

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ C08F 4/64	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특 1993-0023376 1993년 12월 18일
(21) 출원번호	특 1993-0007629	
(22) 출원일자	1993년 05월 04일	
(30) 우선권주장	9200412 1992년 05월 04일 벨기에(BE)	
(71) 출원인	솔베이 (소시에떼 아노님) 더블유. 니켈스 벨기에왕국 비-1050 브뤼셀 퀴 드 프린스 알버트 33	
(72) 발명자	진-루이스-코스타 벨기에왕국 비-1050 그림버겐 빈켄스트라트 38 사빈 파마아트 벨기에왕국 비-7000 몬스 에브뉴 디 하이온 54 퀘탄 할로트 벨기에왕국 비-1090 브뤼셀 에브뉴 리브레취 60/21	
(74) 대리인	이훈	

심사청구 : 없음

(54) 올레핀 중합용 촉매계, 이의 중합법과 얻은 중합체

요약

촉매계가 한편으로는 착화된 삼염화 티타늄, 다른 한편으로는 비할로겐화 유기알루미늄 활성화제로 이루어진다.

이들 촉매계를 기체상 올레핀 중합법에 사용했을 때, 높은 혼성단량체 함량을 갖는 공중합체의 경우에 까지 매우 낮은 값으로 조절될 수 있는 이 소택틱성 지수를 갖고 우수한 주입도를 갖는 광범위한 동중중합체와 공중합체(랜덤과 블록)를 제조할 수 있다.

또한 전이제 없이 촉매계는 증가된 활성도를 갖는 고분자량의 중합체를 합성하는 것이 가능하다.

특히, 이들 중합법은 프로필렌의 경우에 특히 유리한 결과를 가져온다.

명세서

[발명의 명칭]

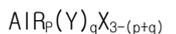
올레핀 중합용 촉매계, 이의 중합법과 얻은 중합체

본 건은 요부공개 건이므로 전문 내용을 수록하지 않았음

(57) 청구의 범위

청구항 1

보조촉매는 비할로겐화 유기알루미늄 화합물이고, 촉매고체는 전자-공여 화합물로 전처리된 TiCl₄를 다음 일반식(1)으로 표시되는 조성물(C)과 접촉시켜서 나온 액체물질을 할로겐화 활성화제의 존재하에 열처리하여 얻은 착화된 삼염화 티타늄임을 특징으로 하는 TiCl₃를 주성분으로 한 촉매고체와 유기금속 보조촉매로 이루어지는 촉매계 :



상기 식에서 -R은 탄화수소기이고, -Y는 R'와 R가 각각 탄화수소기 또는 수소원자를 나타내는 -OR', -SR'와 -NR'R에서 선택한 기를 나타내고, -X는 할로겐을 나타내고, -P는 0 < p < 3와 같은 수이고, -q는 0 < q < 3와 같은 수이고, p+q 총합은 0 < p+q ≤ 3이다.

청구항 2

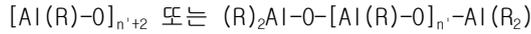
제 1항에 있어서, 유기알루미늄 보조촉매가 다음 것들 중 하나에서 선택한 최소한 하나의 화합물을 함유함을 특징으로 하는 촉매계 :

a) 다음 일반식으로 표시되는 유기알루미늄 화합물 :

$AlRrY_{3-r}$

상기 식에서 -R은 알킬, 아릴알킬, 알킬아릴과 시클로알킬기에서 선택한 1-18개의 탄소원자를 함유하는 탄화수소기를 나타내, -Y는 R'와 R가 각각 수소원자 또는 탄화수소기를 나타내는 -OR, -SR'와 -NR'R에서 선택한 기를 나타내고, -r는 $0 < r \leq 3$ 와 같은 수이다.

b) 다음 일반식으로 나타낼 수 있는 고리형 과/또는 선형인 알루미늄옥산형의 올리고머 :



상기 식에서 R은 탄화수소기이고 n'는 2-50의 정수이다.

청구항 3

제 2항에 있어서, 보조촉매를 실 AlR_3 (여기서 R은 2-6개의 탄소원자를 함유하는 알킬기이다.)에서 선택함을 특징으로 하는 촉매계.

청구항 4

제 3항에 있어서, 보조촉매가 트리에틸 알루미늄 또는 트리-n-부틸알루미늄임을 특징으로 하는 촉매계.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 어느 한 항에 있어서, 상기 일반식(1)에서 -R은 2-8개의 탄소원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬기를 나타내고, -Y는 R'가 1-12개의 탄소원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬기와 6-35개의 탄소원자를 함유하는 아릴기인 -OR'를 나타내고, -X는 염소를 나타내고, -P는 $1 \leq p \leq 2$ 와 같은 수이고, -q는 $0.1 \leq p \leq 2$ 와 같은 수임을 특징으로 하는 촉매계.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항중 어느 한 항에 있어서, 전자-공여 화합물을 지방족 에테르에서 선택하고 할로겐화 활성화제를 무기 할로겐 화합물에서 선택함을 특징으로 하는 촉매계.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항중 어느 한 항에 따른 촉매계를 사용하여 2-18개의 탄소원자를 함유하는 말단 불포화를 갖는 올레핀을 기체상 중합함을 특징으로 하는 중합법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 프로필렌 동중중합체 또는 공중합체의 제조에 사용함을 특징으로하는 중합법.

청구항 9

제 7항 또는 제 8항에 있어서, 보조촉매에서 알루미늄과 촉매계에서 티타늄의 몰비가 약 0.5-100이고 이 비율을 원하는 이소택틱도의 함수로서 선택함을 특징으로 하는 중합법.

청구항 10

수소 또는 다른 전이제 없이 행함을 특징으로 하는 제 1항 내지 제 9항중 어느 한 항에 의하여 고분자량의 중합체를 제조함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

약 87% 내지 약 60%내의 이소택틱성 지수와 1s이하의 주입도를 가짐을 특징으로 하는 프로필렌 동중중합체.

청구항 12

1s 이하의 주입도와 약 25-65J/g의 용융 엔탈피를 가짐을 특징으로 하는 93중량% 이상의 프로필렌을 함유하는 프로필렌과 에틸렌의 랜덤 공중합체.

청구항 13

약 10-70%의 랜덤공중합체의 블록의 함량, 1s 이하의 주입도와 약 100-600MPa의 굽힘계수를 가짐을 특징으로 하는 프로필렌과 에틸렌의 블록공중합체.

청구항 14

제 13항에 있어서, 첫번째 블로킹 약 87% 내지 약 60% 범위내에서 이소택틱성 지수를 갖는 프로필렌 동중중합체 임을 특징으로 하는 블록공중합체.

청구항 15

제 11항 내지 제 14항중 어느 한 항에 있어서, 10^8 g/mol 이상의 분자량과 약 8-12의 Mw/Mn 비율을 가짐을 특징으로 하는 프로필렌 중합체.

청구항 16

제 11항 내지 제 15항중 어느 한 항에 따른 하나 또는 그 이상의 중합체로 이루어짐을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17

제 16항에 따른 조성물로 전체적 또는 부분적으로 이루어짐을 특징으로 하는 성형물.

※ 참고사항 : 최초출원 내용에 의하여 공개하는 것임.