9377

상기 자료는 본 발명의 촉매 비율이 대규모로 유용한 중합체를 생성하는 높은 전환율을 제공함을 보여준다. 표 1과 2의 결과는 실행이 반응기 규모와는 무관함을 입증하고 있다.

발명의 효과

본 촉매 시스템은 올레핀의 용액 중합, 특히 에틸렌의 공중합체 및 단일중합체의 중합에 이용되는 촉매 시스템으로 특히 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

본질적으로

(i) 화학식 $(R^1)_3Al$ 과 $(R^2)_2Mg$ 의 알킬 알루미늄 화합물의 혼합물(여기서 R^1 은 C_{1-10} 알킬 라디칼이고 R^2 는 C_{1-10} 알킬 라디칼로 Mg:Al의 몰비는 4.0:1 내지 5.5:1임);

(ii) 화학식 R^3X 의 할라이드(여기서 R^3 는 C_{1-8} 알킬 라디칼이고 x는 염소 및 브롬으로 구성된 그룹으로부터 선택된 할라이드임);

(iii) 티타늄 테트라클로라이드; 및

(iv) 화학식 $(R^4)_2AlOR^5$ 의 알킬 알루미늄 알콕사이드 화합물(여기서 R^4 와 R^5 는 독립적으로 Mg:Ti의 몰비 4:1 내지 5.5:1; 알루미늄 알킬:티타늄 테트라클로라이드의 몰비 1:1 내지 1.5:1; 할라이드:Mg의 몰비 1.9:1 내지 2.5:1; 및 알킬 알루미늄 알콕사이드:티타늄의 몰비 1.2:1 내지 2:1의 몰비를 제공하기 위해 C_{1-10} 알킬 라디칼로 구성된 그룹으로부터 선택됨)로 구성되는 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 성분 (i)에서 Mg:Al의 몰비가 4.3:1 내지 5.0:1인 촉매.

청구항 3

제 2 항에 있어서, Mg:Ti의 몰비가 4.3:1 내지 5.0:1인 촉매.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 알루미늄 알킬:티타늄 테트라클로라이드의 몰비가 1:1 내지 1.3:1인 촉매.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 할라이드:Mg의 몰비가 2:1 내지 2.3:1인 촉매.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 알킬 알루미늄 알콕사이드:티타늄의 몰비가 1.2:1 내지 1.8:1인 촉매.

청구항 7

제 6 항에 있어서, R^1, R^3, R^4 및 R^5 가 독립적으로 C_{1-4} 알킬 라디칼로 구성된 그룹으로부터 선택되는 촉매.

청구항 8

제 7 항에 있어서, R^1 이 에틸 라디칼인 촉매.

청구항 9

제 8 항에 있어서, R^2 가 C_{2-6} 알킬 라디칼인 촉매.

청구항 10

제 9 항에 있어서, R^3 가 3급 부틸 라디칼인 촉매.

청구항 11

제 10 항에 있어서, R^4 와 R^5 가 에틸 라디칼인 촉매.

청구항 12

105℃ 내지 320℃의 온도 및 4 내지 20 mPa의 압력에서 탄화수소 용매중의 단량체 혼합물을 본질적으로

(i) 화학식 $(R^1)_3Al$ 과 $(R^2)_2Mg$ 의 알킬 알루미늄 화합물의 혼합물(여기서 R^1 은 C_{1-10} 알킬 라디칼이고 R^2 는 C_{1-10} 알킬 라디칼로 $Mg:Al$ 의 몰비는 4.0:1 내지 5.5:1임);

(ii) 화학식 R^3X 의 할라이드(여기서 R^3 는 C_{1-8} 알킬 라디칼이고 x 는 염소 및 브롬으로 구성된 그룹으로부터 선택된 할라이드임);

(iii) 티타늄 테트라클로라이드; 및

(iv) 화학식 $(R^4)_2AlOR^5$ 의 알킬 알루미늄 알콕사이드 화합물(여기서 R^4 와 R^5 는 독립적으로 $Mg:Ti$ 의 몰비 4:1 내지 5.5:1; 알루미늄 알킬:티타늄 테트라클로라이드의 몰비 1:1 내지 1.5:1; 할라이드: Mg 의 몰비 1.9:1 내지 2.5:1; 및 알킬 알루미늄 알콕사이드:티타늄의 몰비 1.2:1 내지 2:1의 몰비를 제공하기 위해 C_{1-10} 알킬 라디칼로 구성된 그룹으로부터 선택됨)로 구성된 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는, 적어도 80 중량%의 에틸렌 및 20 중량% 이하의 하나 이상의 C_{3-12} 올레핀으로 구성된 혼합물의 중합방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 성분 (i)에서 $Mg:Al$ 의 몰비가 4.3:1 내지 5.0:1인 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, $Mg:Ti$ 의 몰비가 4.3:1 내지 5.0:1인 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 알루미늄 알킬:티타늄 테트라클로라이드의 몰비가 1:1 내지 1.3:1인 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 할라이드: Mg 의 몰비가 2:1 내지 2.3:1인 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 알킬 알루미늄 알콕사이드:티타늄의 몰비가 1.2:1 내지 1.8:1인 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 가 독립적으로 C_{1-4} 알킬 라디칼로 구성된 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서, R^1 이 에틸 라디칼인 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서, R^2 가 부틸 라디칼인 촉매.

청구항 21

제 20 항에 있어서, R^3 가 3급 부틸 라디칼인 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서, R^4 및 R^5 가 에틸 라디칼인 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 단량체 혼합물이 최소 40 중량%의 에틸렌 및 C_{3-12} 올레핀으로 구성된 그룹으로부터 선택된 60 중량% 이하의 하나 이상의 단량체를 포함하는 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서, 온도가 130℃ 내지 250℃인 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 압력이 8 내지 20 mPa인 방법.