

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 7월 7일 (07.07.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/081460 A2

- (51) 국제특허분류: C08F 4/654 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01) C07C 233/91 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/009523
 - (22) 국제출원일: 2010년 12월 29일 (29.12.2010)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보:
10-2009-0135066 2009년 12월 31일 (31.12.2009) KR
10-2009-0135056 2009년 12월 31일 (31.12.2009) KR
10-2010-0108744 2010년 11월 3일 (03.11.2010) KR
 - (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 효성 (HYOSUNG CORPORATION)**; 서울시 마포구 공덕동 450, 121-020 Seoul (KR).
 - (72) 발명자; **김**
 - (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **손기철 (SON, Ki Chul)**; 경기도 안산시 본오 2동 757-302, 426-808 Gyeonggi-do (KR). **고형림 (KOH, Hyoung Lim)**; 서울시 마포구 상암동 월드컵파크 3단지 303-201, 121-799 Seoul (KR). **안진규 (AHN, Jin Kyu)**; 경기도 안양시 동안구 삼성래미안아파트, 431-759 Gyeonggi-do (KR). **이상훈 (LEE, Sang Hoon)**; 서울시 송파구 잠실 2동 리센트아파트 260동 1901호, 138-913 Seoul (KR).
 - (74) 대리인: **조철현 (CHO, Chul Hyun)**; 서울시 강남구 역삼 1동 648-23 여삼빌딩 1301호 우리특허법률사무소, 135-748 Seoul (KR).
 - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:**
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))



WO 2011/081460 A2

(54) Title: ZIEGLER-NATTA CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION

(54) 발명의 명칭 : 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매

(57) Abstract: The present invention relates to a Ziegler-natta catalyst for olefin polymerization which can make polymers with high activity, wide molecular weight distribution, and low monomer content using the compound of equation 3 as an internal electron donor.

(57) 요약서: 본 발명은 지글러-나타 촉매에 관한 것으로서, 상세하게는 내부전자공유체로서 화학식 3의 화합물을 사용하여 고효율성, 넓은 분자량 분포, 저 미분함량을 갖는 중합체를 얻을 수 있는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매

기술분야

- [1] 본 발명은 지글러-나타 촉매에 관한 것으로서, 상세하게는 내부전자공유체로서 화학식 3의 화합물을 사용하여 고효성, 넓은 분자량 분포, 저 미분함량을 갖는 중합체를 얻을 수 있는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 지글러-나타 촉매라고 불리우는 올레핀 중합용 촉매는 전이금속화합물이 주성분인 주촉매, 유기금속 화합물인 조촉매, 그리고 전자공여체의 조합으로 이루어지는 촉매계를 말하며, 종래부터 중합활성도와 입체 규칙성을 향상시키고 중합물의 분자량 분포를 넓히거나 중합물의 미분함량을 감소시키는 방향으로 광범위하게 연구되어 관련기술이 많이 제시되어 있다.
- [3] 지글러-나타 촉매는 그 구성성분과 구조 및 제조방법 등에 따라 생성되는 폴리올레핀의 성질과 특성 등에 직접적으로 영향을 미친다. 따라서 생성 폴리올레핀의 특성을 변화시키기 위해서는, 촉매의 제조 시 촉매의 구성성분의 변화, 담체 구조의 변화 및 촉매의 제조방법의 변화 등이 수반되어야 하며, 각 촉매의 제조방법, 혹은 구성성분의 차이에 의하여 달라진 촉매의 활성과 중합된 중합체의 분자량, 입체 규칙성 등에 대한 연구도 병행되어야 한다.
- [4] 종래의 지글러-나타 촉매는 티타늄, 마그네슘 및 할로젠을 중심으로 한 고체 촉매 성분과 조촉매인 유기 알루미늄 화합물 시스템으로 이루어져 있다. 이 시스템에서 기본 요소인 촉매 활성과 입체 규칙성을 향상시키기 위해 비록 많은 개선이 이루어졌으나 폴리올레핀의 용도 다양화로 인하여, 촉매 활성, 입체 규칙성 및 넓은 분자량 분포 또는 저미분분포가 현재 추가적으로 요구되고 있다.
- [5] 입체 규칙성 문제점을 해결하기 위하여, 미국특허 제 4,544,717호에는 전자 공여체를 첨가하는 방법이 기재되어 있으며, 미국특허 제 4,226,741호에는 입체 규칙성이 94~95 이상의 값을 가지는 고입체 규칙성 촉매에 관하여 기재되어 있다. 또한, 유럽특허 제 045,977호에는 고효성, 고입체 규칙성의 특징을 가지는 고체 지글러-나타 촉매의 기술이 기재되어 있으며, 특정 카복실산 에스테르 화합물의 유도체들, 바람직하게는 프탈레이트 유도체들이 내부전자공유체로 고체 촉매 화합물에 배위되어 티타늄 화합물과 함께 지글러-나타 촉매가 제조된다. 또한, 이들 주촉매는 알루미늄 알킬 화합물과 적어도 하나 이상의 실리콘-에테르 결합을 가지는 실리콘 화합물을 외부전자공유체로 하는 알파-올레핀 중합에 의해 중합활성도와 입체 규칙성을 높일 수 있는 방법 등도 제시되어 왔다. 하지만 이들 제조법의 경우, 담체 입자의 크기를 조절하는

방법에 있어 난점을 보이고 있으며, 중합체의 분자량 분포 또한 양호하지 못한 경우가 많다.

- [6] 또한, 분자량 분포를 넓히기 위하여, 국제특허 WO00/63261 에는 고체 촉매 성분 중 내부전자공여체로 프탈레이트 대신에 숙신네이트 유도체를 사용하여 입체 규칙성 향상과 분자량 분포를 넓히는 방법을 제시하였다. 하지만, 중합 과정 중에 촉매 활성이 급격히 저하되어 현재의 요구 수준을 만족시키지 못하는 문제점을 가지고 있다.
- [7] 또한, 입자 크기를 균일하게 하게 하여 중합물의 미분 함량을 줄이기 위하여, 미국공개특허 제 4,946,816호, 제 4,866,022호, 제 4,988,656호, 및 제 5,124,297호 등에는 (i) 마그네슘 화합물을 알코올 존재하에서 마그네슘을 포함하는 용액을 제조하는 단계, (ii) 상기 마그네슘 용액을 전이금속 할라이드 또는 유기 실란 첨가제의 존재 하에서 침전시키는 단계, (iii) 상기 침전물에 전이금속 성분과 전자공여체 화합물을 반응시켜 입자가 일정한 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 방법이 기재되어 있다. 그러나 이러한 방법은 촉매 제조 단계가 많고, 제조공정이 복잡하며, 중합 과정 중에 촉매 활성이 급격히 저하되고, 입체 규칙성이나 중합물의 입자 크기에서 문제가 있어 많은 미분을 함유하는 단점을 보이고 있다.
- [8] 따라서, 촉매 제조 방법이 비교적 간단하면서도 높은 중합 활성과 입체 규칙성을 가지고, 또한 넓은 분자량 분포 및 저미분함량의 중합체를 얻을 수 있는 새로운 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

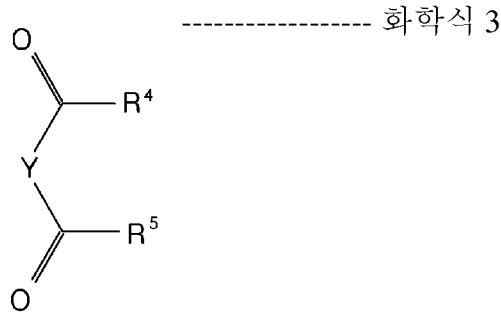
기술적 과제

- [9] 본 발명자들은 고효성, 고입체 규칙성, 넓은 분자량 분포 및 저미분함량을 갖는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매에 대해 연구하던 중, 지글러-나타 촉매의 제조과정에 사용되는 내부전자공여체로서 화학식 3의 화합물, 특히 아미드디, 카르복실산 무수물 또는 아실술피드를 사용하면, 제조된 고체 촉매가 고효성을 나타내며, 이 고체 촉매를 올레핀 중합 반응에 사용하여 제조된 폴리올레핀의 경우 중합체의 입체적 규칙성이 높고, 분자량 분포가 넓게 나타내며 저미분함량을 갖는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.
- [10] 본 발명은 고효성, 고입체 규칙성, 넓은 분자량 분포 및 저미분함량을 갖는 중합체를 얻을 수 있는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매를 제공함에 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명에 의한 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매는 내부전자공여체로서 화학식 3의 구조를 가지는 화합물이 사용된 것을 특징으로 한다.

[12]



- [13] 여기서, Y는 N-R³, O 또는 S 중의 어느 하나이고,
 [14] R³, R⁴ 과 R⁵는 동일하거나, 또는 다를 수 있으며, 수소 또는 C₁~C₂₀ 선형 또는 가지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬, 아릴치환체, 알킬아릴, 알킬아릴 치환체 또는 헤테로아토름을 포함하는 알킬아릴이다.
- [15]
 [16] 또한, 본 발명은 (a) 무수 마그네슘 할라이드를 무수알콜과 탄화수소 용매에 용해한 후, 여기에 침전 촉진제를 가하여 마그네슘 담체 혼합 용액을 제조하는 단계, (b) 상기 마그네슘 담체 혼합물을 전이금속 화합물에 첨가하여 반응시켜 침전물을 얻는 단계 및 (c) 상기 침전물을 탄화수소 용매로 세척한 다음, 전이금속 화합물을 첨가한 후에 탄화수소 용매로 티타늄 성분이 검출되지 않을 때까지 세척하는 단계를 포함하는 과정에 의해 얻어진 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매의 제조과정에 있어서, 내부전자공여체로서 아미드, 카르복실산 무수물, 디아실술피드를 사용하는 것에 특징이 있다.
- [17] 본 발명의 다른 바람직한 특징에 의하면, 상기 내부전자공여체는 (a)단계 또는 (c)단계 중의 어느 하나 이상의 단계에서 첨가된다.
- [18]
 [19] 본 발명에 의해 제조된 지글러-나타촉매는 촉매 총 중량에 대해 티타늄 0.1~6.0 중량%, 마그네슘 10~30 중량%, 할로젠 40~70 중량% 및 내부전자공여체 5~30 중량%를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [20] 본 발명에 따른 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매는 고효성과 고입체 규칙성을 나타내므로, 원료 중 고가인 티타늄의 사용량을 대폭 감소시킬 수 있어 촉매 제조 비용을 절감하는 효과가 있다. 또한, 본 발명의 지글러-나타 촉매를 사용하여 제조된 폴리올레핀은 넓은 분자량 분포와 저미분함량을 나타냄으로서, 판, 필름, 용기 및 섬유 등의 성형재료에 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [21] 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매는 아래의 과정에 의해 얻어진다.
 [22] (a) 무수 마그네슘 할라이드를 무수알콜과 탄화수소 용매에 용해한 후, 여기에 침전 촉진제를 가하여 마그네슘 담체 혼합 용액을 제조하는 단계,
 [23] (b) 상기 마그네슘 담체 혼합물을 전이금속 화합물에 첨가하여 반응시켜

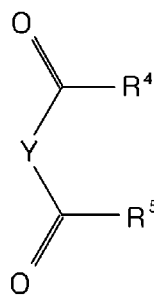
침전물을 얻는 단계,

- [24] (c) 상기 침전물을 탄화수소 용매로 세척한 다음, 전이금속 화합물을 첨가한 후에 탄화수소 용매로 티타늄 성분이 검출되지 않을 때까지 세척하여 고체 촉매를 얻는 단계이다.

[25]

- [26] 본 발명은 상기된 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매의 고체촉매성분의 제조과정에 사용되는 내부전자공여체로서 화학식 3의 구조를 가지는 화합물, 특히, 디아실설피드(Diacyl Sufide), 카르복실산 무수물 또는 아미드를 사용하며, 여기서 화학식 3로 표시되는 내부전자공여체는 상기된 (a)단계, (c)단계 또는 (a)와 (c)단계에 첨가하는 것에 특징이 있다.

[27]



[28]

여기서, Y는 N-R³, O 또는 S 중의 어느 하나이고,

[29]

R³, R⁴ 과 R⁵는 동일하거나, 또는 다를 수 있으며, 수소 또는 C₁~C₂₀ 선형 또는 가지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬, 아릴치환체, 알킬아릴, 알킬아릴 치환체 또는 헤테로아tom을 포함하는 알킬아릴이다.

[30]

[31]

구체적으로 Y가 N-R³인 경우에는 상기 화학식 3의 화합물은 아미드이고, 상기 아미드의 예시로는 N-벤조일-N-메틸벤자미드, N-벤조일-N-에틸벤자미드, N-벤조일-N-프로필벤자미드, N-벤조일-N-이소프로필벤자미드, N-벤조일-N-부틸벤자미드, N-벤조일-N-헥실벤자미드, N-벤조일-N-사이클로펜틸벤자미드, N-벤조일-N-사이클로헥실벤자미드, N-벤조일-N-페닐벤자미드, N-프로피오닐-N-메틸벤자미드, N-프로피오닐-N-에틸벤자미드, N-프로피오닐-N-프로필벤자미드, N-프로피오닐-N-이소프로필벤자미드, N-프로피오닐-N-부틸벤자미드, N-프로피오닐-N-헥실벤자미드, N-프로피오닐-N-사이클로펜틸벤자미드, N-프로피오닐-N-사이클로헥실벤자미드, N-프로피오닐-N-메틸벤자미드, N-부티릴-N-에틸벤자미드, N-부티릴-N-프로필벤자미드, N-부티릴-N-이소프로필벤자미드, N-부티릴-N-부틸벤자미드, N-부티릴-N-헥실벤자미드, N-부티릴-N-사이클로펜틸벤자미드 또는 N-부티릴-N-사이클로헥실벤자미드를 포함한다.

[32]

[33]

또한 Y가 O인 경우에는 화학식 3의 화합물은 카르복실산 무수물이고, 상기

카르복실산 무수물의 예시로서는 아세트 안하이드라이드, 프로피오닉 안하이드라이드, n-부티릭 안하이드라이드, 아이소부티릭 안하이드라이드, 팔미틱 안하이드라이드, 헵타노익 안하이드라이드, 헥사노익 안하이드라이드, 스테릭 안하이드라이드, 노나노익 안하이드라이드, 2-에틸헥사노익 안하이드라이드, 2-술포벤조익 안하이드라이드, 1,8-납탈릭 안하이드라이드, 프탈릭 안하이드라이드, 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실릭 안하이드라이드, 벤조익 안하이드라이드, 글리신 안하이드라이드, 썩시닉 안하이드라이드, 말레익 안하이드라이드, 글루타릭 안하이드라이드, 테트라클로로프탈릭 안하이드라이드, 3-메틸프탈릭 안하이드라이드, 3-클로로프탈릭 안하이드라이드, 이사토익 안하이드라이드, 카르빅 안하이드라이드, 3-플루오로프탈릭 안하이드라이드, 4-플루오로프탈릭 안하이드라이드, 4-메틸프탈릭 안하이드라이드, 트리플루오로프탈릭 안하이드라이드, 테트라플루오로프탈릭 안하이드라이드, 클로로아세트 안하이드라이드, 시트라코닉 안하이드라이드, 테크라브로모프탈릭 안하이드라이드, 2,3-피리디네딕카르복실릭 안하이드라이드, 호모프탈릭 안하이드라이드, 시스-1,2,3,6-테트라하이드로프탈릭 안하이드라이드, 4,5-디클로로프탈릭 안하이드라이드, 트리메틸아세트 안하이드라이드, 이타코닉 안하이드라이드, 3,4,5,6-테트라하이드로프탈릭 안하이드라이드, 2,2-디메틸글루타릭 안하이드라이드, 3,3-디메틸글루타릭 안하이드라이드, 2-페닐글루타릭 안하이드라이드, 디클로로아세트 안하이드라이드, 3-메틸글루타릭 안하이드라이드, 디글루코릭 안하이드라이드, 2,3-피라지네딕카르복실릭 안하이드라이드, 3,3-테트라메틸렌글루타릭 안하이드라이드, 디페닉 안하이드라이드, 3-에틸-3-메틸글루타릭 안하이드라이드, 이소닉코티닉 안하이드라이드, 시스-1,2-시클로헥산디카르복실릭 안하이드라이드, 2,2-디메틸썩시닉 안하이드라이드, 헥사하이드로-4-메틸프탈릭 안하이드라이드, 3-하이드록시프탈릭 안하이드라이드, 아이오도아세트 안하이드라이드 등 카르복실산 무수물 화합물등을 포함할 수 있다.

[34]

[35] 또한 Y가 S인 경우에는 화학식 3이 화합물은 디아실술피드이며, 디아실술피드의 예시로서는 디벤조일술피드(Dibenzoyl Sulfide), 비스(2-메틸벤조일)술피드(Bis(2-methylbenzoyl) Sulfide), 비스(3-메틸벤조일)술피드(Bis(3-methylbenzoyl) Sulfide), 비스(4-메틸벤조일)술피드(Bis(4-methylbenzoyl) Sulfide), 비스(4-메톡시벤조일)술피드(Bis(4-methoxybenzoyl) Sulfide), 비스(4-클로로벤조일)술피드(Bis(4-chlorobenzoyl) Sulfide), 비스(4-니트로벤조일)술피드(Bis(4-nitrobenzoyl) Sulfide), 디프로피오닐술피드(Dipropionyl Sulfide), 디부틸술피드(Dibutyryl Sulfide), 비스(2-메틸프로피오닐)술피드(Bis(2-methylpropionyl) Sulfide),

비스(3-메틸프로피오닐)술폰(Bis(3-methylpropionyl) Sulfide),
 비스(4-메틸프로피오닐)술폰(Bis(4-methylpropionyl) Sulfide),
 디헥사노일술폰(Di-n-hexanoyl Sulfide), 디스테아로일술폰(Distearoyl
 Sulfide), 비스페녹시아세틸술폰(Bis(phenoxyacetyl) Sulfide) 등
 디아실술폰(Diacyl Sulfide) 화합물을 포함할 수 있다.

[36]

[37] 이하 각 단계를 구체적인 실시예를 가지고 설명한다.

[38]

[39] (a)단계는 무수 마그네슘 할라이드를 무수 알콜과 탄화수소 용매에 용해한 후,
 여기에 침전 촉진제를 가하고 60~150°C에서 1~5시간 동안 반응시켜 마그네슘
 담체 혼합 용액을 제조하는 단계이다.

[40]

[41] 즉, (a)단계는 마그네슘 담체 혼합 용액을 제조하는 단계로, 무수
 이염화마그네슘 1몰을 0.1~20몰, 바람직하게는 0.1~10몰의 무수알콜과
 0.1~20몰의 탄화수소 용매에 용해한 후, 여기에 0.001~10몰, 바람직하게는
 0.001~1몰의 침전 촉진제를 가하고 60~150°C에서 1~5시간 동안 반응시켜
 마그네슘 담체 혼합 용액을 제조한다.

[42]

상기 탄화수소 용매는 부탄, 이소부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸,
 도데칸, 헥사데칸, 옥타데칸 등의 지방족계 탄화수소; 시클로펜탄,
 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄 등의 지환족계 탄화수소; 벤젠,
 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계 탄화수소를 포함할 수 있으며, 바람직하게는
 지방족계 탄화수소, 더욱 바람직하게는 데칸이다.

[43]

상기 침전 촉진제는 촉매 입자 생성 속도를 조절하는 역할을 하며, 무수
 아세트산, 무수 프탈산, 무수 호박산, 무수 말레인산, 무수 숙신산 등의 무수
 유기산; 아세트산, 프로피온산, 부틸산, 아크릴산, 메타아크릴산 등의 유기산;
 아세톤, 메틸에틸케톤, 벤조페논 등의 케톤; 디메틸에테르, 디에틸에테르,
 디프로필에테르, 디부틸에테르, 디아밀에테르, 1,3-디에테르 등의 에테르,
 알데히드, 숙시네이트, 디아실술폰, 아마이드 및 그 혼합물을 포함 할 수 있으며,
 바람직하게는 무수 유기산, 더욱 바람직하게는 무수 프탈산이다. 침전 촉진제의
 농도는 무수 이염화마그네슘 1몰당 0.01~10몰, 바람직하게는 0.01~1몰을
 사용하는 것이 적당하다.

[44]

여기서 무수 마그네슘 할라이드는 화학식 1의 구조를 가지며, 특히 무수
 이염화마그네슘(MgCl₂)을 사용하는 것이 바람직하다.

[45]

$MgX_n(OR^1)_{4-n}$ ----- 화학식 1

[46]

상기 화학식 1에서, M은 금속이고, X는 할로젠, R¹은 C₁~C₁₀
 히드록시알킬이며, n는 금속의 산화수 0~2이다.

[47]

바람직하게는, X는 Cl, Br, I 이며, R¹은 C₁~C₄ 알콕시 또는 페녹시이다.

[48]

더욱 바람직하게는, 상기 화학식 1에서, X는 Cl 이며, R¹은 에톡시, 부톡시 이다.

가장 바람직하게는, 상기 화학식 1에서, X는 Cl 이다.

[49]

[50] 상기 (b)단계는 고체 촉매의 침전물을 얻는 단계로, 마그네슘 1몰당 1~20몰의 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물과 탄화수소 용매를 -40~10°C 사이로 냉각시킨 다음, 여기에 마그네슘 담체 혼합물을 1~5시간 동안 서서히 적가한 후, 0.1~5ml/min 속도로 온도를 70~130°C로 1~6시간 동안 승온시킨 후, 1~4시간 반응한 다음 침전물을 얻다. 이때 온도 조건과 승온 속도가 담체 균일성에 영향을 미친다.

[51]

[52] $MX_n(OR^2)_{4-n}$ ----- 화학식 2

[53] 상기 화학식 2에서, M은 금속이고, X는 할로젠, R²은 C₁~C₁₀ 히드록시알킬옥시이며, n는 금속의 산화수 0~4이다.

[54] 바람직하게는, 상기 화학식 2에서, M은 Ti, Zr, Hf, Rf 등의 IVB족; V, Nb, Ta, Db 등의 VB족; 또는 Cr, Mo, W, Sg 등의 VB족이고,

[55] X는 Cl, Br, I 이며, R²은 C₁~C₄ 알콕시 또는 페녹시이다.

[56] 더욱 바람직하게는, 상기 화학식 2에서, M은 Ti, Zr, Hf, Rf 등의 IVB족이고, X는 Cl 이며, R¹은 에톡시, 부톡시 이다. 가장 바람직하게는, 상기 화학식 2에서, M은 Ti이고, R²은 Cl이다.

[57]

[58] 상기 (c)단계는 고체 촉매 침전물을 탄화수소용매로 세척 한 다음, 마그네슘 1몰당 1~20몰의 전이금속 화합물과 0.01~2몰의 내부전자공여체를 50~130°C에서 첨가하고 1~5시간 동안 반응시켜 고체 성분을 걸러서 화합물을 얻는다. 제조된 화합물은 탄화수소 용매로 티타늄 성분이 검출되지 않을 때까지 세척하여 고체 촉매를 얻는다.

[59]

[60] 여기서 (c)단계에 내부전자공여체를 첨가하는 것으로 기재되어 있으나, 내부전자공여체는 반드시 (c)단계에 첨가할 필요가 없으며, (a) 단계에서 침전촉진제와 함께 첨가하여도 무관하다. 또한 (a)단계와 (c)단계에서 동시에 첨가하여도 된다.

[61]

[62] 상기 방법으로 제조된 고체 촉매의 구성성분은 촉매 총 중량에 대해 티타늄 0.1~6.0 중량%, 마그네슘 10~30 중량%, 할로젠 40~70 중량% 및 내부전자공여체 5~30 중량%를 포함한다. 또한, 상기 제조된 고체 촉매는 고효율성, 고입체 규칙성 및 넓은 분자량 분포 및 저미분함량을 나타내며, 촉매 활성 향상을 위하여 담체에 전이금속 화합물이 담지된 형태로 제조되는 것이 바람직하다.

[63]

상기 제조된 고체 촉매를 올레핀 중합에 적용할 시에는, 상기 제조된 촉매를 주촉매로 하고, 하기 화학식 4으로 표시되는 유기 알루미늄 화합물을 조촉매로 하며, 하기 화학식 5로 표시되는 외부전자공여체를 부촉매로 하여 사용한다.

[64]

[65] $R_n^6AlX_{3-n}$ ----- 화학식 4[66] 상기 화학식 4에서, R^6 는 $C_1\sim C_{20}$ 알킬이고, X는 할로젠이며, n은 0~3 이다.

[67]

[68] $R_n^7Si(OR^8)_{4-n}$ ----- 화학식 5[69] 상기 화학식 5에서, R^7 는 $C_1\sim C_{20}$ 히드로카본이며, 바람직하게는 $C_1\sim C_{10}$ 알킬, $C_5\sim C_{12}$ 시크로알킬, $C_6\sim C_{20}$ 아릴, $C_1\sim C_{10}$ 알케닐, $A_1\sim C_{10}$ 할로알킬 또는 $C_1\sim C_{10}$ 아미노알킬, 클로린이며, R^8 는 $C_1\sim C_{20}$ 히드로카본이며, 바람직하게는 $C_1\sim C_{10}$ 알킬, $C_5\sim C_{12}$ 시크로알킬, $C_6\sim C_{20}$ 아릴, $C_1\sim C_{10}$ 알케닐, $C_2\sim C_{10}$ 알콕시 알킬이며, n은 0~4 이다.

[70]

상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 유기 실리콘 화합물이 바람직하며, 구체적으로는 트리에틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 디시클로헥실디메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 시클로헥실메틸디에톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란이고, 바람직하게는 디페닐디메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디에톡시실란이다.

[71]

외부전자공여체는 중합시 조촉매와 함께 사용되며, 필요에 따라 사용될 수 있다. 외부전자공여체의 농도는 조촉매 몰당 0.001~50 몰%, 바람직하게는 0.01~20 몰%, 더욱 바람직하게는 0.02~10 몰%을 포함한다. 만일 외부전자공여체의 농도가 0.001 몰% 미만이면 입체 규칙성의 개선이 이루어지지 않는 문제점이 발생하며, 50 몰%를 초과하면 더 이상 입체 규칙성에 영향을 미치지 않는다.

[72]

본 발명에 따른 고체 촉매를 올레핀 중합에 적용하면 중합물의 입체규칙성과 활성이 높으며, 분자량 분포가 넓은 폴리올레핀을 제조할 수 있다.

[73]

중합용 올레핀은, $CH_2=CHR$ 로서, 여기서 R은 H 또는 $C_1\sim C_{12}$ 이다.

[74]

본 발명에서 '중합'이란 단독 중합 뿐만 아니라 공중합도 포함한다.

[75]

중합 반응은 기상, 액상, 또는 용액 상으로 행하여질 수 있다. 액상으로 중합 반응을 행할 때는 탄화수소 용매를 사용하여도 좋으며, 올레핀 자체를 용매로 사용할 수도 있다. 중합 온도는 통상 -50~350, 바람직하게는 0~200의 범위가 적당하다. 만일 중합 온도가 -50 미만이면 촉매의 활성이 좋지 않으며, 350를 초과하면 입체 규칙성이 떨어지기 때문에 좋지 않다. 중합 압력은 통상 상압~250 중/, 바람직하게는 상압~200 중/이며, 중합반응은 회분식, 반연속식, 연속식 중의 어느 방법으로 행할 수 있다. 중합 압력이 250 중/ 이상인 경우에는 공업적, 경제적 측면에서 바람직하지 않다.

[76]

- [77] 본 발명에 따른 고체 촉매를 사용하여 제조된 폴리올레핀에는 통상적으로 첨가되는 열안정제, 광안정제, 난연제, 카본블랙, 안료, 산화방지제 등을 첨가할 수 있다. 또한, 상기 제조된 폴리올레핀은 저밀도폴리에틸렌(LDPE), 고밀도폴리에틸렌(HDPE), 폴리프로필렌, 폴리부텐, EP(에틸렌/프로필렌)고무 등과 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [78] 본 발명에 따른 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매는 고효성과 고입체 규칙성을 나타내므로, 원료 중 고가인 티타늄의 사용량을 대폭 감소시킬 수 있어 촉매 제조비용을 절감하는 효과가 있다. 또한, 본 발명의 지글러-나타 촉매를 사용하여 제조된 폴리올레핀은 입자의 크기가 크고 균일하며 분자량 분포를 넓게 나타냄으로서, 판, 필름, 용기 및 섬유 등의 성형재료에 유용하게 사용될 수 있다.
- [79] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[80]

[81] 실시예와 비교예

[82]

[83] 촉매 성능 평가 실험

[84] 본 발명에 따른 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매의 성능을 평가하기 위하여, 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[85] 2L 크기의 중합 반응기를 이용하여 프로필렌의 중합을 행하였다. 반응기 내를 3 torr 이하의 진공으로 감압시키고 고순도의 질소를 채워 넣는 과정을 5회 반복하였다. 반응기에 500g의 프로필렌과 750cc의 수소를 상온에서 채워 넣은 후, 삼에틸알루미늄 3mmol, 디시클로펜틸디메톡시실란 0.18mmol, 아래의 각각의 실시예 및 비교예에서 제조된 촉매 0.0044mmol을 넣고, 반응기 온도를 70°C로 올려 1시간 동안 반응시켰다. 상기 중합체에 소량의 메탄올을 투입하여 중합을 종결시켰다. 반응생성물을 약 5 중량% HCl-메탄올에서 24시간 교반한 후 다시 깨끗한 메탄올에서 24시간 교반하여 세척한 다음 거름종이에 거른 후, 약 80°C에서 12시간 이상 진공 건조시켜 최종 중합 생성물을 얻었다.

[86] 촉매의 활성은 최종 중합 생성물의 무게로부터 kg-폴리머/g-촉매의 단위로 구하였다.

[87] 폴리프로필렌의 입체 규칙성(I.I. : isotacticity index)은 끓는 헵탄에 녹지 않는 양인 입체 규칙성으로 행하였다. 중합체는 미리 열안정제로 처리하여 분석 중의 분해를 방지하였다. 일정량의 완전히 건조시킨 중합체를 티블 필터(timble filter)에 정량하여 넣은 후 소크렛 형태(Soxhlet type) 추출 장치에서 헵탄으로 추출하였다. 추출시간은 5시간으로 고정하였으며, 추출 후 녹지 않고 남은 중합체를 수거하여 80°C에서 진공 건조시킨 후 정량하여 무게를 측정하고 녹지 않고 남은 중합체의 무게와 원래 넣어준 중합체의 무게비로 입체 규칙성을

구하였다.

[88]

[89] **실시예 1 :**

[90] 고순도 질소 분위기 하에서, 교반기가 있는 이중 재킷 초자 반응기 내에 무수 이염화마그네슘 4.8g(0.05mol)과 2-에틸-1-헥사놀 25 ml (0.16mol), 테칸 23ml(0.12mol)를 넣고, 온도를 130°C로 올린 다음 맑은 용액이 생성될 때까지 교반하였다. 여기에 무수 프탈산 1.4g(0.01mol)을 첨가하고 1시간 동안 교반하여, 마그네슘 담체 혼합 용액을 제조하였다. 사염화티타늄 14ml(0.1mol)과 톨루엔 100ml(0.94mol)를 온도를 -20°C로 낮춘 다음, 마그네슘 담체 혼합용액을 서서히 적가한 후 0.5ml/min의 속도로 110°C까지 온도를 일정하게 올려준 후, 2시간 동안 온도를 유지해 화합물을 얻었다. 상기 화합물을 톨루엔으로 2회 세척한 후 사염화티타늄 25ml(0.23mol)과 톨루엔 100ml(0.94mol)를 넣고, 110°C까지 승온한 후 디벤조일술피드 2.4g(0.010mol)를 첨가하여 2시간 동안 반응시켜 침전물을 얻었다. 이후 고체 성분을 걸러서 톨루엔과 헥산으로 세척하여 고체 촉매를 얻었다.

[91]

[92] **실시예 2 :**

[93] 상기 실시예 1에서 디벤조일술피드 대신 비스(2-메틸벤조일)술피드 2.7g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[94]

[95] **실시예 3 :**

[96] 상기 실시예 1에서 디벤조일술피드 대신 비스(3-메틸벤조일)술피드 2.7g(0.05mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[97]

[98] **실시예 4 :**

[99] 상기 실시예 1에서 디벤조일술피드 대신 비스(4-메틸벤조일)술피드 2.7g(0.05mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[100]

[101] **실시예 5 :**

[102] 상기 실시예 1에서 디벤조일술피드 대신 비스(4-메톡시벤조일)술피드 3.0g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[103]

[104] **실시예 6 :**

[105] 상기 실시예 1에서 디벤조일술피드 대신 비스(4-클로로벤조일)술피드

3.1g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[106]

[107] **실시예 7 :**

[108] 상기 실시예 1에서 디벤조일술폜드 대신 비스(4-니트로벤조일)술폜드 3.3g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[109]

[110] **실시예 8 :**

[111] 상기 실시예 1에서 디벤조일술폜드 대신 디프로피오닐술폜드 1.5g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[112]

[113]

[114] **실시예 9 :**

[115] 상기 실시예 1에서 디벤조일술폜드 대신 디부틸술폜드 1.7g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[116]

[117] **실시예 10 :**

[118] 상기 실시예 1에서 디벤조일술폜드 대신 비스(2-메틸프로피오닐)술폜드 1.7g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[119]

[120] **실시예 11 :**

[121] 상기 실시예 1에서 디벤조일술폜드 대신 디노말헥사노일술폜드 2.3g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[122]

[123] **실시예 12 :**

[124] 상기 실시예 1에서 디벤조일술폜드 대신 디스테아로릴술폜드 5.7g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[125]

[126] **실시예 13 :**

[127] 상기 실시예 1에서 디벤조일술폜드 대신 비스페녹시아세틸술폜드 3.0g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[128]

[129] **실시예 14 :**

[130] 상기 실시예 1에서 디벤조일술폜드 대신 부티릭 안하이드라이드

1.6g(0.010mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14와 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[131]

[132] **실시예 15 :**

[133] 상기 실시예 1에서 디벤조일술포드 대신 벤조익 안하이드라이드 2.3g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14와 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[134]

[135]

[136] **실시예 16 :**

[137] 상기 실시예 1에서 디벤조일술포드 대신 아세트 안하이드라이드 1.0g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14와 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[138]

[139] **실시예 17 :**

[140] 상기 실시예 1에서 디벤조일술포드 대신 이소부티릭 안하이드라이드 1.6g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14와 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[141] **실시예 18 :**

[142] 상기 실시예 1에서 디벤조일술포드 대신 N-벤조일-N-메틸벤자미드(N-Benzoyl-N-methylbenzamide) 2.5g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[143] **실시예 19 :**

[144] 상기 실시예 1에서 디벤조일술포드 대신 N-벤조일-N-에틸벤자미드(N-Benzoyl-N-ethylbenzamide) 2.5g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[145] **실시예 20 :**

[146] 상기 실시예 1에서 디벤조일술포드 대신 N-벤조일-N-프로필벤자미드(N-Benzoyl-N-propylbenzamide) 2.7g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[147] **실시예 21 :**

[148] 상기 실시예 1에서 디벤조일술포드 대신 N-벤조일-N-페닐벤자미드(N-Benzoyl-N-phenylbenzamide) 3.0g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[149]

[150] **비교예 1 :**

[151] 상기 실시예 1에서 디벤조일술포드 대신 디에틸프탈레이트 2.2g (0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[152]

[153] 비교예 2 :

[154] 상기 실시예 1에서 디벤조일술피드 대신 디아이소부틸프탈레이트 2.8g(0.01mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매를 제조하였다.

[155]

[156] 촉매의 중합 활성, 중합 생성물의 입체 규칙성 및 특성을 표 1에 나타내었다.

[157] 표 1

[Table 1]

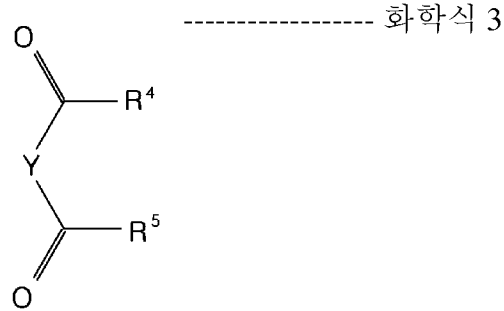
	Ti 함량(중 량%)	활성(kg/g cat)	입체 규칙성(%)	평균입 자직경(μm)	중합체 미분분포(<25 0 μm)	분자량 분포(MWD)
실시예 1	1.9	44.5	98.5	470	0.5	5.8
실시예 2	1.4	41.0	97.9	460	0.2	5.2
실시예 3	1.6	40.5	98.2	465	0.6	5.3
실시예 4	1.5	45.0	98.1	480	0.1	5.4
실시예 5	1.8	46.5	97.9	485	0.3	5.0
실시예 6	1.6	38.0	97.8	466	0.4	4.9
실시예 7	1.5	41.0	98.1	485	0.1	5.4
실시예 8	1.7	36.0	98.0	476	0.2	5.1
실시예 9	1.6	38.0	98.2	483	0.7	5.3
실시예 10	1.5	35.5	97.9	450	1.0	5.2
실시예 11	1.7	37.0	97.8	460	1.6	5.1
실시예 12	1.6	38.0	98.0	470	0.5	5.5
실시예 13	1.8	43.5	98.0	486	0.4	5.4
실시예 14	1.2	33.5	98.0	520	0.1	4.1
실시예 15	1.6	34.5	98.1	490	0.2	4.2
실시예 16	2.5	24.0	98.0	485	0.2	4.7
실시예 17	0.8	27.0	98.2	510	0.1	5.0
실시예 18	1.0	28.0	98.0	478	0.6	4.9
실시예 19	1.4	32.0	97.9	476	0.1	5.2
실시예 20	1.2	33.0	98.1	505	0.3	5.3
실시예 21	1.3	35.0	98.3	500	0.2	5.6
비교예 1	2.5	20.0	97.7	460	2.1	4.4
비교예 2	0.8	25.0	97.5	480	0.9	4.8

[158] 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 내부전자공여체로서 화학식 3의 구조를 가지는 아미드, 카르복실산 무수물, 디아실술퍼이드를 사용한 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매는 고효성, 고입체 규칙성 및 저 미분함량을 나타냄을 확인하였다.

청구범위

[청구항 1]

내부전자공여체로서 화학식 3의 구조를 가지는 화합물이 사용된 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매.



여기서, Y는 N-R³, O 또는 S 중의 어느 하나이고, R³, R⁴ 과 R⁵는 동일하거나, 또는 다를 수 있으며, 수소 또는 C₁-C₂₀ 선형 또는 가지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬, 아릴치환체, 알킬아릴, 알킬아릴 치환체 또는 헤테로아토름 포함하는 알킬아릴이다.

[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 화학식 3는 Y가 N-R¹인 아미드이고, 상기 아미드는 N-벤조일-N-메틸벤자미드, N-벤조일-N-에틸벤자미드, N-벤조일-N-프로필벤자미드, N-벤조일-N-이소프로필벤자미드, N-벤조일-N-부틸벤자미드, N-벤조일-N-헥실벤자미드, N-벤조일-N-사이클로펜틸벤자미드, N-벤조일-N-사이클로헥실벤자미드, N-벤조일-N-페닐벤자미드, N-프로피오닐-N-메틸벤자미드, N-프로피오닐-N-에틸벤자미드, N-프로피오닐-N-프로필벤자미드, N-프로피오닐-N-이소프로필벤자미드, N-프로피오닐-N-부틸벤자미드, N-프로피오닐-N-헥실벤자미드, N-프로피오닐-N-사이클로펜틸벤자미드, N-프로피오닐-N-사이클로헥실벤자미드, N-프로피오닐-N-메틸벤자미드, N-부티릴-N-에틸벤자미드, N-부티릴-N-프로필벤자미드, N-부티릴-N-이소프로필벤자미드, N-부티릴-N-부틸벤자미드, N-부티릴-N-헥실벤자미드, N-부티릴-N-사이클로펜틸벤자미드 또는 N-부티릴-N-사이클로헥실벤자미드인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매.

[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 화학식 3는 X가 O인 카르복실산 무수물이고, 상기 카르복실산 무수물은 아세트 안하이드라이드, 프로피오닉 안하이드라, 팔미틱 안하이드라이드, 헵타노익 안하이드라이드, 헥사노익 안하이드라이드, 스테릭

안하이드라이드, 노나노익 안하이드라이드, 2-에틸헥사노익 안하이드라이드, 2-술포벤조익 안하이드라이드, 1,8-납탈릭 안하이드라이드, 프탈릭 안하이드라이드, 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실릭 안하이드라이드, 벤조익 안하이드라이드, 글리신 안하이드라이드, 썬시닉 안하이드라이드, 말레익 안하이드라이드, 글루타릭 안하이드라이드, 테트라클로로프탈릭 안하이드라이드, 3-메틸프탈릭 안하이드라이드, 3-클로로프탈릭 안하이드라이드, 이사토익 안하이드라이드, 카르빅 안하이드라이드, 3-플루오로프탈릭 안하이드라이드, 4-플루오로프탈릭 안하이드라이드, 4-메틸프탈릭 안하이드라이드), 트리플루오로프탈릭 안하이드라이드, 테트라플루오로프탈릭 안하이드라이드, 클로로아세틱 안하이드라이드, 시트라코닉 안하이드라이드, 테크라브로모프탈릭 안하이드라이드, 2,3-피리디네딕카르복실릭 안하이드라이드, 호모프탈릭 안하이드라이드, 시스-1,2,3,6-테트라하이드로프탈릭 안하이드라이드, 4,5-디클로로프탈릭 안하이드라이드, 트리메틸아세틱 안하이드라이드, 이타코닉 안하이드라이드, 3,4,5,6-테트라하이드로프탈릭 안하이드라이드, 2,2-디메틸글루타릭 안하이드라이드, 3,3-디메틸글루타릭 안하이드라이드, 2-페닐글루타릭 안하이드라이드, 디클로로아세틱 안하이드라이드, 3-메틸글루타릭 안하이드라이드, 디글루코릭 안하이드라이드, 2,3-피라지네딕카르복실릭 안하이드라이드, 3,3-테트라메틸렌글루타릭 안하이드라이드, 디페닉 안하이드라이드, 3-에틸-3메틸글루타릭 안하이드라이드, 이소닉코티닉 안하이드라이드, 시스-1,2-시클로헥산디카르복실릭 안하이드라이드, 2,2-디메틸썬시닉 안하이드라이드, 헥사하이드로-4-메틸프탈릭 안하이드라이드, 3-하이드록시프탈릭 안하이드라이드 또는 아이오도아세틱 안하이드라이드인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매.

[청구항 4]

제1항에 있어서, 상기 화학식3는 Y가 S인 디아실술피드이며, 상기 디아실술피드는

디벤조일술피드(Dibenzoyl Sulfide),

비스(2-메틸벤조일)술피드(Bis(2-methylbenzoyl) Sulfide),

비스(3-메틸벤조일)술피드(Bis(3-methylbenzoyl) Sulfide),

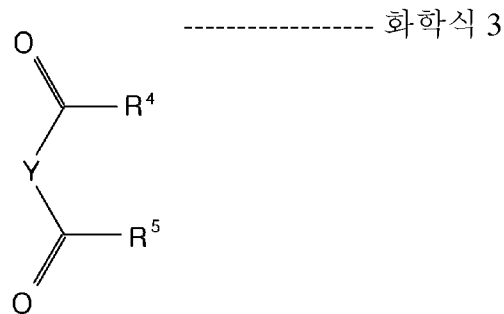
비스(4-메틸벤조일)술피드(Bis(4-methylbenzoyl) Sulfide),

비스(4-메톡시벤조일)술피드(Bis(4-methoxybenzoyl) Sulfide),

비스(4-클로로벤조일)술피드(Bis(4-chlorobenzoyl) Sulfide),
 비스(4-니트로벤조일)술피드(Bis(4-nitrobenzoyl) Sulfide),
 디프로피오닐술피드(Dipropionyl Sulfide), 디부틸술피드(Dibutyryl
 Sulfide), 비스(2-메틸프로피오닐)술피드(Bis(2-methylpropionyl)
 Sulfide), 비스(3-메틸프로피오닐)술피드(Bis(3-methylpropionyl)
 Sulfide), 비스(4-메틸프로피오닐)술피드(Bis(4-methylpropionyl)
 Sulfide), 디헥사노일술피드(Di-n-hexanoyl Sulfide),
 디스테아로일술피드(Distearoyl Sulfide) 또는
 비스페녹시아세틸술피드(Bis(phenoxyacetyl) Sulfide)인 것을
 특징으로 하는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매.

[청구항 5]

(a) 무수 마그네슘 할라이드를 무수알콜과 탄화수소 용매에
 용해한 후, 여기에 침전 촉진제를 가하여 마그네슘 담체 혼합
 용액을 제조하는 단계,
 (b) 상기 마그네슘 담체 혼합물을 전이금속 화합물에 첨가하여
 반응시켜 침전물을 얻는 단계,
 (c) 상기 침전물을 세척하여 고체 촉매를 얻는 단계를 포함하는
 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매의 제조방법에 있어서,
 상기 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매의 제조방법에 사용되는
 내부전자공여체는 화학식 3의 구조를 화합물이고, 상기
 내부전자공여체는 상기 (a)단계 또는 (c)단계 중의 어느
 하나 이상의 단계에 첨가되는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용
 지글러-나타 촉매의 제조방법.



여기서, Y는 N-R³, O 또는 S 중의 어느 하나이고,
 R³, R⁴ 과 R⁵는 동일하거나, 또는 다를 수 있으며, 수소 또는 C₁~C₂₀
 선형 또는 가지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬,
 아릴치환체, 알킬아릴, 알킬아릴 치환체 또는 헤테로아トム을
 포함하는 알킬아릴이다.

[청구항 6]

제 5항에 있어서, 상기 (a)단계에서 침전 촉진제는 무수유기산,
 유기산, 에테르, 알데히드, 키톤, 디아실술피이드, 아마이드로 구성된
 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 올레핀
 중합용 지글러-나타 촉매의 제조방법.

- [청구항 7] 제 5항에 있어서, 상기 (a)단계에서 침전 촉진제는 무수 아세트산, 무수 프탈산, 무수 호박산, 무수 말레인산, 무수 숙신산, 아세트산, 프로피온산, 부틸산, 아크릴산, 메타아크릴산, 아세톤, 메틸에틸케톤, 벤조페논, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 디아밀에테르, 1,3-디에테르 등의 에테르, 알데히드, 숙시네이트, 디아실술피드, 아미드 및 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 제 5항에 있어서, 상기 (a)단계에서 무수 마그네슘 할라이드는 화학식 1의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매의 제조방법.

$$\text{MgX}_n(\text{OR}^1)_{4-n}$$
----- 화학식 1
 여기서, M은 금속이고, X는 할로젠, R¹은 C₁~C₁₀ 히드로카빌옥시이며, n는 금속의 산화수 0~2이다.
- [청구항 9] 제 8항에 있어서, 상기 (a)단계에서 무수 마그네슘 할라이드는 무수 이염화마그네슘인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매의 제조방법.
- [청구항 10] 제 5항에 있어서, 상기 전이금속화합물은 화학식 2의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매의 제조방법.

$$\text{MX}_n(\text{OR}^2)_{4-n}$$
----- 화학식 2
 여기서, M은 금속이고, X는 할로젠, R¹은 C₁~C₁₀ 히드로카빌옥시이며, n는 금속의 산화수 0~4이다.
- [청구항 11] 제 10항에 있어서, 상기 M은 Ti, Zr, Hf, Rf 의 IVB; 또는 Cr, Mo, W, Sg의 VB족이고, X는 Cl, Br, I, R¹은 에톡시, 부톡시, 클로로트리에톡시, 디클로로디에톡시, 트리클로로에톡시인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매의 제조방법.
- [청구항 12] 제 10항에 있어서, 상기 M은 Ti이고, R¹은 Cl인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매의 제조방법.
- [청구항 13] 제 5항에 있어서, 상기 탄화수소 용매는 부탄, 이소부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 도데칸, 헥사데칸, 옥타데칸, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매의 제조방법.
- [청구항 14] 제 5항에 있어서, 중합용 올레핀은, CH₂=CHR이고, 여기서 R은 H 또는 C₁~C₁₂인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매의 제조방법.
- [청구항 15] 제 5항 내지 제 14항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 고체

촉매로서, 상기 고체촉매의 구성성분은 촉매 총 중량에 대해 티타늄 0.1~6.0 중량%, 마그네슘 10~30 중량%, 할로젠 40~70 중량% 및 내부전자공여체 5~30 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매.

[청구항 16]

제5항 내지 제14항 중의 어느 하나의 항에 의해 제조된 고체촉매; 화학식 4로 표시되는 유기 알루미늄 화합물; 및 화학식 5로 표시되는 외부전자공여체를 포함하는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매.

$R_n^6AlX_{3-n}$ ----- 화학식 4

상기 화학식 4에서, R^6 는 C_1 ~ C_{20} 알킬이고, X는 할로젠이며, n은 0~3 이다.

$R_n^7Si(OR^8)_{4-n}$ ----- 화학식 5

여기서, R^7 와 R^8 는 C_1 ~ C_{20} 히드로카본이며, n은 0~4 이다.