(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C08F 4/64

(45) 공고일자 2003년10월04일
(11) 등록번호 10-0382263
(24) 등록일자 2003년04월17일

(21) 출원번호 10-1998-0024974
(22) 출원일자 1998년06월29일

(65) 공개번호 특1999-0013467
(43) 공개일자 1999년02월25일

(30) 우선권주장
97-178239 1997년07월03일 일본(JP)
98-077652 1998년03월25일 일본(JP)
98-77652 1998년03월25일 일본(JP)

(73) 특허권자
스미또모 가가꾸 고오교오 가부시끼가이샤
일본국 오사까후 오사까시 주오꾸 기따하마 4쪼메 5-33

(72) 발명자
나가 나오후미
일본 가나가와껭 요꼬하마시 아오바꾸 우쓰꾸시가오까 4-54-5 메종 야기시따 302

노무라 고또히로
일본 나라껭 이꼬마시 다까야마쵸 8916-5 나라센딴가가꾸기쥬쯔 다이가꾸잉 다이가꾸스꾸샤 비-403

미야따께 다쓰야
일본 지바껭 이찌하라시 오시누마 755-1 지하라다이3-32-1-1(3-701)

(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 손창호

(54) 고체촉매성분,올레핀중합용촉매,및올레핀중합체제조방법

요약

본 발명은 하기 성분 (a), (b), (c) 및 (d)를 접촉시키는 것으로 구성되는 방법으로 제조된 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 :
(a) 카르보닐기를 함유하는 중합체 담체 ;
(b) 주기율표의 I, II 또는 XIII 족 금속의 유기 금속 화합물 ;
(c) 주기율표의 IV 족의 전이 금속 화합물 ; 및
(d) 페놀 화합물,
상기 고체 촉매 성분 및 유기알루미늄 화합물 및/또는 유기알루미늄 옥시드 화합물로 구성되는 올레핀 중합용 촉매, 및 상기 촉매를 이용하여 올레핀 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 이해를 돕기 위한 플로우 챠트이다.
본 플로우 챠트는 본 발명의 전형적인 구현예이고, 본 발명은 이에 제한되지 않는다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 올레핀 중합용 고체 촉매 성분, 올레핀 중합용 촉매, 및 올레핀 중합체의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 올레핀의 중합에서 높은 활성을 나타낼 수 있는 올레핀 중합용 고체 촉매 성분, 이를 이용하는 높은 활성을 갖는 올레핀 중합용 촉매, 및 이를 이용한 올레핀 단일 중합체 및 공중합체를 효과적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

올레핀 중합용 촉매로서, 전이 금속 성분 및 유기 금속 성분을 포함하는 지글러-나타 촉매가 통상적으로 공지되어 있다. 예컨대, 올레핀 중합에서 높은 활성을 나타내는 촉매로, 티타늄 화합물 및 마그네슘 화합물로부터 만들어지는 고체 촉매 성분 및 유기알루미늄 화합물을 함유하는 다양한 촉매가 제안되어 왔다. 그러 나, 프로필렌 등과 같은 α-올레핀의 중합, 또는 에틸렌과 α-올레핀의 공중합을 촉매를 사용하여 수행할 때, 저분자량 중합체 및 저결정성 중합체가 다량 형성되는 문제점이 있다. 저분자량 중합체 및 저결정성 중합체는, 생성된 올레핀 중합체를 필름 및 시트로 가공할 때, 투명성, 충격 저항성, 블로킹성 등에 역효과를 미치는 성분이므로, 저분자량 중합체 및 저결정성 중합체를 거의 함유하지 않는 올레핀 중합체를 제조하는 것이 바람직하다.
상기 촉매에 관하여, 저분자량 중합체 및 저결정성 중합체를 감소시키기 위한 방법으로, 프로필렌 등과 같은 α-올레핀을 중합시키는 경우에, 에스테르, 에테르 등과 같은 전자 공여체가 고체 촉매 성분 중에 내부 공여체로서 함유되도록 함으로서 입체 규칙성을 향상시키는 방법이 제안된다. 상기 고체 촉매 성분 및 유기알루미늄 화합물에 더하여, 외부 공여체로서 에스테르, 에테르, 아민, 유기규소 화합물 등과 같은 전자 공여체를 함유하는 촉매를 사용함으로서 입체 규칙성을 향상시키는 방법 또한 제안된다.
또한, 에틸렌과 α-올레핀을 공중합시키는 경우에, 내부 공여체 및/또는 외부 공여체로서 전자 공여체를 사용하여 저분자량 중합체 및 저결정성 중합체를 감소시키는 방법이 제안된다.
그러나, 전자 공여체를 내부 공여체 및/또는 외부 공여체로 사용하는 방법에서, 프로필렌 등과 같은 α-올레핀의 중합, 및 에틸렌과 α-올레핀과의 공중합을 수행할 때, 저분자량 중합체 및 저결정성 중합체 형성의 감소가 반드시 만족스러운 것은 아니다.
최근, 올레핀 중합용 촉매의 분야에서, 신규한 촉매로, 마그네슘 화합물 및 티타늄 화합물을 관능기를 갖는 중합체로 구성되는 담체 상에 고정시킴으로서 수득된 올레핀 중합용 고체 촉매 성분이 개시되었다.
예컨대, WO 94/20545 및 U.S. 특허 제 5409875 호에, 유기알루미늄 화합물, 및 에틸렌/불포화 카르복실산 공중합체 담체와 유기마그네슘 화합물 및 전이 금속 화합물을 접촉시켜 제조한 고체 촉매 성분을 함유하는 촉매를 사용하여 에틸렌-기재 중합체를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 또한, WO 96/30122 에, 유기 금속 화합물 및 특정 형태를 갖는 올레핀/불포화 카르복시산 에스테르 공중합체 담체와 유기 금속 화합물 및 전이 금속 화합물을 접촉시킴으로서 제조한 고체 촉매 성분을 함유하는 촉매를 사용하여 에틸렌-기재 중합체를 제조하는 방법이 개시되어 있다.
상기 촉매들은 올레핀의 중합, 특히 에틸렌과 α-올레핀의 공중합에서 높은 활성을 나타내는 것으로 기재되어 있다. 그러나, 상기 촉매들을 사용하여 수득된 에틸렌/α-올레핀 공중합체는 저분자량 및/또는 저결정성 성분을 감소시키는데 불충분하다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 목적은, 올레핀의 중합에서 유기 금속 화합물을 촉매와 함께 사용함으로서, 높은 활성을 나타내고, 저분자량 중합체 및/또는 저결정성 중합체를 거의 함유하지 않는(20 ℃에서 크실렌에 가용성인 중합체의 양(CXS)으로 표현된다) 올레핀 중합체를 제조할 수 있는 올레핀 중합용 고체 촉매 성분, 이를 포함하는 높은 활성을 갖는 올레핀 중합용 촉매, 및 상기 촉매로 20 ℃에시 크실렌에 가용성인 중합체(CXS)가 거의 없는 양으로 저분자량 중합체 및/또는 저결정성 중합체를 함유하는 올레핀 중합체(특히, 에틸렌/α-올레핀 공중합체)을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
본 발명은 하기 성분 (a), (b), (c) 및 (d)를 접촉시킴으로서 제조된 올레핀 중합용 고체 촉매 성분, 상기 고체 촉매 성분 및 올레핀-중합용 유기알루미늄 및/또는 유기알루미늄옥시 화합물로 구성되는 올레핀 중합용 촉매, 및 상기 올레핀 중합용 촉매로 올레핀 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다 :

(a) 카르보닐기를 갖는 중합체 담체,
(b) 주기율표의 I, II 또는 XIII 족 금속의 유기 금속 화합물,
(c) 주기율표의 IV 족 전이 금속 화합물, 및
(d) 페놀 화합물.
본 발명을 하기에 자세히 설명할 것이다.
(a) 카르보닐기를 갖는 중합체 담체
본 발명에서 사용된 중합체 담체는 카르보닐기를 갖는 중합체의 담체이다. 카르보닐기는 케톤, 알데히드 등과 같은 것을 구성하는 다양한 기일 수 있고, 바람직하게는 카르복실기 또는 카르복실기를 에스테르화함으로서 수득된 기이며, 더욱 바람직하게는 카르복실기이다. 카르보닐기를 갖는 중합체는 바람직하게는 카르보닐기를 갖는 불포화 단량체 단위를 함유하는 공중합체, 또는 화학적 또는 물리적 개질로 도입되는 카르보닐기를 갖는 중합체이다.
카르보닐기를 갖는 불포화 단량체의 예로는, 불포화 카르복실산, 불포화 카 르복실산 에스테르, 비닐 카르복실레이트 등이 포함되고, 구체적으로는, 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 네오-펜틸 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-페닐에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, sec-부틸 메타크릴레이트, n-펜틸 메타크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 펜타노에이트, 비닐 헥사노에이트 등이 포함되며, 이들 중에서 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 비닐 아세테이트가 바람직하다.
카르보닐기를 갖는 불포화 단량체 단위를 함유하는 공중합체는 바람직하게는 카르보닐기를 갖는 불포화 단량체와 에틸렌, 프로필렌 또는 스티렌과의 공중합체이고, 이의 특정예로는 에틸렌/아크릴산 공중합체, 에틸렌/메타크릴산 공중합체, 에틸렌/메틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/에틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/메틸 메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, 프로필렌/아크릴산 공중합체, 프로필렌/메타크릴산 공중합체, 프로필렌/메틸 아크릴레이트 공중합체, 프로필렌/에틸 아크릴레이트 공중합체, 프로필렌/메틸 메타크릴레이트 공중합체, 프로필렌/비닐 아세테이트 공중합체, 스티렌/아크릴산 공중합체, 스티렌/메타크릴산 공중합체, 스티렌/메틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌/에틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌/메틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌/비닐 아세테이트 공중합체 등이 포함된다.
이들 중에서, 에틸렌 단위, 프로필렌 단위 또는 스티렌 단위를 주성분으로 함유하는 공중합체가 바람직하다. 카르보닐기를 갖는 불포화 단량체 49.9 내지 0.1 중량%, 특히 바람직하게는 30 내지 1 중량%, 및 에틸렌 단위, 프로필렌 단위 또는 스티렌 단위 50.1 내지 99.9 중량%, 특히 바람직하게는 70 내지 99 중량%를 함유하는 공중합체가 더욱 바람직하다.
이들 중에서, 바람직한 공중합체는 불포화 단량체 단위로 아크릴산 단위, 메타크릴산 단위, 메틸 아크릴레이트 단위, 에틸 아크릴레이트 단위, 메틸 메타크릴레이트 단위 또는 비닐 아세테이트 단위를 20 내지 5 중량%, 및 에틸렌 단위를 80 내지 95 중량% 함유하는 공중합체이다. 여기에서, 에틸렌, 프로필렌 또는 스티렌 단위 및 분포화 단량체 단위의 총합은 100 중량%이다.
중합체의 화학적 또는 물리적 개질에 의해 카르보닐기를 도입하는 방법으로는, 임의의 공지의 방법을 채택할 수 있다. 본 방법에서 사용된 중합체로는, 에틸렌 단위, 프로필렌 단위 또는 스티렌 단위를 함유하는 중합체가 바람직하다. 에틸렌, 프로필렌 또는 스티렌의 단일 중합체, 및 에틸렌 단위, 프로필렌 단위 또는 스티렌 단위를 주 단위로 함유하는 공중합체가 더욱 바람직하고, 에틸렌 단위, 프로필렌 단위 또는 스티렌 단위를 50.1 내지 100 중량% 및 α-올레핀을 49.9 내지 0 중량%로 함유하는 공중합체가 더더욱 바람직하다. 이의 특정예로는 폴리에틸렌, 에틸렌/α-올레핀 공중합체, 폴리프로필렌, 프로필렌/에틸렌 공중합체, 프로필렌/부텐-1 공중합체, 폴리스티렌 등이 포함된다.
중합체의 화학적 또는 물리적 개질에 의해 카르보닐기를 도입하는 방법으로는, 할로겐화 스티렌 단위를 함유하는 중합체(예컨대, 스티렌/브로모스티렌 공중합체)를 유기 알칼리성 금속 화합물(예컨대, nBuLi)로 처리한 후, 일산화탄소와 반응시켜서 예컨대 스티렌/카르복실스티렌 공중합체를 수득하는 방법, 및 폴리올레핀(예컨대, 폴리프로필렌) 및 카르보닐기를 갖는 불포화 단량체를 용융시키고, 유기과산화물의 존재 하에 혼연시켜, 예컨대 말레산 무수물-개질 폴리프로필렌을 수득하는 방법 등을 예시할 수 있다. 후술되는 경우에 사용되는 카르보닐기를 갖는 불포화 단량체로는, 상기와 동일한 단량체를 사용할 수 있고, 바람직하게는, 아크릴산 및 말레산 무수물을 사용한다. 산 무수물(예컨대, 말레산 무수물)을 사용할 때는, 용융 혼연 후에 가수 분해를 수행하는 것이 적합하다.
화학적 또는 물리적 개질에 의해 도입되는 카르보닐기를 갖는 중합체의 특정예로는 스티렌/카르복실스티렌 공중합체, 아크릴산-개질 폴리에틸렌, 아크릴산-개질 폴리프로필렌, 아크릴산-개질 폴리스티렌, 말레산 무수물-개질 폴리에틸렌, 말레산 무수물-개질 폴리프로필렌, 말레산 무수물-개질 폴리스티렌, 및 말레산 무수물-개질 폴리에틸렌, 말레산 무수물-개질 폴리프로필렌 또는 말레산 무수물-개질 폴리스티렌의 가수분해물 등이 포함된다.
카르보닐기를 갖는 중합체로는, 카르보닐기를 갖는 불포화 단량체 단위를 함유하는 공중합체가 더욱 바람직하다.
상기 중합체 담체들은 단독 또는 2 이상의 부가혼합물로 사용될 수 있다. 또한, 담체는 주요 성질을 상실하지 않는 범위 내에서 다른 중합체와의 부가혼합물로 사용될 수 있다.
중합체 담체의 입자경은 바람직하게는 1 내지 500 ㎛, 더욱 바람직하게는 5 내지 300 ㎛, 가장 바람직하게는 20 내지 200 ㎛이다.
(b) 유기 금속 화합물
본 발명에서 사용된 유기 금속 화합물은, 원소의 주기율표의 I, II 또는 XIII 족 금속의 유기 금속 화합물이다. 주기율표의 I 족 금속으로는, 리튬, 나트륨, 칼륨 등이 있다. 이의 유기 금속 화합물로는, 히드로카르빌리튬, 히드로카르빌소듐,

히드로카르빌포타슘 등이 있고, 히드로카르빌리튬이 바람직하며, 이의 특정예로는 메틸리튬, 에틸리튬, 부틸리튬 등이 포함된다.
II 족 금속으로는, 마그네슘, 칼슘 등이 있고, 이의 유기 금속 화합물로는, 디히드로카르빌마그네슘, 히드로카르빌마그네슘 할라이드, 디히드로카르빌칼슘 등이 있다.
디히드로카르빌마그네슘은 일반적으로 하기 화학식으로 표현된다 : R^1R^2Mg(상기 식에서, R^1 및 R^2 은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, R^1 및 R^2 은 동일하거나 상이할 수 있다). R^1 및 R^2 기로는, 탄소수 20 이하의 알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알케닐기가 바람직하고, 이의 특정예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소-아밀기, 헥실기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 페닐기, 벤질기, 알릴기 등이 포함된다. 화학식 : R^1R^2Mg 로 표현되는 상기 화합물들 중에, 디에틸마그네슘, n-부틸에틸마그네슘 및 디-n-부틸마그네슘이 적합하게 사용된다. 상기 디히드로카르빌마그네슘을 트리알킬알루미늄과의 혼합물로 사용할 수 있다.
히드로카르빌마그네슘 할라이드는 일반적으로 그리나드 시약으로 명명되고, 통상적으로 화학식 R^3MgY (상기 식에서, R^3 는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, Y는 할로겐 원자를 나타낸다)로 나타내어진다. R^3 의 정의는 R^1 및 R^2 와 동일하고, 할로겐 원자의 예로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자, 바람직하게는, 염소 원자 또는 브롬 원자가 포함된다. 히드로카르빌마그네슘의 특정예로는, 메틸마그네슘 클로라이드, 메틸마그네슘 브로마이드, 메틸마그네슘 요오다이드, 에틸마그네슘 클로라이드, 에틸마그네슘 브로마이드, n-부틸마그네슘 클로라이드, n-부틸마그네슘 브로마이드, 시클로헥실마그네슘 클로라이드, 알릴마그네슘 클로라이드, 페닐마그네슘 클로라이드, 페닐마그네슘 브로마이드, 벤질마그네슘 클로라이드 등이 포함되고, 바람직하게는, 메틸마그네슘 클로라이드, 메틸마그네슘 브로마이드, n-부틸마그네슘 클로라이드, n-부틸마그네슘 브로마이드 또는 페닐마그네슘 클로라이드가 포함된다.
주기율표의 XIII 족 금속으로는, 알루미늄, 갈륨 등이 있고, 이의 유기 금속 화합물로는, 유기알루미늄, 유기알루미늄 할라이드, 유기알루미늄 히드리드 등이 있다. 유기알루미늄으로는, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄 등이 있고, 유기 알루미늄 할라이드로는, 디메틸알루미늄 클로라이드, 디메 틸알루미늄 브로마이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드 등이 있고, 유기알루미늄 할라이드로는 디에틸알루미늄 히드리드, 디이소부틸알루미늄 히드리드 등이 있다.
주기율표의 I, II 또는 XIII 족 금속의 유기 금속 화합물로는, 1 또는 2 족의 유기 금속 화합물이 바람직하고, 유기마그네슘 화합물이 더욱 바람직하다. 디히드로카르빌마그네슘이 특히 바람직하다.
(c) 전이 금속 화합물
본 발명에서 사용된 주기율표의 IV 족의 전이 금속 화합물로는, 티타늄 화합물, 지르코늄 화합물 및 하프늄 화합물이 있고, 티타늄 화합물이 바람직하다. 화학식 $Ti(OR)_nX_{4-n}$ (상기 식에서, R 은 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내고, X는 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자를 나타내여, n은 0 또는 1 내지 4의 정수를 나타낸다)로 표현되는 티타늄 화합물이 더욱 바람직하다.
상기 화학식으로 표현되는 티타늄 화합물의 특정예로는, 티타늄 테트라할라이드(예컨대, 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 테트라브로마이드, 티타늄 테트라요오다이드); 알콕시티타늄 트리할라이드(예컨대, 메톡시티타늄 트리클로라이드, 에톡시티타늄 트리클로라이드, 부톡시티타늄 트리클로라이드, 페녹시티타늄 트리클로라이드, 에톡시티타늄 트리브로마이드); 디할로겐화 디알콕시티타늄 디할라이드(예컨대, 디메톡시티타늄 디클로라이드, 디에톡시티타늄 디클로라이드, 디부톡시티 타늄 디클로라이드, 디페녹시티타늄 디클로라이드, 디에톡시티타늄 디브로마이드); 모노할로겐화 트리알콕시 티타늄 모노할라이드(예컨대, 트리메톡시티타늄 클로라이드, 트리에톡시티타늄 클로라이드, 트리부톡시티타늄 클로라이드, 트리페녹시티타늄 클로라이드, 트리에톡시티나늄 브로마이드); 테트라알콕시티타늄(예컨대, 테트라메톡시티타늄, 테트라에톡시티타늄, 테트라페녹시티타늄)이 포함된다. 티타늄 테트라할라이드가 바람직하고, 티타늄 테트라클로라이드가 특히 바람직하다.
(d) 페놀 화합물
본 발명에서 사용된 페놀 화합물로는, 비치환 또는 치환 페놀을 사용할 수 있고, 적어도 2-위치에 치환체를 갖는 페놀 화합물이 바람직하고, 적어도 2- 및 6- 위치에 치환체를 갖는 페놀 화합물이 더욱 바람직하다. 치환체로는, 상기 할로겐 원자, 및 할로겐 원자로 임의치환된 탄소수 10 이하의 알킬, 아랄킬, 아릴, 실릴, 알콕시, 아랄킬옥시, 아릴옥시 또는 실릴옥시기가 있다.
페놀 화합물의 특정예로는, 2-치환 페놀(예컨대, 2-메틸페놀, 2-에틸페놀, 2-n-부틸페놀, 2-이소-부틸페놀, 2-t-부틸페놀, 2-n-프로필페놀, 2-이소-프로필페놀, 2-페닐페놀, 2-플루오로페놀, 2-클로로페놀, 2-브로모페놀) ; 2,6-치환 페놀(예컨대, 2,6-디메틸페놀, 2,6-디에틸페놀, 2,6-디-n-부틸페놀, 2,6-디-이소-부틸페놀, 2,6-디-t-부틸페놀, 2,6-디-n-프로필페놀, 2,6-디-이소-프로필페놀, 2,6-디페닐페놀, 2,6-디플루오로페놀, 2,6-디클로로페놀, 2,6-디브로모페놀) ; 2,6,X-치환 페놀(X 는 3, 4 및 5로부터 선택된 하나 이상의 수를 나타낸다)(예컨대, 2,4,6-트리메틸페놀, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 펜타플루오로페놀)이 포함된다.
2-메틸페놀, 2-에틸페놀, 2-n-부틸페놀, 2-이소-부틸페놀, 2-t-부틸페놀, 2-n-프로필페놀, 2-이노-프로필페놀, 2-페닐페놀, 2,6-디메틸페놀, 2,6-디에틸페놀, 2,6-디-n-부틸페놀, 2,6-디-n-부틸페놀, 2,6-디-t-부틸페놀, 2,6-디-n-프로필페놀, 2,6-디-이소-프로필페놀 및 2,6-디페닐페놀이 바람직하다.
페놀 화합물로는, 치환체가 분지쇄 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기인 2 치환 페놀, 2,6-치환 페놀 또는 2,6,X-치환 페놀(X 는 상기 정의와 동일하다)가 더욱 바람직하다.
(A) 올레핀 중합용 고체 촉매 성분

본 발명의 올레핀 중합용 고체 촉매 성분은 상기 설명한 바와 같이 하기 성분 (a), (b), (c) 및 (d)를 접촉시킴으로서 제조된다.
(a) 카르보닐기를 함유하는 중합체 담체,
(b) 주기율표의 I, II 또는 XIII 족의 유기 금속 화합물,
(c) 주기율표의 IV 족의 전이 금속 화합물, 및
(d) 페놀 화합물.
고체 촉매 성분 (A)의 제조에 사용되는 용매로는, 지방족 탄화수소류(예컨대, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸), 방향족 탄화수소류(예컨대, 벤젠, 톨루엔, 크실렌), 지환족 탄화수소류(예컨대, 시클로헥산, 시클로펜탄), 할로겐화 탄화수소류(예컨대, 1,2-디클로로에탄, 모노클로로벤젠), 에테르 화합물(예컨대, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 테트라히드로푸란)을 들 수 있다. 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔 또는 크실렌이 바람직하다.
고체 촉매 성분(A)의 제조는, 질소, 아르곤 등과 같은 불활성 기체 대기 하에 수행되는 것이 바람직하다. 제조 온도는 통상적으로는 -30 내지 200 ℃, 바람직하게는 0 내지 150 ℃, 더욱 바람직하게는 20 내지 120 ℃이다.
고체 촉매 성분(A)의 제조에서의 성분비에 관하여, 중합체 담체(a)에 함유된 카르보닐기에 대한 유기 금속 화합물(b)의 몰비는 0.1 내지 100 배, 바람직하게는 0.1 내지 10 배이다. 유기 금속 화합물(b)에 대한 전이 금속 화합물(c)의 몰비는 0.1 내지 100 배, 바람직하게는 0.1 내지 10 배이다. 담체에 고정된 전이 금속 화합물(c)에 대한 페놀 화합물(d)의 몰비는 0.1 내지 100 배, 바람직하게는 0.1 내지 10 배이다.
성분들을 첨가하는 순서는 특정되어 있지는 않지만, 성분들을 순차적으로 첨가하거나, 어떤 성분들은 첨가하기 전에 미리 혼합할 수 있고, 바람직하게는, 성분(a), (b), (c) 및 (d)를 순서대로 첨가한다. 성분을 첨가하고 반응시킨 후, 제조에 사용되는 용매로 세척하는 것이 바람직하다.
제조 시간은 특정되어 있지는 않지만, 각 단계에서의 반응 시간은 통상적으로 5 분 내지 24 시간이 적합하다.
제조된 고체 촉매 성분(A)는 질소, 아르곤 등과 같은 불활성 기체 대기 하에 냉암소에서 보관하는 것이 바람직하다.
(B) 유기알루미늄 화합물 및/또는 유기알루미늄옥시 화합물
본 발명의 올레핀 중합용 촉매는, 상기 언급된 올레핀 중합용 고체 촉매 성분(A) 및 유기알루미늄 화합물 및/또는 유기알루미늄옥시 화합물(B)로 구성된다.
본 발명에서 사용된 유기알루미늄 화합물은 그 분자 내에 적어도 1 개의 Al-C 결합을 가지며, 예컨대, 화학식 $R^4_nAlZ_{3-n}$ (상기 식에서, R^4 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 나타내고, Z는 할로겐 원자 또는 수소 원자를 나타내며, n은 $0 < n \leq 3$을 만족시키는 수이다)로 표현되는 화합물이다. 유기알루미늄 화합물의 특정예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-tert-부틸알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리(2-메틸펜틸)알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 디에틸알루미늄 히드리드, 디이소부틸알루미늄 히드리드, 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 이소부틸 알루미늄 세스퀴클로라이드, 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디-n-프로필알루미늄 클로라이드, 디-n-부틸알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드, 디-tert-부틸알루미늄 클로라이드, 디이소프로필알루미늄 클로라이드, 디펜틸알루미늄 클로라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 디클로라이드, tert-부틸알루미늄 디클로라이드, 이소프로필알루미늄 디클로라이드, 펜틸알루미늄 디클로라이드 등이 포함된다. 이들 중에서, 디에틸알루미늄 클로라이드, 트리에틸알루미늄 및 트리이소부틸알루미늄이 적합하게 사용된다.
유기알루미늄옥시 화합물(알루미녹산)으로는, 공지의 화합물을 사용할 수 있고, 예컨대, 트리알킬알루미늄 일종과 물과의 반응으로 수득된 것들 및 트리알킬알루미늄 2 종 이상과 물과의 반응으로 수득된 것들 등을 사용한다. 구체적으로, 메 틸알루미녹산, 에틸알루미녹산, 프로필알루미녹산, 부틸알루미녹산, 이소부틸알루미녹산, 메틸에틸알루미녹산, 메틸부틸알루미녹산, 메틸이소부틸알루미녹산 등을 예로 들 수 있다. 특히, 메틸알루미녹산, 이소부틸알루미녹산 또는 메틸이소부틸알루미녹산이 적합하게 사용된다.
[올레핀 중합체의 제조]
본 발명에서 올레핀 중합체를 제조할 때, 중합 용기에 촉매 성분을 공급하는 방법으로는, 예컨대, 올레핀 단량체의 존재 하에, 수분이 없는 조건 하에서 질소, 아르곤 등과 같은 불활성 기체 중에 촉매 조성물을 도입하는 방법이 예시되어 있다. 올레핀 중합용 고체 촉매 성분(A), 및 유기 알루미늄 화합물 및/또는 유기 알루미늄옥시 화합물(B)을 공급 전에 각각 또는 미리 접촉시켜 공급할 수 있다.
유기 알루미늄 화합물 및/또는 유기알루미늄옥시 화합물(B)의 사용량은, 올레핀 중합용 고체 촉매 성분(A) 중 전이 금속 원자 1 몰당 알루미늄 원자의 몰량의 관점에서, 1 내지 10000 몰과 같이 넓은 범위에서 통상적으로 선택될 수 있다. 전이 금속 원자의 1 몰당 1 내지 3000 몰의 범위가 바람직하다.
본 발명에서 올레핀 중합체의 제조에서, 공지의 전자 공여체는 외부 공여체로 공존할 수 있다. 전자 공여체로는, Si-OR 결합 (상기 식에서, R은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소 원자를 나타낸다)를 갖는 유기 화합물이 바람직하게 사용될 수 있다.
Si-OR 결합을 갖는 유기 화합물의 특정예로는, 테트라메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 테트라에톡시실란, 트리에톡시실란, 디에톡시디에틸실란, 에톡시트리 에틸실란, 테트라-이소-프로폭시실란, 디-이소-프로폭시-디-이소-프로필실란, 테트라프로폭시실란, 디프로폭시디프로필실란, 테트라부톡시실란, 디부톡시디부틸실란, 디시클로펜톡시디에틸실란, 디에톡시디페닐실란, 시클로헥실옥시트리메틸실란, 페녹시트리메틸실란, 테트라페녹시실란, 트리에톡시페닐실란, 헥사메틸디실록산, 헥사에틸디실록산, 헥사프로필디실록산, 옥타에틸트리실록산, 폴리(디메틸실록산), 폴리(디페닐실록산), 폴리(메틸히드로실록산), 폴리(페닐히드로실록산) 등이 포함된다.

본 발명의 올레핀 중합용 고체 촉매 성분을 올레핀을 초기중합시킨 후에 사용할 수 있다. 초기중합은, 예컨대, 고체 촉매 성분을 상기 언급된 알루미늄 화합물 및 올레핀과 접촉시킴으로서 수행된다. 올레핀으로는, 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1 등이 있다. 초기중합은 단일중합 또는 공중합에 의해 수행될 수 있다.
올레핀을 본 발명의 올레핀 중합용 고체 촉매 성분으로 초기중합시킬 때, 올레핀 중합용 고체 촉매 성분을 슬러리로 만드는 것이 또한 바람직하고, 이 과정에서 사용되는 용매로는, 부탄, 펜탄, 핵산, 헵탄 등과 같은 지방족 탄화수소류, 톨루엔, 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소류가 있다.
또한, 초기 중합에서, 유기알루미늄 화합물의 바람직한 양은, 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 중 전이 금속 원자의 1 몰당 알루미늄 원자의 몰량의 관점에서, 0.1 내지 100, 특히 1 내지 10 배이다.
초기중합 온도는 바람직하게는 -30 내지 80 ℃, 특히 -10 내지 50 ℃이다.
초기중합량은 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 1 g 당 바람직하게는 0.1 내지 100 g, 특히 0.5 내지 50 g 이다.
본 발명에서, 올레핀 공중합용 고체 촉매 성분(A)은 상기 초기중합 후 또는 초기중합시키지 않고 유기알루미늄 화합물 및/또는 유기알루미늄옥시 화합물(B)와 함께 올레핀 중합체의 제조에 도입된다.
본 발명에서, 중합에 사용되는 올레핀으로는, 탄소수 2 내지 20의 임의의 올레핀, 디올레핀 등을 사용할 수 있고, 또한, 올레핀 2 종 이상을 동시에 사용할 수 있다. 이의 특정예로는, 여기에 한정되는 것은 아니지만, 에틸렌, 및 탄소수 3 내지 20의 α-올레핀(예컨대, 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 헵텐-1, 옥텐-1, 노넨-1, 데켄-1, 5-메틸-2-펜텐-1, 비닐시클로헥센)이 포함된다. 올레핀 2 종 이상으로 구성되는 공중합체를 형성하는 올레핀의 특정예로는, 여기에 한정되는 것은 아니지만, 에틸렌과 프로필렌, 에틸렌과 부텐-1, 에틸렌과 헥센-1, 에틸렌과 옥텐-1, 프로필렌과 부텐-1 등이 포함된다.
본 발명에서 제조될 수 있는 올레핀 공중합체는, 바람직하게는 에틸렌/(탄소수 3 내지 20의 α-올레핀) 공중합체, 특히 바람직하게는 에틸렌/프로필렌 공중합체, 에틸렌/부텐-1 공중합체, 에틸렌/헥센-1 공중합체 또는 에틸렌/옥텐-1 공중합체이다.
또한, 본 발명에서, 수소 등과 같은 연쇄 이동제 등 또한 올레핀 공중합체의 분자량을 조절하기 위하여 첨가할 수 있다.
중합 온도는 통상적으로 중합체가 용융되는 낮은 온도인 -30 내지 300 ℃, 바람직하게는 20 내지 250 ℃, 더욱 바람직하게는 20 내지 100 ℃의 범위이다.
중합 압력은 한정되지는 않지만, 산업적 및 경제적 관점에서, 바람직하게는 상압 내지 150 atm이다. 중합 시간은 일반적으로 목적하는 중합체 및 반응 장치의 종류에 따라 적절하게 결정되고, 통상적으로 5 분 내지 40 시간의 범위일 수 있다.
중합법으로는, 연속법 및 배치법 중 임의의 것을 사용할 수 있다. 또한, 불활성 탄화수소 용매(예컨대, 프로판, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄)를 사용한 슬러리 중합 또는 용매 중합, 용매를 사용하지 않는 액상 중합(벌크 중합) 또는 기체상 중합을 또한 사용할 수 있다.

실시예

본 발명은 하기 실시예로 더욱 상세하게 설명될 것이지만, 이에 한정되지는 않는다.
실시예의 항목은 하기 방법으로 측정된다.
(1) 촉매 성분 중의 Ti 함량
이는 옵티마 3000 (Perkin Elmer 사제)를 사용하는 ICP 방출 분석에 의해 측정된다.
(2) α-올레핀 함량
에틸렌 및 α-올레핀의 특정 흡수 데이터는 적외선 스펙트로미터(IR-810, JASCO 사제)를 사용하여 측정되고, 1000 개의 탄소 원자 당 짧은 사슬 분지(SCB)로 표현된다.
(3) 용융 유속(MFR)
ASTM D1238에 따라 190 ℃에서 측정된다.
(4) 용융 유속비(MFRR)
MFRR은 ASTM D1238에 따라 190 ℃에서 측정한 용융 유속에 대해서 하중을 21.60 kg으로 변화시킬 때 측정되는 용융 유속(MFR)의 비로 표현된다.
MFRR = (하중 21.60 kg 하의 유속) ÷ (하중 2.160 kg 하의 유속)
(5) 저분자량 및 저결정성 성분
제조된 중합체 중 20 ℃에서 크실렌-가용성 분획의 함량(중량%)으로 측정된다.

실시예 1

(1) 촉매의 제조
질소 기체로 완전히 대체한, 교반기가 장치된 500 ml 둥근 바닥 플라스크에, 10 g의 에틸렌/아크릴산 공중합체(상품명 : Yukaron, 아크릴산 함량 : 7.0 중량%, 평균 입자 크기 : 10 ㎛, Mitsubishi Chemical 사제) 및 200 ml의 n-헵탄을 도입한다. 여기에, 40 mmol의 n-부틸에틸마그네슘을 50 ml의 n-헵탄에 용해시켜 제조한 용액을 적가하고, 생성된 혼합물을 40 ℃에서 2 시간 동안 교반한다. 반응 후, 반응 혼합물을 여과하여 고체 생성물을 수득한 후, 고체 생성물을 200 ml의 n-헵탄으로 2 회 세척한다. 그리고나서, 200 ml의 톨루엔을 도입하고, 11 ml의 티타늄 테트라클로라이드 및 90 ml의 톨루엔으로 구성된 용액을 적가하고, 생성된 혼합물을 실온에서 1 시간 동안 추가로 교반한다. 반응 후에, 반응 혼합물을 여과하여 처리-고체를 수득하고, 처리-고체를 200 ml의 톨루엔으로 1 회 및 200 ml의 n-헵탄으로 2 회 세척하고, 감압 하 2 시간 동안 실온에서 건조하여 촉매 전구 물질(I)을 수득한 다. 촉매 전구 물질(I) 중의 Ti 함량은 0.171 mmol/g이다.

질소 기체로 완전히 대체한 교반기가 장치된 200 ml 둥근 바닥 플라스크에, 538 mg의 촉매 전구 물질(I) 및 50 ml의 n-헵탄을 도입한다. 여기에, 10 ml의 o-크레졸을 침가하고, 생성된 혼합물을 40 ℃에서 2 시간 동안 교반한다. 반응 후에, 반응 혼합물을 여과하여 처리-고체를 수득하고, 처리-고체를 50 ml의 n-헵탄으로 3 회 세척하고, 감압 하 2 시간 동안 실온에서 건조하여 고체 촉매 성분(1)을 수득한다. 고체 촉매 성분(1)의 Ti 함량은 0.077 mmol/g이다.

(2) 에틸렌과 부텐-1의 공중합

질소 기체로 완전히 대체한 교반기가 장치된 400 ml 스테인레스 압력 반응 튜브를 감압 조건으로 만들고, 여기에 23 g의 부텐-1 및 82 g의 n-부탄을 도입하고, 계의 온도를 70 ℃로 상승시킨다. 그리고나서, 2 kg/㎠의 수소 및 6 kg/㎠의 에틸렌을 도입하고, 혼합물을 포화 상태가 얻어질 때까지 잠깐 동안 교반한다. 1.0 mmol의 트리이소부틸알루미늄을 1.0 ml의 n-헵탄에 용해시켜 제조한 용액, 및 이어서, 9.5 mg의 고체 촉매 성분(1)을 5 ml의 n-헵탄에 현탁시켜 제조된 액체를 아르곤 압력으로 계에 첨가하고, 중합을 개시한다. 1 시간 후에, 에탄올을 계에 부어서 중합을 종료시킨 후, 미반응 기체를 제거하여 공중합체를 회수한다. 생성된 공중합체를 60 ℃에서 4 시간 동안 감압 하에 건조하여 4.1 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 19.1(/10000C), MFR는 1.02(g/10 분), MFRR는 29.1이고 CXS는 5.0 중량%이다.

실시예 2

(1) 촉매의 제조

525.4 mg의 촉매 전구 물질(I)을 사용하고 12.2 mg의 2-이소프로필페놀을 o-크레졸 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(1)과 동일한 과정을 반복하여, 촉매 (2)를 합성한다. 고체 촉매 성분(2) 중의 Ti 함량은 0.081 mmol/g이다.

(2) 에틸렌과 부텐-1의 공중합

8.6 mg의 고체 촉매 성분(2)를 촉매(1) 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 2.9 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 21.3(/1000C), MFR는 1.55(g/10 분), MFRR는 29.2이고 CXS는 5.8 중량%이다.

실시예 3

(1) 촉매의 제조

546.1 mg의 촉매 전구 물질(I)을 사용하고, 14.0 mg의 2-tert-부틸페놀을 o-크레졸 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(1)과 동일한 과정을 반복하여, 고체 촉매 성분(3)을 합성한다. 고체 촉매 성분(3) 중 Ti 함량은 0.079 mmol/g이다.

(2) 에틸렌과 부텐-1(1)의 공중합

17.3 mg의 고체 촉매 성분(3)을 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하고, 16 g의 부텐-1을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)과 동일한 과정을 반복하여, 8.3 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 19.2(/1000C), MFR는 1.39(g/10 분), MFRR는 28이고 CXS는 3.7 중량%이다.

(3) 에틸렌과 부텐-1(2)의 공중합

9.1 mg의 고체 촉매 성분(3)을 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하고, 21 g의 부텐-1을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1(2)과 동일한 과정을 반복하여, 3.9 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 18.5(/1000C), MFR는 0.89(g/10 분), MFRR는 30.6이고 CXS는 3.8 중량%이다.

실시예 4

(1) 촉매의 제조

497.5 mg의 촉매 전구 물질(I)을 사용하고, 12.8 ml의 2-tert-부틸페놀을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3(1)과 동일한 과정을 반복하여, 고체 촉매 성분(3')을 합성한다. 고체 촉매 성분(3') 중 Ti 함량은 0.094 mmol/g이다.

(2) 에틸렌과 부텐-1의 공중합

13.8 mg의 고체 촉매 성분(3')을 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 4.7 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 19.9(/1000C), MFR은 1.31(g/10 분), MFRR는 31.0이고 CXS는 4.2 중량%이다.

실시예 5

(1) 촉매의 제조

508.5 mg의 촉매 전구 물질(I)을 사용하고, 10.6 mg의 2,6-디메틸페놀을 o-크레졸 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(1)과 동일한 과정을 반복하여, 고체 촉매 성분(4)을 합성한다. 고체 촉매 성분(4) 중 Ti의 함량은 0.079 mmol/g이다.

(2) 에틸렌과 부텐-1의 공중합

9.3 mg의 고체 촉매 성분(4)를 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 3.8 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 19.7(/1000C), MFR은 1.01(g/10 분), MFRR는 28.7이고 CXS는 4.4 중량%이다.

실시예 6

(1) 촉매의 제조

517.0 mg의 촉매 전구 물질(I)을 사용하고, 15.8 mg의 2,6-디이소프로필페놀을 o-크레졸 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(1)과 동일한 과정을 반복하여, 고체 촉매 성분(5)을 합성한다. 고체 촉매 성분(5) 중 Ti의 함량은 0.075 mmol/g이다.

(2) 에틸렌과 부텐-1의 공중합

16.8 mg의 고체 촉매 성분(5)를 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하고, 19 g의 부텐-1을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 4.7 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 17.6(/1000C), MFR은 1.03(g/10분), MFRR는 27.4이고 CXS는 4.2 중량%이다.

(3) 에틸렌과 부텐-1의 공중합

8.2 mg의 고체 촉매 성분(5)를 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하고, 23 g의 부텐-1을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 2.4 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 21.2(/1000C), MFR 은 1.27(g/10 분), MFRR는 30.5이고 CXS는 4.5 중량%이다.

실시예 7

(1) 촉매의 제조

544.8 mg의 촉매 전구 물질(I)을 사용하고, 19.2 mg의 2,6-디-tert-부틸페놀을 o-크레졸 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(1)과 동일한 과정을 반복하여, 고체 촉매 성분(6)을 합성한다. 고체 촉매 성분(6) 중 Ti의 함량은 0.096 mmol/g이다.

(2) 에틸렌과 부텐-1의 공중합(1)

14.9 mg의 고체 촉매 성분(6)를 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하고, 25 g의 부텐-1을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 4.6 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 17.9(/1000C), MFR은 0.57(g/10 분), MFRR는 32.8이고 CXS는 4.2 중량%이다.

(3) 에틸렌과 부텐-1의 공중합(2)

17.0mg의 촉매(6)를 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하고, 23 g의 부텐-1을 사용하고, 수소 압력을 1.5 kg/㎠ 으로 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 4.8 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 19.9(/1000C)이고 CXS는 5.5 중량%이다.

실시예 8

(1) 촉매의 제조

508.5 mg의 촉매 전구 물질(I)을 사용하고, 21.4 mg의 2,6-디페닐페놀을 o- 크레졸 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(1)과 동일한 과정을 반복하여, 촉매(7)을 합성한다. 촉매(7) 중 Ti의 함량은 0.100 mmol/g이다.

(2) 에틸렌과 부텐-1의 공중합

14.0 mg의 고체 촉매 성분(7)를 촉매(1) 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 2.9 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 19.3(/1000C), MFR은 0.84(g/10 분), MFRR는 30.2이고 CXS는 4.6 중량%이다.

실시예 9

(1) 촉매의 제조

518.2 mg의 촉매 전구 물질(I)을 사용하고, 11.5 mg의 2,6-디플루오로페놀을 o-크레졸 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(1)과 동일한 과정을 반복하여, 고체 촉매 성분(8)을 합성한다. 고체 촉매 성분(8) 중 Ti의 함량은 0.079 mmol/g이다.

(2) 에틸렌과 부텐-1의 공중합

12.0 mg의 고체 촉매 성분(8)를 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 3.5 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 18.5(/1000C), MFR은 1.08(g/10 분), MFRR는 29.7이고 CXS는 4.6 중량%이다.

실시예 10

(1) 촉매의 제조

484.7 mg의 촉매 전구 물질(I)을 사용하고, 13.5 mg의 2,6-디클로로페놀을 o-크레졸 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(1)과 동일한 과정을 반복하여, 촉매(9)를 합성한다. 촉매(9) 중 Ti의 함량은 0.102 mmol/g이다.

(2) 에틸렌과 부텐-1의 공중합

12.3 mg의 고체 촉매 성분(9)를 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 5 3 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 18.9(/1000C), MFR은 0.84(g/10 분), MFRR는 30.7이고 CXS는 4.2 중량%이다.

(3) 에틸렌과 부텐-1의 공중합

10.5 mg의 고체 촉매 성분(9)를 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하고, 26 g의 부텐-1을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 4.4 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 21.8(/1000C), MFR은 1.17(g/10 분), MFRR는 29.2이고 CXS는 7.8 중량%이다.

실시예 11

(1) 촉매의 제조

486.4 mg의 촉매 전구 물질(I)을 사용하고, 21.0 mg의 2,6-디브로모페놀을 o-크레졸 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(1)과 동일한 과정을 반복하여, 고체 촉매 성분(10)을 합성한다. 고체 촉매 성분(10) 중 Ti의 함량은 0.102 mmol/g이다.

(2) 애틸렌과 부텐-1의 공중합

16.4 mg의 고체 촉매 성분(10)를 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 3.9 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 20.4(/1000C), MFR은 2.10(g/10 분), MFRR는 27.9이고 CXS는 5.7 중량%이다.

실시예 12

(1) 촉매의 제조
503.5 mg의 촉매 전구 물질(I)을 사용하고, 19.0 mg의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀을 o-크레졸 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(1)과 동일한 과정을 반복하여, 고체 촉매 성분(11)을 합성한다. 고체 촉매 성분(11) 중 Ti의 함량은 0.121 mmol/g이다.
(2) 에틸렌과 부텐-1의 공중합
12.7 mg의 고체 촉매 성분(11)을 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하고, 25 g의 1-부텐을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 2.8 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 21.6(/1000C), MFR은 2.25(g/10 분), MFRR는 31.8이고 CXS는 6.6 중량%이다.

비교예 1

(1) 에틸렌과 부텐-1의 공중합
2.2 mg의 고체 전구 물질(I)을 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하고, 20 g의 1-부텐을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 2.9 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 16.0(/1000C), MFR 은 0.57(g/10 분), MFRR는 28.6이고 CXS는 2.7 중량%이다.

비교예 2

(1) 에틸렌/부텐-1 공중합체의 공중합
3.8 mg의 고체 전구 물질(I)을 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 4.3 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 16.8(/1000C), MFR은 0.54(g/10 분), MFRR는 28.7이고 CXS는 3.5 중량%이다.

비교예 3

(1) 에틸렌과 부텐-1의 공중합
9.2 mg의 촉매 전구 물질(I)을 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하고, 24 g의 부텐-1 을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 8.8 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 20.0(/1000C), MFR은 1.06(g/10 분), MFRR는 29.1이고 CXS는 7.3 중량%이다.

비교예 4

(1) 에틸렌과 부텐-1의 공중합
8.9 mg의 촉매 전구 물질(I)을 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 7.7 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 21.1(/1000C), MFR은 1.38(g/10 분), MFRR는 29.1이고 CXS는 7.8 중량%이다.

비교예 5

(1) 에틸렌과 부텐-1의 공중합
9.1 mg의 촉매 전구 물질(I)을 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하고, 25 g의 부텐-1 을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 6.5 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 21.9(/1000C), MFR은 2.02(g/10 분), MFRR는 29.2이고 CXS는 8.9 중량%이다.

비교예 6

(1) 에틸렌과 부텐-1의 공중합
5.5 mg의 상기 촉매(I)을 촉매(1) 대신 사용하고, 26 g의 부텐-1 을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1(2)와 동일한 과정을 반복하여, 4.3 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 23.6(/1000C), MFR은 1.07(g/10 분), MFRR는 31.2이고 CXS는 10.0 중량%이다.

실시예 13

(1) 에틸렌과 부텐-1의 공중합
15.3 mg의 고체 촉매 성분(3')을 촉매(1) 대신 사용하고, 1 mmol의 트리에틸알루미늄을 트리이소부틸알루미늄 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 반복하여, 3.9 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 19.5(/1000C), MFR은 3.49(g/10 분), MFRR는 31.9이고 CXS는 6.0 중량%이다.

실시예 14

(1) 에틸렌과 부텐-1의 공중합
15.3 mg의 고체 촉매 성분(3')을 고체 촉매 성분(1) 대신 사용하고, 1 mmol의 디에틸알루미늄 클로라이드를 트리이소부틸알루미늄 대신 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 반복하여, 12.5 g의 에틸렌/부텐-1 공중합체를 수득한다. 생성된 공중합체의 SCB는 31.0(/1000C), MFR은 0.30(g/10 분), MFRR는 26.6이고 CXS는 7.1 중량%이다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 올레핀의 중합에서 고체 촉매 성분과 함께 유기 금속 화합물을 사용함으로서, 높은 활성을 나타내고, 저분자량 중합체 및/또는 저결정성 중합체를 거의 함유하지 않는(20 ℃에서 크실렌 중 가용성 분획양(CXS)으로 표현된다) 올레핀 공중합용 고체 촉매 성분, 이를 포함하는 올레핀 중합용 촉매, 및 저분자량 중합체 및/또는 저결정성 중합체를 극히 소량 함유하는 올레핀 중합체(특히, 에틸렌/α-올레핀 공중합체)의 제조 방법이 제공된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
하기 성분 (a), (b), (c) 및 (d)를 접촉시키는 것으로 구성되는 방법에 의해 제조되는 올레핀 중합용 고체 촉매 성분 :
(a) 카르보닐기를 함유하는 중합체 담체 ;
(b) 주기율표에서 I, II 또는 XIII 족 금속의 유기 금속 화합물 ;
(c) 주기율표의 IV 족 전이 금속 화합물 ; 및
(d) 페놀 화합물.

청구항 2.
제 1 항에 있어서, 페놀 화합물(d)이 적어도 2-위치에 치환체를 갖는 페놀 화합물임을 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 3.
제 2 항에 있어서, 페놀 화합물(d)이 적어도 2- 및 6-위치에 치환체를 갖는 페놀 화합물임을 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 4.
제 1 항에 있어서, 카르보닐기를 함유하는 중합체 담체(a)가 카르보닐기를 갖는 불포화 단량체 단위를 함유하는 공중합체이거나, 화학적 또는 물리적 개질에 의해서 도입되는 카르보닐기를 갖는 중합체임을 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 5.
제 4 항에 있어서, 카르보닐기를 갖는 중합체 담체(a)가 카르보닐기를 갖는 불포화 단량체와 에틸렌, 프로필렌 또는 스티렌과의 공중합체임을 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 6.
제 1 항에 있어서, 카르보닐기가 카르복실기, 또는 카르복실기를 에스테르화함으로써 수득되는 기임을 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 7.
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 주기율표의 I, II 또는 XIII 족의 유기 금속 화합물(b)이 유기마그네슘 화합물임을 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 8.
제 1 항에 있어서, 주기율표의 IV 족 전이 금속 화합물(c)이 화학식 $Ti(OR)_nX_{4-n}$ (상기 식에서, R 은 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내고, X 는 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자를 나타내며, n 는 0 또는 1 내지 4의 정수를 나타낸다)로 표현되는 티타늄 화합물인 것을 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

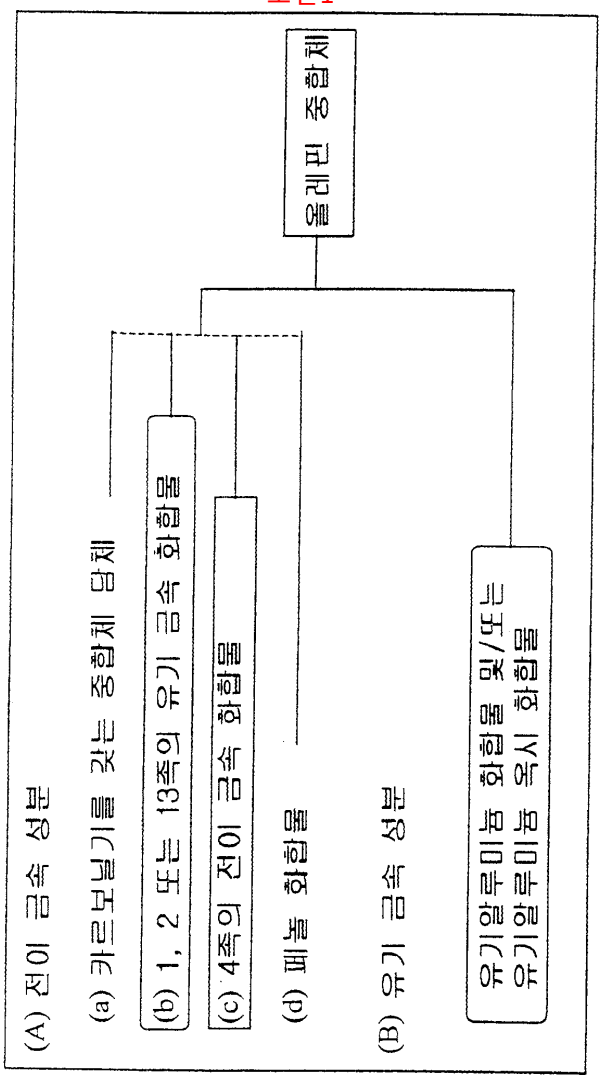
청구항 9.
(A) 제 1 항의 올레핀-중합용 고체 촉매 성분 및 (B) 유기알루미늄 화합물 및/또는 유기알루미늄옥시 화합물로 구성되는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 10.
올레핀을 제 9 항의 촉매로 중합시키는 것으로 구성되는 올레핀 중합체의 제 조 방법.

청구항 11.
제 10 항에 있어서, 올레핀 중합체가 에틸렌과 α-올레핀과의 공중합체임을 특징으로 하는 올레핀 중합체의 제조 방법.

도면

도면1


올레핀 중합체
(A) 전이 금속 성분
(a) 카르보닐기를 갖는 중합체 담체
(b) 1, 2 또는 13족의 유기 금속 화합물
(c) 4족의 전이 금속 화합물
(d) 페놀 화합물
(B) 유기 금속 성분
유기알루미늄 화합물 및/또는
유기알루미늄 옥시 화합물