



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월29일
(11) 등록번호 10-2127722
(24) 등록일자 2020년06월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/642 (2006.01) C07C 29/70 (2006.01)
C07C 31/30 (2006.01) C08F 4/02 (2006.01)
C08F 4/623 (2006.01) C08F 4/651 (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01) C08G 69/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 4/642 (2013.01)
C07C 29/70 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7018668(분할)

(22) 출원일자(국제) 2011년09월09일
심사청구일자 2018년07월27일

(85) 번역문제출일자 2018년06월29일

(65) 공개번호 10-2018-0080349

(43) 공개일자 2018년07월11일

(62) 원출원 특허 10-2013-7009647
원출원일자(국제) 2011년09월09일
심사청구일자 2016년09월09일

(86) 국제출원번호 PCT/CN2011/001536

(87) 국제공개번호 WO 2012/034357
국제공개일자 2012년03월22일

(30) 우선권주장
201010283034.8 2010년09월16일 중국(CN)
201010522125.2 2010년10월25일 중국(CN)

(56) 선행기술조사문헌
CN1875038 A*
KR1020040091007 A*
KR1020130100155 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
차이나 페트로리움 앤드 케미컬 코퍼레이션
중국 100728 베이징 차오양 디스트릭트 차오양멘
노쓰 스트리트 22
베이징 리서치 인스티튜트 오브 케미컬 인더스트
리, 차이나 페트로리움 앤드 케미컬 코퍼레이션
중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산후
안 이스트 로드 넘버 14

(72) 발명자
탄 중
중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산후
안 이스트 로드 넘버 14
수 시우동
중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산후
안 이스트 로드 넘버 14
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 **올레핀 중합용 촉매 담체, 고체 촉매 성분 및 촉매**

(57) 요약

본 발명은 불활성 분위기 하에 마그네슘, 알콜 및 혼합 할로젠화제의 환류 반응에 의하여 제조되는 생성물인 디알콕실 마그네슘 담체에 관한 것이다. 상기 혼합 할로젠화제는 요오드 및 염화마그네슘이고, 요오드 및 염화마그네슘의 중량비는 0.05:1 내지 1:0.01이다. 상기 디알콕실 마그네슘 담체는 균일한 입도 분포, 우수한 입자 형태 및 높은 벌크 밀도를 가지는 스페로이드이다. 올레핀 중합용 담체에 근거한 촉매 성분 및 촉매 또한 제공되며, 넓은 분자량 분포, 우수한 입체규칙성, 우수한 입자 형태, 및 낮은 미분 함량은 가지는 올레핀 폴리머가 얻어질 수 있다.

(52) CPC특허분류

- C07C 31/30 (2013.01)
- C08F 4/022 (2013.01)
- C08F 4/623 (2013.01)
- C08F 4/651 (2013.01)
- C08F 4/6543 (2013.01)
- C08G 69/16 (2013.01)
- C08F 2500/04 (2013.01)
- C08F 2500/12 (2013.01)
- C08F 2500/15 (2013.01)

(72) 발명자

안 리'안

중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산후안
이스트 로드 넘버 14

저우 치룽

중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산후안
이스트 로드 넘버 14

송 웨이웨이

중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산후안
이스트 로드 넘버 14

인 산산

중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산후안
이스트 로드 넘버 14

유 진후아

중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산후안
이스트 로드 넘버 14

리 핑쿠이

중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산후안
이스트 로드 넘버 14

왕 잉

중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산후안
이스트 로드 넘버 14

렌 춘홍

중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산후안
이스트 로드 넘버 14

명세서

청구범위

청구항 1

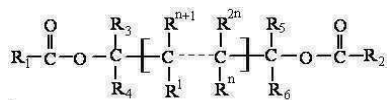
불활성 용매 내 구형 디알콕시 마그네슘 담체, 티타늄 화합물 및 전자 공여체 화합물의 반응 생성물을 포함하는 올레핀 중합용 고체 촉매 성분의 제조 방법으로서,

불활성 분위기 내에서 마그네슘, 혼합 알콜 및 혼합 할로겐화제의 환류 반응에 의하여 디알콕시 마그네슘 담체를 제조하는 단계, 및

상기 디알콕시 마그네슘 담체를 불활성 용매의 존재 하에 티타늄 화합물 및 전자 공여체 화합물과 반응시켜 고체 촉매 성분을 수득하는 단계

를 포함하며,

상기 혼합 할로겐화제는 요오드 및 염화마그네슘이고, 상기 요오드 대 염화마그네슘의 중량비는 0.05:1 내지 1:0.01이며, 상기 전자 공여체 화합물은, C₁-C₄ 포화 지방족 카르복시산의 알킬 에스테르, C₇-C₈ 방향족 카르복시산의 알킬 에스테르, C₂-C₆ 지방족 에테르, C₃-C₄ 시클로에테르, C₃-C₆ 포화 지방족 케톤, 및 식 (I)의 디올 에스테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 고체 촉매 성분의 제조 방법:



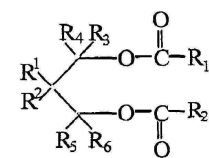
(I)

상기 식에서, R₁-R₆ 및 R¹-R²ⁿ 기들은 서로 동일하거나 다르고, 수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알카릴, C₇-C₂₀ 아랄킬, C₂-C₁₀ 알케닐, C₁₀-C₂₀ 융합 고리 아릴 또는 에스테르기이고; R₁ 및 R₂ 는 수소 원자가 아니고; R₃-R₆ 및 R¹-R²ⁿ 기들은 탄소 및/또는 수소 원자의 치환체로서 하나 이상의 이종 원자를 임의로 포함할 수 있고, 상기 이종 원자는 질소, 산소, 황, 실리콘, 인 및 할로겐 원자로부터 선택되고, R₃-R₆ 및 R¹-R²ⁿ 기들 중 하나 이상이 임의로 서로 함께 고리를 형성할 수 있고; n은 0 내지 10으로부터 선택되는 정수임.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전자 공여체 화합물은 식 (II)의 디올 에스테르 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분의 제조 방법:



(II)

상기 식에서, R₁-R₆ 및 R¹-R² 기들은 서로 동일하거나 다르고, 수소 원자, 할로겐 원자, 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알카릴 또는 C₇-C₂₀ 아랄킬기임.

청구항 3

제1항에 있어서,

요오드 대 염화마그네슘의 중량비는 0.1:1 내지 1:0.02인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 혼합 알콜은 에탄올 및 C₆-C₁₁ 알콜로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 혼합 알콜은 에탄올 및 C₆-C₈ 알콜로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 혼합 알콜은 에탄올 및 2-에틸 헥사놀이고, 상기 담체 내에, 예특시 마그네슘의 함량은 80wt% 이상이고, 2-에틸 헥실옥시 마그네슘의 함량은 0.01 내지 20wt%인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 내지 있어서,

상기 혼합 알콜은 에탄올 및 C₁-C₅ 저급 알콜로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하고, 상기 저급 알콜은 에탄올을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 혼합 알콜은 에탄올 및 이소프로판올을 포함하고, 상기 담체 내에, 예특시 마그네슘의 함량은 80wt% 이상이고, 이소프로폭시 마그네슘의 함량은 0.01 내지 20wt%인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 혼합 알콜은 에탄올, C₆-C₁₁ 알콜로부터 선택되는 적어도 하나, 및 C₁-C₅ 저급 알콜로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하고, 상기 저급 알콜은 에탄올을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 혼합 알콜은 에탄올, 2-에틸 헥사놀 및 이소프로판올을 포함하고, 상기 담체 내에, 예특시 마그네슘의 함량은 80wt% 이상이고, 2-에틸 헥실옥시 마그네슘의 함량은 0.01 내지 19.9wt%이고, 이소프로폭시 마그네슘의 함량은 0.01 내지 19.9wt%인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 알콜 및 마그네슘의 중량비는 4:1 내지 50:1이고, 상기 혼합 할로젠화제 내 마그네슘 및 할로젠 원자의 몰비는 1:0.0002 내지 1:0.2인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 알콜 및 마그네슘의 중량비는 6:1 내지 25:1이고, 상기 혼합 할로겐화제 내 마그네슘 및 할로겐 원자의 몰비는 1:0.001 내지 1:0.08인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서,

디알콕시 마그네슘의 평균 입자 크기는 5 내지 150 μ m이고, 입도 분포 지수 SPAN은 1.1 미만인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

디알콕시 마그네슘의 평균 입자 크기는 8 내지 100 μ m이고, 입도 분포 지수 SPAN은 1.05 미만인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서,

디알콕시 마그네슘 화합물 1몰을 기준으로 하여, 티타늄 화합물의 투여량은 0.5 내지 100몰이고, 전자 공여체 화합물의 투여량은 0.005 내지 10몰이고, 불활성 희석제의 투여량은 0.5 내지 100몰인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

디알콕시 마그네슘 화합물 1몰을 기준으로 하여, 티타늄 화합물의 투여량은 1 내지 50몰이고, 전자 공여체 화합물의 투여량은 0.01 내지 1몰이고, 불활성 희석제의 투여량은 1 내지 50몰인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 17

올레핀 중합용 촉매의 제조 방법으로서,

- a) 제1항 또는 제2항에 따라 고체 촉매 성분을 제조하는 단계;
- b) 상기 고체 촉매 성분내, 식 AlR_nX_{3-n} 의 화합물 중 적어도 하나로부터 선택되는 유기 알루미늄 화합물 - 상기 식에서 R은 수소 원자 및 C₁-C₂₀ 하이드로카르빌기로부터 선택되고, X는 할로겐 원자이고, n은 0 보다 크고 3 이하인 정수임 - 을 첨가하는 단계; 및
- c) 식 $R_1R_2Si(OR')_2$ 의 유기 실리콘 화합물 - 상기 식에서 R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 다르며, C₁-C₂₀ 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기이고, R'는 C₁-C₄ 알킬기임 - 을 임의로 첨가하는 단계

를 포함하는 올레핀 중합용 촉매의 제조 방법.

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 올레핀 중합용 촉매 담체, 특히 디알콕시 마그네슘 담체에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 구형 디알콕시 마그네슘 담체 및 중합 촉매를 포함하는 고체 촉매 성분에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 티타늄 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을 포함하는 지글러-나타 촉매는 올레핀 중합 분야에서 올레핀 폴리머를 얻기 위하여 사용된다. 예를 들어, CN85100997A 및 CN1453298A는 티타늄, 마그네슘, 염소 및 전자 공여체 화합물, 공촉매로서 유기 알루미늄 화합물, 및 입체규칙성 향상을 위한 제제로서 유기 실리콘 화합물로 주로 구성되는 고체 촉매 성분을 포함하는 촉매가 프로필렌 폴리머를 얻기 위하여 폴리프로필렌 제조에 사용된다. 최근, 촉매에 대한 연구는 촉매의 중합 활성 개선, 폴리올레핀의 입체규칙성 개선, 촉매의 수소 반응 개선, 올레핀 폴리머의 입자 형태 개선, 폴리머 내 잔류 염소 감소 등의 측면에 주로 집중되고 있다.

[0003] 담체로서 디알콕시 마그네슘을 사용하는 담지 촉매 성분에 의하여 얻어지는 프로필렌 폴리머는 우수한 입자 형태, 낮은 미분 함량, 우수한 입체규칙성 등과 같은 우수한 성능을 가진다. 이와 같이 우수한 올레핀 중합용 촉매 성분을 얻기 위하여, 무엇보다도, 우수한 성능을 가지는 디알콕시 마그네슘 담체가 제조되어야 한다.

[0004] 공지의 구형 디알콕실 마그네슘의 제조 방법은 주로 다음 유형을 포함한다: 첫번째 방법은 금속 마그네슘을 알콜과 반응시켜 디알콕실 마그네슘을 제조한 다음, 기계적 분쇄에 의하여 입자 크기를 조정하는 것이고; 두번째 제조 방법은 금속 마그네슘과 에탄올의 반응에서 마그네슘/에탄올의 최종 첨가비를 9/1 내지 1/15 이내에서 조절하고, 에탄올 및 마그네슘이 에탄올 내에서 환류될 때 반응을 간헐적으로 또는 연속적으로 수행하는 것이고 (JP3(1991)-74341); 세번째 제조 방법은 카르복시화된 후 마그네슘 카르복실레이트의 에탄올 용액을 분무 건조한 다음, 탈탄산반응에 의하여 둥근 미세 입자를 얻는 것이고 (JP6(1994)-87773); 네번째 제조 방법은 포화 탄화수소의 공존 하에 금속 마그네슘과 에탄올을 반응시키는 것이다 (JP6(1994)-87773).

[0005] 상기 첫번째 및 두번째 방법에서, 입자의 형태는 분쇄되고 파괴된다. 종종 출력을 감소시켜가면서도 좋은 표면 형태 및 입도 분포를 가지는 입자를 얻는 것은 매우 어렵다. 상기 세번째 및 네번째 방법에서, Mg 및 ROH를 제외한 기타 원료 또한 요구되며, 작업 또한 복잡하다. 상기 방법들 각각은 결함을 가진다.

- [0006] CN1875038A는 하이드로바르킬옥시 마그네슘 또는 히드록실 마그네슘의 혼합물을 포함하며, 17mm 미만의 덩핑 콘 높이를 가지는 구형 입자를 개시하며, 실시예에서 메탄올, 에탄올 및 프로판올의 혼합물 및 요오드를 사용하여 구형 입자를 제조하는 것을 개시하고 있다. 이러한 방법을 이용하여 큰 입자 크기를 가지는 생성물을 제조할 때, 입도 분포는 더 넓은 것이며, 요오드가 할로젠화제로서 전적으로 사용되며, 원료의 비용이 높아 대규모 산업적 적용에 불리하다.
- [0007] 담체로서 디알콕시 마그네슘을 가지는 올레핀 중합 촉매 성분의 제조에 대한 다양한 연구가 있다. EP0459009는 올레핀 중합용 촉매 성분을 개시한다. 상기 제조 방법은 다음과 같다: 디에톡시 마그네슘을 알킬벤젠 내에 분산시켜 현탁액을 형성한 다음; 상기 현탁액을 80-125°C에서 사염화티타늄 및 프탈로일의 이염화물과 접촉시키고; 알킬벤젠으로 세척 후, 최종적으로 티타늄 함유 촉매 성분을 수득한다. 이러한 촉매 성분에 의하여 수득되는 촉매는 높은 활성 및 중합을 견디는 긴 활성을 가지나, 프로필렌 폴리머의 벌크 밀도가 상대적으로 낮다.
- [0008] EP0811639는 티타늄 할라이드, 아틸 디카르복실릭 디에스테르 및 알콕시 마그네슘의 반응에 의하여 제조되는 올레핀 중합용 고체 촉매 성분을 주로 개시한다. 고체 촉매 성분은 알콕시 마그네슘의 벌크 밀도 및 평균 입자 크기와 같은 지수를 조절하고, 티타늄 할라이드가 알콕시 마그네슘과 최초로 접촉하는 온도를 반응 온도로 가열시키는 속도를 조절함으로써 (가열 속도는 0.5 내지 20°C/분으로 조절됨) 얻어질 수 있다. 그 다음, 높은 이소택틱도 및 높은 벌크 밀도를 가지는 폴리올레핀이 얻어질 수 있으나, 그 안에 미분 함량이 높다.
- [0009] CN101054424A에서, 제조되는 디알콕시 마그네슘을 톨루엔에 현탁시키고, 온도를 0°C로 감소시킨 후 사염화티타늄을 첨가한 다음, 온도를 증가시키고, 전자 공여체를 첨가한다. 완전 반응 후 톨루엔을 첨가하여 생성물을 세척한 다음, 티타늄 화합물을 처리를 위하여 사용하고, 최종적으로 헥산을 세척을 위하여 사용한다. 고체 촉매 성분의 중합 활성은 비교적 높고, 구형성이 좋으나, 입도 분포가 집중되지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 발명의 개요
- [0011] 본 발명의 목적은 종래 기술의 결점을 극복하고, 우수한 성능을 가지는 구형과 같은 디알콕시 마그네슘 담체를 제공하는 것이다. 본 발명은 또한 더 넓은 분자량 분포, 우수한 입체규칙성, 우수한 입자 형태 및 낮은 미분 함량을 가지는 올레핀 폴리머가 얻어질 수 있도록, 올레핀 중합에 사용될 상기 담체에 근거한 고체 촉매 성분 및 촉매를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 불활성 분위기 내에서 마그네슘, 알콜 및 혼합 할로젠화제의 한류 반응에 의하여 제조되는 생성물인 디알콕시 마그네슘 담체로서, 상기 혼합 할로젠화제는 요오드 및 염화마그네슘이고, 요오드 및 염화마그네슘의 중량비는 0.05:1 내지 1:0.01인 것을 특징으로 하는 디알콕시 마그네슘 담체를 제공한다.
- [0013] 상기 디알콕시 마그네슘 담체 내에, 요오드 및 염화마그네슘의 중량비는 바람직하게 0.1:1 내지 1:0.02이다. 마그네슘의 화학적 활성이 높을수록, 산소와의 그 친화성이 크고, 공기에 방치된 후 산화마그네슘 및 수산화마그네슘과 같은 산화물 막이 생성될 것이다. 할로젠 또는 할라이드가 알콜 내로 첨가될 때, 마그네슘 표면의 산화물 막이 온화한 조건 하에 제거되어, 알콜과 마그네슘의 반응이 촉진될 수 있다. 본 발명에서는, 할로젠화제를 단순히 혼합하는 것으로는 디알콕시 마그네슘의 입자 형태를 조절할 수 없다. 면밀한 연구를 통하여, 본 발명자들은 할로젠 및 할라이드를 포함하는 혼합 할로젠화제를 선택하고 사의 할로젠과 할라이드의 비를 조절함으로써 알콜과 마그네슘의 반응 속도가 효과적으로 조절될 수 있으며, 할로젠 및 할라이드의 비가 적절할 경우에만 디알콕시 마그네슘의 입자 형태가 유지될 수 있음을 발견하였다. 혼합 할로젠화제 내에, 할로젠 및 할라이드의 산성도는 하나는 강하고 하나는 약한 것이다. 먼저, 할로젠은 산화물 막을 제거하는 주요 역할을 하고, 할라이드는 미리 첨가된 할라이드와 함께 작용하여 반응 속도가 효과적으로 조절될 수 있도록 한다. 동시에, 할로젠의 비용은 할라이드의 비용보다 훨씬 높으며, 동량의 할라이드가 사용될 때 요구되는 비용이 더 낮을 것이다. 혼합 할로젠화제는 순수한 상태로 또는 용액 상태로 사용될 수 있다. 이들은 반응 시스템 내에 각각 첨가되거나, 또는 부분적으로 또는 전체적으로 혼합된 후 첨가될 수 있다. 사의 혼합 할로젠화제는 기타 할로젠 및 할라이드의 조합일 수 있다. 상기 할로젠 및 할라이드의 비제한적 선택은 I₂, Br₂, Cl₂, MgBr₂, KI, MgI₂, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, HgCl₂, HgBr₂, HgI₂, 에톡시 마그네슘 요오다이드, 메톡시 마그네슘 요오다이드, 이소프로필 마그네슘 요

오다이드, 염화수소, 클로로아세틸 클로라이드 등일 수 있으며, 요오드와 염화마그네슘의 조합이 바람직하다.

- [0014] 상기 담체 내에, 상기 혼합 할로겐화제 내 상기 마그네슘 및 할로겐 원자의 몰비는 1:0.0002-1:0.2, 바람직하게 1:0.001-1:0.08이다. 할로겐 원자의 첨가량이 최종 디알콕시 마그네슘의 입자 형태 및 입자 크기에 영향을 미칠 것임이 실험에 의하여 밝혀졌다. 사용되는 할로겐 원자의 양이 너무 적으면, 얻어지는 디알콕시 마그네슘의 입자 형태가 저조하고, 할로겐 원자의 투여량이 너무 크면, 디알콕시 마그네슘 제조 비용이 증가할 뿐 아니라 디알콕시 마그네슘의 입자 크기가 불균일하고 반응 조절이 어렵다.
- [0015] 상기 디알콕시 마그네슘 담체 내에, 알콜 및 마그네슘의 중량비는 4:1 - 50:1., 바람직하게 6:1 - 25:1이다. 상기 알콜은 반응 속도를 더 잘 조정할 수 있고 반응 공정을 조절할 수 있는 혼합 알콜이다. 혼합 알콜의 종류 및 비는 생성물 구조의 요구 조건에 따라 변화할 것이다. 상기 혼합 알콜 내 에탄올이 주성분이고 기타 알콜이 소수 성분이다. 본 발명에 사용되는 알콜 내 물의 함량에 특별한 제한은 없으나, 더 나은 성능을 가지는 디알콕시 마그네슘을 수득하기 위하여, 물의 함량은 가능한 한 낮을 것이 요구된다. 일반적으로, 알콜 내 물의 함량은 1000ppm 이하, 바람직하게 200ppm 이하로 조절된다.
- [0016] 상기 알콜은 에탄올 및 n-헵탄, 2-에틸 헥사놀, n-헥사놀, n-헵타놀, n-옥타놀, n-노나놀, n-데카놀, 2-헥사놀, 2-헵타놀, 2-옥타놀, 2-노나놀, 2-데카놀, 2-에틸 부탄올, 2-에틸 헥사놀, 4-메틸-2-펜타놀, 3,3,5-트리메틸 펜타놀, 4-메틸-3-헵타놀, 벤질 알콜, 2-페닐 에탄올, 1-페닐-1-프로판올 등을 포함하는 C₆-C₁₁ 알콜로부터 선택되는 적어도 하나, 바람직하게 에탄올 및 C₆-C₈ 알콜로부터 선택되는 적어도 하나, 더 바람직하게 에탄올 및 2-에틸 헥사놀을 포함하고, 최종적으로 수득되는 담체 내에, 에톡시 마그네슘의 함량은 80wt% 이상이고, 2-에틸 헥실옥시 마그네슘의 함량은 0.01 내지 20wt%이다.
- [0017] 상기 알콜은 에탄올 및 에탄올이 아닌 메탄올, n-프로판올, n-부탄올, n-펜탄올, 2-프로판올, 2-부탄올, 2-펜탄올, 에틸렌글리콜, 글리세린 등을 포함하는 C₁-C₅ 저급 알콜로부터 선택되는 적어도 하나, 바람직하게 에탄올 및 이소프로판올을 포함하고, 에톡시 마그네슘의 함량이 80wt% 이상일 때, 이소프로폭시 마그네슘의 함량은 수득되는 담체 내에 0.01 내지 20wt%이다.
- [0018] 상기 알콜은 바람직하게 에탄올, C₆-C₁₁ 알콜로부터 선택되는 적어도 하나, 및 에탄올을 포함하지 않는 C₁-C₅ 저급 알콜로부터 선택되는 적어도 하나를 포함한다. 더 바람직하게, 상기 알콜은 에탄올, 2-에틸 헥사놀 및 이소프로판올을 포함한다. 상기 세 알콜은 동시에 첨가되거나, 또는 특정 순서로 각각 첨가될 수 있으며, 이에 대한 특별한 제한은 없다. 최종적으로 수득되는 담체 내에, 에톡시 마그네슘의 함량은 80wt% 이상이고, 2-에틸 헥실옥시 마그네슘의 함량은 0.01 내지 19.9wt%이고, 이소프로폭시 마그네슘의 함량은 0.01 내지 19.9wt%이다.
- [0019] 상기 디알콕시 마그네슘 담체는 구형과 유사하며, 평균 입자 크기는 5 내지 150 μ m, 바람직하게 8~150 μ m, 더 바람직하게 8 내지 100 μ m이다. 특정 실시예에서, 평균 입자 크기는 10 내지 80 μ m이다. 입도 분포 지수 SPAN은 1.1 미만, 바람직하게 1.05 미만이고, SPAN의 계산 식은 다음과 같다:
- [0020] $SPAN = (D_{90}-D_{10})/D_{50}$
- [0021] 상기 식에서, D₉₀은 90% 축적 중량 분획에 상응하는 입자 크기를 나타내고, D₁₀은 10% 축적 중량 분획에 상응하는 입자 크기를 나타내고, D₅₀은 50% 축적 중량 분획에 상응하는 입자 크기를 나타낸다.
- [0022] 본 발명에서, 사용되는 마그네슘은 마그네슘 금속이다. 반응 성능이 좋은 한, 이는 과립, 리본 형상 또는 분말 형상을 포함하는 임의의 형상일 수 있다. 생성되는 디알콕시 마그네슘의 평균 입자 크기를 적절함 범위 내로 하고 입자 형태를 좋게 하기 위하여, 바람직한 방법은 마그네슘 금속이 10-360 μ m, 더 바람직하게 50~300 μ m의 평균 크기를 가지는 구형 입자일 것을 요하는 것이며, 이는 반응 성능을 비교적 균일하게 유지할 수 있다.
- [0023] 또한, 마그네슘의 화학적 활성이 강할수록, 산화마그네슘 및 수산화마그네슘과 같은 산화물 막이 마그네슘 표면에 일반적으로 형성되나, 마그네슘 금속 표면에 산화물 막에는 특별한 제한이 없다.
- [0024] 본 발명에서 상기 불활성 분위기는 질소 분위기, 아르곤 분위기 등, 바람직하게 질소 분위기를 포함한다.
- [0025] 상기 디알콕시 마그네슘 담체의 제조 방법은 다음 단계를 포함한다: 마그네슘 및 상기 알콜을 원료 물질로서 사용하고, 상기 혼합 할로겐화제의 존재 하에 환류 반응을 수행하여 불활성 분위기 하에 구형 입자 디알콕시 마그네슘을 제조한다.

[0026] 불활성 유기 용매를 상황에 따라 상기 제조 공정에서 사용할 수 있다. 본 발명에서, 상기 불활성 용매는 C₆-C₁₀ 알칸 또는 방향족 화합물 중 적어도 하나로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 또는 그 유도체 등으로부터 선택될 수 있다.

[0027] 상기 제조 공정에서, 각각의 반응물의 첨가 순서는 실제 요구에 따라 결정될 수 있다. 할로겐화제의 첨가 방법에 대한 특별한 제한은 없다. 이는 알콜 내 용해된 후 첨가되거나, 또는 고체 상태 또는 액체 상태로 마그네슘 및 알콜 내로 직접 첨가될 수 있고; 마그네슘 금속 및 알콜의 용액 가열시 할로겐화제의 알콜 용액을 첨가하는 방법을 사용할 수도 있으며, 그 후 담체 제조 반응을 수행할 수 있다.

[0028] 마그네슘, 알콜, 할로겐화제 및 불활성 용매는 동시에 또는 연속적으로 첨가될 수 있다. 원료 물질의 연속 첨가는 다량의 수소의 즉각적 발생 및 다량의 수소의 즉각적 발생으로부터 초래되는 알콜 또는 할로겐화제의 액적 발생을 방지할 수 있어, 보안 및 반응 균일성을 고려할 때 이러한 공급 방법이 바람직하다. 공급 횟수는 반응기 규모 및 각각의 물질의 투입량에 따라 결정될 수 있다.

[0029] 상기 반응은 0°C 내지 디알콕시 마그네슘 담체의 제조 단계의 반응 시스템의 환류 온도 사이에서 수행된다. 반응 압력의 작은 변화는 환류 온도를 변화시킬 것이다. 반응 온도가 높을수록, 반응이 더 신속히 진행된다. 반응 중 반응 온도 또한 변화될 수 있다. 입자 크기 및 입자 형태는 상이한 반응 온도를 선택함으로써 변화될 수 있다. 상기 반응 시간은 2-30 시간이다. 실제 작업에서, 수소 방출 중단시, 반응이 따라서 중단된 것으로 판단할 수 있다.

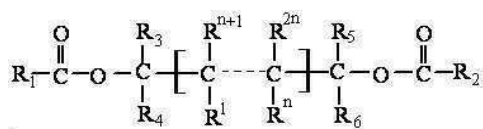
[0030] 반응 완료 후, 수득되는 최종 생성물은 건조 후 저장하거나, 다음 단계에서 고체 촉매 성분 제조를 위하여 사용되는 불활성 희석제 내에 현탁시켜 저장할 수 있다.

[0031] 본 발명은 또한, 불활성 용매 내 다음 성분들의 반응 생성물을 포함하는 올레핀 중합용 고체 촉매 성분을 제공한다:

[0032] a) 상기 디알콕시 마그네슘 담체;

[0033] b) 식 Ti(OR)_{4-n}X_n의 화합물 중 적어도 하나로부터 선택되는 티타늄 화합물 - 상기 식에서 R은 C₁-C₁₄ 지방족 하이드로카르빌 또는 방향족 하이드로카르빌기로부터 선택되고, X는 할로겐 원자이고, n은 0 내지 4로부터 선택되는 정수이고; n이 2 이상일 때, 존재하는 복수의 R은 서로 동일하거나 다를 수 있음 - ;

[0034] c) 포화 지방족 카르복시산의 C₁-C₄ 알킬 에스테르, 방향족 카르복시산의 C₇-C₈ 알킬 에스테르, C₂-C₆ 지방족 에테르, C₃-C₄ 시클로에테르, C₃-C₆ 포화 지방족 케톤 및/또는 식 (I)의 화합물로부터 선택되는 디올 에스테르 화합물로부터 선택되는 전자 공여체 화합물:



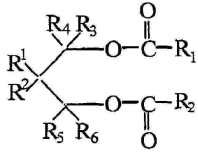
[0035]

(I)

[0036]

[0037] 상기 식에서, R₁-R₆ 및 R¹-R²ⁿ 기들은 서로 동일하거나 다르고, 수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알카릴, C₇-C₂₀ 아랄킬, C₂-C₁₀ 알케닐, C₁₀-C₂₀ 융합 고리 아릴 또는 에스테르기이고; R₁ 및 R₂ 는 수소 원자가 아니고; R₃-R₆ 및 R¹-R²ⁿ 기들은 탄소 및/또는 수소 원자의 치환체로서 하나 이상의 이종 원자를 임의로 포함할 수 있고, 상기 이종 원자는 질소, 산소, 황, 실리콘, 인 및 할로겐 원자로부터 선택되고; R₃-R₆ 및 R¹-R²ⁿ 기들 중 하나 이상이 임의로 서로 함께 고리를 형성할 수 있고; n은 0 내지 10으로부터 선택되는 정수이다.

[0038] 상기 식 (I)의 전자 공여체 화합물은 바람직하게 식 (II)의 화합물을 포함한다:



[0039]

[0040]

(II)

[0041] 상기 식에서, R₁-R₆ 및 R¹-R² 기들은 서로 동일하거나 다르고, 수소 원자, 할로젠 원자, 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알카릴 또는 C₇-C₂₀ 아랄킬기이다.

[0042] 상기 고체 촉매 성분 내에, 티타늄 화합물의 투여량은 디알콕시 마그네슘 화합물 1몰을 기준으로 하여 0.5 내지 100몰, 바람직하게 1 내지 50몰이다.

[0043] 상기 고체 촉매 성분 내 티타늄 화합물의 식에서, X는 바람직하게 염소 원자 또는 브롬 원자, 더 바람직하게 염소 원자이고; R 구조는 포화 또는 불포화기, 직쇄기 또는 분지쇄기 또는 환형 사슬기를 포함하는 많은 가능성을 가진다. 바람직한 C₁-C₁₄ 기는 알킬, 알케닐, 시클로알케닐 또는 아랄킬기, 특히 C₁-C₁₄ 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이다. n이 2 이상일 경우, 존재하는 복수의 R은 서로 동일하거나 다를 수 있다. R의 구체적인 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 알릴, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, 알릴, 부테닐, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시크틀로헥세닐, 벤질, 페닐, 톨릴 및 페닐에틸기 중 적어도 하나로부터 선택된다. 상기 티타늄 화합물은 테트라알콕시 티타늄, 티타늄 테트라할라이드, 알콕시티타늄 트리할라이드, 디알콕시 티타늄 디할라이드 및 트리알콕시 티타늄 할라이드 중 적어도 하나로부터 선택된다. 더 구체적으로, 상기 테트라알콕시 티타늄은 테트라메톡시 티타늄, 테트라에톡시 티타늄, 테트라프로폭시 티타늄, 테트라-이소-프로폭시 티타늄, 테트라-n-부톡시 티타늄, 테트라-이소-부톡시 티타늄, 테트라시클로헥실옥시 티타늄 및 테트라페녹시 티타늄 중 적어도 하나로부터 선택된다. 상기 티타늄 테트라클로라이드는 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 테트라브로마이드 및 티타늄 테트라요오다이드 중 적어도 하나로부터 선택된다. 상기 알콕시 티타늄 트리클로라이드는 메톡시 티타늄 트리클로라이드, 에톡시 티타늄 트리클로라이드, 프로폭시 티타늄 트리클로라이드, n-부톡시 티타늄 트리클로라이드 및 에톡시 티타늄 트리브로마이드 중 적어도 하나로부터 선택된다. 상기 디알콕시 티타늄 디클로라이드는 디메톡시 티타늄 디클로라이드, 디에톡시 티타늄 디클로라이드, 디-n-프로폭시 티타늄 디클로라이드, 디-이소-프로폭시 티타늄 디클로라이드 및 디에톡시 티타늄 디브로마이드 중 적어도 하나로부터 선택된다. 상기 트리알콕시 티타늄 클로라이드는 트리메톡시 티타늄 클로라이드, 트리에톡시 티타늄 클로라이드, 트리-n-프로폭시 티타늄 클로라이드, 트리-이소-프로폭시 티타늄 클로라이드 중 적어도 하나로부터 선택된다. 티타늄 테트라할라이드가 바람직하고, 티타늄 테트라클로라이드가 특히 바람직하다.

[0044] 상기 고체 촉매 성분 내에, 전자 공여체 화합물의 투여량은 일반적으로 디알콕시 마그네슘 화합물 1몰을 기준으로 하여 0.005 내지 10몰, 바람직하게 0.01 내지 1몰이다. 상기 전자 공여체 화합물은 서로 조합 사용될 수 있다.

[0045] 상기 촉매 성분 내에, 포화 지방족 카르복시산의 C₁-C₄ 알킬 에스테르, 방향족 카르복시산의 C₇-C₈ 알킬 에스테르, C₂-C₆ 지방족 에테르, C₃-C₄ 시클로에테르, C₃-C₆ 포화 지방족 케톤의 구체적 예는 메틸 포르메이트, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 디이소부틸 프탈레이트, 디-n-부틸 프탈레이트, 디이소옥틸 프탈레이트, 1,3-디아밀 프탈레이트, 에틸 에테르, 헥실 에테르, 테트라하이드로젠 푸란 (THF), 아세톤, 메틸 이소-부틸 케톤 등, 바람직하게 디-n-부틸 프탈레이트, 디이소부틸 프탈레이트 및 1,3-디아밀 프탈레이트 중 적어도 하나를 포함한다.

[0046] 상기 고체 촉매 성분 내에, 상기 디올 에스테르 화합물 전자 공여체는 CN1436766 및 CN1436796A에 개시되어 있다. 상기 특허의 관련 개시는 그 전체로서 본원에 참조로 포함된다. 상기 식 (II)의 디올 에스테르 화합물은 2-에틸-1,3-글리콜 디벤조에이트, 2-프로필-1,3-글리콜 디벤조에이트, 2-이소프로필-2-이소아밀-1,3-글리콜 디벤조에이트, 1,3-부탄디올 디메틸 벤조에이트, 2-메틸-1,3-부탄디올 dim-클로로벤조에이트, 2,3-디메틸-1,3-부탄디올 디벤조에이트, 1,3-펜탄디올 피발레이트, 2,4-펜탄디올 디벤조에이트, 2-메틸-1,3-펜탄디올 벤조익 시나메이트, 2,2-디메틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트, 2,4-헵탄디올 디벤조에이트, 2-메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트 등, 바람직하게 2,4-펜탄디올 디벤조에이트 및 4-에틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트 중 적어도 하나를 포함한다.

- [0047] 상기 고체 촉매 성분 내에, 불활성 용매가 상기 액체가 우수한 교반 상태 하에 반응하도록 물질을 분산 및 희석시키기 위하여 사용되며, 이는 또한 부분적 정전기를 제거하고 우수한 입자 형태를 유지하는데에 특정 영향을 미칠 수 있다. 상기 불활성 희석제의 투여량은 디알콕시 마그네슘 화합물 1몰을 기준으로 하여 0.5 내지 100몰, 바람직하게 1 내지 50몰이다. 본 발명에서 불활성 용매는 바람직하게 톨루엔이다.
- [0048] 구형 디알콕시 마그네슘을 담체로서 사용하는 상기 올레핀 중합용 고체 촉매 성분은 다음 단계에 의하여 제조될 수 있다. 상기 디알콕시 마그네슘 화합물을 불활성 용매의 존재 하에 티타늄 화합물 및 전자 공여체 화합물과 반응시켜 고체를 수득한 다음, 상기 고체를 불활성 용매로 세척하여 고체 촉매 성분을 수득한다.
- [0049] 상기 방법에서, 상기 디알콕시 마그네슘, 티타늄 화합물, 불활성 용매 및 전자 공여체 화합물은 바람직하게 다음 조건으로 반응한다. 상기 반응 온도는 일반적으로 -40 내지 200℃, 바람직하게 -20 내지 150℃이고; 상기 반응 시간은 일반적으로 1 분 내지 20 시간, 바람직하게 5 분 내지 8 시간이다.
- [0050] 상기 방법에서, 각각의 반응물의 첨가 순서에 대한 특별한 제한은 없다. 예를 들어, 각각의 성분을 불활성 용매 하에 서로 혼합하거나, 또는 각각의 성분을 혼합 전에 불활성 용매로 미리 희석시킬 수 있다. 혼합 횟수에 대한 제한은 특별히 없으며, 1회 또는 여러 차례일 수 있다.
- [0051] 상기 세척을 위한 불활성 용매는 바람직하게 헥산이다. 세척 방법에 특별한 제한은 없으나, 디캔테이션, 여과 등이 바람직하다. 불활성 용매의 투여량, 세척 시간 및 세척 횟수에 대한 특별한 제한은 없다. 디알콕시 마그네슘 화합물 1몰을 기준으로 하여, 1 내지 1000몰, 바람직하게 10 내지 500몰의 용매가 일반적으로 1 내지 24 시간, 바람직하게 6 내지 10 시간 동안 세척에 사용된다. 또한, 세척 균일성 및 세척 효율의 관점에서 세척 작업 하에 교반하는 것이 바람직하다.
- [0052] 상기 고체 촉매 성분은 건조 조건으로 또는 불활성 용매 내에 저장될 수 있다.
- [0053] 본 발명은 또한
- [0054] a) 상기 고체 촉매 성분;
- [0055] b) 식 AlR_nX_{3-n} 의 화합물 중 적어도 하나로부터 선택되는 유기 알루미늄 화합물 - 상기 식에서 R은 수소 원자 및 C_1-C_{20} 하이드로카르빌기로부터 선택되고, X는 할로젠 원자이고, n은 0 보다 크고 3 이하인 정수임 - ; 및
- [0056] c) 임의로, 식 $R_1R_2Si(OR')_2$ 의 유기 실리콘 화합물 - 상기 식에서 R_1 및 R_2 는 서로 동일하거나 다르며, C_1-C_{20} 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기이고, R'는 C_1-C_4 알킬기임 -
- [0057] 를 포함하는 올레핀 중합용 촉매를 제공한다.
- [0058] 상기 올레핀 중합용 촉매 내에서, 상기 유기알루미늄 화합물의 구체적 예는 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 트리아소부틸 알루미늄, 트리옥틸 알루미늄, 디에틸 알루미늄 클로라이드, 디이소부틸 알루미늄 클로라이드, 에틸 알루미늄 디클로라이드 등과 같은 알킬 알루미늄 할라이드, 바람직하게 트리에틸 알루미늄 또는 트리아소부틸 알루미늄을 포함한다. 상기 유기알루미늄 화합물 및 상기 고체 촉매 성분의 비는 알루미늄 및 티타늄의 몰비를 기준으로 하여 5-5000:1, 바람직하게 20-500:1이다.
- [0059] 상기 올레핀 중합용 촉매 내에서, 상기 유기실리콘 화합물 및 유기알루미늄 화합물의 비는 알루미늄 및 실리콘의 몰비를 기준으로 하여 2-100:1, 바람직하게 5-50:1이다. 상기 유기실리콘 화합물의 구체적 예는 트리메틸 메톡시 실란, 트리메틸 에톡시 실란, 트리메틸 페녹시 실란, 디메틸 디메톡시 실란, 디메틸 디에톡시 실란, 시클로헥실 메틸 디에톡시 실란, 메틸 시클로헥실 디메톡시 실란, 디페닐 디메톡시 실란, 디페닐 디에톡시 실란, 페닐 트리에톡시 실란, 페닐 트리메톡시 실란, 비닐 트리메톡시 실란 등, 바람직하게 시클로헥실 메틸 디메톡시 실란 또는 디이소프로필 디메톡시 실란을 포함한다.
- [0060] 상기 제공되는 담체, 고체 촉매 성분 및 촉매를 사용함으로써, 본 발명의 촉매를 단일중합 및 공중합을 포함하는 올레핀 중합을 위하여 사용할 수 있으며, 상기 올레핀은 프로필렌, 에틸렌 등을 포함하고, 그 중합 활성이 높고, 이를 통하여 입체규칙성 및 우수한 입자 형태를 가지는 올레핀 폴리머가 얻어질 수 있다. 높은 에틸렌 함량을 가지는 에틸렌-프로필렌 공중합체가 본 발명에 따라 제조될 수 있다. 상기 촉매를 프로필렌 단일 중합에 사용시 입체규칙성이 우수하므로, 제조되는 공중합체는 강성 및 내충격성과 같은 균형잡힌 물리적 특성을 가지는 내충격성 제품을 위한 원료로 사용하기에 적합하다.

발명의 효과

[0061] 본 발명은 우수한 성능을 가지는 구형 디알콕시 마그네슘 담체를 제공한다. 요오드 및 염화마그네슘이 할로젠화제로 사용된다. 할로젠화제 및 혼합 알콜의 투여량은 적으며, 디알콕시 마그네슘의 제조 비용은 낮다. 상기 디알콕시 마그네슘은 좋은 형태를 가지고, 그 입도 분포는 적은 스패스로 균일하다. 이러한 담체를 사용하여 제조되는 촉매를 중합에 사용하면, 그 활성이 높고, 수득되는 폴리머는 높은 벌크 밀도, 높은 이소택티도, 좋은 입자 형태, 균일한 분포 및 낮은 미분 함량을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 디알콕시 마그네슘 담체의 현미경 사진이다.
 도 2는 본 발명의 비교예 1에 따른 담체의 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0063] 본 발명은 다음 실시예에 의하여 상세히 설명되나, 이는 본 발명은 어떠한 방식으로든 제한하지 않는다.
- [0064] 실시예에서 제조되는 마그네슘 화합물 및 폴리올레핀의 평가는 다음 방법에 의하여 행하여지는 것을 주목하여야 한다.
- [0065] (1) 촉매 내 티타늄 함량은 721 분광광도계에 의하여 시험된다;
- [0066] (2) 폴리머의 이소택티도(II)는 비등 n-헵탄 추출법에 의하여 시험된다;
- [0067] (3) 폴리머의 용융 지수(MI)는 시험 표준 GB/T3682-2000에 의하여 시험된다;
- [0068] (4) 디알콕시 마그네슘 및 촉매의 입자 크기 및 입도 분포는 n-헥산을 분산제로서 Malvern Mastersizer TM2000 레이저 회절법에 의하여 시험된다 (여기서 SPAN= $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$);
- [0069] (5) 벌크 밀도(BD)는 각각의 단위 부피 내 루즈 고체의 중량 방법에 의하여 시험된다;
- [0070] (6) 에틸렌 함량은 $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의하여 시험된다;
- [0071] (7) 실온에서 자일렌 내 불용성 성분의 함량 (XS%)은 ISO 16152-2005에 따라 시험된다;
- [0072] (8) 알콕시기의 함량은 알콕시 마그네슘 담체의 산가수분해 후, 과량의 산을 중화시키고, 최종적으로 시험을 위한 크로마토그래피를 사용함으로써 시험된다.

실시예 1

- [0075] (1) 디알콕시 마그네슘 담체의 제조
- [0076] 16L 압력 저항 반응기 내 공기를 질소로 완전히 대체시킨 후, 10000ml의 에탄올, 300ml의 2-에틸 헥사놀 및 200ml의 이소프로판올을 반응기 내로 첨가하고, 12g의 요오드 및 8g의 염화마그네슘을 또한 첨가하여 용해시킨다. 교반 후 온도를 상기 반응 시스템의 환류 온도에 도달하도록 증가시킨다. 그 다음, 총 640g의 마그네슘 분말을 연속적으로 첨가한다. 반응이 완료될 때까지, 즉, 수소가 방출되지 않을 때까지 반응을 수행한다. 그 다음, 세척, 분리 및 건조 후 디알콕시 마그네슘 담체 1#을 수득한다. 데이터를 표 1에 나타낸다. 도 1에 현미경 사진을 도시한다.
- [0078] (2) 촉매 성분의 제조
- [0079] 상기 디알콕시 마그네슘 담체 1# 650g, 톨루엔 3250ml 및 디-n-부틸 프탈레이트 (DNBP) 65ml를 사용하여 현탁액으로 제조한다. 그 안의 기체를 반복적으로 고순도 질소로 대체시킨 후, 2600ml의 톨루엔 및 3900ml의 사업화티타늄을 16L 압력 저항 반응기 내로 첨가한다. 그 다음, 온도를 -5°C 로 감소시키고, 그 후 상기 제조된 현탁액을 반응기 내로 첨가한다. 온도를 1 시간 동안 유지시킨 후, 온도를 110°C 로 서서히 상승시키고, 온도가 80°C 까지 증가될 때 65ml의 DNBP를 첨가한다. 온도를 110°C 에서 2 시간 동안 유지시키고, 압력 하에 여과에 의하여 액체를 제거한다. 그 다음, 5070ml의 톨루엔 및 3380ml의 사업화티타늄의 혼합 용액을 첨가하고, 온도가 110°C 로 증가될 때 교반 하에 상기 혼합 용액을 사용하여 고체를 1 시간 동안 처리한다. 액체를 여과에 의하여 제거하기 전에 이러한 처리를 3 회 반복한다. 수득된 고체를 150ml의 헥산으로 4 회 세척한 다음, 액체를 여과에 의하여

제거한 다음, 건조 후 고체 촉매 성분을 수득한다. 데이터를 표 2에 나타낸다.

[0081] (3) 올레핀 중합

[0082] 프로필렌을 상기 올레핀으로서 사용하고, 다음 단계에 따라 중합한다:

[0083] 교반기를 구비한 5L 강철 오토클레이트 내로, 그 안의 공기를 질소로 대체시킨 후, 트리에틸 알루미늄의 헥산 용액 (트리에틸 알루미늄의 농도는 0.5mmol/ml) 5ml, 시클로헥실 메틸 디메톡시 실란 (CHMMS)의 헥산 용액 (시클로헥실 메틸 디메톡시 실란의 농도는 0.10mmol/ml) 1ml, 무수 헥산 10ml, 및 상기 고체 촉매 성분 10mg을 실온에서 질소 스트림 내에서 투입한다. 오토클레이트를 닫은 후, 4.5L의 수소 (표준 상태) 및 2.0L의 액체 프로필렌을 투입한다. 그 다음, 온도를 70℃로 10 분 내에 교반 하에 증가시킨다. 중합을 70℃에서 1 시간 동안 수행한 후, 교반을 중단하고, 미중합 프로필렌 모노머를 제거하고, 폴리머를 수집한다. 데이터를 표 2에 나타낸다.

[0085] 실시예 2

[0086] 디알콕시 마그네슘 담체 제조시 10200ml의 에탄올을 첨가하고, 이소프로판올을 첨가하지 않은 것을 제외하고, 기타 조건들은 실시예 1에 기재된 것과 유사하다. 데이터를 표 1 및 2에 나타낸다.

[0088] 실시예 3

[0089] 디알콕시 마그네슘 담체 제조시 10300ml의 에탄올을 첨가하고, 2-에틸 헥사놀을 첨가하지 않은 것을 제외하고, 기타 조건들은 실시예 1에 기재된 것과 유사하다. 데이터를 표 1 및 2에 나타낸다.

[0091] 실시예 4

[0092] 디알콕시 마그네슘 담체 제조시 10400ml의 에탄올 및 100ml의 2-에틸 헥사놀을 첨가한 것을 제외하고, 기타 조건들은 실시예 2에 기재된 것과 유사하다. 데이터를 표 1 및 2에 나타낸다.

[0094] 실시예 5

[0095] 디알콕시 마그네슘 담체 제조시 10000ml의 에탄올 및 500ml의 2-에틸 헥사놀을 첨가한 것을 제외하고, 기타 조건들은 실시예 2에 기재된 것과 유사하다. 데이터를 표 1 및 2에 나타낸다.

[0097] 실시예 6

[0098] 디알콕시 마그네슘 담체 제조시 6g의 요오드 및 4g의 염화마그네슘을 첨가한 것을 제외하고, 기타 조건은 실시예 2에 기재된 것과 유사하다. 데이터를 표 1 및 2에 나타낸다.

[0100] 실시예 7

[0101] 디알콕시 마그네슘 담체 제조시 2g의 요오드 및 3g의 염화마그네슘을 첨가한 것을 제외하고, 기타 조건은 실시예 1에 기재된 것과 유사하다. 데이터를 표 1 및 2에 나타낸다.

[0102] 실시예 8

[0103] 디알콕시 마그네슘 담체 제조시 에탄올, 2-에틸 헥사놀 및 이소프로판올의 첨가량을 10200ml, 150ml, 및 150ml로 각각 조정한 것을 제외하고, 기타 조건은 실시예 1에 기재된 것과 유사하다. 데이터를 표 1 및 2에 나타낸다.

[0104] 실시예 9

[0105] 디알콕시 마그네슘 담체 제조시 2-에틸 헥사놀을 n-헵탄올로 대체한 것을 제외하고, 기타 조건은 실시예 2에 기재된 것과 유사하다. 데이터를 표 1 및 2에 나타낸다.

[0107] 실시예 10

[0108] 디알콕시 마그네슘 담체 제조시 이소프로판올을 n-부탄올로 대체한 것을 제외하고, 기타 조건은 실시예 3에 기재된 것과 유사하다. 데이터를 표 1 및 2에 나타낸다.

[0110] 실시예 11

[0111] (1) 디알콕시 마그네슘 담체의 제조

- [0112] 실시예 1과 유사하다. 데이터를 표 1에 나타낸다.
- [0113] (2) 촉매 성분의 제조
- [0114] 상기 디알콕시 마그네슘 담체 650g 및 톨루엔 3250ml를 사용하여 현탁액으로 제조한다. 그 안의 공기를 고순도 질소로 반복적으로 대체시킨 후, 2600ml의 톨루엔 및 3900ml의 사업화티타늄을 16L 압력 저항 반응기 내로 첨가한다. 온도를 -5℃로 감소시킨 후, 상기 제조한 현탁액을 반응기 내로 첨가한다. 온도를 1 시간 동안 유지시킨 후, 온도를 110℃로 서서히 증가시키고, 온도가 80℃로 증가될 때 65ml의 DNBP를 첨가한다. 온도를 110℃에서 2 시간 동안 유지하고, 액체를 압력 하에 여과에 의하여 제거한다. 5070ml의 톨루엔 및 3380ml의 사업화티타늄의 혼합 용액을 첨가하고, 온도가 110℃로 증가될 때 교반 하에 상기 혼합 용액을 사용하여 1 시간 동안 상기 고체를 처리한다. 이러한 처리를 3 회 반복하고, 액체를 여과에 의하여 제거한다. 수득되는 고체를 150ml의 헥산으로 4회 세척하고, 액체를 여과에 의하여 제거하고, 건조 후 고체 촉매 성분을 수득한다. 데이터를 표 2에 나타낸다.
- [0115] (3) 올레핀 중합
- [0116] 단계들은 실시예 1에 기재된 것들과 유사하다. 데이터를 표 2에 나타낸다.
- [0118] **실시예 12**
- [0119] (1) 디알콕시 마그네슘 담체의 제조
- [0120] 실시예 1과 유사하다. 데이터를 표 1에 나타낸다.
- [0121] (2) 촉매 성분의 제조
- [0122] 상기 디알콕시 마그네슘 담체 650g, 톨루엔 3250ml 및 디-n-부틸 프탈레이트 (DNBP) 182ml를 사용하여 현탁액으로 제조한다. 그 안의 공기를 고순도 질소로 반복적으로 대체시킨 후, 2800ml의 톨루엔 및 3900ml의 사업화티타늄을 16L 압력 저항 반응기 내로 첨가한다. 온도를 -5℃로 감소시킨 후, 상기 제조한 현탁액을 반응기 내로 첨가한다. 온도를 1 시간 동안 유지시킨 후, 온도를 110℃로 서서히 증가시키고, 온도가 80℃로 증가될 때 130ml의 DNBP를 첨가한다. 온도를 110℃에서 2 시간 동안 유지하고, 액체를 압력 하에 여과에 의하여 제거한다. 5070ml의 톨루엔 및 3380ml의 사업화티타늄의 혼합 용액을 첨가하고, 온도가 110℃로 증가될 때 교반 하에 상기 혼합 용액을 사용하여 1 시간 동안 상기 고체를 처리한다. 이러한 처리를 3 회 반복하고, 액체를 여과에 의하여 제거한다. 수득되는 고체를 150ml의 헥산으로 4회 세척하고, 액체를 여과에 의하여 제거하고, 건조 후 고체 촉매 성분을 수득한다. 데이터를 표 2에 나타낸다.
- [0123] (3) 올레핀 중합
- [0124] 단계들은 실시예 1에 기재된 것들과 유사하다. 데이터를 표 2에 나타낸다.
- [0126] **비교예 1**
- [0127] (1) 디알콕시 마그네슘 담체의 제조
- [0128] 16L 압력 저항 반응기 내에 공기를 질소로 완전히 대체시킨 후, 13300ml의 에탄올을 반응기 내로 첨가하고, 23g의 요오드를 또한 첨가한다. 교반 후 온도를 상기 반응 시스템의 환류 온도에 도달하도록 증가시킨다. 그 다음, 총 640g의 마그네슘 분말을 연속적으로 첨가한다. 반응이 완료될 때까지, 즉, 수소가 방출되지 않을 때까지 반응을 수행한다. 그 다음, 세척, 분리 및 건조 후, 알콕시 마그네슘 담체를 수득한다. 데이터를 표 1에 나타낸다. 도 2에 현미경 사진을 도시한다.
- [0129] (2) 촉매 성분의 제조
- [0130] 상기 단계 (1)의 디알콕시 마그네슘 담체를 사용한 것을 제외하고, 기타 조건은 실시예 1에 기재된 것들과 유사하다. 데이터를 표 2에 나타낸다.
- [0131] (3) 올레핀 중합
- [0132] 단계는 실시예 1에 기재된 것들과 유사하다. 데이터를 표 2에 나타낸다.
- [0134] **실시예 13**
- [0135] (1) 디알콕시 마그네슘 담체의 제조

- [0136] 교반기가 장착된 1L 반응기는 환류 응축기, 온도계 및 뷰렛을 구비한다. 상기 반응기 내 공기를 질소로 완전히 대체시킨 후, 550ml의 에탄올 및 10ml의 이소프로판올을 반응기 내로 첨가하고, 0.68g의 요오드 및 0.42g의 염화마그네슘을 또한 첨가하여 용해시킨다. 교반 후 온도를 상기 반응 시스템의 환류 온도에 도달하도록 증가시킨다. 그 다음, 총 32g의 마그네슘 분말을 연속적으로 첨가하고, 90ml의 톨루엔을 투입한다. 반응이 완료될 때까지, 즉 수소가 방출되지 않을 때까지 반응을 수행한다. 그 다음, 세척, 분리 및 건조 후 디알콕시 마그네슘 담체를 수득한다. 데이터를 표 1에 나타낸다.
- [0137] (2) 촉매 성분의 제조
- [0138] 상기 디알콕시 마그네슘 담체 10g, 톨루엔 50ml 및 4-에틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트 2.0ml를 사용하여 현탁액으로 제조한다. 10ml의 톨루엔 및 90ml의 사염화티타늄을 그 안의 공기를 고순도 질소로 반복적으로 대체시킨 후 300ml 반응기 내로 첨가한다. 온도를 80℃로 증가시킨 후, 상기 제조한 현탁액을 반응기 내로 첨가한다. 온도를 1 시간 동안 유지시킨 후, 온도를 115℃로 서서히 상승시키고 2 시간 동안 유지시키고, 액체를 압력 하에 여과에 의하여 제거한다. 그 다음, 120ml의 톨루엔 및 30ml의 사염화티타늄의 혼합 용액을 첨가하고, 온도가 110℃로 증가될 때 상기 혼합 용액을 사용하여 교반 하에 1 시간 동안 상기 고체를 처리한다. 이러한 처리를 3 회 반복하고, 액체를 여과에 의하여 제거한다. 수득되는 고체를 150ml의 헥산으로 4회 세척하고, 액체를 여과에 의하여 제거하고, 건조 후 고체 촉매 성분을 수득한다. 데이터를 표 2에 나타낸다.
- [0139] (3) 올레핀 중합
- [0140] 단계들은 실시예 1에 기재된 것들과 유사하다. 데이터를 표 2에 나타낸다.
- [0142] **실시예 14**
- [0143] 촉매 성분 제조시 상기 4-에틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트를 3,5-헵탄디올 디벤조에이트로 대체한 것을 제외하고, 실시예 13과 유사하다. 데이터를 표 2에 나타낸다.
- [0145] **실시예 15**
- [0146] 촉매 성분 제조시 상기 4-에틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트를 2,4-펜탄디올 디벤조에이트로 대체한 것을 제외하고, 실시예 13과 유사하다. 데이터를 표 2에 나타낸다.
- [0148] **실시예 16**
- [0149] (1) 디알콕시 마그네슘 담체의 제조
- [0150] 실시예 13과 유사하다.
- [0151] (2) 촉매 성분의 제조
- [0152] 10ml의 톨루엔 및 90ml의 사염화티타늄을 그 안의 공기를 고순도 질소로 반복적으로 대체시킨 후 300ml 반응기 내로 첨가한다. 온도를 -5℃로 감소시킨 다음, 실시예 13에서 제조된 10g의 디알콕시 마그네슘 및 50ml의 톨루엔의 현탁액을 첨가한다. 온도를 80℃로 서서히 증가시킨 후, 1.8ml의 4-에틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트를 첨가한다. 온도를 115℃로 상승시키고 2 시간 동안 유지시키고, 액체를 압력 하에 여과에 의하여 제거한다. 그 다음, 120ml의 사염화티타늄 및 30ml의 톨루엔의 혼합 용액을 첨가하고, 온도가 110℃로 증가될 때 상기 혼합 용액을 사용하여 교반 하에 1 시간 동안 상기 고체를 처리한다. 이러한 처리를 2 회 반복하고, 액체를 여과에 의하여 제거한다. 수득되는 고체를 150ml의 헥산으로 4회 세척하고, 액체를 여과에 의하여 제거하고, 건조 후 고체 촉매 성분을 수득한다.
- [0153] (3) 올레핀 중합
- [0154] 단계들을 실시예 13에 기재된 것들과 유사하다. 데이터를 표 2에 나타낸다.
- [0156] **실시예 17**
- [0157] 촉매 성분 제조시 상기 4-에틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트를 3,5-헵탄디올 디벤조에이트로 대체한 것을 제외하고, 실시예 16과 유사하다. 데이터를 표 2에 나타낸다.
- [0159] **실시예 18**
- [0160] 촉매 성분 제조시 상기 4-에틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트를 2,4-펜탄디올 디벤조에이트로 대체한 것을 제외하

고, 실시예 16과 유사하다. 데이터를 표 2에 나타낸다.

[0162] **실시예 19**

[0163] (1) 디알콕시 마그네슘 담체의 제조

[0164] 교반기가 장착된 1L 반응기는 환류 응축기, 온도계 및 뷰렛을 구비한다. 상기 반응기 내 공기를 질소로 완전히 대체시킨 후, 550ml의 에탄올 및 10ml의 이소프로판올을 반응기 내로 첨가하고, 0.08g의 요오드 및 0.8g의 염화 마그네슘을 또한 첨가하여 용해시킨다. 교반 후 온도를 상기 반응 시스템의 환류 온도에 도달하도록 증가시킨다. 그 다음, 총 32g의 마그네슘 분말을 연속적으로 첨가하고, 90ml의 톨루엔을 투입한다. 반응이 완료 될 때까지, 즉 수소가 방출되지 않을 때까지 반응을 수행한다. 그 다음, 세척, 분리 및 건조 후 디알콕시 마그네슘 담체를 수득한다. 데이터를 표 1에 나타낸다.

[0165] (2) 촉매 성분의 제조

[0166] 단계들은 실시예 13에 기재된 것들과 유사하다.

[0167] (3) 올레핀 중합

[0168] 단계들은 실시예 13에 기재된 것들과 유사하다. 데이터를 표 2에 나타낸다.

[0170] **실시예 20**

[0171] (1) 디알콕시 마그네슘 담체의 제조

[0172] 교반기가 장착된 1L 반응기는 환류 응축기, 온도계 및 뷰렛을 구비한다. 상기 반응기 내 공기를 질소로 완전히 대체시킨 후, 530ml의 에탄올, 20ml의 2-에틸 헥사놀 및 10ml의 이소프로판올을 반응기 내로 첨가하고, 2g의 요오드 및 0.04g의 염화마그네슘을 또한 첨가하여 용해시킨다. 교반 후 온도를 상기 반응 시스템의 환류 온도에 도달하도록 증가시킨다. 그 다음, 총 32g의 마그네슘 분말을 연속적으로 첨가하고, 90ml의 톨루엔을 투입한다. 반응이 완료될 때까지, 즉 수소가 방출되지 않을 때까지 반응을 수행한다. 그 다음, 세척, 분리 및 건조 후 디알콕시 마그네슘 담체를 수득한다. 데이터를 표 1에 나타낸다.

[0173] (2) 촉매 성분의 제조

[0174] 단계들은 실시예 13에 기재된 것들과 유사하다.

[0175] (3) 올레핀 중합

[0176] 단계들은 실시예 13에 기재된 것들과 유사하다. 데이터를 표 2에 나타낸다.

[0178] **실시예 21**

[0179] (1) 디알콕시 마그네슘 담체의 제조

[0180] 교반기가 장착된 1L 반응기는 환류 응축기, 온도계 및 뷰렛을 구비한다. 상기 반응기 내 공기를 질소로 완전히 대체시킨 후, 560ml의 에탄올 및 50ml의 2-에틸 헥사놀을 반응기 내로 첨가하고, 2g의 요오드 및 0.2g의 염화마그네슘을 또한 첨가하여 용해시킨다. 교반 후 온도를 상기 반응 시스템의 환류 온도에 도달하도록 증가시킨다. 그 다음, 총 32g의 마그네슘 분말을 연속적으로 첨가하고, 30ml의 톨루엔을 투입한다. 반응이 완료될 때까지, 즉 수소가 방출되지 않을 때까지 반응을 수행한다. 그 다음, 세척, 분리 및 건조 후 디알콕시 마그네슘 담체를 수득한다. 데이터를 표 1에 나타낸다.

[0181] (2) 촉매 성분의 제조

[0182] 단계들을 실시예 1에 기재된 것들과 유사하다.

[0183] (3) 올레핀 중합

[0184] 단계들을 실시예 1에 기재된 것들과 유사하다. 데이터를 표 2에 나타낸다.

[0186] **비교예 2**

[0187] (1) 디알콕시 마그네슘 담체의 제조

[0188] 실시예 13과 유사하다.

[0189] (2) 촉매 성분의 제조

[0190] 상기 디알콕시 마그네슘 담체 10g, 톨루엔 50ml 및 디-n-부틸 프탈레이트 (DNBP) 2.5ml를 사용하여 현탁액으로 제조한다. 10ml의 톨루엔 및 90ml의 사염화티타늄을 그 안의 공기를 고순도 질소로 반복적으로 대체시킨 후 300ml 반응기 내로 첨가한다. 온도를 80℃로 증가시킨 후, 상기 제조한 현탁액을 반응기 내로 첨가한다. 온도를 1 시간 동안 유지시킨 후, 온도를 115℃로 서서히 증가시키고 2 시간 동안 유지시키고, 액체를 압력 하에 여과에 의하여 제거한다. 그 다음, 120ml의 톨루엔 및 30ml의 사염화티타늄의 상기 혼합 용액을 첨가하고, 온도가 110℃로 증가될 때 상기 혼합 용액을 사용하여 교반 하에 1 시간 동안 상기 고체를 처리한다. 이러한 처리를 3 회 반복하고, 액체를 여과에 의하여 제거한다. 수득된 고체를 150ml의 헥산으로 4회 세척하고, 액체를 여과에 의하여 제거하고, 건조 후 고체 촉매 성분을 수득한다. 데이터를 표 2에 나타낸다.

[0191] (3) 올레핀 중합

[0192] 단계들은 실시예 13에 기재된 것들과 유사하다. 데이터를 표 2에 나타낸다.

[0194] **비교예 3**

[0195] (1) 촉매 성분의 제조

[0196] 기체를 고순도 질소로 반복적으로 대체시킨 반응기 내로, 4.8g의 무수 염화마그네슘, 100ml의 톨루엔, 4.0ml의 에피클로로히드린 및 12.5ml의 트리부틸 포스페이트를 첨가한다. 반응 혼합물을 450rpm의 교반 속도 및 60℃의 온도로 2 시간 동안 반응시킨다. 1.4g의 프탈산 무수물을 첨가하고, 반응을 1 시간 동안 지속한 후, 온도를 -28℃로 감소시킨다. 56ml의 사염화티타늄을 첨가하고 온도를 85℃로 서서히 증가시키고, 2.0ml의 2,4-펜탄디올 디벤조에이트를 80℃에서 첨가한다. 온도가 85℃에 도달할 때, 1 시간 동안 유지시킨다. 모액을 여과에 의하여 제거한 후, 잔류 고체를 0.95mol의 톨루엔으로 2 회 먼저 세척한 다음, 0.57mol의 톨루엔 및 0.36mol의 사염화티타늄으로 110℃에서 2 시간 동안 처리한다. 이러한 처리를 여과 후 다시 한번 반복한다. 수득되는 고체를 헥산으로 5회 세척하고 건조하고, 고체 티타늄-함유 촉매 성분을 수득한다.

[0197] (2) 올레핀 중합

[0198] 단계들은 실시예 13에 기재된 것들과 유사하다. 데이터를 표 2에 나타낸다.

[0199]

표 1

디알콕시 마그네슘 담체의 데이터

	탈알콕시화제	I ₂ /MgCl ₂ wt:wt	알로겐 원자 /I ₂ 마그네슘 mol/mol	알콜/ 마그네슘 wt/wt	예탈올 ml	2-에틸 헥사놀 ml	이소프로판올 ml	평균 입자 크기 D ₅₀ , um	톨루엔 ml	입도 분포 SPAN	벌크 밀도 g/cm ³	알콕시 마그네슘 wt%	
												2-에틸 헥실콕시 마그네슘	이소프로판콕시 마그네슘
실시예 1	I ₂ , MgCl ₂	1.5:1	0.01:1	13.0:1	10000	300	200	79.6	0	0.67	0.39	1.5	1.2
실시예 2	I ₂ , MgCl ₂	1.5:1	0.01:1	13.0:1	10000	300	0	76.8	0	0.68	0.37	1.8	0
실시예 3	I ₂ , MgCl ₂	1.5:1	0.01:1	12.8:1	10000	0	200	69.3	0	0.73	0.35	0	1.5
실시예 4	I ₂ , MgCl ₂	1.5:1	0.01:1	13.0:1	10000	100	0	65.2	0	0.77	0.35	0.7	0
실시예 5	I ₂ , MgCl ₂	1.5:1	0.01:1	13.0:1	10000	500	0	82.5	0	0.63	0.38	3.8	0
실시예 6	I ₂ , MgCl ₂	1.5:1	0.005:1	13.0:1	10000	300	0	39.6	0	0.82	0.37	1.7	0
실시예 7	I ₂ , MgCl ₂	1:1.5	0.003:1	13.0:1	10000	300	200	25.8	0	0.81	0.28	1.6	1.1
실시예 8	I ₂ , MgCl ₂	1.5:1	0.01:1	13.0:1	10200	150	150	72.2	0	0.75	0.36	1.0	1.2
실시예 9	I ₂ , MgCl ₂	1.5:1	0.01:1	12.8:1	10000	n-부탄올 300	0	66.2	0	0.85	0.34	헥실콕시 마그네슘 2.0	
실시예 10	I ₂ , MgCl ₂	1.5:1	0.01:1	13.0:1	10000	0	n-부탄올 200	56.6	0	0.76	0.32	부콕시 마그네슘 2.0	
실시예 11	I ₂ , MgCl ₂	1.5:1	0.01:1	13.0:1	10000	300	200	76.8	0	0.65	0.39	1.5	1.2
실시예 12	I ₂ , MgCl ₂	1.5:1	0.01:1	13.0:1	10000	300	200	76.8	0	0.65	0.39	1.5	1.2
실시예 13	I ₂ , MgCl ₂	1.6:1	0.011:1	13.8:1	550	0	10	43.0	90	0.73	0.40	0	1.6
실시예 19	I ₂ , MgCl ₂	0.1:1	0.013:1	13.8:1	550	0	10	38.5	90	1.03	0.37	0	1.5
실시예 20	I ₂ , MgCl ₂	1.0:0.2	0.012:1	13.8:1	530	20	10	81.7	60	0.86	0.42	1.9	1.2
실시예 21	I ₂ , MgCl ₂	1.0:1	0.015:1	15.1:1	560	50	0	30	83.5	0.91	0.42	5.2	0
비교예 1	I ₂	--	0.0068:1	16.4:1	13300	0	0	68.2	30	1.52	0.28	0	0
비교예 4	I ₂	--	0.0018:1	16.4:1	13300	0	0	26.3		1.05	0.22	0	0

[0200]

표 2

촉매 및 프로필렌의 데이터

No.	촉매 성분			프로필렌 중합 평가					
	Ti (wt%)	촉매 성분		Ac (Kg/gcat)	MWD	BD (g/cm ³)	MI (g/10min)	II (%)	폴리머 미분 <0.18μm (%)
		평균 입자 크기 D ₅₀	입도 분포 Span						
실시예 1	2.55	75.3	0.66	70.5	6.92	0.438	27.9	97.1	0.2
실시예 2	2.62	72.2	0.68	68.9	6.32	0.435	26.3	97.0	0.2
실시예 3	2.34	64.4	0.72	61.1	5.82	0.420	23.2	96.2	0.4
실시예 4	2.38	62.6	0.82	65.8	6.21	0.433	22.5	96.7	0.5
실시예 5	2.81	77.9	0.73	66.7	6.50	0.427	25.11	96.6	0.2
실시예 6	2.56	36.8	0.80	62.6	6.31	0.412	23.72	96.1	0.3
실시예 7	2.23	23.7	0.83	71.1	6.03	0.443	25.2	96.5	0.4
실시예 8	2.61	69.6	0.74	64.3	6.21	0.428	25.6	96.3	0.3
실시예 9	2.90	63.7	0.82	60.2	6.38	0.425	23.4	96.2	0.5
실시예 10	2.36	53.9	0.72	65.7	6.35	0.432	22.8	97.0	0.4
실시예 11	2.88	69.3	0.86	66.3	6.18	0.426	24.11	95.8	0.8
실시예 12	2.25	57.1	1.07	58.9	6.22	0.423	23.63	95.5	0.8
실시예 13	2.73	39.9	0.73	68.3	7.70	0.448	29.40	96.7	0.3
실시예 14	2.64	41.2	0.74	63.7	7.60	0.449	25.30	97.1	0.3
실시예 15	2.82	37.1	0.85	62.0	7.90	0.441	18.85	97.8	0.5
실시예 16	2.91	33.3	1.05	65.8	7.40	0.442	31.22	96.2	0.2
실시예 17	2.80	37.5	0.92	62.9	7.30	0.430	26.43	97.0	0.3
실시예 18	2.86	36.7	0.95	59.3	7.50	0.43	19.64	97.5	0.4
실시예 19	2.98	37.1	0.98	55.5	6.56	0.446	27.2	96.1	1.0
실시예 20	2.23	79.8	0.87	66.1	6.23	0.442	23.5	97.0	0.5
실시예 21	2.57	77.6	0.89	66.1	5.95	0.433	24.3	96.5	0.5
비교예 1	2.43	60.5	1.45	48.1	5.65	0.409	19.62	96.2	1.7
비교예 2	2.33	38.8	0.79	55.2	5.20	0.443	21.15	96.7	0.6
비교예 3	2.43	22.5	1.15	56.0	6.50	0.451	20.32	97.5	0.7

[0201]

[0202] 표 2로부터, 본 발명에서 수득되는 촉매는 높은 중합 활성, 낮은 폴리머 미분 함량, 넓은 분자량 분포, 및 우수한 이소택틱도 및 용융 지수를 가짐을 알 수 있다. 상기 폴리머는 우수한 가공 성능을 가진다.

[0204] 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체에 대한 실시예

[0205] 실시예 22

[0206] (1) 디알콕시 마그네슘 담체의 제조

[0207] 실시예 1과 유사하다

[0208] (2) 촉매 성분의 제조

[0209] 단계들은 실시예 1에 기재된 것들과 유사하다.

[0210] (3) 올레핀 중합

[0211] 프로필렌 및 에틸렌을 상기 올레핀으로서 사용하고, 다음 단계에 따라 중합한다:

[0212] 교반기가 장착된 5L 강철 오토클레이브 내에서, 공기를 질소로 완전히 대체시킨 다음 프로필렌으로 대체시킨 다음, 트리에틸 알루미늄의 헥산 용액 (트리에틸 알루미늄의 농도는 0.5mmol/ml) 5ml, 디이소프로필 디메톡시 실란 (DIP)의 헥산 용액 (DIPDMS의 농도는 0.10mmol/ml) 0.5ml, 무수 헥산 10ml, 및 고체 촉매 성분 10mg을 실온에서 투입한다. 압력을 수소에 의하여 1.2MPa로 증가시킨 다음, 2.0L의 액체 프로필렌을 첨가한다. 온도를 교

반 하에 70℃로 증가시키고, 중합을 70℃에서 1 시간 동안 수행한다.

[0213] 그 다음, 교반을 중단하고, 공기를 서서히 비우고, 뜨거운 물을 자켓 내로 공급하는 동시에 온도를 80℃로 증가시킨다. 상기 반응기 내 압력을 1.0MPa로 감소시키고, 교반을 시작한 다음, 상기 비우기 및 가온 작업을 서서히 진행한다. 온도가 80℃에 도달할 때, 반응기 내 압력을 0MPa로 비운다 (게이지 압력). 그 다음, 1.0MPa의 (게이지 압력) 에틸렌 기체/프로필렌 기체를 3.2:6.8의 몰비로 공급하고, 상기 프로필렌-에틸렌 공중합을 80℃ 및 1.0 MPa에서 1 시간 동안 수행한다. 압력을 대기압으로 배출시키고, 온도를 실온으로 감소시킨다. 그 다음, 반응기를 개방하고, 생산된 폴리머 입자를 회수한다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.

[0215] **실시예 23**

[0216] 상기 제2 단계에서 에틸렌 대 프로필렌의 몰비를 5.3:4.7로 변화시킨 것을 제외하고, 실시예 11과 유사하다. 데이터를 표 3에 나타낸다.

[0218] **비교예 4**

[0219] (1) 디알콕시 마그네슘 담체의 제조

[0220] 교반기가 장착된 16L 압력 저항 반응기 내에 공기를 질소로 완전히 대체시킨 후, 13300ml의 에탄올 및 6g의 요오드를 반응기 내로 첨가한다. 교반 후 온도를 상기 반응 시스템의 환류 온도에 도달하도록 증가시킨다. 그 다음, 총 640g의 마그네슘 분말을 연속적으로 첨가한다. 반응이 완료될 때까지, 즉 수소가 방출되지 않을 때까지 반응을 수행한다. 그 다음, 세척, 분리 및 건조 후 디알콕시 마그네슘 담체를 수득한다. 데이터를 표 1에 나타낸다.

[0221] (2) 촉매 성분의 제조

[0222] 상기 디알콕시 마그네슘 (1)을 사용한 것을 제외하고, 기타 단계들은 실시예 1에 기재된 것들과 유사하다. 수득된 촉매 내 Ti의 함량은 2.42 wt%이고, 평균 입자 크기는 25.1 μ m이고, SPAN은 1.01이다.

[0223] (3) 올레핀 중합

[0224] 단계들은 실시예 23에 기재된 것들과 유사하다. 데이터를 표 3에 나타낸다.

표 3

중합 데이터

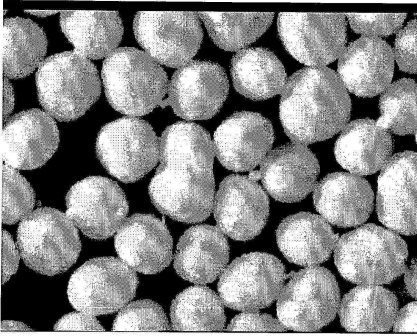
공정	항목	단위	실시예22	실시예 23	비교예 4
제1 단계	중합 시간	분	60	60	60
	중합 온도	°C	70	70	70
	수소 압력	MPa	1.2	1.2	1.2
	총 압력	MPa	3	3	3
	실리콘 화합물	유형	DIPDMS	DIPDMS	DIPDMS
제 2단계	중합 시간	분	60	60	60
	중합 온도	°C	80	80	80
	C ₂ :C ₃	mol/mol	3.2 : 6.8	5.3 : 4.7	5.3 : 4.7
	총 압력	MPa	1	1	1
	중합 활성	KgPP/gC at	6.65	6.92	5.28
	MI	g/10min	5.52	6.26	7.02
	XS	wt%	13.50	15.77	17.62
	C ₂	mol %	15.32	19.51	16.30

[0225]

[0226] 표 3으로부터, 본 발명에서 제공되는 촉매를 사용함으로써 고 에틸렌 함량을 가지는 코폴리머가 낮은 에틸렌 원료 기체 함량으로 수득될 수 있음을 알 수 있다. 상기 촉매는 공중합 성능이 우수하고, 그 적용 전망이 좋다.

도면

도면1



도면2

