

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08L 10/00
C08L 4/64

(45) 공고일자 1991년 10월 12일
(11) 공고번호 91-008283

(21) 출원번호	특 1988-0701283	(65) 공개번호	특 1989-7000615
(22) 출원일자	1988년 10월 15일	(43) 공개일자	1989년 04월 26일
(86) 국제출원번호	PCT/JP 88/000153	(87) 국제공개번호	WO 88/06163
(86) 국제출원일자	1988년 02월 16일	(87) 국제공개일자	1988년 08월 25일

(30) 우선권주장	32507 1987년 02월 17일 일본(JP)
	32508 1987년 02월 17일 일본(JP)
	34605 1987년 02월 19일 일본(JP)
	34606 1987년 02월 19일 일본(JP)
(71) 출원인	미쓰이 세끼유 가가쿠 고오교오 가부시끼가이샤 다께바야시 쇼오고 일본국 도오교도 지요다구 가스미가세끼 3쵸메 2-5
(72) 발명자	기오까 마모루 일본국 야마구찌켄 이와구니시 니시미 2쵸메 9-61 가시와 노리오 일본국 야마구찌켄 이와구니시 야마데쵸오 1쵸메 18-22 기무라 도모히코 일본국 지바켄 이찌하라시 유슈다이니시 2쵸메 5 도무라 미쓰오 일본국 지바켄 지바시 다가가쵸오 1066-29 소도야마 도시기 일본국 지바켄 이찌하라시 유슈다이히가시 3쵸메 2
(74) 대리인	문기상, 조기호

심사관 : 이정우 (책자공보 제2514호)

(54) a-올레핀의 중합방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

α -올레핀의 중합방법

[발명의 상세한 설명]

[기술분야]

본 발명은 α -올레핀의 중합방법에 관한 것이다. 특히 입체 규칙성이 우수한 폴리 α -올레핀을 높은 촉매활성으로 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

[배경 기술]

프로피렌, 1-브렌등의 α -올레핀을 입체 규칙성 촉매의 존재하에 중합시켜 결정성 폴리올레핀을 제조하는 방법은 알려져 있다. 이들 중합방법중에도 (a) 마그네슘, 티탄, 할로겐 및 전자공여체를 필수성분으로하는 고효성 티탄 고체촉매 성분, (b) 유기금속화합물 촉매성분 및 (c) 전자공여체 촉매성분으로 형성된 촉매 존재하에 α -올레핀을 중합시키는 방법에 의하면 높은 입체 규칙성의 중합체가 높은 촉매활성으로 얻어짐이 알려졌다.

이들 방법은 중합후의 중합체로부터 촉매 및 비정질 중합체를 제거할 필요가 없는 우수한 중합방법이므로 공업적 규모로 채용되었다.

그렇지만 이 기술분야에 있어서 더욱 우수한 중합기술의 개발이 요망되었다.

특공소 57-31726호 공보에는 마그네슘 할로겐 화합물, 티탄화합물 복합체를 유기산 에스텔 및 티탄 화합물로 처리하여 얻은 티탄 촉매성분과 주기율표 제1족 내지 제3족 금속의 유기금속 화합물의 존

재하에 α -올레핀을 중합하는 방법이 본원 출원인에 의하여 제안되었다.

또한 특공소 56-45403호 공보에는 마그네슘 할로겐 화합물 티탄화합물 복합체의 존재하에 티탄화합물과 주기율표 제1 내지 제3족 금속의 유기금속화합물을 반응시켜 얻은 고체촉매성분(A) 및 주기율표 제1 내지 제3족 금속의 유기금속화합물성분(B)으로 된 촉매의 존재하에 올레핀을 중합시키는 방법이 똑같이 본원 출원인에 의하여 제안되었다. 그렇지만 이들 방법보다도 중합활성 및 입체규칙성이 더욱 우수한 중합방법이 요망되었다.

본 발명의 목적은 신규한 고효성의 촉매를 사용한 α -올레핀의 중합방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 (a) 마그네슘, 티탄, 할로겐 및 전자공여체를 필수성분으로 하는 고효성 티탄 고체 촉매성분 (b) 유기금속화합물 촉매성분 및 (c) 전자공여체 촉매성분을 함유하는 종래의 촉매를 사용하는 방법에 비하여 한층 고효성이고, 또한 얻은 중합체가 우수한 입체 규칙성을 갖는 신규한 고효성의 촉매를 사용한 α -올레핀의 중합방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적 및 이점은 아래의 설명으로부터 명백히 알 수 있다.

[발명의 개시]

본 발명에 의하면, 본 발명의 이와같은 목적 및 이점은 첫째

(A) 마그네슘, 티탄 및 할로겐 원자 및 전자공여체를 함유하는 고효성 티탄고체 촉매성분

(B) 주기율표 제1족 내지 제3족 금속의 유기금속화합물 촉매성분

(C) 유기할로겐화합물 및 불활성 매체에 가용성의 천이금속 화합물로부터 선택한 촉매성분 및

(D) 유기규소화합물 및 입체장애 아민류로부터 선택한 촉매성분을 미리 불활성 매체중에서 α -올레핀의 부존재하에 접촉시켜 촉매를 형성하고, 이 촉매의 존재하에 α -올레핀을 중합시키는 것을 특징으로 하는 α -올레핀의 중합방법에 의하여 달성된다.

본 발명에서 "중합"이라는 용어는 단독중합만이 아닌 공중합을 포함하는 의미로 사용되는 경우가 있고, 또 "중합체"라는 용어는 단독중합체만이 아니라 공중합체를 포함하는 의미로 사용되는 경우가 있다. 본 발명에 사용하는 티탄촉매성분(A)은 마그네슘 티탄 및 할로겐 원자 및 전자공여체를 필수성분으로 하는 고효성 촉매성분이다.

이 티탄 촉매성분(A)은 시판의 할로겐화 마그네슘보다도 일반적으로 미결정의 적은 할로겐화 마그네슘을 포함한다. 통상 그 비표면적은 약 $3\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 바람직하기로는 약 $40\text{--}1000\text{m}^2/\text{g}$, 보다 바람직하기로는 약 $80\text{--}800\text{m}^2/\text{g}$ 정도이다.

통상 실온에서 핵산 세정에 의하여도 실질적으로 그 조성이 변하지 않는다. 이 티탄촉매성분(A)에 있어서, 할로겐/티탄(원자비)가 약 5-약 200, 특히 약5-약100, 후기하는 전자공여체/티탄(몰비)가 약 0.1-약 10, 특히 약 0.2-약 6, 마그네슘/티탄(원자비)가 약 2-약 100, 특히 약 4-50 정도의 것이 바람직하다. 이 성분(A)는 또한 다른 전자공여체, 금속원소, 관능기등을 포함하고 있어도 좋고 또한, 유기 또는 무기희석제 예를들면 규소화합물, 알미늄, 폴리올레핀등을 함유하고 있어도 좋다. 이와같은 티탄촉매성분(A)는 예를들면 마그네슘화합물 (혹은 마그네슘 금속), 전자공여체 및 티탄화합물의 상호접촉에 의하여 얻어진다. 경우에 따라서는 상호접촉할 때 다른 반응시약 예를들면 규소, 인, 알미늄등의 화합물을 사용할 수 있다.

이와같은 티탄촉매성분(A)을 제조하는 방법으로서는 예를들면 특개소 50-108,385호, 동 50-126,590호, 동 51-20,297호(미국특허 제 4,157,435호에 대응), 동51-28,189호(미국특허 제 4,076,924호에 대응), 동 51-64,586호, 동 51-92,885호(미국특허 제 4,085,276호에 대응), 동 51-136,625호, 동 51-87,489호(미국특허 제 4,020,012호에 대응), 동 52-100,596호, 동 52-147,688호(미국특허 제 4,232,139호에 대응), 동52-104,593호(미국특허 제 4,143,223호에 대응), 동 53-2,580호(영국특허 제 1,554,340호에 대응), 동 53-40,093호(미국특허 제 4,490,513호에 대응), 동 53-43,094호, 동 55-135,102호(미국특허 제 4,315,874호에 대응), 동 56-135,103호, 동 56-811호(미국특허 제 4,330,649호에 대응), 동 56-11,908호(유럽특허 제22,675호에 대응), 동 56-18,606호(미국특허 제 4,335,015호에 대응), 동 58-83,006호(영국특허 제 2,111,066호에 대응), 동 58-138,705호(유럽특허 제 86,644호에 대응), 동 58-138,706호,(유럽특허 제 86,644호에 대응), 동 58-138,707호, 동 58-138,708호, 동 58-138,709호, 동 58-138,710호, 동 58-138,715호, 동 60-23,404호(미국특허 제 4,547,476호에 대응), 동 61-21,109호, 동 61-37,802호, 동 61-37,803호(미국특허 제 4,647,550호에 대응), 동 55-152,710호(미국특허 제 4,393,182호에 대응)등의 각 공부에 개시된 방법에 따라 제조할 수 있다. 이들 티탄촉매성분(A)의제조방법의 몇가지 예를 아래에 간단히 기재한다.

1) 마그네슘 화합물 혹은 마그네슘 화합물과 전자공여체의 착화물을 전자공여체, 분쇄조제등의 존재 하 또는 부존재하에 분쇄 또는 분쇄하지 않고 전자공여체 및/또는 유기화합물이나 할로겐함유 규소 화합물같은 반응조제로 예비처리하거나 또는 예비처리하지 않고 얻은 고체와 반응조건하여 액상인 티탄화합물과 반응시킨다.

단, 상기 전자공여체를 적어도 1회는 사용한다.

2) 환원능력을 갖지않은 마그네슘 화합물의 액상물과 액상인 티탄화합물을 전자공여체 존재하에서 반응시켜 고체상의 티탄복합체를 석출시킨다.

3) 2)에서 얻은 것에 티탄화합물을 반응시킨다.

4) 1)이나 2)로 얻은 것에 전자공여체 및 티탄화합물을 반응시킨다.

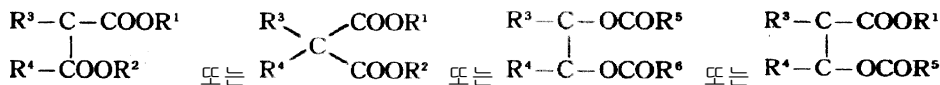
5) 마그네슘 화합물 혹은 마그네슘 화합물과 전자공여체의 착화합물을 전자공여체, 분쇄조제등의 존

재하 또는 부존재하 및 티탄화합물의 존재하에 분쇄하여 전자공여체 및/또는 유기알미늄 화합물이나 할로겐화물, 규소화합물 같은 반응조제로 예비처리하거나 또는 예비처리하지않고 얻은 고체를 할로겐 또는 할로겐 화합물 또는 방향족 탄화수소로 처리한다. 단, 상기 전자공여체를 적어도 1회는 사용한다.

6) 상기 1)-4)로 얻은 화합물을 할로겐 또는 할로겐 화합물 또는 방향족 탄화수소로 처리한다.

이들 조제법중에서는 촉매조제에 있어서 액상의 할로겐화 티탄을 사용하는 것 혹은 티탄화합물 사용 후 혹은 사용할 때 할로겐화 탄화수소를 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 고효율 티탄촉매성분(A)의 구성성분이 될 수 있는 전자공여체로서는 예를들면 알콜, 페놀류, 케톤, 알데히드, 카본산, 유기산 또는 무기산의 에스테르, 에틸, 산아미드, 산무수물같은 함산소 전자공여체, 암모니아, 아민, 니트릴, 이소시아네이트같은 함질소 전자공여체등을 예시할 수 있다.

보다 구체적으로는 예를들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 펜탄올, 헥산올, 옥탄올, 2-에틸헥산올, 도데칸올, 옥타도데실알콜, 벤질알콜, 페닐에틸알콜, 큐밀알콜, 이소프로필벤질알콜등의 탄소수 1-18의 알콜류, 페놀, 크레솔, 키시놀, 에틸페놀, 프로필페놀, 큐밀페놀, 노닐페놀, 나프톨등의 알킬기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6-25의 페놀류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세도페논, 벤조페논등의 탄소수 3-15의 케톤류, 아세트알데히드, 프로피온 알데히드, 옥틸알데히드, 벤즈알데히드, 톨루알데히드, 나프도알데히드등의 탄소수 2-15의 알데히드류, 의산에틸, 초산에틸, 초산비닐, 초산프로필, 초산옥틸, 초산시크로헥실, 프로피온산에틸, 낙산에틸, 길초산에틸, 스테아린산에틸, 클로로초산에틸, 디클로로초산에틸, 메타크릴산에틸, 크로톤산에틸, 마레인산디브틸, 브틸마론산디에틸, 디브틸마론산디에틸, 시크로헥산카본산에틸, 1,2-시크로헥산디카본산디에틸, 1,2-시크로헥산디카본산디 2-에틸헥실, 안식향산에틸, 안식향산프로필, 안식향산브틸, 안식향산옥틸, 안식향산시크로헥실, 안식향산페닐, 안식향산벤질, 도루일산에틸, 도루일산에틸, 도루일산아밀, 에틸안식향산에틸, 아니스산에틸, 아니스산에틸, 에톡시안식향산에틸, 프탈산디에틸, 프탈산디브틸, 프탈산디옥틸, γ -브틸로락톤, δ -하레로락톤, 구마린, 프탈리드탄산에틸렌등이 티탄촉매성분에 함유된 것이 바람직하지만 후기하는 에스테르를 포함하는 탄소수 2-30의 유기산 에스테르류, 규산에틸, 규산브틸, 비닐트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 디페닐디에톡시실란등의 무기산 에스테르류, 아세틸클로리드, 벤조일클로리드, 도루일산클로리드, 아니스산클로리드, 프탈산디클로리드등의 탄소수 2-15의 산할라이드류, 메틸에틸, 에틸에틸, 이소프로필에틸, 브틸에틸, 아밀에틸, 테트라하이드로후란, 아니솔, 디페닐에틸등의 탄소수 2-20의 에틸류, 초산아미드, 안식향산아미드, 톨루일산아미드등의 산아미드류, 무수안식향산, 무수프탈산등의 산무수물, 메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리브틸아민, 피페리딘, 트리벤질아민, 아닐린, 피리딘, 피크린, 테트라메틸 에틸렌디아민등의 아민류, 아세도니트릴, 벤조니트릴, 톨루니트릴등의 니트릴류등을 들 수 있다. 이들 전자공여체는 2종이상을 사용할 수 있다. 티탄촉매성분에 함유됨이 바람직한 전자공여체는 에스테르이고, 더욱 바람직한 것은 일반식,



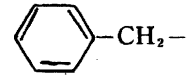
(여기서, R¹은 치환 또는 비치환 탄화수소기이고, R², R⁵, R⁶는 수소 또는 치환 또는 비치환 탄화수소이고, R³, R⁴는 수소 혹은 치환 또는 비치환 탄화수소이고(바람직하기로는 R³와 R⁴의 적어도 하나는 치환 또는 비치환 탄화수소기임), 또 R³과 R⁴는 서로 연결되어, 있어도 좋고, 상기 R¹-R⁵의 치환탄화수소기로서는 N, O, S 등의 다른 원자를 포함한 기, 예를들면 C-O-C, COOR, COOH, OH, SO₃H, -C-N-C-, NH₂ 등의 기를 가진 기이다)로 표시되는 골격을 가진 것을 예시할 수 있다.

그중에서 특히 바람직한 것은 R¹, R²의 적어도 1개가 탄소수 2이상의 알킬기인 디카본산의 디에스테르이다. 다가카본산 에스테르로서 바람직한 것의 구체적인 예로서는 호박산 디에틸, 호박산 디브틸, 메틸호박산 디에틸, α -메틸구루탈산디이소브틸, 마론산디브틸, 메틸마론산디엔틸, 에틸마론산디에틸, 이소프로필마론산디에틸, 브틸마론산디에틸, 페닐마론산디에틸, 디에틸마론산디에틸, 아릴마론산디에틸, 디이소브틸마론산디에틸, 디 n-브틸마론산디에틸, 마레인산디에틸, 마레인산모노옥틸, 마레인산디옥틸, 마레인산디브틸, 브틸마레인산디브틸, 브틸마레인산디에틸, β -메틸구루탈산디이소프로필, 에틸호박산디아릴, 후말산디-2-에틸헥실, 이타콘산디에틸, 이타콘산디브틸, 시트라콘산디옥틸, 시트라콘산디메틸등의 지방족폴리카본산에스테르, 1,2-시크로헥산카본산디에틸, 1,2-시크로헥산카본산디이소브틸, 테트라하이드로프탈산디에틸, 나딕산디에틸등의 치환족폴리카본산에스테르, 프탈산모노에틸, 프탈산디에틸, 프탈산에틸이소브틸, 프탈산에틸 n-브틸, 프탈산 디 n-프로필, 프탈산디이소브틸, 프탈산 디 n-헵틸, 프탈산 디-2-에틸헥실, 프탈산 디 n-옥틸, 프탈산 디네오펜틸, 프탈산디데실, 프탈산벤질브틸, 프탈산디페닐, 나프탈린디카본산디에틸, 나프탈린디카본산디브틸, 트리메리트산트리에틸, 트리메리트산 디브틸등의 방향족 폴리카본산 에스테르, 3,4-프란디카본산 등의 이중환카본산에스테르등을 들 수 있다.

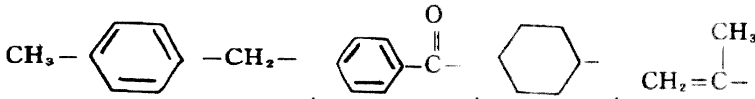
또 다가하이드록시 화합물 에스테르로서 바람직한 것의 구체적인 예로서는 1,2-디아세톡시벤젠, 1-메틸-2,3-디아세톡시벤젠, 2,3-디아세톡시나프탈린, 에틸렌글리콜디피바레이트, 브탄디올피바레이트등을 들 수 있다. 하이드록시치환 카본산 에스테르의 예로서는 벤조일메틸살리실레이트, 아세틸이소브틸살리실레이트, 아세틸메틸살리실레이트등을 예시할 수 있다. 티탄촉매성분중에 담지될 수 있는 다가카본산 에스테르의 다른 예로서는 아디핀산디에틸, 아디핀산디이소브틸, 세파틴산디이소프로필, 세파틴산디 n-브틸, 세파틴산디 n-옥틸, 세파틴산 디-2-에틸헥실등의 장쇄디카본산 에스테르류를 들 수 있다.

이들 다관능성 에스테르중에서 바람직한 것은 상술한 일반식의 골격을 가진 것이며, 더욱 바람직한 것으로는 프탈산, 마레인산, 치환마론산등과 탄소수 2이상의 알콜과의 에스테르이며, 특히 바람직하기로는 프탈산과 탄소수 2이상의 알콜과의 디에스테르이다. 티탄촉매성분중에 담지될 수 있는 다른 전자공여

체 성분은 $RCOOR'$ (R, R' 는 치환기를 갖고 있어도 좋은 하이드로카빌기이며, 적어도 어느 것인가가 분기쇄상(지환상을 포함) 또는 환형유쇄상의 기임)로 표시되는 모노 카본산 에스테르이다. 예를들면 R



및/또는 R' 로서는 $(CH_3)_2CH-$, $C_2H_5CH(CH_3)-$, $(CH_3)_2CHCH_2-$, $(CH_3)_3C-$, $C_2H_5CH(CH_3)CH_2-$,



등의 기가 좋다. R 또는 R' 의 어느 하나가 상기와 같은 기이면, 다른 것은 상기 기이어도 좋고 혹은 다른 기 예를들면 직쇄상, 환상의 기이어도 좋다.

구체적으로는, 디메틸초산, 트리메틸초산, α -메틸낙산, β -메틸낙산, 메타크릴산, 벤조일초산등의 각종 모노에스테르, 이소프로판올, 이소부틸알콜, tert-부틸알콜등의 알콜의 각종 모노카본산 에스테르를 예시할 수 있다. 전자공여체로서는 또한 탄산 에스테르를 선택할 수 있다. 구체적으로는 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디이소프로필카보네이트, 페닐에틸카보네이트, 디페틸카보네이트등을 예시할 수 있다.

이들 전자공여체를 담지시킬 때 반드시 출발물질로서 이들을 사용할 필요는 없고, 티탄촉매성분의 조제과정에서 이들에 변화시킬 수 있는 화합물을 사용하는 조제단계에서 이들 화합물을 변화시켜도 좋다.

티탄촉매성분중에는 다른 전자공여체를 공존시켜도 좋으나 너무 다량 공존시키면 악영향을 미치므로 소량으로 억제해야 한다. 본 발명에 있어서 상기 (A)고체 티탄촉매성분의 조제에 이용되는 마그네슘 화합물은 환원능력을 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다.

상기의 예로서 마그네슘·탄소결합이나 마그네슘·수소결합을 가진 마그네슘 화합물, 예를들면 디메틸마그네슘, 디에틸마그네슘 디프로필마그네슘, 디부틸마그네슘, 디아밀마그네슘, 디헥실마그네슘, 디데실마그네슘, 에틸염화마그네슘, 프로필 염화마그네슘, 부틸염화마그네슘, 헥실염화마그네슘, 아밀염화마그네슘, 부틸에톡시마그네슘, 에틸부틸마그네슘, 부틸마그네슘하이드라이드, 등이 있다. 이들 마그네슘화합물은 예를들면 유기알미늄등과의 착화합물의 형태로 사용될 수 있고, 또 액체상태이어서도 고체상태이어서도 좋다. 한편 환원능력을 갖지않은 마그네슘화합물로서는 염화마그네슘, 브롬화마그네슘, 요오드화마그네슘, 불화마그네슘같은 할로겐화마그네슘, 에톡시염화마그네슘, 메톡시염화마그네슘, 이소프로폭시염화마그네슘, 부톡시염화마그네슘, 옥톡시염화마그네슘같은 알콕시마그네슘 할라이드, 페녹시염화마그네슘, 메틸페녹시염화마그네슘같은 아릴옥시마그네슘 할라이드, 에톡시마그네슘, 이소프로폭시마그네슘, 부톡시마그네슘, n-옥톡시마그네슘, 2-에틸헥속시마그네슘같은 알콕시마그네슘, 페녹시마그네슘, 디메틸페녹시마그네슘같은 아릴옥시마그네슘, 라우린산마그네슘, 스테아린산마그네슘같은 마그네슘의 카본산염등을 예시할 수 있다. 또 이들 환원능력을 갖지않은 마그네슘화합물은 상술한 환원능력을 가진 마그네슘화합물로부터 유도된 것 혹은 촉매성분의 조제시에 유도된 것이어도 좋다. 예를들면 환원능력을 가진 마그네슘화합물과 폴리실옥산화합물, 할로겐함유 실란화합물, 할로겐함유 알미늄화합물, 에스테르, 알콜등의 화합물을 접촉시킴에 의하여 환원능력을 갖지 않은 마그네슘화합물로 변화시킬 수 있다. 또 이 마그네슘화합물은 다른 금속과의 착화합물, 복합화합물 혹은 다른 금속화합물과의 혼합물이어도 좋고, 또한 이들 화합물의 2종이상의 혼합물이어도 좋다.

이들중에서 바람직한 마그네슘화합물은 환원능력을 갖지않은 화합물이고, 특히 바람직하기는 할로겐함유 마그네슘화합물, 특히 염화마그네슘, 알콕시염화마그네슘, 아릴옥시염화마그네슘이다.

본 발명에 있어서 고체 티탄촉매성분(A)의 조제에 이용되는 티탄화합물로서는 여러가지가 있으나 통상 $Ti(OR)_gX_{4-g}$ (식중, R은 탄화수소기, X는 할로겐, $0 < g < 4$ 임)로 표시되는 4가의 티탄화합물이 적합하다.

보다 구체적으로는, $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 등의 테트라할로겐화 티탄, $Ti(OCH_3)C_1_3$, $Ti(OC_2H_5)C_1_3$, $Ti(On-C_4H_9)C_1_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$, $Ti(OiSo-C_4H_9)Br_3$ 등의 트리할로겐화 알콕시 티탄, $Ti(OCH_3)_2C_1_2$, $Ti(OC_2H_5)_2C_1_2$, $Ti(On-C_4H_9)_2C_1_2$, $Ti(OC_2H_5)Br$ 의 디할로겐화알콕시 티탄, $Ti(OCH_3)_3C_1$, $Ti(OC_2H_5)_3C_1$, $Ti(On-C_4H_9)_3C_1$, $Ti(OC_2H_5)_3Br$ 등의 모노할로겐화 알콕시 티탄, $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(On-C_4H_9)_4$ 등의 테트라알콕시 티탄등을 예시할 수 있다.

이들중에서 바람직한 것은 할로겐함유 티탄화합물이고, 보다 바람직한 것은 테트라할로겐화 티탄이며, 더욱 바람직한 것은 4염화 티탄이다.

이들 티탄화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 혼합물형으로 사용해도 좋으며, 혹은 탄화수소나 할로겐화 탄화수소등에 희석하여 사용해도 좋다.

티탄촉매성분(A)의 조제에 있어서, 티탄화합물, 마그네슘화합물 및 담지된 전자공여체, 또 필요에 따라서 사용되는 전자공여체 예를들면 알콜, 페놀, 모노카본산에스테르등과 규소화합물, 알미늄화합물 등의 사용량은 조제법에 따라 달라 일괄적으로 규정할 수는 없으나 예를들면 마그네슘화합물 1몰당 담지된 전자공여체 0.05-5몰, 티탄화합물 0.05-500몰 정도의 비율로 할 수 있다. 티탄촉매성분을 구성하는 할로겐 원자로서는 불소, 염소, 브롬, 요오드 또는 그들의 혼합물일 수 있고, 특히 염소가 바람직하다.

본 발명에 있어서는 이상과 같은 티탄고체촉매 성분(A)과 주기율표 제1족 내지 제3족 금속의 유기금속화합물 촉매성분, 예를들면 유기알미늄 화합물 촉매성분(B) 및 후기하는 (C)성분 및 (D)성분을 조합한 촉매를 사용하여 올레핀의 중합 또는 공중합을 행한다.

주기율표 제1족 내지 제3족 금속의 유기금속화합물 촉매성분(B)로서는

i) 적어도 분자내에 1개의 Al-탄소결합을 가진 유기알루미늄화합물 예를들면 일반식,



(여기서, R^1 및 R^2 는 동일 또는 상이한 탄소수 1-15개 바람직하기로는 1-4개인 탄화수소기이고, X 는 할로겐이고, $0 \leq m < 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq q < 3$ 이고, $m+n+p+q=3$ 이다)

로 표시되는 유기알루미늄화합물,

ii) 일반식



(여기서, M은 Li, Na, K이고, R^1 은 상기한 바와같다)로 표시되는 제1족 금속과 알루미늄의 착알킬화물,

iii) 일반식

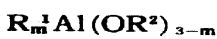


(여기서, R^1 및 R^2 는 상기한 바와 같고, M^2 는 Mg, Zn, Cd이다)

로 표시되는 제2족 금속의 디알킬화합물등을 들 수 있다.

상기 i)에 속하는 유기알루미늄화합물로서는 다음 것들을 예시할 수 있다.

일반식



(여기서, R^1 및 R^2 는 상기와 같고, m은 바람직하기로는 $1.5 \leq m < 3$ 의 수이다)

일반식



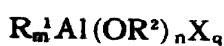
(여기서, R^1 은 상기와 같고, X는 할로겐이고, m은 바람직하기로는 $0 < m < 3$ 이다)

일반식



(여기서, R^1 은 상기와 같고, m은 바람직하기로는 $2 \leq m < 3$ 이다)

일반식



(여기서, R^1 및 R^2 는 상기와 같고, X는 할로겐이고, $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq q < 3$ 이고, $m+n+q=3$ 이다)

로 표시되는 것 등을 예시할 수 있다.

i)에 속하는 알루미늄화합물에 있어서 보다 구체적으로는 트리에틸 알루미늄, 트리부틸 알루미늄 등의 트리알킬 알루미늄, 트리소프레닐 알루미늄 같은 트리알케닐 알루미늄, 디에틸알루미늄 에톡사이드, 디부틸알루미늄 브톡사이드 등의 디알킬알루미늄 알콕사이드, 에틸알루미늄 세스키에톡사이드, 부틸알루미늄 세스키부톡사이드 등의 알킬알루미늄 세트키알콕사이드 이외에 $R_2Al(OR^2)_{0.5}$ 등으로 표시되는 평균조성을 가진 부분적으로 알콕시화된 알킬알루미늄, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디부틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 브로마이드 같은 디알킬알루미늄 할로게나이드, 에틸알루미늄세스키 클로라이드, 부틸알루미늄 세스키클로라이드, 에틸알루미늄 세스키브로마이드 같은 알킬알루미늄 세스키할로게나이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 프로필알루미늄 디클로라이드, 부틸알루미늄 디브로마이드 등과 같은 알킬알루미늄 디할로게나이드 등의 부분적으로 할로겐화된 알킬알루미늄, 디에틸알루미늄하이드라이드, 디부틸알루미늄 하이드라이드 등의 디알킬알루미늄 하이드라이드, 에틸알루미늄 디하이드라이드, 프로필알루미늄 하이드라이드 등의 알킬알루미늄 디하이드라이드 등의 부분적으로 수소화된 알킬알루미늄, 에틸알루미늄 에톡시클로라이드, 부틸알루미늄 브톡시클로라이드, 에틸알루미늄 에톡시브로마이드 등의 부분적으로 알콕시화 및 할로겐화된 알킬알루미늄이다. 상기 ii)에 속하는 화합물로서는 $LiAl(C_2H_5)_4$, $LiAl(C_4H_9)_4$ 등이고 또한 상기 iii)에 속하는 화합물로서는 디에틸아연, 디에틸 마그네슘 등을 예시할 수 있다.

또한 에틸 마그네슘 클로라이드 같은 알킬마그네슘 할라이드도 사용할 수 있다. 이들중에서 특히 트리알킬알루미늄, 알킬알루미늄 할라이드, 그들의 혼합물 등을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용할 수 있는 (C) 유기 할로겐화합물 촉매성분으로서는 탄소수 1-20의 탄화수소기와 염소, 브롬, 요오드, 불소등의 할로겐원자로 된 유기 할로겐 화합물을 예시할 수 있다.

보다 구체적으로는 염화메틸, 브롬화메틸, 요오드화메틸, 염화에틸, 브롬화에틸, 요오드화에틸, 불화프로필, 불화이소프로필, 염화 n-프로필, 염화이소프로필, 브롬화 n-프로필, 브롬화이소프로필, 요오드화이소프로필, 염화 n-부틸, 염화 sec-부틸, 염화이소부틸, 염화 tert-부틸, 브롬화 tert-부

틸, 요오드화 tert-브틸, 염화 n-아밀, 염화활성아밀, 염화이소아밀, 염화 tert-아밀, 염화네오펜틸, 브롬화이소아밀, 브롬화 tert-아밀, 염화 n-헥실, 브롬화헥실, 염화헨틸, 염화옥틸, 염화데실 등의 할로겐화 알킬류, 염화비닐, 브롬화비닐, 요오드화비닐, 염화1-프로페닐, 염화이소프로페닐, 브롬화이소 프로페닐 등의 불포화모노할로겐 유도체, 염화에틸렌, 브롬화 에틸렌, 요오드화 에틸렌, 염화에틸리덴, 염화에틸렌, 2염화프로피리덴, 2염화프로필렌, 2염화프로피리덴, 2브롬화이소프로피리덴, 1,2-디클로로브탄, 1,3-디클로로브탄, 2염화펜타메틸렌, 2염화헥사메틸렌 등의 포화 디할로겐 유도체, 2염화비닐리덴, 1,2-디클로로에틸렌 등의 불포화디할로겐유도체, 기타 클로로포름, 트리클로로프로판, 4염화탄소 등 많은 할로겐 유도체를 예시할 수 있다. 이들 유기 할로겐화합물중에서 염화물이 바람직하고 특히 분기쇄상 탄화수소기 함유 염화물이 바람직하다.

또한 전이금속화합물 촉매성분(C)로서 불활성유기매체에 가용성의 전이금속화합물로서는 예를들면 티탄, 질코늄 하프늄 등의 주기율표 IVB족 금속화합물, 바나듐, 크롬 등 금속의 불활성 매체내에 가용성인 화합물, 예를들면 염화물, 브롬화물, 요오드화물 등의 할로겐물, 메톡사이드, 에톡사이드, 프로폭사이드 등의 알콕사이드 등을 예시할 수 있다. 이들 전이금속화합물로서 구체적으로는 통상 $Ti(OR)_gX_{4-g}$ (여기서 R은 탄화수소기, X는 할로겐, $0 \leq g \leq 4$)로 표시되는 4가의 티탄화합물이 적합하다. 보다 구체적으로는 $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 등의 테트라할로겐화티탄, $Ti(OCH_3)C_1_3$, $Ti(OC_2H_5)C_1_3$, $Ti(On-C_4H_9)C_1_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$, $Ti(Oiso-C_4H_9)Br_3$ 등의 트리할로겐화 알콕시 티탄, $Ti(OCH_3)_2C_1_2$, $Ti(OC_2H_5)_2C_1_2$, $Ti(On-C_4H_9)_2C_1_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 등의 디할로겐화알콕시티탄, $Ti(OCH_3)_3C_1$, $Ti(OC_2H_5)_3C_1$, $Ti(On-C_4H_9)_3C_1$, $Ti(OC_2H_5)Br$ 등의 모노할로겐화 트리알콕시티탄, $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(On-C_4H_9)_4$ 등의 테트라알콕시 티탄 혹은 이들과 알미늄화합물 규소화합물 등의 다른 금속화합물과의 혼합물을 예시할 수 있다.

이들 중에서 바람직한 것은 할로겐 함유 티탄화합물이고, 보다 바람직한 것은 테트라할로겐화 티탄이고, 특히 바람직한 것은 4염화티탄이다.

또한 전이금속화합물 촉매성분의 바나듐화합물로서는, 예를들면 $VOCl_3$, VC_1_4 , $VO(OCH_3)C_1_2$, $VO(OC_2H_5)C_1_2$, $VO(OC_2H_5)_{1.5}C_1_{1.5}$, $VO(OCH_3)_2C_1$, $VO(OC_2H_5)_3$ 등이 적합하게 사용된다.

본 발명에 있어서 사용되는 촉매성분(D)중 유기 규소화합물은 일반적으로 Si-O-C 또는 Si-N-C 결합을 가진 화합물, 예를들면, 알콕시실란, 아릴옥시실란 등이다. 이런 화합물로서는 예를들면 일반식 $R_nSi(OR^1)_{4-n}$ (식중, $0 \leq n \leq 3$, R^1 은 탄화수소기, 예를들면 알킬기, 시크로알킬기, 아릴기, 알케닐기, 할로알킬기, 아미노알킬기 또는 할로겐원자이고, R^1 은 탄화수소기, 예를들면 알킬기, 시크로알킬기, 아릴기, 알케닐기, 알콕시알킬기이다. 단, n개의 R, (4-n)개의 OR^1 기는 동일한 것이어도, 다른 것이어도 좋다.)로 표시되는 규소화합물을 들 수 있다. 또 유기 규소 화합물로서는 다른 OR^1 기를 가진 시록산류, 카본산의 시릴에스테르 등을 들 수 있고, 또 2개이상의 규소원자가 산소 또는 질소원자를 거쳐서 서로 결합된 화합물도 들 수 있다.

이들 유기 규소화합물은 Si-O-C 결합을 갖지 않는 화합물과 O-C 결합을 가진 화합물을 미리 반응시키거나 혹은 중합의 경우에 반응시켜 Si-O-C 결합을 가진 화합물로 변화시켜 사용해도 좋다. 예를들면 Si-O-C 결합을 갖지 않은 할로겐함유 실란화합물 또는 실리콘 하이드라이드와 알콕시기 함유 알미늄화합물, 알콕시기 함유 마그네슘화합물, 기타 금속알코라이드, 알콜, 의산에스테르, 에틸렌옥사이드 등과 병용할 수 있다.

유기 규소화합물은 또한 다른 금속(예를들면 알미늄, 주석 등)을 함유하고 있어도 좋다. 촉매성분(D)의 유기 규소화합물로서는 예를들면 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, t-브틸메틸디메톡시실란, t-브틸메틸디에톡시실란, t-아밀메틸디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 비스 o-도릴디메톡시실란, 비스 m-도릴디메톡시실란, 비스 p-도릴디메톡시실란, 비스 p-도릴디에톡시실란, 비스에틸페닐디메톡시실란, 디시크로헥실디메톡시실란, 시크로헥실메틸 디메톡시실란, 시크로헥실메틸디에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란, 데실트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, γ -글로로프로필트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, t-브틸트리메톡시실란, n-브틸트리메톡시실란, iso-브틸 트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, 클로로트리메톡시실란, 에틸트리아이소프로톡시실란, 비닐트리브톡시실란, 시크로헥실트리메톡시실란, 시크로헥실트리메톡시실란, 2-노르보르난트리메톡시실란, 2-노르보르난트리메톡시실란, 2-노르보르난트리메톡시실란, 규산에틸, 규산브틸, 트리브틸페톡시실란, 메틸트리아릴옥시실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시실란), 비닐트리아세톡시실란, 디메틸테트라에톡시시록산 등을 들 수 있다. 특히 에틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, t-브틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 비닐트리브톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 비스 p-도릴디메톡시실란, p-도릴메틸디메톡시실란, 디시크로헥실디메톡시실란, 시크로헥실메틸디메톡시실란, 2-노르보르난트리메톡시실란, 2-노르보르난트리메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 규산에틸 등이 바람직하다. 또한 상기 입체장애아민류(D)로서는 예를들면 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 2,2,5,5-테트라메틸피롤리딘 그들의 유도체 혹은 테트라메틸메틸렌디아민 등이 적합하다. 이 (D)성분은 다른 화합물과 부가화합물의 형으로 사용할 수도 있다.

본 발명의 올레핀 중합방법에 사용되는 촉매는 (A)성분, (B)성분, (C)성분 및 (D)성분을 불활성 매체중에서 α -올레핀의 부존재하에서 접촉시킴에 의하여 형성된 촉매이다. 각 성분의 접촉순서에 따라 여러 가지 접촉방법을 채용할 수 있다.

본 발명의 방법에 있어서, (A)성분, (B)성분, (C)성분 및 (D)성분을 불활성 매체중에서 접촉시킬 때

각 성분의 적합한 비율비는 예를들면 다음과 같다. (A)성분의 티탄 1g 원자에 대한 (B)성분의 금속 원자 M_1 의 비율은 통상 1-50g 원자, 바람직하기로는 2-30g 원자의 범위이고, (A)성분의 티탄 1g 원자에 대한 (C)성분의 비율은 통상 0.1-10몰, 바람직하기로는 0.3-3몰 범위이고, (A)성분의 티탄 1g 원자에 대한 (D)성분의 비율은 통상 0.3-10몰, 바람직하기로는 0.7-5몰 범위이다.

또한 상기 접촉처리는 불활성 매체중에서 실시한다. 불활성 매체로서는 에탄, 프로판, 브탄, 펜탄, 메틸펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 가소린, 등유, 경유 등의 지방족계 탄화수소, 시크로헥산, 메틸 시크로헥산등의 지환족계 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 키시렌 등의 방향족계 탄화수소 등을 예시할 수 있다. 이들 2종이상으로 된 혼합물을 사용할 수도 있다.

상기 접촉처리할 때의 온도는 통상 $-50-100^{\circ}\text{C}$ 이고, 바람직하기로는 $-20-30^{\circ}\text{C}$ 이다. 접촉처리시간을 통상 1분-10시간이고, 바람직하기로는 5분-2시간 범위이다. 이 접촉처리는 올레핀성분의 부존재하에 실시한다. 그 결과 본 발명방법에서 사용되는 촉매가 현탁액의 상태로 형성된다.

이 촉매는 현탁액을 그대로의 상태로 사용할 수도 있고, 현탁액에서 생성된 촉매를 분리하여 사용할 수도 있다.

본 발명의 올레핀의 중합방법은 상기 접촉처리에 의하여 형성된 촉매의 존재하에 실시한다.

올레핀의 중합반응은 통상 기상 혹은 액상으로 실시할 수 있다. 예를들면 상기 예시한 불활성 매체중에서 실시할 수 있고, 또는 중합원료인 α -올레핀 매체중에서 실시할 수도 있고, 또 이들의 혼합 매체중에서 실시할 수도 있다. 중합반응할 때 상기 접촉처리로 형성된 촉매를 사용할 수 있음은 물론 상기 접촉처리로 형성된 촉매에 대하여 더 (B)성분, (C)성분 및 (D)성분 내의 임의의 한 성분 내지 3성분을 한번에 접촉시켜 사용할 수 있다. 이 경우 접촉처리는 올레핀의 부존재하이어도 좋고 올레핀의 존재하이어도 관계없다.

본 발명의 방법에 있어서 중합에 사용될 수 있는 α -올레핀은 예를들면 에틸렌, 프로필렌, 1-브텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐 같은 탄소수 2-10의 α -올레핀이다. 이들 단독중합뿐만 아니라 랜덤공중합 혹은 블록공중합도 할 수 있다. 또 공중합할 때는 공역디엔이나 비공역디엔같은 다불포화 화합물을 공중합 성분으로 선택할 수 있다. 이들 올레핀중에서 프로필렌 또는 1-브텐 또는 4-메틸-1-펜텐의 단독중합 혹은 이들 올레핀과 다른 올레핀 혼합성분인 프로필렌 또는 1-브텐을 주성분으로한(예를들면 50몰% 이상, 바람직하기로는 70몰% 이상) 혼합올레핀에 대하여 본 발명방법을 적용함이 바람직하다.

본 발명의 방법에 있어서, 중합반응계에 존재하는 각 촉매성분의 비율은 상기 촉매성분(A)은 Ti원자로 환산하여 예를들면 약 0.001-약 0.5mg 원자/ ℓ , 특히 약 0.005-0.5mg 원자/ ℓ 이고, 상기 촉매성분(B)은 예를 들면 상기 촉매성분(A)중의 티탄원자 1g 원자에 대하여 (B)성분중의 금속원자가 약 1-2000g 원자, 바람직하기로는 약 5-500g 범위이고, 상기 촉매성분(D)은 예를들면 상기 촉매성분(A)중의 티탄원자 1g 원자에 대하여 (D)성분이 약 0.5-500몰, 바람직하기로는 약 0.5-100몰 범위이다.

중합반응에 있어서 상기 예비접촉처리에 의하여 형성된 촉매에 더 촉매성분(B)를 추가하여 중합을 행할 경우에는 이 (B)성분의 비율은 상기 촉매성분(A)중의 티탄원자 1g 원자에 대하여 (B)성분중의 금속원자가 예를들면 1-2000g 원자이고, 바람직하기로는, 10-500g 원자 범위이다. 동양으로 상기 예비처리에 의하여 형성된 촉매에 더 촉매성분(D)을 추가하여 중합을 행하는 경우에 (D)성분의 추가비율은 상기 촉매성분(A)중의 티탄 1g 원자에 대하여 예를들면 약 0-1000몰, 바람직하기로는 0-100몰 범위이다.

올레핀 중합온도는 바람직하게는 $20-200^{\circ}\text{C}$, 보다 바람직하기로는 $50-120^{\circ}\text{C}$ 이고, 압력은 예를들면 상압 내지 약 $100\text{kg}/\text{cm}^2$, 바람직하기로는 $2-50\text{kg}/\text{cm}^2$ 이다.

중합은 회분식, 반연속식, 연속식의 어느 방법으로도 행할 수 있다. 또 중합을 반응조건이 다른 2단계이상으로 나누어 행하는 것도 가능하다.

본 발명의 연구에 의하면, 본 발명의 상기 목적 및 이점은 둘째로, (A')마그네슘, 티탄 및 할로겐원자를 함유하는 고활성티탄 고체촉매성분, (B)주기율표 제1족 내지 제3족 금속의 유기금속화합물 촉매성분 및 (C)유기 할로겐화합물 및 불활성 매체에 가용성인 전이금속화합물에서 선택한 촉매성분으로 형성된 촉매존재하에 α -올레핀을 예비중합시켜 α -올레핀 예비중합촉매를 형성하고, 이 α -올레핀 예비중합 촉매존재하에 α -올레핀을 중합시키는 것을 특징으로 하는 방법에 의하여도 달성됨이 명백하다.

본 발명에 사용되는 상기 티탄 촉매성분(A')은 마그네슘 티탄 및 할로겐을 필수성분으로 하고, 후기하는 특정의 전자공여체를 임의성분으로 하는 고활성촉매성분이다. 이 티탄촉매성분(A')은 상기한 티탄촉매성분(A)과 전자공여체를 임의 성분으로한 점에서 상위할 뿐이다. 그러므로 상기 티탄촉매성분(A)에 있어서의 기재는 전자공여체를 임의성분으로한 점을 제외하면 그대로 티탄촉매(A')에 있어서도 적용할 수 있음을 이해할 것이다. 이 제2의 본 발명에 있어서도 티탄촉매(A')로서는 전자공여체를 함유하는 촉매 즉 상기 촉매(A)와 동일한 촉매를 사용함이 바람직하다. 또한 촉매성분(B) 및 (C)로서는 상기 방법에서 사용한 것과 동일한 것을 사용할 수 있고, 또 촉매성분(A'),(B') 및 (C)이 외에 상기한 촉매성분(D)과 같은 유기 규소화합물 또는 입체장애아민을 사용할 수 있다. 촉매성분(D)을 사용하면 프로필렌 등과 탄소수 3이상의 α -올레핀으로 특히 입체규칙성이 우수한 중합체를 보다 고활성으로 얻을 수 있다.

본 발명의 올레핀 중합방법은 상기와 같이 (A')성분, (B)성분, (C)성분 및 임의 (D)성분으로 형성한 촉매 존재하에 α -올레핀 예비중합시켜 그 결과 얻은 α -올레핀 예비중합촉매의 존재하에 α -올레핀을 중합하는 방법이다.

본 발명 방법에 있어서, α -올레핀 예비중합촉매를 형성시키는 방법로서는 다음의 방법을 예시할

수 있다.

1) 미리 불활성 매체중에서 (A')성분, (B)성분, (C)성분 및 임의 (D)성분을 접촉시켜 촉매를 형성시킨 후 α -올레핀과 접촉시켜 α -올레핀 예비중합촉매를 형성시키는 방법.

2) (A')성분, (B)성분, (C)성분 및 임의 (D)성분을 α -올레핀 존재하에 필요에 따라서 불활성 매체중에서 또는 α -올레핀 매체중에서 접촉시켜 α -올레핀을 예비중합촉매를 형성시키는 방법.

3) 미리 (A')성분, (B)성분, (C)성분 및 임의 (D)성분을 접촉시켜 촉매를 형성시킨 후 필요에 따라서 불활성 매체중에서 또는 α -올레핀 매체중에서 α -올레핀과 접촉시켜 α -올레핀 예비중합촉매를 형성시키는 방법.

본 발명에 있어서, 미리 (A')성분, (B)성분, (C)성분 및 임의 (D)성분을 α -올레핀 부존재하에 접촉시켜 촉매를 형성시키는 경우에는 접촉처리할 때의 온도는 통상 $-50 \sim -100^\circ\text{C}$ 이고, 바람직하기로는 $-20 \sim -30^\circ\text{C}$ 이다.

접촉처리시간은 통상 1분 내지 10시간이고, 바람직하기로는 5분 내지 2시간이다. 접촉처리는 α -올레핀 성분의 부존재하에 필요에 따라서 불활성 매체중에서 실시한다. 불활성 매체중에서 접촉시키는 경우에는 촉매는 현탁액의 상태로 형성된다. 현탁액 상태의 촉매는 그대로의 상태로 α -올레핀의 예비중합에 사용할 수도 있고, 현탁액에서 생성된 촉매를 분리하여 α -올레핀의 예비중합에 사용할 수도 있다.

또한 본 발명방법에 있어서는 상술한 바와같이 α -올레핀의 존재하에 (A')성분, (B)성분, (C)성분 및 임의 (D)성분을 필요에 따라서 불활성 매체중 또는 α -올레핀 매체중에서 접촉시킴에 의하여 촉매의 형성 및 α -올레핀 예비중합촉매의 형성을 동시에 혹은 순차적으로 행할 수도 있다.

본 발명에 있어서 촉매의 형성 또는 α -올레핀 예비중합촉매를 형성할 때 (A')성분, (B)성분, (C)성분 및 임의(D)성분의 각 성분의 비율은 다음과 같다.

(A')성분의 티탄 1g 원자에 대한 (B)성분의 금속원자 M_1 의 비율은 통상 1-100원자이고, 바람직하기로는 2-30g 원자의 범위이다. (A')성분의 티탄 1g 원자에 대한 (C)성분의 천이금속원자 M_2 의 비율은 통상 0.1-10g 원자이고, 바람직하기로는 0.4-3g 원자의 범위이다.

(A')성분의 티탄 1g 원자에 대한 (D)성분의 비율은 통상 0.3-30몰이고, 바람직하기로는 0.7-5몰 범위이다.

본 발명에 있어서, 예비중합은 고탄성티탄 고체촉매성분(A') 1g당 예를들면 0.5-500g, 바람직하기로는 1-100g, 보다 바람직하기로는 2-10g의 α -올레핀을 중합시킴에 의하여 행해진다. 예비중합에 사용되는 α -올레핀으로서의 예를들면 에틸렌 및 탄소수 3-20의 α -올레핀 예를들면 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센등을 예시할 수 있다. 이 들중 프로필렌이 바람직하다.

예비중합온도는 예를들면 $-20^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$, 바람직하기로는 $-10^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$, 보다 바람직하기로는 $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 범위이다. 예비중합에 요하는 시간은 통상 0.5-20시간, 바람직하기로는 1-10시간이다. 예비중합은 회분식 혹은 연속식의 어느 것을 채용할 수 있다. 예비중합은 상압 혹은 가압하의 어느 것으로도 행할 수 있다. 예비중합에 있어서는 수소같은 분자량 조절제를 공존시켜도 좋고, 분자량 조절제는 적어도 135°C 데카린중에서 측정된 극한점도 $\{n\}$ 가 0.2dl/g이상, 바람직하기로는 0.5-20dl/g의 예비중합체를 제조할 수 있는 양으로 사용함이 좋다. 예비중합은 무용매하 또는 불활성 매체중에서 행하며, 조작성 때문에 불활성 탄화수소 매체중에서의 예비중합이 바람직하다.

이 예비중합에 사용되는 불활성 탄화수소 매체로서는 상술한 용매를 예시할 수 있다.

예비중합에서 예비중합 반응계내의 고체촉매의 농도는 고체촉매중의 천이금속 원자의 농도로서 예를 들면 $10^{-5} \sim 1\text{g 원자/l}$ 바람직하기로는 $10^{-4} \sim 10^{-2}\text{g 원자/l}$ 의 범위이다.

본 발명방법에 있어서 상기 촉매의 형성 또는 상기 α -올레핀 예비중합 촉매의 형성에 사용되는 불활성 매체로서는 예를들면 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 메틸펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 가소린, 등유, 경유등의 지방족계 탄화수소, 시크로헥산, 메틸시크로헥산등의 지환족계 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 키시렌등의 방향족계 탄화수소등을 예시할 수 있다. 이들은 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수도 있다. 또한 α -올레핀매체로서는 예비중합용의 α -올레핀으로서 예시한 α -올레핀을 예시할 수 있다.

본 발명의 α -올레핀의 중합에 있어서는 상기 예비중합에 의하여 α -올레핀 예비중합 촉매가 현탁액의 상태로 형성된다. 이 현탁액을 그대로의 상태로 사용할 수도 있고, 이 현탁액에서 생성된 촉매를 분리하여 사용할 수도 있다.

상기 예비중합에 의하여 얻은 α -올레핀예비중합 촉매는 α -올레핀의 중합에 있어서 우수한 중합활성을 나타낸다. 예비중합 촉매를 사용한 α -올레핀의 중합은 상기 제1의 방법과 완전히 동일한 조건하에 실시할 수 있다.

본 발명의 방법에 의하면 특히 탄소수 30이상의 α -올레핀의 입체규칙성 중합에 적용한 경우 입체규칙성이 높은 중합체를 고촉매효율로 제조할 수 있고, 더 고탄성에 관련하여 단위 고체촉매 성분당의 중합체 효율이 동일한 입체규칙성 지수의 중합체를 얻는 수준에 있어서 종래의 촉매보다도

우수하고, 중합체중의 촉매잔사 특히 할로겐 함유량을 저감시킬 수 있다. 따라서 촉매 제거조작의 생략이 가능함은 물론이고 성형할 때 녹의 발생을 현저히 억제할 수 있다.

[실시예]

다음에 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다.

실시예중 t-II는 얻은 중합체의 전체이소타틱인덱스(Total Isotacticity Index)를 나타낸 지표이고 하기 방법에 의하여 측정하였다. 중합액을 여과하여 모액과 중합체 분말로 나눈다. 중합체 분말을 끓는 n-헥탄에 의하여 6시간 속스레 추출한다. 상기 조작을 통하여 모액에 용해한 중합체의 양 C(g) 끓는 n-헥탄에 가용분 B(g) 및 끓는 n-헥탄 불용분 A(g)를 구하여 다음 식에 의하여 t-II를 산출한다.

$$t-II(\%) = \frac{A}{A+B+C} \times 100$$

[실시예 1]

고체 Ti 촉매성분(A)의 조제 :

무수염화마그네슘 7.14g(75mmol), 데칸 38ml 및 2-에틸헥실알콜 35.1ml(225ml)를 130℃에서 2시간 가열반응을 행하여 균일용액으로 한 후 이 용액중에 무수프탈산1.7g(11.3mmol)을 첨가하고, 130℃에서 다시 1시간 교반 혼합을 행하여 무수프탈산을 균일용액에 용해시킨다. 이와 같이하여 얻은 균일용액을 실온에서 냉각한 후 -20℃로 유지된 4염화티탄 200ml(1.8mol)중에 1시간에 걸쳐 전량 적하한다.

적하종료후 이 혼합액의 온도를 4시간에 걸쳐 110℃로 승온하고 110℃에 이르면 디이소브틸프탈레이트 5.03ml(18.75mmol)을 첨가하고 이로부터 2시간 동온도에서 교반한다. 2시간의 반응종료후 열여과하여 고체부를 채취하고 이 고체부를 275ml의 TiCl₄에 재현탁시킨 후 다시 110℃로 2시간 가열반응을 행한다.

반응종료후 다시 열여과하여 고체부를 채취하고 110℃의 데카린 및 헥산으로 세액중에 유리 티탄화합물이 검출되지 않을때까지 충분히 세정한다. 이상의 제조방법으로 합성한 고체 Ti촉매성분(A)는 헥산슬러리로서 보존한다. 촉매의 슬러리 농도도 측정한다.

이중의 일부를 건조하여 얻은 고체 Ti촉매성분(A)의 조성은 티탄 2.4중량%, 염소 56중량%, 마그네슘 19중량% 및 디이소브틸 프탈레이트 13.6중량%였다.

Ti고체촉매성분(A)의 예비처리

400ml의 교반기가 부착된 4구 유리제 반응기에 질소 분위기하 정제헥산 100ml, 트리에틸알루미늄 10mmol, 디페닐 디메톡시실란 2mmol, 상기 고체 Ti촉매성분(A) 2.0g 및 t-브틸클로라이드 0.5mmol을 첨가하고, 20℃에서 1시간 교반혼합한 후 정지하여 상등액의 제거 및 정제헥산으로 2회 세정한 후 정제헥산에 재현탁하여 촉매병에 전량 옮겨 넣었다.

또 이때 전체의 용량을 측정함과 더불어 촉매의 슬러리 농도도 측정하였다.

중합

내용적 2ℓ의 오토크레이브에 정제헥산 750ml을 넣고 실온에서 프로필렌 분위기로 트리에틸알루미늄 0.75mmol, 디페닐디메톡시실란 0.075mmol 및 상기 촉매성분(A)의 상기 예비처리물을 티탄 원자확산 0.0075mmol(상기 촉매 성분(A)로 환산하여 22.3mmol에 상당)을 첨가한다. 수소 200ml를 도입한 후 70℃로 승온하고 2시간 프로필렌의 중합을 행하였다. 중합중의 압력은 7kg/cm².G로 유지했다. 중합종료후 생성중합체를 포함하는 슬러리를 여과하여 백색분말상 중합체와 액상부로 분리한다.

건조후 백색분말상 중합체의 수량은 320.2 g이었고, 끓는 n-헥탄에 의한 추출잔율은 98.4%, MI는 5.8, 겔보기 밀도는 0.44g/ml였다. 한편 액상부의 농축에 의하여 용매가용성 중합체 1.5g을 얻었다. 따라서 활성은 14,600g-pp/g- 촉매이고(pp : 폴리프로필렌), 전 중합체에서 II는 97.9%였다.

[비교예 1]

실시예 1에서 Ti 촉매성분(A)의 예비처리시에 t-브틸클로라이드 0.5mmol을 첨가하지 않은 이외는 실시예 1과 같이 예비처리조작을 행하였다. 또 중합은 실시예 1과 같이 행하였다. 중합결과를 표1에 나타낸다.

[실시예 2-5]

표 1에 나타난 바와 같은 t-브틸클로라이드 첨가량으로 예비처리시의 용매로 대체한 이외는 실시예 1과 같은 조작에 의하여 예비처리하고 또한 프로필렌의 중합도 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

실험예번호	예비정축할 때의 조건		중 합 결 과			
	유기할로겐화합물의 첨가량(mmol)	불활성매체의 종류	중합활성 (g-pp/g-cat)	t-II (%)	MI (dg/min)	BD (g/ml)
실시에 1	0.5	헥산	14,400	97.9	5.8	0.44
비교예 1	0	헥산	12,400	97.8	6.7	0.44
실시에 2	0.4	헥산	14,100	97.6	7.7	0.44
실시에 3	1.0	헥산	14,400	97.4	5.8	0.44
실시에 4	1	도류엔	14,200	97.6	5.8	0.44
실시에 5	1	이소데칸	14,400	97.5	6.9	0.44

[실시에 6]

고체 Ti촉매성분(A)의 조제

내용적 2ℓ의 고속 교반장치(도구슈기가 고오교오제)를 가진 반응기를 충분히 N₂로 치환시킨 후 정제등유 700ml, 시판 MgCl₂ 10g, 에타놀 24.2g 및 상품명 에마졸 320(가오오아토라스사제, 솔비탄 디스테아레이트)3g을 넣고, 계를 교반하에 승온하고 120℃에서 800rpm로 30분간 교반했다. 고속교반하 내경 5mm의 테프논제 튜브를 사용하여 미리 -10℃로 냉각된 정제등유 1ℓ가 들어있는 2ℓ의 유리 플라스크(교반기부)에 이액시켰다. 생성고체를 여과에 의해서 채취하고 헥산으로 충분히 세정한 후에 담체를 얻었다.

이 담체 7.5g을 실온에서 150ml의 4염화 티탄중에 현탁시킨 후에 시크로헥산 디카본산 디 n-옥틸 33ml를 첨가하고 120℃에서 1.5시간 교반 혼합후 상등액을 데칸테이션으로 제거한 후에 고체부를 재차 150ml의 4염화티탄에 현탁시켜 재차 130℃에서 1시간의 교반혼합을 행했다. 이 반응물로부터 반응고체물을 여과하여 채취하고 충분한 양의 정제헥산으로 세정함으로써 고체촉매성분(A)을 얻었다. 이 성분은 원자환산으로 티탄 2.6중량%, 염소 60중량%, 마그네슘 19중량%였다.

Ti 촉매성분(A)의 예비처리

실시에 1의 예비처리에 있어서 사용하는 Ti촉매성분(A)을 실시에 1의 Ti촉매성분으로부터 상기 Ti촉매성분으로 바꾼이외는 실시에 1과 같은 방법으로 예비처리를 행하고 또 프로필렌의 중합을 행했다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[비교예 2]

실시에 6에서, Ti 촉매성분(A)의 예비처리에 t-부틸클로라이드 0.5mmol을 첨가하지 않은 것이외는 실시에 6과 같은 방법으로 예비처리를 행하였다. 또 중합은 실시에 6과 같이 행하였다. 중합결과를 표2에 나타냈다.

[실시에 7]

고체 Ti촉매성분(A)의 조제

400ml의 플라스크에 플레이크상의 Mg금속 6g 및 n-헥산 100ml를 가하고 68℃에서 1시간 세정한 후에 질소로 건조시켰다. 이어서 규산에틸 52g을 가하고 65℃로 한 후에 요오드화 메틸 5ml중 옥소 1g의 용액 0.1ml를 가하고 또 n-헥산 50ml중 n-BuCl 25g으로 된 용액을 1시간 걸러서 가하고 이 혼합물의 온도를 70℃로 6시간 보지했다. 반응종료후 50℃에서 n-헥산을 사용하여 6회 세정했다. 이와 같이하여 얻어진 고체 7g을 100ml의 TiCl₄에 현탁시킨 후에 프탈산 디이소부틸 5.5mmol을 가하여 120℃에서 1시간 반응시킨 후에 데칸테이션으로 상등액을 제거하고 재차 100ml의 TiCl₄를 가하여 120℃, 1시간의 반응을 행하였다. 반응종료후 헥산을 사용하여 충분히 세정하여 고체 Ti촉매성분(A)을 조제했다. 이 Ti촉매성분(A)의 조성은 티탄 2.8중량%, 염소 60중량%, 마그네슘 19중량% 및 프탈산 디이소부틸 11.3중량%였다.

Ti 촉매성분(A)의 예비처리

실시에 1의 예비처리에 있어서 사용되는 Ti촉매성분(A)을 실시에 1의 Ti촉매성분으로부터 상기 Ti촉매성분으로 대치시킨 것이외는 실시에 1과 같은 방법으로 예비처리를 행하고 또 프로필렌의 중합도 행하였다. 결과를 표2에 나타냈다.

[비교예 3]

실시에 7에서 Ti촉매성분(A)의 예비처리에 t-부틸클로라이드 0.5mmol을 첨가하지 않은 것이외는 실시에 7과 같은 방법으로 예비처리를 행하였다. 또 중합은 실시에 7과 같이 행하였다. 중합결과를 표 2에 나타냈다.

[표 2]

실험예번호	예비검측시의 조건		중 합 결 과			
	유기할로젠화합물의 첨가량(mmol)	불활성매체의 종류	중합활성 (g-pp/g-cat)	t-II (%)	MI (dg/min)	BD (g/ml)
실시예 6	0.5	헥산	12,100	96.4	7.3	0.45
비교예 2	0	헥산	10,300	96.5	5.5	0.45
실시예 7	0.5	헥산	12,700	97.1	6.6	0.44
비교예 3	0	헥산	11,000	97.0	5.8	0.44

[실시예 8-12]

실시예 6에서 Ti촉매성분(A)의 조제에 사용한 시크로헥산 디카본산 디 n-옥틸을 표 3에 나타낸 전자공여체로 대체시키고 또 Ti촉매성분(A)의 예비처리 및 프로필렌의 중합에 사용한 디페닐디메톡시실란을 표 3에 나타낸 전자공여체로 대체시킨 것 이외는 실시예 6과 같은 방법으로 Ti촉매성분(A)의 조제를 행하고 이어서 이 Ti촉매성분(A)의 예비처리를 행한 후에 프로필렌의 중합을 행하였다. 결과를 표 3에 나타냈다.

[비교예 4-8]

실시예 8-12에서 Ti촉매성분(A)의 예비처리에 t-부틸 클로라이드를 첨가하지 않은 것이외는 실시예 8-12와 같은 방법으로 예비처리를 행하여 프로필렌 중합을 행하였다. 결과를 표 3에 나타냈다.

[실시예 13-14]

실시예 1의 예비처리에서 사용한 t-부틸클로라이드를 표 4의 유기 할로겐 화합물로 대체시킨 이외는 실시예 1과 같은 방법으로 예비처리를 행하고 또 중합을 행하였다. 결과를 표 4에 나타냈다.

[표 3]

실험예번호	촉매합성시 첨가하는 전자공여체	예비검측시의 조건		중 합 결 과			
		예비처리시 및 중합시 첨가하는 전자공여체	t-부틸 클로라이드의 첨가량 (mmol)	중합활성 (g-pp/g-cat)	t-II (%)	MI (dg/min)	BD (g/ml)
실시예 8	2-아릴마론산 디에틸	디페닐디메톡시실란	1	11,000	96.3	7.3	0.44
비교예 4	2-아릴마론산 디에틸	디페닐디메톡시실란	0	9,700	96.4	7.5	0.44
실시예 9	프탈산디 n-헥실	디 n-프로필디메톡시실란	1	12,300	97.0	7.6	0.44
비교예 5	프탈산디 n-헥실	디 n-프로필디메톡시실란	0	10,600	97.0	5.5	0.44
실시예 10	시크로헥센-4,5-디카본산디 n-옥틸	비스토릴디메톡시실란	1	10,700	97.0	8.9	0.44
비교예 6	시크로헥센-4,5-디카본산디 n-옥틸	비스토릴디메톡시실란	0	9,300	97.1	8.9	0.44
실시예 11	프탈산디 iso-부틸	tert-부틸트리메톡시실란	1	9,600	96.3	4.6	0.44
비교예 7	프탈산디 iso-부틸	tert-부틸트리메톡시실란	0	8,300	96.4	7.3	0.44
실시예 12	프탈산디 iso-부틸	2,2,6,6-테트라메틸피페리딘	1	9,100	96.1	10.2	0.44
비교예 8	프탈산디 iso-부틸	2,2,6,6-테트라메틸피페리딘	0	7,900	96.3	3.9	0.43

[표 4]

실험 번호	유기할로젠 화합물	중 합 결 과			
		중합활성 (g-pp/g-cat)	t-II (%)	MI (dg/min)	BD (g/ml)
실시예 13	sec-부틸클로라이드	14,300	97.6	3.8	0.44
실시예 14	tert-아밀클로라이드	14,300	97.6	7.2	0.44
실시예 15	iso-프로필클로라이드	14,000	97.5	6.5	0.44

[실시예 16]

Ti 고체촉매성분(A)의 조제와 예비처리

실시예 1의 고체 Ti촉매성분(A)의 조제로 얻은 촉매와 같은 고체 Ti촉매성분(A)을 실시예 1의 이 촉

매의 예비처리법에 있어서 t-브틸클로라이드 0.5mmol을 4염화티탄 1mmol로 바꾸는 이외는 꼭같이 하여 촉매의 예비처리를 행하였다.

중합

내용적 2ℓ의 오토크레이브에 정제헥산 750ml를 넣고, 실온에서 프로필렌 분위기에서 트리에틸알미늄 0.75mmol, 디페닐디메톡시실란 0.075mmol 및 상기 촉매성분(A)의 상기 예비처리물을 티탄원자 환산 0.0075mmol (상기 촉매성분(a)로 환산하여 9.8mg에 상당)을 첨가했다. 수소 200ml를 도입한 후에 70℃로 승온하고 2시간의 프로필렌 중합을 행하였다. 중합중의 압력은 7kg/cm².G로 유지했다.

중합종료후에 생성중합체를 포함하는 슬러리를 여과하여 백색 분말상 중합체와 액상부로 분리시켰다. 건조후의 백색분말상 중합체의 수량은 165.9g였고, 비등 n-헥산에 의한 추출잔율은 98.1%, MI는 9.4 그 겔보기 밀도는 0.44/ml였다. 한편 액상부의 농축에 의해서 용매가용성 중합체 0.9g을 얻었다. 따라서 활성은 17,000g-pp/g-촉매이고 전 중합체에 있어서의 II는 97.6%였다.

[비교예 9]

실시에 16에서 Ti촉매성분(A)의 예비처리에 4염화티탄 1mmol을 첨가하지 않은 이외는 실시에 16과 같은 예비처리 조작을 행하였다. 또 중합은 실시에 16과 같이 행했다. 중합결과를 표 5에 나타냈다.

[실시에 17-20]

표 5에 나타낸 것과 같은 TiCl₄의 첨가량을, 예비접촉시의 용매로 대신한 이외는 실시에 16과 같은 조작에 의해서 예비접촉을 행하고 또 프로필렌 중합을 행하였다. 결과를 표 5에 나타냈다.

[표 5]

실험예번호	예비접촉시의 조건		중합 결과			
	천이금속화합물의 첨가량(mmol)	불활성매체의 종류	중합활성 (g-pp/g-cat)	t-II (%)	MI (dg/min)	BD (g/ml)
실시에 16	1	헥산	17,000	97.6	9.4	0.44
비교예 9	0	헥산	12,400	97.8	6.7	0.44
실시에 17	1.5	헥산	16,700	97.7	8.6	0.44
실시에 18	0.7	헥산	16,100	97.8	5.9	0.44
실시에 19	1	톨루엔	15,900	97.8	4.6	0.44
실시에 20	1	이소데칸	16,600	97.7	8.2	0.44

[실시에 21]

고체 Ti촉매성분(A)로서 실시에 6에서 조제된 것과 같은 것을 사용하고 이것을 실시에 16에서와 꼭같이 예비처리를 행하고 또 프로필렌 중합을 행했다. 결과를 표 6에 나타냈다.

[비교예 10]

실시에 21에서 Ti촉매성분(A)의 예비처리에 4염화티탄 1mmol을 첨가하지 않은 것이외는 실시에 21과 같은 방법으로 예비처리를 행했다. 또 중합은 실시에 21과 같이 행했다. 중합결과를 표 6에 나타냈다.

[실시에 22]

고체 Ti촉매성분(A)로서 실시에 7에서 조제된 것과 같은 것을 사용하여 이것을 실시에 16에서와 꼭같은 방법으로 예비처리를 행했고, 또 프로필렌 중합을 행했다. 결과를 표 6에 나타냈다.

[비교예11]

실시에 22에서 Ti촉매성분(A)의 예비처리에 4염화티탄 1mmol을 첨가하지 않은 것이외는 실시에 22과 같은 방법으로 예비처리를 행하였다. 또 중합은 실시에 22와 같이 행했다. 중합결과를 표 6에 나타냈다.

[표 6]

실험예번호	예비접촉시의 조건		중합 결과			
	천이금속화합물의 첨가량(mmol)	불활성매체의 종류	중합활성 (g-pp/g-cat)	t-II (%)	MI (dg/min)	BD (g/ml)
실시에 21	1	헥산	14,600	96.6	6.8	0.45
비교예 10	0	헥산	10,300	96.5	5.5	0.45
실시에 22	1	헥산	15,300	97.2	7.6	0.44
실시에 11	0	헥산	11,000	97.0	5.8	0.44

[실시에 23-27]

실시에 21에서 Ti촉매성분(A)의 조제에 사용된 시크로헥산 디카본산 디 n-옥틸을 표7에 나타낸 전자공여체로 대체시키고 또 Ti촉매성분(A)의 예비처리 및 프로필렌의 중합에 사용한 디페닐 디메톡시실란을 표 7에 나타낸 전자공여체로 대체시킨 이외는 실시에 21과 같은 방법으로 Ti촉매성분(A)의 조제를 행하고 이어서 이 Ti촉매성분(A)의 예비처리를 행한 후에 프로필렌 중합을 행했다. 결과를 표

7에 나타났다.

[비교예 12-16]

실시에 23-27에서 Ti촉매성분(A)의 예비처리시에 $TiCl_4$ 를 첨가하지 않은 것이외는 실시예 23-27과 같은 방법으로 예비처리를 행했고, 프로필렌의 중합을 행했다. 결과를 표 7에 나타났다.

[표 7]

실시에 번호	촉매 합성 촉매합성시 첨가하는 전자공여체	예비접촉시의 조건		중합 결과			
		예비처리시 및 중합시에 첨가 하는 전자공여체	$TiCl_4$ 의 첨가량 (mmol)	중합활성 (g-pp/g-cat)	t-II (%)	MI (dg/min)	BD (g/ml)
실시에 23	2-아릴마론산디에틸	디페닐디메톡시실란	1	13,300	96.5	8.6	0.44
비교예 12	2-아릴마론산디에틸	디페닐디메톡시실란	0	9,700	96.4	7.5	0.44
실시에 24	프탈산디 n-헥신	디 n-프로필디메톡시실란	1	13,300	97.0	8.7	0.44
비교예 13	프탈산디 n-헥신	디 n-프로필디메톡시실란	0	10,600	97.0	5.5	0.44
실시에 25	시크로헥센-4,5- 디카본산디 n-옥틸	비스도릴디메톡시실란	1	13,000	97.1	6.6	0.44
비교예 14	시크로헥센-4,5- 디카본산디 n-옥틸	비스도릴디메톡시실란	0	9,300	97.1	8.9	0.44
실시에 26	프탈산디 iso-브틸	tert-브틸트리메톡시실란	1	11,600	96.7	5.6	0.44
비교예 15	프탈산디 iso-브틸	tert-브틸트리메톡시실란	0	8,300	96.4	7.3	0.44
실시에 27	프탈산디 iso-브틸	2,2,6,6-테트라메틸피페리 딘	1	10,800	96.2	3.6	0.44
비교예 16	프탈산디 iso-브틸	2,2,6,6-테트라메틸피페리 딘	0	7,900	96.3	3.9	0.43

[실시에 28]

고체 Ti촉매성분(A)로서는 실시예 1에서 조제된 것과 같은 것을 사용했다.

Ti촉매성분(A)의 예비처리 :

400ml의 교반기부 4구유리제 반응기에 질소분위기하에 정제hexan 100ml, 트리에틸알루미늄 1.0mmol, 디페닐 디메톡시실란 2mmol, tert-브틸클로라이드 0.5mmol 및 상기 고체 Ti 촉매성분(A) 2.0g을 첨가한 후에 20°C의 온도에서 3.2Nl/Hr의 속도로 프로필렌을 1시간, 이 반응기로 공급했다. 프로필렌의 공급이 종료된 시점에서 반응기내를 질소로 치환하고 상등액의 제거 및 정제hexan의 첨가로 되는 세정조작을 2회 행한 후에 정제hexan으로 재현탁시켜 촉매병에 전량이액시키고 또 이때 전체의 용량의 측정도 경해서 행함과 동시에 촉매의 슬러리 농도도 측정했다.

중합 :

내용적 2l의 오토크레이브에 정제hexan 750ml를 넣고 60°C, 프로필렌 분위기에서 트리에틸알루미늄 0.75mmol, 디페닐 디메톡시실란 0.075mmol 및 상기 촉매성분(A)의 상기 예비처리물을 티탄원자 환산 0.0075mmol(상기 촉매성분(A)로 환산하여 22.8mg에 상당)을 첨가했다. 수소 200ml를 도입한 후에 70°C로 승온하고 2시간의 프로필렌 중합을 행했다. 중합중의 압력은 7kg/cm²G로 보지했다.

중합종료후에 생성중합체를 포함하는 슬러리를 여과하여 백색분말상 중합체와 액상부로 분리시켰다. 건조후의 백색분말상 중합체의 수량은 334.5g였고, 비등 n-헵탄에 의한 추출잔율은 98.9%, MI는 2.7, 그 겔보기 밀도는 0.44g/ml였다. 한편 액상부의 농축에 의해서 용매가요성 중합체 1.3g을 얻었다. 따라서 활성은 14,100g-pp/g-촉매이고, 전중합체에 있어서의 II는 98.5%였다.

[비교예 17]

실시에 28에서, Ti 촉매성분(A)의 예비처리시에 4염화티탄 1mmol을 첨가하지 않은 것이외는 실시예 28과 같은 예비처리조작을 행하였다. 또 중합은 실시예 28과 같이 행했다. 중합결과를 표 8에 나타났다.

[실시에 29-32]

표 8에 나타난 것과 같은 t-브틸클로라이드의 첨가량, 예비접촉시의 용매로 대치시킨이외는 실시예 28과 같은 조작으로 예비접촉을 행하고 또 프로필렌 중합을 행했다. 결과를 표 8에 나타났다.

[실시에 33]

실시에 28에 있어서 예비접촉시의 프리필렌의 공급속도 및 시간을 8Nl/Hr 및 4시간으로 바꾼 것이외는 실시예 28과 같은 방법으로 예비접촉을 행하고 또 프로필렌의 중합을 행했다. 결과를 표 8에 나타났다.

[표 8]

실시예 번호	예비접촉시의 조건			중합결과			
	tert-부틸클로라이드의 첨가량(mmol)	불활성 매체의 종류	α -올레핀의 예비 중합량 (g-pp/g-cat)	중합활성 (g-pp/g-cat)	t-II (%)	MI(dg/min)	BD (g/ml)
실시예 28	0.5	헥산	2.8	14,100	98.5	2.7	0.44
비교예 17	0	헥산	2.7	11,600	98.5	4.0	0.44
실시예 29	1.0	헥산	2.7	13,300	98.5	3.6	0.44
실시예 30	1.5	헥산	2.8	13,100	98.4	2.9	0.43
실시예 31	0.5	톨루엔	2.8	14,000	98.7	1.9	0.44
실시예 32	0.5	이소데칸	2.8	13,700	98.5	6.3	0.44
실시예 33	0.5	헥산	2.6	14,900	98.5	5.4	0.45

[실시예 34]

고체 Ti 촉매성분(A)로서 실시예 6에서 조제된 것과 같은 것을 사용하여 실시예 28에서와 꼭 같은 방법으로 예비처리를 행하고 또 프로필렌의 중합을 행했다. 결과를 표 9에 나타냈다.

[비교예 18]

실시예 34에서 Ti 촉매성분(A)의 예비처리시에 4염화티탄 1mmol을 첨가하지 않은 것이외는 실시예 34와 같은 방법으로 예비처리를 행했다. 또 중합은 실시예 34와 같이 행했다. 중합결과를 표 9에 나타냈다.

[실시예 35]

고체 Ti 촉매성분(A)로 실시예 7에서 조제된 것과 같은 것을 사용하여 이것을 실시예 28에서 꼭같은 방법으로 예비처리를 행했고, 또 프로필렌의 중합을 행했다. 결과를 표 9에 나타냈다.

[비교예 19]

실시예 35에서 Ti 촉매성분(A)의 예비처리시에 4염화티탄 1mmol을 첨가하지 않은 것이외는 실시예 35와 같은 방법으로 예비처리를 했다. 또 중합은 실시예 35와 같이 행했다. 중합결과를 표 9에 나타냈다.

[표 9]

실시예 번호	예비접촉시의 조건			중합결과			
	tert-부틸클로라이드의 첨가량(mmol)	불활성 매체의 종류	α -올레핀의 예비 중합량 (g-pp/g-cat)	중합활성 (g-pp/g-cat)	t-II (%)	MI(dg/min)	BD (g/ml)
실시예 34	0.5	헥산	2.7	13,700	97.5	3.3	0.45
비교예 18	0	헥산	2.8	10,900	97.5	2.6	0.45
실시예 35	0.5	헥산	2.6	13,800	98.3	3.6	0.44
비교예 19	0	헥산	2.7	11,300	98.2	1.9	0.44

[실시예 36-39]

실시예 34에서 Ti 촉매성분(A)의 조제에 사용한 시크로헥산 디카본산 디 n-옥틸을 표 9에 나타낸 전자공여체로 대체시키고 또 Ti 촉매성분(A)의 예비처리 및 프로필렌의 중합에 사용한 디페닐디메톡시 실란을 표 9에 나타낸 전자공여체로 대체시킨 이외는 실시예 34와 같은 방법으로 Ti 촉매성분(A)의 조제를 행하고 이어서 Ti 촉매성분(A)의 예비처리를 행한 후에 프로필렌중합을 행했다. 결과를 표 10에 나타냈다.

[비교예 20-23]

실시예 36-39에서 Ti 촉매성분(A)의 예비처리시 $TiCl_4$ 를 첨가하지 않은 것이외는 실시예 36-39와 같은 방법으로 예비처리를 하고 프로필렌 중합을 행했다. 결과를 표 10에 나타냈다.

[표 10]

실시에 번호	촉매 합성 촉매합성시 첨가하는 전자공여체	예비접촉시의 조건		중합 결과			
		예비처리시 및 중합시 첨가 하는 전자공여체	tert-Bu Cl첨가량 (mmol)	중합활성 (g-pp/g-cat)	t-II (%)	MI (dg/min)	BD (g/ml)
실시에 36	2-마론산디에틸	디페닐디메톡시실란	0.5	12,300	97.1	3.3	0.44
비교예 20	2-마론산디에틸	디페닐디메톡시실란	0	10,300	97.2	97.2	7.6
0.44							
실시에 37	프탈산디 n-헥실	디 n-프로필디메톡시실란	0.5	12,300	97.8	4.9	0.44
비교예 21	프탈산디 n-헥실	디 n-프로필디메톡시실란	0	10,700	97.8	5.2	0.44
실시에 38	시크로헥센-4,5- 디카본산디 n옥틸	비스토틸디메톡시실란	0.5	12,200	97.7	5.5	0.44
비교예 22	시크로헥센-4,5- 디카본산디 n옥틸	비스토틸디메톡시실란	0	10,100	97.7	4.9	0.44
실시에 39	프탈산다이소브틸	tert-브틸트리메톡시실란	0.5	10,900	97.6	3.4	0.44
비교예 23	프탈산다이소브틸	tert-브틸트리메톡시실란	0	9,600	97.5	3.4	0.44

[실시에 40-42]

실시에 28에서 Ti 촉매성분(A)의 예비처리에 첨가하는 tert-브틸클로라이드 0.5mmol을 표 11로 대체한 이외는 실시에 28과 같은 방법으로 이 예비처리를 행하고 실시에 28과 같은 방법으로 프로필렌의 중합을 행했다. 결과를 표 11에 나타냈다.

[표 11]

실시에 번호	유기할로겐화합물		중합활성 (g-pp/g-cat)	t-II (%)	MI (dg/min)	BD (g/ml)
	화합물명	양(mmol)				
실시에 40	sec-브틸클로라이드	1.0	13,700	98.6	3.1	0.43
실시에 41	sec-브틸클로라이드	3.0	13,200	98.2	3.4	0.44
실시에 42	2-클로로옥탄	3.0	12,700	98.3	5.1	0.43

[실시에 43]

고체 Ti 촉매성분(A)로서 실시에 1에서 조제한 것과 같은 것을 사용했다.

Ti 촉매성분(A)의 예비처리 :

400ml의 교반기가 부착된 4구 유리제 반응기에 질소분위기 하정제핵산 100ml, 트리에틸알루미늄 1.0mmol, 디페닐디메톡시실란 2mmol, 상기 고체 Ti 촉매성분(A) 2.0g 및 4염화티탄 1mmol을 첨가한 후 20°C의 온도에서 3.2N1/Hr의 속도로 프로필렌을 1시간, 이 반응기에 공급한다. 프로필렌의 공급이 종료되면 반응기내를 질소로 치환하고, 상등액의 제거 및 정제핵산을 첨가하여 2회 세정조작을 행한 후 정제핵산으로 재현탁하여 촉매병에 전량 옮긴다. 또 이때 전체용량의 측정을 행함과 더불어 촉매의 슬러리 농도도 측정한다.

중합

내용적 2ℓ의 오토크레이브에 정제핵산 750ml을 넣고 60°C, 프로필렌 분위기에서 트리에틸알루미늄 0.75mmol, 디페닐디메톡시실란 0.075mmol 및 상기 촉매성분(A)의 상기 예비처리물을 티탄원자환산 0.0075mmol(상기 촉매성분(A)로 환산하여 10.9mg에 상당)을 첨가한다. 수소 200ml를 도입한 후 70°C로 승온하고 2시간 프로필렌 중합을 행하였다. 중합중의 압력은 7kg/cm².G로 유지했다.

중합종료후 생성중합체를 포함하는 슬러리를 여과하여 백색분말상 중합체와 액상부로 분리했다. 건조후의 백색분말상 중합체의 수량은 232.3g이고, 끓는 n-헵탄에 의한 추출잔율은 98.5%, MI는 5.1, 겔보기 밀도는 0.44g/ml였다. 한편 액상부의 농축에 의하여 용매가용성 중합체 1.3g을 얻었다. 따라서 활성은 17,300g-pp/g-촉매이고, 전 중합체에서 II는 98.0%였다.

[비교예 24]

실시에 43에서, Ti 촉매성분(A)의 예비처리에 4염화티탄 1mmol을 첨가하지 않은 이외는 실시에 43과 같은 예비처리조작을 행하였다. 또 중합은 실시에 43과 같이 행하였다. 중합결과를 표 12에 나타낸다.

[실시에 44-47]

표 12에 나타난 바와같은 TiCl₄ 첨가량, 예비처리시의 용매로 대체한 이외는 실시에 43과 같은 조작에 의하여 예비접촉을 행하고, 또 프로필렌의 중합을 행하였다. 결과를 표 12에 나타낸다.

[실시에 48]

실시에 43에서 예비접촉시의 프로필렌의 공급속도 및 시간을 8N1/Hr 및 4시간으로 각각 대체한 이외는 실시에 43과 같은 방법에 의하여 예비접촉을 행하고 또 프로필렌의 중합을 행하였다. 결과를 표 12에 나타낸다.

[표 12]

실시예 번호	예비접촉시의 조건			중합결과			
	천이금속화합물 첨가량(mmol)	불활성 매체의 종류	α -올레핀의 예비중합량 (g-pp/g- cat)	중합활성 (g-pp/ g-cat)	t-II (%)	MI (dg/min)	BD (g/ml)
실시예 43	1	헥산	2.8	17,300	98.0	5.1	0.44
비교예 24	0	헥산	2.7	11,600	98.5	4.0	0.44
실시예 44	1.5	헥산	2.8	15,700	97.7	7.4	0.44
실시예 45	0.7	헥산	2.8	15,400	98.1	5.3	0.44
실시예 46	1	톨루엔	2.8	16,200	98.0	6.1	0.44
실시예 47	1	이소데칸	3.0	17,200	98.0	6.9	0.44
실시예 48	1	헥산	2.8	16,800	98.2	5.5	0.45

[실시예 49]

고체 Ti 촉매성분(A)으로서 실시예 6에서 조제한 것과 동일한 것을 사용하여 그것을 실시예 43과 같이 예비처리를 행하고 또한 프로필렌의 중합을 행하였다. 결과를 표 13에 나타낸다.

[비교예 25]

실시예 49에서 Ti 촉매성분(A)의 예비처리시에 4염화티탄 1mmol을 첨가하지 않은 것이외는 실시예 49와 같은 방법에 의하여 예비처리를 행하였다. 또 중합은 실시예 49와 같이 행하였다. 중합결과를 표 13에 나타낸다.

[실시예 50]

고체 Ti 촉매성분(A)으로서 실시예 7에서 조제한 것과 같은 것을 사용하고, 그것은 실시예 43에서와 같이 예비처리하고, 또한 프로필렌의 중합을 행하였다. 결과를 표 13에 나타낸다.

[비교예 26]

실시예 50에서, Ti 촉매성분(A)의 예비처리시에 4염화티탄 1mmol을 첨가하지 않은 것이외는 실시예 50과 같은 방법에 의하여 예비처리를 행하였다. 또 중합은 실시예 50과 같이 행하였다. 중합결과를 표 13에 나타낸다.

[표 13]

실시예 번호	예비접촉시의 조건			중합결과			
	천이금속화합물 첨가량(mmol)	불활성 매체의 종류	α -올레핀의 예비중합량 (g-pp/g- cat)	중합활성 (g-pp/ g-cat)	t-II (%)	MI (dg/min)	BD (g/ml)
실시예 49	1	헥산	2.8	16,300	97.2	7.2	0.45
비교예 25	0	헥산	2.8	10,900	97.5	2.6	0.45
실시예 50	1	헥산	2.9	17,000	97.9	6.5	0.44
비교예 26	0	헥산	2.7	11,300	98.2	1.9	0.44

[실시예 51-54]

실시예 49에서, Ti 촉매성분(A)의 조제에 사용한 시글로헥산디카본산 디 n-옥틸을 표 14에 나타낸 전자공여체로 대체하고, 또한 Ti 촉매성분(A)의 예비처리 및 프로필렌의 중합에 사용한 디페닐메톡시실란을 표 14에 나타낸 전자공여체로 대체한 이외는 실시예 49와 같은 방법으로 Ti 촉매성분(A)의 조제를 행하고 이어서 이 Ti 촉매성분(A)의 예비처리를 행한 후 프로필렌의 중합을 행하였다. 결과를 표 14에 나타낸다.

[비교예 27-30]

실시예 51-54에서 Ti 촉매성분(A)의 예비처리시 $TiCl_4$ 를 첨가하지 않은 이외는 실시예 51-54와 같은 방법으로 예비처리를 행하고, 프로필렌의 중합을 행하였다. 결과를 표 14에 나타낸다.

[표 14]

실시에 번호	촉매 합성 촉매합성시 첨가하는 전자 공여체	예비검측시의 조건		중합 결과			
		예비처리시 및 중합시 첨가하는 전자 공여체	TiCl ₄ 첨가량 (mmol)	중합환성 (g-PP/g-cat)	t-II (%)	MI (dg/min)	BD (g/ml)
실시에 51	2 아릴마론산 에틸	디페닐 디메톡시실란	1	13,900	97.0	10.3	0.44
비교예 27	2 아릴마론산 에틸	디페닐 디메톡시실란	0	10,300	97.2	7.6	0.44
실시에 52	프탈산디 n-헥실	디 n-프로필디메톡시실란	1	14,000	97.5	8.6	0.44
비교예 28	프탈산디 n-헥실	디 n-프로필디메톡시실란	0	10,700	97.8	5.2	0.44
실시에 53	시크로헥센-4,5-디카본산 디 n-옥틸	비스토틸디메톡시실란	1	13,200	97.4	7.6	0.44
비교예 29	시크로헥센-4,5-디카본산 디 n-옥틸	비스토틸디메톡시실란	0	10,100	97.7	4.9	0.44
실시에 54	프탈산디 iso-브틸	tert-브틸트리메톡시실란	1	12,100	97.2	6.2	0.44
비교예 30	프탈산디 iso-브틸	tert-브틸트리메톡시실란	0	9,600	97.5	3.4	0.44

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 마그네슘, 티탄 및 할로겐원자 및 전자 공여체를 함유하는 고탄성 티탄 고체촉매성분. (B) 주기율표 제1족 내지 제3족 금속의 유기금속화합물 촉매성분. (C) 유기할로겐화합물 및 불활성매체에 가용성인 천이 금속화합물에서 선택한 촉매성분 및 (D) 유기규소화합물 및 입체장애아민류에서 선택한 촉매성분을 미리 불활성매체중에서 α -올레핀의 부존재하에 접촉시켜 촉매를 형성하고, 이 촉매 존재하에 α -올레핀을 중합시킴을 특징으로 하는 α -올레핀 중합방법.

청구항 2

제1항에서, 고탄성 티탄 고체촉매성분(A)가 3m²/g 이상의 표면적을 갖는 α -올레핀 중합방법.

청구항 3

제1항에서, 고탄성 티탄 고체촉매성분(A)의 할로겐 대 티탄의 원자비가 5~200범위인 α -올레핀 중합방법.

청구항 4

제1항에서, 고탄성 티탄 고체촉매성분(A)의 전자 공여체 대 티탄의 몰비가 0.1~10의 범위인 α -올레핀 중합방법.

청구항 5

제1항에서, 고탄성 티탄 고체촉매성분(A)의 마그네슘 대 티탄의 원자비가 2~100범위인 α -올레핀 중합방법.

청구항 6

제1항에서, 유기금속화합물 촉매성분(B)가 (i) 적어도 분자내에 1개의 A1-탄소결합을 가진 유기 알미늄화합물(ii) 제1족 금속과 알미늄과의 착알킬 화합물 또는 (iii) 제2족 금속의 디알킬 화합물인 α -올레핀 중합방법.

청구항 7

제1항에서, 유기할로겐화합물 촉매성분(C)가 불소, 염소, 브롬 및 요오드중에서 선택한 할로겐원자와 탄소수 1~20 탄화수소기로 된 화합물인 α -올레핀 중합방법.

청구항 8

제1항에서, 천이금속화합물 촉매성분(C)가 티탄, 질코늄, 하프늄, 바나듐 및 크롬에서 선택한 금속의 할로겐화물 혹은 알콕사이드인 α -올레핀 중합방법.

청구항 9

제1항에서, 유기규소화합물 촉매성분(D)가 실란류, 시록산류, 또는 카본산의 시릴에스텔인 α -올레핀 중합방법.

청구항 10

제1항에서, 입체장애아민 촉매성분(D)가 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 2,2,5,5-테트라메틸피로리딘 그들의 유도체 또는 테트라메틸메틸렌디아민인 α -올레핀 중합방법.

청구항 11

제1항에서, 상기 촉매가 촉매성분(A)의 티탄 1g 원자당 촉매성분(B)의 금속 1~50g 원자 촉매성분(C) 0.1~10mol인 촉매성분(D) 0.3~10mol의 조성으로 촉매성분(A), (B), (C) 및 (D)를 접촉시켜 형성된 것인 α -올레핀 중합방법.

청구항 12

제1항에서, 촉매성분(A), (B), (C) 및 (D)를 불활성매체중에서 -50~100°C범위의 온도에서 접촉시

키는 α -올레핀 중합방법.

청구항 13

제1항에서, α -올레핀의 탄소수가 2~10인 α -올레핀 중합방법.

청구항 14

(A') 마그네슘, 티탄 및 할로겐원자를 함유하는 고탄성 티탄 고체촉매성분, (B) 주기율표 제1족 내지 제3족 금속의 유기금속화합물 촉매성분 및 (C) 유기할로겐화합물 및 불활성매체에 가용성인 천이 금속화합물에서 선택한 촉매성분으로 형성된 촉매 존재하에 α -올레핀을 예비중합시켜 α -올레핀 예비중합촉매를 형성하고, 이 α -올레핀예비중합촉매의 존재하에 α -올레핀을 중합시킴을 특징으로 하는 α -올레핀 중합방법.

청구항 15

제14항에서, 고탄성 티탄고체촉매성분(A')가 $3\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 표면적을 갖는 α -올레핀 중합방법.

청구항 16

제14항에서, 고탄성 티탄고체촉매성분(A')의 할로겐 대 티탄의 원자비가 5~200범위인 α -올레핀 중합방법.

청구항 17

제14항에서, 고탄성 티탄고체촉매성분(A')가 전자 공여체를 더 함유하고, 전자 공여체 대 티탄의 물비가 0.1~10의 범위인 α -올레핀 중합방법.

청구항 18

제14항에서, 고탄성 티탄고체촉매성분(A')의 마그네슘 대 티탄원자비가 2~100의 범위인 α -올레핀 중합방법.

청구항 19

제14항에서, 유기금속화합물 촉매성분(B)가 (i) 적어도 분자내에 1개의 A1-탄소결합을 가진 유기 알미늄화합물(ii) 제1족 금속과 알미늄과의 착알킬화합물 또는 (iii) 제2족 금속의 디 알킬화합물인 α -올레핀 중합방법.

청구항 20

제14항에서, 유기할로겐화합물 촉매성분(C)가 불소, 염소, 브롬 및 요오드중에서 선택한 할로겐원자와 탄소수 1~20의 탄화수소기로 된 화합물인 α -올레핀 중합방법.

청구항 21

제14항에서, 천이금속화합물 촉매성분(C)가 티탄, 질코늄, 하프늄, 바나듐 및 크롬에서 선택한 금속의 할로겐화물 혹은 알콕사이드인 α -올레핀 중합방법.

청구항 22

제14항에서, 촉매가 유기규소화합물 촉매성분(D)를 더 함유하고, 유기규소화합물 촉매성분(D)가 실란류, 시록산류, 또는 카본산의 시릴에스텔인 α -올레핀 중합방법.

청구항 23

제14항에서, 촉매가 입체장애아민 촉매성분(D)를 더 함유하고, 입체장애아민 촉매성분(D)가 2,2,6,6-테트라 메틸 피페리딘 2,2,5,5-테트라 메틸 피로리딘, 그들의 유도체 또는 테트라메틸메틸렌디아민인 α -올레핀 중합방법.

청구항 24

제14항에서, 상기 촉매가 촉매성분(A')의 티탄 1g 원자당 촉매성분(B)의 금속 1~50g 원자, 촉매성분(C) 0.1~10mol 및 경우에 따라 촉매성분(D) 0.3~10mol의 조성으로 촉매성분(A'), (B), (C) 및 경우에 따라 (D)를 접촉시켜 형성된 것인 α -올레핀 중합방법.

청구항 25

제14항에서, 촉매성분(A'), (B), (C) 및 경우에 따라 (D)를 불활성매체중에서 $-50\sim 100^\circ\text{C}$ 범위의 온도에서 접촉시키는 α -올레핀 중합방법.

청구항 26

제14항에서, α -올레핀의 탄소수가 2~10인 α -올레핀 중합방법.

청구항 27

(A) 마그네슘, 티탄 및 할로겐원자 및 전자 공여체를 함유하는 고탄성티탄고체촉매성분, (B) 주기율표 제1족 내지 제3족 금속의 유기금속화합물 촉매성분, (C) 유기할로겐화합물 및 불활성매체에 가용성인 천이금속화합물에서 선택한 촉매성분 및 (D) 유기규소화합물 및 입체장애아민류에서 선택한 촉매성분을 미리 불활성매체중에서 α -올레핀의 부존재하에 접촉시켜 형성된 α -올레핀 중합용 촉매.

청구항 28

(A') 마그네슘, 티탄 및 할로겐원자를 함유하는 고풍성 티탄 고체성분. (B) 주기율표 제1족 내지 제3족 금속의 유기금속화합물 촉매성분 및 (C) 유기할로겐화합물 및 불활성매체에 가용성인 천이금속 화합물에서 선택한 촉매성분으로 형성된 촉매의 존재하에 α -올레핀을 예비중합시켜 형성된 α -올레핀 중합용 촉매.