



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월03일
(11) 등록번호 10-2462715
(24) 등록일자 2022년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/642 (2006.01) C08F 4/58 (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01) C08F 4/656 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 4/6421 (2013.01)
C08F 10/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7021788
(22) 출원일자(국제) 2016년01월18일
심사청구일자 2020년09월15일
(85) 번역문제출일자 2017년08월03일
(65) 공개번호 10-2017-0109576
(43) 공개일자 2017년09월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/051266
(87) 국제공개번호 WO 2016/121549
국제공개일자 2016년08월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-017404 2015년01월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110127633 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
도호 티타늄 가부시킴가이샤
일본 가나가와켄 요코하마시 니시쿠 미나미사이와
이 1쵸메 1반 1고
(72) 발명자
고노 히로유키
일본국 가나가와켄 치가사키시 치가사키 3쵸메 3
반 5고 도호 티타늄 가부시킴가이샤 내
우오즈미 도시야
일본국 가나가와켄 치가사키시 치가사키 3쵸메 3
반 5고 도호 티타늄 가부시킴가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
(유)한양특허법인

심사관 : 한정석

(54) 발명의 명칭 **올레핀류 중합 촉매의 제조 방법 및 올레핀류 중합체의 제조 방법**

(57) 요약

프탈산에스테르 이외의 전자 공여성 화합물을 이용한 경우라도, 중합 처리시에 뛰어난 촉매 활성을 나타냄과 함께, 입체 규칙성 및 부피 밀도가 뛰어나고, 미조분(微粗粉)의 함유량이 저감된 입도 분포가 뛰어난 올레핀류 중합체를 제조할 수 있는 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법을 제공한다. 불활성 가스 분위기 하에서, 마그네슘 화합물 및 티탄할로젠 화합물을 포함함과 함께, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 전자 공여성 화합물을 포함한 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 비닐실란 화합물, 비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기로 부터 선택되는 적어도 1개의 기를 갖는 유기 규소 화합물, 및 유기 알루미늄 화합물을, 특정의 비닐 화합물의 부존재 하에서, 불활성 유기 용매 중에서 접촉시키는 공정을 갖고, 상기 비닐실란 화합물을 반응계 내에 첨가한 후, 세정 처리를 실시하지 않는 것을 특징으로 하는 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법이다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/38 (2013.01)
C08F 4/58 (2013.01)
C08F 4/6425 (2013.01)
C08F 4/6546 (2013.01)
C08F 4/656 (2013.01)

(72) 발명자

야마다 신고

일본국 가나가와켄 치가사키시 치가사키 3쵸메 3반
5고 도호 티타늄 가부시키가이샤 내

스가노 도시히코

일본국 가나가와켄 치가사키시 치가사키 3쵸메 3반
5고 도호 티타늄 가부시키가이샤 내

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140068906 A*
EP02360190 A1
EP02730590 A1
W02014132759 A1
W02013005463 A1
W02013042400 A1
W02008120795 A1
US20140275452 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

올레핀류 중합 촉매의 제조 방법으로서,

불활성 가스 분위기 하에서,

마그네슘 화합물 및 티탄할로젠 화합물을 포함함과 함께, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 전자 공여성 화합물을 포함하는 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분,

비닐실란 화합물,

비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기로부터 선택되는 적어도 1개의 기를 갖는 유기 규소 화합물, 및

유기 알루미늄 화합물을, 하기 일반식 (I)



(단, R¹은 수소 원자 혹은 탄소수 1~20의 탄화수소 잔기이다)로 표시되는 화합물의 부존재 하에, 불활성 유기 용매 중에서 집속시키는 공정을 갖고,

상기 비닐실란 화합물을 반응계 내에 첨가한 후, 세정 처리를 실시하지 않는 것을 특징으로 하고,

상기 비닐실란 화합물이, 하기 일반식 (II)



(단, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 포화 탄화수소 화합물, 탄소수 1~10의 할로젠 함유 포화 탄화수소 화합물, 탄소수 6~20의 방향족 탄화수소 화합물, 탄소수 6~20의 할로젠 함유 방향족 탄화수소 화합물로부터 선택되는 기이며, R², R³ 및 R⁴는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)로 표시되는 화합물인, 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 전자 공여성 화합물이, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 제1 전자 공여성 화합물이며, 또한 상기 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분이, 전자 공여성 화합물로서, 프탈산에스테르 구조 및 디에테르 구조를 갖지 않고, 에스테르기, 에테르기, 카보네이트기, 아미노기로부터 선택되는 전자 공여성기를 2개 이상 갖는, 제2 전자 공여성 화합물을 포함하는, 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 전자 공여성 화합물이, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 1,3-디에테르 구조를 갖는 제1 전자 공여성 화합물이고, 또한 상기 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분이, 전자 공여성 화합물로서, 프탈산에스테르 구조 및 디에테르 구조를 갖지 않고, 에스테르기, 에테르기, 카보네이트기, 아미노기로부터 선택되는 전자 공여성기를 2개 이상 갖는, 제2 전자 공여성 화합물을 포함하는, 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 제1 전자 공여성 화합물이 2,2-디알킬-1,3-디알콕시프로판 및 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌으로부터 선택

되는 1종 이상인, 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 제1 전자 공여성 화합물이, 2,2-디알킬-1,3-디알콕시프로판 및 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌으로부터 선택되는 1종 이상인, 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 비닐실란 화합물, 유기 규소 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을, 불활성 유기 용매 중에서 0.01g/L 이상의 고체 촉매 성분 농도 조건 하에, 50℃ 이하의 온도 분위기에서 1분간 이상 점 촉시키는, 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법.

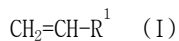
청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 비닐실란 화합물의 사용량이, 상기 고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄할로겐 화합물의 티탄 원자 환산한 몰량에 대하여, 0.1~15배의 몰량인, 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법으로 얻어진 올레핀류 중합 촉매를, 하기 일반식 (I)



(단, R¹은 수소 원자 혹은 탄소수 1~20의 탄화수소 잔기이다)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 1종 이상과 점 촉시키는 것을 특징으로 하는 올레핀류 중합체의 제조 방법.

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법 및 올레핀류 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 올레핀류 중합 촉매로서 티탄 화합물 등의 천이 금속 촉매 성분과 알루미늄 화합물 등의 전형 금속 촉매 성분을 포함하는 고체 촉매가 널리 알려져 있다.

[0003] 올레핀류 중합 촉매는, 마그네슘 화합물을 담체로서 이용한 담지형 촉매의 등장에 의해 중합 활성이 비약적으로 증대하고, 또한 에스테르 화합물 등의 전자 공여성 화합물을 첨가함으로써, 탄소 원자수 3이상의 α-올레핀으로부터 입체 규칙성이 높은 중합체를 제조하는 것도 가능해지고 있다.

[0004] 예를 들어, 활성의 개량을 목적으로 하여, 프탈산에스테르 등의 전자 공여성 화합물이 담지된 고체상 티탄 촉매 성분을, 비닐기 함유 규소 화합물로 처리하는 기술(특허문헌 1(일본 특허 공개 평03-234707호 공보)) 등이 알려져 있다.

[0005] 그러나, 프탈산에스테르의 일종인 프탈산디-n-부틸이나 프탈산벤질부틸은, 유럽의 Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals(REACH) 규제에 있어서의 SVHC(Substance of Very High Concern)로서 특정되고 있고, 환경 부하 저감의 관점으로부터 SVHC 물질을 사용하지 않는 촉매계로의 전환 요구가 높아지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평03-234707호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 한편, SVHC 규제 대상이 되어 있지 않은 전자 공여성 화합물로서 숙신산에스테르, 말레산에스테르, 말론산에스테르, 에테르 화합물 등을 이용한 고체 촉매 성분이 알려져 있다.

[0008] 그러나, SVHC 규제 대상이 되어 있지 않은 전자 공여성 화합물을 이용한 고체 촉매 성분은, 모두 프탈산에스테르를 이용한 고체 촉매 성분과 동등한 성능을 발휘하기 어려운 점으로부터 가일층의 개량이 요구되고 있었다. 특히, 질소 분위기 등의 불활성 가스 분위기 하에서 고체 촉매 성분과 유기 알루미늄 화합물 및 외부 전자 공여성 화합물을 접촉시키는 프로세스가 존재하는 중합 설비에 있어서는, SVHC 규제 대상 물질로 되어 있지 않은 전자 공여성 화합물을 이용한 고체 촉매 성분은 현저하게 활성을 저하시키는 경향이 있었다.

[0009] 또, 올레핀류 중합 촉매에는, 전자 공여성 화합물로서 널리 유기 규소 화합물 등이 사용되고 있지만, 본 발명자 등이 검토한 바, 전자 공여성 화합물로서 비닐실란 화합물만을 사용한 경우, 입체 규칙성 및 활성이 불충분하여, 활성과 입체 규칙성을 모두 만족하는 촉매를 제공할 수 없을 뿐만 아니라, 전자 공여성 화합물로서 비닐실란 화합물을 사용한 경우, 고체 촉매 성분 또는 중합 촉매의 제조 공정에서 감압 건조 처리할 때에 휘산, 소실하기 쉽고, 이 때문에 원하는 효과를 발휘하기 어려운 것이 판명되었다.

[0010] 또한, 올레핀류 중합 촉매로서는, 미분(微粉) 및 조분(粗粉)의 함유량이 저감된 올레핀류 중합체를 제조할 수 있고, 중합시에 중합체 분말의 중합 반응기로의 부착을 억제 할 수 있는 것이 요구되도록 되어 있다.

[0011] 이러한 상황 하에, 본 발명은, 프탈산에스테르 이외의 전자 공여성 화합물을 이용한 경우라도, 중합 처리 시에 뛰어난 촉매 활성을 나타냄과 함께 입체 규칙성 및 부피 밀도가 뛰어나, 미조분의 함유량이 저감된 입도 분포가 뛰어난 올레핀류 중합체를 제조할 수 있는 올레핀류 중합 촉매를 제조하는 방법 및 이러한 방법으로 얻어진 올레핀류 중합 촉매를 이용하여 간편하고 저비용으로 올레핀류를 중합하는 올레핀류 중합체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 기술 과제를 해결하기 위해서, 본 발명자가 예의 검토를 거듭한 결과, 불활성 가스 분위기 하에서, 마그네슘 화합물 및 티탄할로겐 화합물을 포함함과 함께, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 전자 공여성 화합물을 포함하는 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 비닐실란 화합물, 비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기로부터 선택되는 적어도 1개의 기를 갖는 유기 규소 화합물, 및 유기 알루미늄 화합물을, 일반식 $CH_2=CH-R^1$ (1)(단, R^1 은 수소 원자 혹은 탄소수 1~20의 탄화수소 잔기이다)로 표시되는 화합물의 부존재 하에, 불활성 유기 용매 중에서 접촉시키는 공정을 갖고, 상기 비닐실란 화합물을 반응계 내에 첨가한 후, 세정 처리를 실시하지 않음으로써, 상기 기술 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 지견에 근거하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0013] 즉, 본 발명은,

[0014] (1) 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법으로서,

[0015] 불활성 가스 분위기 하에서,

[0016] 마그네슘 화합물 및 티탄할로겐 화합물을 포함함과 함께, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 전자 공여성 화합물을 포함하는 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분,

[0017] 비닐실란 화합물,

- [0018] 비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기로부터 선택되는 적어도 1개의 기를 갖는 유기 규소 화합물, 및
- [0019] 유기 알루미늄 화합물을, 하기 일반식 (I)
- [0020] $CH_2=CH-R^1$ (I)
- [0021] (단, R^1 은 수소 원자 혹은 탄소수 1~20의 탄화수소 잔기이다)로 표시되는 화합물의 부존재 하에, 불활성 유기 용매 중에서 접촉시키는 공정을 갖고,
- [0022] 상기 비닐실란 화합물을 반응계 내에 첨가한 후, 세정 처리를 실시하지 않는 것을 특징으로 하는, 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법,
- [0023] (2) 상기 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 전자 공여성 화합물이, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 제1 전자 공여성 화합물이며, 또한 상기 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분이, 전자 공여성 화합물로서, 프탈산에스테르 구조 및 디에테르 구조를 갖지 않고, 에스테르기, 에테르기, 카보네이트기, 아미노기로부터 선택되는 전자 공여성기를 2개 이상 갖는, 제2 전자 공여성 화합물을 포함하는, 상기 (1)에 기재된 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법,
- [0024] (3) 상기 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 전자 공여성 화합물이, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 1,3-디에테르 구조를 갖는 제1 전자 공여성 화합물이고, 또한 상기 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분이, 전자 공여성 화합물로서, 프탈산에스테르 구조 및 디에테르 구조를 갖지 않고, 에스테르기, 에테르기, 카보네이트기, 아미노기로부터 선택되는 전자 공여성기를 2개 이상 갖는, 제2 전자 공여성 화합물을 포함하는, 상기 (1)에 기재된 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법,
- [0025] (4) 상기 제1 전자 공여성 화합물이 2,2-디알킬-1,3-디알콕시프로판 및 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌으로부터 선택되는 1종 이상인, 상기 (2) 또는 상기 (3)에 기재된 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법,
- [0026] (5) 상기 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 비닐실란 화합물, 유기 규소 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을, 불활성 유기 용매 중에서 1g/L 이상의 촉매 농도 조건 하에, 50℃ 이하의 온도 분위기에서 1분간 이상 접촉시키는, 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 한 항에 기재된 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법,
- [0027] (6) 상기 비닐실란 화합물이, 하기 일반식 (II)
- [0028] $(CH_2=CH-)SiR^2R^3R^4$ (II)
- [0029] (단, R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 포화 탄화수소 화합물, 탄소수 1~10의 할로젠 함유 포화 탄화수소 화합물, 탄소수 6~20의 방향족 탄화수소 화합물, 탄소수 6~20의 할로젠 방향족 탄화수소 화합물로부터 선택되는 기이며, R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)로 표시되는 화합물인, 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 한 항에 기재된 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법,
- [0030] (7) 상기 비닐실란 화합물의 사용량이, 상기 고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄할로젠 화합물의 티탄 원자 환산한 몰량에 대하여, 0.1~15배의 몰량인, 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 한 항에 기재된 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법,
- [0031] (8) 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법으로 얻어진 올레핀류 중합 촉매를, 하기 일반식 (I)
- [0032] $CH_2=CH-R^1$ (I)
- [0033] (단, R^1 은 수소 원자 혹은 탄소수 1~20의 탄화수소 잔기이다)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 1종 이상과 접촉시키는 것을 특징으로 하는, 올레핀류 중합체의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0034] 또, 본 발명은, 바람직하게는,
- [0035] (1)' 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법으로서,
- [0036] 불활성 가스 분위기 하에서,
- [0037] 마그네슘 화합물 및 티탄할로젠 화합물을 포함함과 함께, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는

전자 공여성 화합물을 포함하는 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분,

- [0038] 비닐실란 화합물,
- [0039] 비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기로부터 선택되는 적어도 1개의 기를 갖는 유기 규소 화합물, 및
- [0040] 유기 알루미늄 화합물을, 하기 일반식 (I)
- [0041] $CH_2=CH-R^1$ (I)
- [0042] (단, R^1 은 수소 원자 혹은 탄소수 1~20의 탄화수소 잔기이다)로 표시되는 화합물의 부존재 하에, 불활성 유기 용매 중에서 접촉시키는 공정을 갖고,
- [0043] 상기 비닐실란 화합물을 반응계 내에 첨가한 후, 세정 처리를 실시하지 않는 것을 특징으로 하는, 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법,
- [0044] (2)' 상기 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 전자 공여성 화합물이, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 제1 전자 공여성 화합물이며, 또한 상기 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분이, 전자 공여성 화합물로서, 프탈산에스테르 구조 및 디에테르 구조를 갖지 않고, 에스테르기, 에테르기, 카보네이트기, 아미노기로부터 선택되는 전자 공여성기를 2개 이상 갖는, 제2 전자 공여성 화합물을 포함하는, 상기 (1)'에 기재된 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법,
- [0045] (3)' 상기 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 전자 공여성 화합물이, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 1,3-디에테르 구조를 갖는 제1 전자 공여성 화합물이고, 또한 상기 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분이, 전자 공여성 화합물로서, 프탈산에스테르 구조 및 디에테르 구조를 갖지 않고, 에스테르기, 에테르기, 카보네이트기, 아미노기로부터 선택되는 전자 공여성기를 2개 이상 갖는, 제2 전자 공여성 화합물을 포함하는, 상기 (1)'에 기재된 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법,
- [0046] (4)' 상기 제1 전자 공여성 화합물이 2,2-디알킬-1,3-디알콕시프로판 및 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌으로부터 선택되는 1종 이상인, 상기 (2)'에 기재된 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법,
- [0047] (5)' 상기 제1 전자 공여성 화합물이 2,2-디알킬-1,3-디알콕시프로판 및 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌으로부터 선택되는 1종 이상인, 상기 (3)'에 기재된 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법,
- [0048] (6)' 상기 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 비닐실란 화합물, 유기 규소 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을, 불활성 유기 용매 중에서 0.1g/L 이상의 촉매 농도 조건 하에, 50°C 이하의 온도 분위기에서 1분간 이상 접촉시키는, 상기 (1)'에 기재된 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법,
- [0049] (7)' 상기 비닐실란 화합물이, 하기 일반식 (II)
- [0050] $(CH_2=CH-)SiR^2R^3R^4$ (II)
- [0051] (단, R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 포화 탄화수소 화합물, 탄소수 1~10의 할로젠 함유 포화 탄화수소 화합물, 탄소수 6~20의 방향족 탄화수소 화합물, 탄소수 6~20의 할로젠 방향족 탄화수소 화합물로부터 선택되는 기이며, R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)로 표시되는 화합물인, 상기 (1)'에 기재된 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법,
- [0052] (8)' 상기 비닐실란 화합물의 사용량이, 상기 고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄할로젠 화합물의 티탄 원자 환산한 몰량에 대하여, 0.1~15배의 몰량인, 상기 (1)'에 기재된 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법,
- [0053] (9)' 상기 (1)' 내지 (8)' 중 어느 하나에 기재된 제조 방법으로 얻어진 올레핀류 중합 촉매를, 하기 일반식 (I)
- [0054] $CH_2=CH-R^1$ (I)
- [0055] (단, R^1 은 수소 원자 혹은 탄소수 1~20의 탄화수소 잔기이다)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 1종 이상과 접촉시키는 것을 특징으로 하는, 올레핀류 중합체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0056] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 올레핀류 중합 촉매는, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분이 프탈산에스테르 이외의 전자 공여성 화합물을 포함하는 것이라도, 유기 규소 화합물과 비닐실란 화합물을 병용함으로써, 이 비닐실란 화합물의 비닐기와 Ti 활성점이 전자적인 작용에 의해서 효과적으로 중합 활성을 향상시킬 수 있음과 함께, 상기 비닐실란 화합물의 비닐기가 상기 고체 촉매 성분의 Ti 활성점을 보호하고, 유기 알루미늄에 의한 과잉 반응을 억제함으로써 중합체 입자의 응집을 억제하고, 얻어진 중합체의 입체 규칙성이나 부피 밀도를 고도로 유지하면서 상기 중합체 입자의 응집물이 풀릴 때에 과생하는 미분화물의 발생이나, 중합체 분말의 중합 반응기로의 부착을 효과적으로 저감시킬 수 있다.

[0057] 그리고, 본 발명의 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서는, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 비닐실란 화합물, 유기 규소 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을 불활성 유기 용매 중에서 접촉시켜 중합 촉매를 제조함에 있어, 반응계 내에 비닐실란 화합물을 첨가한 후, 세정 처리를 실시하지 않는 것임으로써, 가용 성분인 비닐실란 화합물의 이탈(용출)을 억제하고, 나아가서는 세정 처리 후의 감압 건조를 불필요하게 함으로써 비닐실란 화합물의 휘산이나 소실을 억제하여, 상기 모든 효과를 보다 효과적으로 발휘할 수 있다.

[0058] 이 때문에, 본 발명에 의하면, 프탈산에스테르 이외의 전자 공여성 화합물을 이용한 경우라도, 중합 처리 시에 뛰어난 촉매 활성을 나타냄과 함께, 입체 규칙성 및 부피 밀도가 뛰어나, 미조분의 함유량이 저감된 입도 분포가 뛰어난 올레핀류 중합체를 제조할 수 있는 올레핀류 중합 촉매를 제조하는 방법을 제공할 수 있음과 함께, 상기 방법으로 얻어진 올레핀류 중합 촉매를 이용하여 간편하고 또한 저비용으로 올레핀류를 중합하는 올레핀류 중합체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 우선, 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0060] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법은, 불활성 가스 분위기 하에서, 마그네슘 화합물 및 티탄할로젠 화합물을 포함함과 함께, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 전자 공여성 화합물을 포함하는 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 비닐실란 화합물, 비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기로부터 선택되는 적어도 1개의 기를 갖는 유기 규소 화합물, 및 유기 알루미늄 화합물, 하기 일반식 (I)



[0062] (단, R¹은 수소 원자 혹은 탄소수 1~20의 탄화수소 잔기이다)로 표시되는 화합물의 부존재 하에, 불활성 유기 용매 중에서 접촉시키는 공정을 갖고,

[0063] 상기 비닐실란 화합물을 반응계 내에 첨가한 후, 세정 처리를 실시하지 않는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0064] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분을 구성하는 마그네슘 화합물로서는, 특별히 제한되지 않고, 공지된 것을 이용할 수 있다.

[0065] 예를 들면, 마그네슘 화합물로서는, 디할로젠화 마그네슘, 디알킬마그네슘, 할로젠화 알킬마그네슘, 디알콕시마그네슘, 디아릴옥시마그네슘, 할로젠화 알콕시마그네슘 혹은 지방산 마그네슘 등으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.

[0066] 이러한 마그네슘 화합물 중, 디할로젠화 마그네슘, 디할로젠화 마그네슘과 디알콕시마그네슘의 혼합물, 디알콕시마그네슘이 바람직하고, 특히 디알콕시마그네슘이 바람직하며, 구체적으로는 디메톡시마그네슘, 디에톡시마그네슘, 디프로폭시마그네슘, 디부톡시마그네슘, 에톡시메톡시마그네슘, 에톡시프로폭시마그네슘, 부톡시에톡시마그네슘 등을 들 수 있고, 디에톡시마그네슘이 특히 바람직하다.

[0067] 또, 상기 디알콕시마그네슘은 금속 마그네슘을, 할로젠 함유 유기 금속 등의 존재 하에서 알코올과 반응시켜 얻은 것이어도 된다.

[0068] 또한, 상기 디알콕시마그네슘으로서, 과립상 또는 분말상이며, 그 형상은 부정형 혹은 구상인 것이어도 된다. 예를 들면 구상의 디알콕시마그네슘을 사용한 경우, 보다 양호한 입자 형상과 좁은 입도 분포를 갖는 중합체 분말이 얻어지기 쉽고, 중합 조작시의 생성 중합체 분말의 취급 조작성이 향상되며, 생성 중합체 분말에 포함되는 미분에 기인하는 중합체의 분리 장치에 있어서의 필터의 폐색 등의 문제를 용이하게 해결할 수 있다.

- [0069] 또, 구상 디알콕시마그네슘은 반드시 완전한 구상일 필요는 없고, 타원 형상 혹은 감자 형상의 것이어도 된다. 구체적으로는, 입자 형상이 장축 직경 L과 단축 직경 W의 비(L/W)가 3 이하인 것이 바람직하고, 1~2인 것이 보다 바람직하며, 1~1.5인 것이 더욱 바람직하다.
- [0070] 또한, 상기 디알콕시마그네슘은 평균 입경이 1~200 μm인 것이 바람직하고, 5~150 μm인 것이 보다 바람직하다.
- [0071] 상기 디알콕시마그네슘이 구상의 것인 경우, 그 평균 입경은 1~100 μm가 바람직하고, 5~80 μm가 보다 바람직하며, 10~60 μm가 더욱 바람직하다.
- [0072] 또, 상기 디알콕시마그네슘의 입도는 미분 및 조분이 적고, 또한 입도 분포가 좁은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 5 μm 이하의 입자가 20% 이하인 것이 바람직하고, 5 μm 이하의 입자가 10% 이하인 것이 보다 바람직하다. 한편, 100 μm 이상의 입자가 10% 이하인 것이 바람직하고, 100 μm 이상의 입자가 5% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0073] 또한 그 입도 분포를 D90/D10(여기서, D90은 체적 적산 입도로 90%에 있어서의 입경, D10은 체적 적산 입도로 10%에 있어서의 입도이다)으로 나타내면 3 이하인 것이 바람직하고, 2 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0074] 또한, 상기와 같은 구상의 디알콕시마그네슘을 제조하는 방법은, 예를 들면, 일본 특허 공개 소58-4132호 공보, 일본 특허 공개 소62-51633호 공보, 일본 특허공개 평3-74341호 공보, 일본 특허 공개 평4-368391호 공보, 일본 특허 공개 평8-73388호 공보 등에 예시되어 있다.
- [0075] 또한, 상기 디알콕시마그네슘은 단독으로, 혹은 2종 이상 병용하여 이용할 수 있다.
- [0076] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분을 구성하는 티탄할로젠 화합물로서는, 특별히 제한되지 않고, 공지의 것을 이용할 수 있다.
- [0077] 예를 들면, 티탄할로젠 화합물로서는, 특별히 제한되지 않지만, 일반식 $Ti(OR^2)_iX_{4-i}$ (식 중, R^2 는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고, X는 할로젠 원자를 나타내며, i는 0 이상 4 이하의 정수이다)로 표시되는 티탄테트라할라이드 및 알콕시티탄할라이드 등으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.
- [0078] 티탄할라이드로서는, 티탄테트라클로라이드, 티탄테트라브로마이드, 티탄테트라아이오다이드 등의 티탄테트라할라이드가 예시되고, 알콕시티탄할라이드로서는, 메톡시티탄트리클로라이드, 에톡시티탄트리클로라이드, 프로폭시티탄트리클로라이드, n-부톡시티탄트리클로라이드, 디메톡시티탄디클로라이드, 디에톡시티탄디클로라이드, 디프로폭시티탄디클로라이드, 디-n-부톡시티탄디클로라이드, 트리메톡시티탄클로라이드, 트리에톡시티탄클로라이드, 트리프로폭시티탄클로라이드, 트리-n-부톡시티탄클로라이드 등이 예시된다.
- [0079] 상기 중, 티탄테트라할라이드가 바람직하고, 티탄테트라클로라이드가 보다 바람직하다.
- [0080] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 전자 공여성 화합물로서는 특별히 제한되지 않는다.
- [0081] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 전자 공여성 화합물로서는, 이하에 나타내는 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 제1 전자 공여성 화합물(이하, 적절하게, 성분 (D1)이라고 칭함)을 들 수 있다.
- [0082] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 제1 전자 공여성 화합물(성분 (D1))로서는, 디에테르, 디올디에스테르, 디올디카보네이트, 디올에테르 화합물을 들 수 있고, 1,3-디에테르(1,3-디에테르 구조를 갖는 화합물), 산소간의 탄소수가 2~4인 디올 디에스테르, 산소간의 탄소수가 2~4인 디올디카보네이트, 산소간의 탄소수가 2~4인 디올에스테르에테르, 산소간의 탄소수가 2~4인 디올에테르카보네이트가 보다 바람직하다.
- [0083] 상기 1,3-디에테르로서는, 플루오렌 구조를 가지거나, 혹은 탄소수 3~7의 알킬기 혹은 시클로알킬기를 2개 갖는 구조가 바람직하고, 구체적으로는, 2,2-디알킬-1,3-디알콕시프로판, 2,2-디시클로알킬-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(시클로알킬메틸)-1,3-디메톡시프로판 및 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌으로부터 선택되는 어느 1종 이상을 들 수 있고, 상기 중에서도 2-이소프로필-2-이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판, 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌으로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하고, 2,2-디알킬-1,3-디알콕시프로판 및 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0084] 상기 산소간의 탄소수가 2~4인 디올디에스테르, 산소간의 탄소수가 2~4인 디올디카보네이트, 산소간의 탄소수가

2~4인 디올에스테르에테르, 산소간의 탄소수가 2~4인 디올에테르카보네이트로서, 구체적으로는, 2,4-펜탄디올디벤조에이트, 3-메틸-2,4-펜탄디올디벤조에이트, 3-메틸-5-t-부틸-1,2-페닐렌디벤조에이트, 3,5-디이소프로필-1,2-페닐렌디벤조에이트, 1,8-나프틸디알틸로에이트, 5-t-부틸-1,2-페닐렌디페닐디카보네이트, 3-메틸-5-t-부틸-1,2-페닐렌디에틸카보네이트, 2-에톡시에틸메틸카보네이트, 2-에톡시에틸에틸카보네이트, 2-벤질옥시에틸페닐카보네이트로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하게 이용된다.

[0085] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분은, 상기 제1 전자 공여성 화합물(성분 (D1))과 함께, 전자 공여성 화합물로서 프탈산에스테르 구조 및 디에테르 구조를 갖지 않고, 에스테르기, 에테르기, 카보네이트기, 아미노기로부터 선택되는 전자 공여성기를 2개 이상 갖는, 제2 전자 공여성 화합물(이하, 적절하게, 성분 (D2)라고 칭함)을 포함하는 것인 것이 바람직하다.

[0086] 성분 (D2)는, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 것이어도 되고, 이 경우는 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 전자 공여성 화합물로서, 성분 (D1)과 병용해도 되고, 성분 (D1) 대신에 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분을 구성하는 전자 공여성 화합물로서 사용할 수 있다.

[0087] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 프탈산에스테르 구조 및 디에테르 구조를 갖지 않고, 에스테르기, 에테르기, 카보네이트기, 아미노기로부터 선택되는 전자 공여성기를 2개 이상 갖는 제2 전자 공여성 화합물(성분 (D2))로서는, 에스테르기, 에테르기, 카보네이트기, 아미노기로부터 선택되는 전자 공여성기를 2개 이상 갖고, 제1 전자 공여성 화합물과는 상이한 구조를 갖는 것을 들 수 있다.

[0088] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 성분 (D2)가 에스테르기를 갖는 것인 경우, 성분 (D2)로서는, 1~3개의 에스테르기를 갖는 전자 공여성 화합물이 바람직하고, 에스테르기를 2개 갖는 디카복실산 디에스테르, 에스테르기를 3개 이상 갖는 폴리카복실산폴리에스테르, 에스테르기와 알콕시기를 각각 1개씩 갖는 에테르카복실산에스테르, 폴리올에스테르 및, 치환 페닐렌 방향족 디에스테르 등으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0089] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 성분 (D2)가 에스테르기를 갖는 것인 경우, 보다 구체적으로는, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않는 화합물 중, 디카복실산디에스테르, 에테르-카복실산에스테르 및 디올에스테르로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하고, 말레산디에틸, 벤질리덴말론산디에틸, 2,3-디이소프로필 숙신산디에틸, 시클로hex산-1,2-디카복실산디에틸, 시클로hex산-1,2-디카복실산디-n-프로필, 시클로hex산-1,2-디카복실산디-n-부틸, 3-에톡시-2-이소프로필프로피온산에틸, 3-에톡시-2-t-부틸프로피온산에틸, 3-에톡시-2-t-펜틸 프로피온산에틸, 2,4-펜탄디올디벤조에이트, 3-메틸-2,4-펜탄디올디벤조에이트, 3-메틸-5-t-부틸-1,2-페닐렌디벤조에이트, 3,5-디이소프로필-1,2-페닐렌디벤조에이트로부터 선택되는 1종 이상이 보다 바람직하다.

[0090] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 성분 (D2)가 에테르기를 갖는 것인 경우, 디에테르 구조를 갖지 않는 것으로부터 적절하게 선정할 수 있다.

[0091] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 성분 (D2)가 카보네이트기를 갖는 것인 경우, 성분 (D2)로서는, 1~3개의 카보네이트기를 갖는 화합물이 바람직하고, 카보네이트기와 알콕시기를 각각 1개씩 갖는 카보네이트-에테르, 카보네이트기와 에스테르기를 각각 1개씩 갖는 카보네이트-에스테르, 또는 카보네이트기와 카르복실기를 각각 1개씩 갖는 화합물, 카보네이트기를 2개 갖는 디카보네이트, 카보네이트기를 3개 이상 갖는 폴리카보네이트 등으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.

[0092] 상기 카보네이트기를 갖는 화합물 중에서도, 카보네이트-에테르, 카보네이트-에스테르 및 디카보네이트가 바람직하고, 2-에톡시에틸메틸카보네이트, 2-에톡시에틸에틸카보네이트, 2-프로폭시에틸메틸카보네이트, 2-벤질옥시에틸페닐카보네이트, 5-t-부틸-1,2-페닐렌디페닐디카보네이트로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.

[0093] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 전자 공여성 화합물이, 상기 제1 전자 공여성 화합물(성분 (D1))이나, 제2 전자 공여성 화합물(성분 (D2))과 함께, 또한 티탄할로겐 화합물과, 후술하는 비닐실란 화합물, 유기 규소 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을 접촉 시킴으로써, 올레핀류 중합 촉매로서 중합시의 촉매 활성이 뛰어난과 함께, 입체 규칙성, 부피 밀도가 뛰어난 미조분이 적은 중합체를 제조할 수 있는 것을 용이하게 제조할 수 있다.

[0094] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분은, 상기 각 성분 외에, 추가로 폴리실록산을 포함하는 것이어도 된다.

[0095] 폴리실록산을 접촉시킴으로써, 얻어지는 폴리머의 입체 규칙성 혹은 결정성을 용이하게 향상시킬 수 있고, 나아

가서는 얻어지는 폴리머의 미분을 용이하게 저감시킬 수 있다.

- [0096] 폴리실록산은, 주쇄에 실록산 결합(-Si-O 결합)을 갖는 중합체이지만, 실리콘 오일이라고도 총칭되고, 25℃에 있어서의 점도가 0.02~100cm²/s(2~1000센티 스토크스)를 갖는, 상온에서 액상 혹은 점조(粘稠) 형태의 쇄상 폴리실록산, 부분 수소화 폴리실록산, 환상 폴리실록산 혹은 변성 폴리실록산을 의미한다.
- [0097] 쇄상 폴리실록산으로서는 디메틸폴리실록산, 메틸페닐폴리실록산이, 부분 수소화 폴리실록산으로서는 수소화율 10~80%의 메틸하이드로젠폴리실록산이, 환상 폴리실록산으로서는 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 2,4,6-트리메틸시클로트리실록산, 2,4,6,8-테트라메틸시클로테트라실록산이, 또 변성 폴리실록산으로서는 고급 지방산기 치환 디메틸실록산, 에폭시기 치환 디메틸실록산, 폴리옥시알킬렌기 치환 디메틸실록산이 예시된다. 이들 중에서, 데카메틸시클로펜타실록산, 및 디메틸폴리실록산이 바람직하고, 데카메틸시클로펜타실록산이 특히 바람직하다.
- [0098] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분은 마그네슘 화합물, 티탄할로젠 화합물, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 제1 전자 공여성 화합물이나, 제2 전자 공여성 화합물 및 필요에 따라서 첨가되는 폴리실록산 등의 성분을, 불활성 유기 용매의 존재 하에서 접촉시킴으로써 조제하여 이루어지는 것임이 바람직하다.
- [0099] 상기 불활성 유기 용매로서는, 티탄할로젠 화합물을 용해하고 또한 마그네슘 화합물은 용해하지 않는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 1,2-디에틸시클로헥산, 메틸시클로헥센, 데칼린, 미네랄 오일 등의 포화 탄화수소 화합물, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소 화합물, 오르토디클로르벤젠, 염화메틸렌, 1,2-디클로로벤젠, 사염화탄소, 디클로로에탄 등의 할로겐화 탄화수소 화합물 등으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0100] 또, 상기 불활성 유기 용매로서는, 비점이 50~200℃ 정도인, 상온에서 액상인 포화 탄화수소 화합물 혹은 방향족 탄화수소 화합물, 구체적으로는 헥산, 헵탄, 옥탄, 에틸시클로헥산, 미네랄 오일, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0101] 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분을 조제하는 방법으로서, 예를 들면, 마그네슘 화합물, 제1 전자 공여성 화합물(성분 (D1)) 및 제2 전자 공여성 화합물(성분 (D2))을, 비점 50~200℃의 방향족 탄화수소 화합물 등으로 이루어지는 불활성 유기 용매에 현탁시켜 현탁액을 형성하고, 티탄할로젠 화합물 및 방향족 탄화수소 화합물 등으로 이루어지는 불활성 유기 용매로부터 형성한 혼합 용액을 상기 현탁액에 접촉시켜 반응시키는 방법을 들 수 있다.
- [0102] 또, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분을 조제하는 방법으로서, 예를 들면, 마그네슘 화합물을 티탄할로젠 화합물 또는 방향족 탄화수소 화합물 등으로 이루어지는 불활성 유기 용매에 현탁시키고, 그 다음에 제1 전자 공여성 화합물(성분 (D1)) 및 제2 전자 공여성 화합물(성분 (D2))과, 또한 필요에 따라서 티탄할로젠 화합물을 접촉시켜 반응시키는 조제 방법을 들 수 있다.
- [0103] 본 조제 방법에 있어서는, 마그네슘 화합물로서 구상의 마그네슘 화합물을 이용함으로써, 구상이고 또한 입도 분포가 샤프한 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분을 용이하게 얻을 수 있다. 또, 구상의 마그네슘 화합물을 이용하지 않아도, 예를 들면 분무 장치를 이용해 용액 혹은 현탁액을 분무·건조시키는, 이른바 스프레이 드라이법에 의해 입자를 형성시킴으로써, 동일하게 구상이고 또한 입도 분포가 샤프한 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분을 얻을 수 있다.
- [0104] 마그네슘 화합물, 티탄할로젠 화합물, 제1 전자 공여성 화합물(성분 (D1)) 및 제2 전자 공여성 화합물(성분 (D2))을 접촉시켜 고체 촉매 성분을 조제하는 경우, 각 성분의 접촉은 불활성 가스 분위기 하에서 행할 수 있다.
- [0105] 구체적으로는, 불활성 가스 분위기 하에서, 수분 등을 제거한 상황 하에서 교반기를 구비한 용기 중에서, 각 성분을 교반하면서 접촉시킬 수 있다.
- [0106] 각 성분을 접촉하는 온도는, 단순히 접촉시켜 교반 혼합하는 경우나, 분산 혹은 현탁시켜 변성 처리하는 경우에는, 실온 부근의 비교적 저온 영역이어도 상관없지만, 접촉 후에 반응시켜 생성물을 얻는 경우에는, 40~130℃의 온도 영역이 바람직하고, 이 경우, 접촉 후에 동일 온도로 유지해 반응시키는 것이 바람직하다.
- [0107] 상기 온도가 40℃ 미만인 경우는 충분히 반응이 진행되지 않아, 결과적으로 얻어지는 고체 촉매 성분이 충분한

성능을 발휘하기 어려워지고, 130℃를 넘으면 사용한 용매의 증발이 현저해지는 등에 의해 반응의 제어가 곤란해진다.

- [0108] 반응 시간은 1분간 이상이 바람직하고, 10분간 이상이 보다 바람직하며, 30분간 이상이 더욱 바람직하다.
- [0109] 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분을 조제할 때의 각 성분의 사용량비는, 조제법에 따라 상이하기 때문에 적절하게 결정하면 된다.
- [0110] 예를 들면, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분을 조제할 때, 마그네슘 화합물 1몰 당 티탄할로겐 화합물을, 0.5~100몰 접촉시키는 것이 바람직하고, 0.5~10몰 접촉시키는 것이 보다 바람직하며, 1~5몰 접촉시키는 것이 더욱 바람직하다.
- [0111] 또, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분을 조제할 때, 마그네슘 화합물 1몰 당, 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 전자 공여성 화합물을 0.01~10몰 접촉시키는 것이 바람직하고, 0.01~1몰 접촉시키는 것이 보다 바람직하며, 0.02~0.6몰 접촉시키는 것이 더욱 바람직하다.
- [0112] 또, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분을 조제할 때, 방향족 탄화수소 화합물 등의 불활성 유기 용매의 사용량은, 마그네슘 화합물 1몰 당 0.001~500몰인 것이 바람직하고, 0.001~70몰인 것이 보다 바람직하며, 0.005~50몰인 것이 더욱 바람직하다.
- [0113] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서는, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분과, 비닐실란 화합물과, 비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기로부터 선택되는 적어도 1개의 기를 갖는 유기 규소 화합물과, 유기 알루미늄 화합물을 접촉시킨다.
- [0114] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 비닐실란 화합물로서는, 하기 일반식 (II)
- [0115] $(\text{CH}_2=\text{CH}-)\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$ (II)
- [0116] (단, R^2 , R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 포화 탄화수소 화합물, 탄소수 1~10의 할로겐 함유 포화 탄화수소 화합물, 탄소수 6~20의 방향족 탄화수소 화합물, 탄소수 6~20의 할로겐 방향족 탄화수소 화합물로부터 선택되는 기이며, R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0117] 상기 일반식 (II)로 표시되는 화합물에 있어서, R^2 , R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~10의 포화 탄화수소 화합물, 탄소수 1~10의 할로겐 함유 포화 탄화수소 화합물, 탄소수 6~20의 방향족 탄화수소 화합물, 탄소수 6~20의 할로겐 방향족 탄화수소 화합물로부터 선택되는 기이다.
- [0118] 상기 일반식 (II)로 표시되는 화합물에 있어서, R^2 , R^3 및 R^4 가, 탄소수 1~10의 포화 탄화수소 화합물인 경우, 탄소수 1~5의 포화 탄화수소 화합물인 것이 바람직하고, 탄소수 1~2의 포화 탄화수소 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0119] 상기 일반식 (II)로 표시되는 화합물에 있어서, R^2 , R^3 및 R^4 가, 탄소수 1~10의 할로겐 함유 포화 탄화수소 화합물인 경우, 탄소수 1~5의 할로겐 함유 포화 탄화수소 화합물인 것이 바람직하고, 탄소수 1~2의 할로겐 함유 포화 탄화수소 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0120] 상기 일반식 (II)로 표시되는 화합물에 있어서, R^2 , R^3 및 R^4 가, 탄소수 6~20의 방향족 탄화수소 화합물인 경우, 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소 화합물인 것이 바람직하고, 탄소수 6~7의 방향족 탄화수소 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0121] 상기 일반식 (II)로 표시되는 화합물에 있어서, R^2 , R^3 및 R^4 가, 탄소수 6~20의 할로겐 방향족 탄화수소 화합물인 경우, 탄소수 6~10의 할로겐 방향족 탄화수소 화합물인 것이 바람직하고, 탄소수 6~7의 할로겐 방향족 탄화수소 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0122] 상기 일반식 (II)로 표시되는 화합물에 있어서, R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0123] 이러한 비닐실란 화합물로서 구체적으로는, 비닐실란, 비닐메틸실란, 비닐디메틸실란, 비닐트리메틸실란, 비닐트리클로로실란, 비닐메틸클로로실란, 비닐디에틸클로로실란, 비닐트리에틸실란, 비닐디에틸메틸실란, 비닐디메

틸페닐실란, 비닐벤질디메틸실란, 비닐디메틸클로로실란 등으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.

- [0124] 상기 중에서도 바람직한 것은, 비닐실란, 비닐트리메틸실란, 비닐트리에틸실란, 디비닐디메틸실란, 디비닐디클로로실란, 디비닐디에틸실란, 트리비닐메틸실란비닐트리클로로실란이고,
- [0125] 비닐실란, 비닐트리메틸실란, 비닐트리에틸실란 및 비닐트리클로로실란이 특히 바람직하다.
- [0126] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 비닐실란 화합물의 사용량(접촉량)은, 상기 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄할로겐 화합물의 티탄 원자 환산한 몰량에 대해 0.1~40배의 몰량인 것이 바람직하고, 0.5~20배의 몰량인 것이 보다 바람직하며, 1~15배의 몰량인 것이 더욱 바람직하다.
- [0127] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서는, 비닐실란 화합물의 첨가량이 상기 범위 내임으로써, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분이 프탈산에스테르 이외의 전자 공여성 화합물을 포함하는 것임에도 상관없이, 얻어지는 중합 촉매가, 상기 전자 공여성 화합물로서 프탈산에스테르를 사용한 경우와 동일하게, 입체 규칙성을 고도로 유지한 중합물을 고효율성 하에 용이하게 제작할 수 있다.
- [0128] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서는, 비닐실란 화합물의 존재 하에서, 비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기로부터 선택되는 적어도 1개의 기를 갖는 유기 규소 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분과 접촉시킴으로써, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분의 표면 또는 내부로의 활성점 형성을 재촉하고, 비닐실란 화합물의 비닐기와 Ti 활성점이 전자적인 작용에 의해서 효과적으로 중합 활성을 향상시킬 수 있음과 함께, 상기 비닐실란 화합물의 비닐기가 상기 고체 촉매 성분의 Ti 활성점을 보호하고, 유기 알루미늄에 의한 과잉 반응을 억제함으로써 중합체 입자의 응집을 억제하며, 얻어지는 중합체의 입체 규칙성이나 부피 밀도를 고도로 유지하면서 상기 중합체 입자의 응집물이 풀어질 때에 파생하는 중합체 미분화물의 발생이나 중합체 분말의 중합 반응기로서의 부착을 효과적으로 저감시킬 수 있다.
- [0129] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기로부터 선택되는 적어도 1개의 기를 갖는 유기 규소 화합물로서도, 특별히 제한되지 않는다.
- [0130] 비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기로부터 선택되는 적어도 1개의 기를 갖는 유기 규소 화합물로서는, 예를 들면, 하기 일반식 (III)
- [0131] $R^5_3Si(NR^6R^7)_s(OR^8)_{4-(r+s)}$ (III)
- [0132] (식 중, r은 0 또는 1~2의 정수, s는 0 또는 1~2의 정수, r+s는 0 또는 1~4의 정수, R^5 , R^6 또는 R^7 은 수소 원자 또는 탄소수 1~12의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 페닐기, 알릴기 및 아릴알킬기로부터 선택되는 어느 하나의 기로서, 헤테로 원자를 함유하고 있어도 되고, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. R^6 과 R^7 은 결합하여 환형상을 형성하고 있어도 되고, R^5 , R^6 및 R^7 은 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, R^8 은 탄소수 1~4의 알킬기, 시클로알킬기, 페닐기, 비닐기, 알릴기 및 아릴알킬기로부터 선택되는 어느 하나의 기로서, 헤테로 원자를 함유해도 된다)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.
- [0133] 일반식 (III)으로 표시되는 화합물에 있어서, R^5 는, 수소 원자 또는 탄소수 1~12의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 페닐기, 알릴기 및 아릴알킬기로부터 선택되는 어느 하나의 기로서, 헤테로 원자를 함유하고 있어도 된다.
- [0134] R^5 로서는, 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기 또는 탄소수 5~8의 시클로알킬기가 바람직하고, 특히 탄소수 1~8의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기, 탄소수 5~8의 시클로알킬기가 바람직하다.
- [0135] 일반식 (III)으로 표시되는 화합물에 있어서, R^6 또는 R^7 은 수소 원자 또는 탄소수 1~12의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 페닐기, 알릴기 및 아릴알킬기로부터 선택되는 어느 하나의 기로서, 헤테로 원자를 함유하고 있어도 된다.
- [0136] R^6 또는 R^7 로서는, 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기, 탄소수 5~8의 시클로알킬기가 바람직하고, 특히 탄소수 1~8의 직쇄 또는 분기쇄상의 알킬기, 탄소수 5~8의 시클로알킬기가 바람직하다.
- [0137] 또, R^6 과 R^7 이 결합하여 환형상을 형성하고 있어도 되고, 이 경우, 환형상을 형성하는 (NR^6R^7)은, 퍼히드로퀴놀

리노기, 퍼히드로이소퀴놀리노기가 바람직하다.

- [0138] 일반식 (III)으로 표시되는 화합물에 있어서, R^5 , R^6 및 R^7 은 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0139] 일반식 (III)으로 표시되는 화합물에 있어서, R^8 은 탄소수 1~4의 알킬기, 시클로알킬기, 페닐기, 알릴기 및 아릴기로부터 선택되는 어느 하나의 기로서, 헤테로 원자를 함유해도 된다.
- [0140] R^8 로서는, 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기가 바람직하다.
- [0141] 이러한 유기 규소 화합물로서 구체적으로는, 페닐알콕시실란, 알킬알콕시실란, 페닐알킬알콕시실란, 시클로알킬알콕시실란, 시클로알킬알킬알콕시실란, (알킬아미노)알콕시실란, 알킬(알킬아미노)알콕시실란, 알킬(알킬아미노)실란, 알킬아미노실란 등으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.
- [0142] 일반식 (III)에 있어서의 s가 0인 유기 규소 화합물로서 특히 바람직하게는, 디-n-프로필디메톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디-n-부틸디메톡시실란, 디이소부틸디메톡시실란, 디-t-부틸디메톡시실란, t-부틸메틸디메톡시실란, t-부틸에틸디메톡시실란, 디-n-부틸디에톡시실란, t-부틸트리메톡시실란, t-부틸트리에톡시실란, 디시클로헥실디메톡시실란, 디시클로헥실디에톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 시클로헥실메틸디에톡시실란, 시클로헥실에틸디메톡시실란, 시클로헥실에틸디에톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디에톡시실란, 시클로펜틸메틸디메톡시실란, 시클로펜틸메틸디에톡시실란, 시클로펜틸에틸디메톡시실란, 시클로펜틸에틸디에톡시실란, 시클로헥실시클로펜틸디메톡시실란, 시클로헥실시클로펜틸디에톡시실란, 3-메틸시클로헥실시클로펜틸디메톡시실란, 4-메틸시클로헥실시클로펜틸디메톡시실란, 3,5-디메틸시클로헥실시클로펜틸디메톡시실란으로부터 선택되는 1종 이상이다.
- [0143] 일반식 (III)에 있어서의 s가 1 또는 2인 유기 규소 화합물로서는, 디(알킬아미노)디알콕시실란, (알킬아미노)(시클로알킬아미노)디알콕시실란, (알킬아미노)(알킬)디알콕시실란, 디(시클로알킬아미노)디알콕시실란, 비닐(알킬아미노)디알콕시실란, 알릴(알킬아미노)디알콕시실란, (알콕시아미노)트리알콕시실란, (알킬아미노)트리알콕시실란, (시클로알킬아미노)트리알콕시실란 등으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있고, 특히 바람직하게는, 에틸(t-부틸아미노)디메톡시실란, 시클로헥실(시클로헥실아미노)디메톡시실란, 에틸(t-부틸아미노)디메톡시실란, 비스(시클로헥실아미노)디메톡시실란, 비스(퍼히드로이소퀴놀리노)디메톡시실란, 비스(퍼히드로퀴놀리노)디메톡시실란, 에틸(이소퀴놀리노)디메톡시실란, 디에틸아미노트리메톡시실란, 디에틸아미노트리에톡시실란 등을 들 수 있고, 그 중에서도 비스(퍼히드로이소퀴놀리노)디메톡시실란, 디에틸아미노트리메톡시실란, 또는 디에틸아미노트리에톡시실란이다.
- [0144] 또한, 상기 유기 규소 화합물은, 2종 이상 조합하여 이용해도 된다.
- [0145] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기로부터 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 유기 규소 화합물의 사용량(첨가량)은, 후술하는 유기 알루미늄 화합물 1몰 당 0.002~10몰인 것이 바람직하고, 0.01~2몰인 것이 보다 바람직하며, 0.1~0.5몰인 것이 더욱 바람직하다.
- [0146] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 유기 알루미늄 화합물로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 하기 일반식 (IV) ;
- [0147] R^9pAlQ_{3-t} (IV)
- [0148] (식 중, R^9 는, 탄소수 1~6의 히드로카르빌기를 나타내고, R^9 가 복수 존재하는 경우, 각 R^9 는 동일해도 상이해도 되고, Q는 수소 원자, 탄소수 1~6의 히드로카르빌옥시기, 혹은 할로젠 원자를 나타내며, Q가 복수 존재하는 경우, 각 Q는 동일해도 상이해도 되고, t는 $0 < p \leq 3$ 의 실수이다)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.
- [0149] 상기 일반식 (IV)로 표시되는 화합물에 있어서, R^9 로서는 에틸기, 이소부틸 기가 바람직하고, Q로서는 수소 원자, 염소 원자, 브롬 원자가 바람직하고, t는 2또는 3이 바람직하며, 특히 3이 바람직하다.
- [0150] 이러한 유기 알루미늄 화합물 (B)의 구체예로서는, 트리에틸알루미늄, 디에틸알루미늄클로라이드, 트리아이소부틸알루미늄, 디에틸알루미늄브로마이드, 디에틸알루미늄하이드라이드를 들 수 있고, 1종 혹은 2종 이상을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄이다.
- [0151] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 유기 알루미늄 화합물의 접촉량은, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분 중의 티탄 원자 1몰 당, 1~2000몰인 것이 바람직하고, 50~1000몰인 것이 보다 바람직하다.

- [0152] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서는, 불활성 가스 분위기 하에서, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 비닐실란 화합물, 비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기로부터 선택되는 적어도 1개의 기를 갖는 유기 규소 화합물, 및 유기 알루미늄 화합물을, 일반식 $CH_2=CH-R^1$ (I)(단, R^1 은 수소 원자 혹은 탄소수 1~20의 탄화수소 잔기이다)로 표시되는 화합물의 부존재 하에서, 불활성 유기 용매 중에서 접촉시킨다.
- [0153] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 분위기 가스인 상기 불활성 가스로서는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤, 메탄, 에탄 및 프로판 등으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있고, 질소 또는 아르곤인 것이 바람직하다.
- [0154] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 불활성 유기 용매는, 각 성분을 반응시키는 매체로서 사용되는 것으로서, 쇠식 포화 탄화수소 및 지환식 탄화수소로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.
- [0155] 상기 불활성 유기 용매로서 구체적으로는, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 1,2-디에틸시클로헥산, 메틸시클로헥센, 데칼린, 미네랄 오일 등의 포화 탄화수소 화합물, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소 화합물, 오르토디클로르벤젠, 염화메틸렌, 1,2-디클로로벤젠, 사염화탄소, 디클로르에탄 등의 할로겐화 탄화수소 화합물 등으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.
- [0156] 상기 불활성 유기 용매로서는, 비점이 50~200℃ 정도인, 상온에서 액상인 방향족 탄화수소 화합물, 구체적으로는 헥산, 헵탄, 옥탄, 에틸시클로헥산, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0157] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 하기 일반식 (I)
- [0158] $CH_2=CH-R^1$ (I)
- [0159] (단, R^1 은 수소 원자 혹은 탄소수 1~20의 탄화수소 잔기이다)로 표시되는 화합물로서 구체적으로는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 비닐시클로헥산, 스티렌 등으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.
- [0160] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서는, 불활성 가스 분위기 하에서, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 비닐실란 화합물, 비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기로부터 선택되는 적어도 1개의 기를 갖는 유기 규소 화합물, 및 유기 알루미늄 화합물을, 일반식 $CH_2=CH-R^1$ (I)(단, R^1 은 수소 원자 혹은 탄소수 1~20의 탄화수소 잔기이다)로 표시되는 화합물의 부존재 하에서, 불활성 유기 용매 중에서 접촉시킨다.
- [0161] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서, 각 성분의 접촉 순서는 임의이지만, 반응계 내에 유기 알루미늄 화합물, 비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기로부터 선택되는 적어도 1개의 기를 갖는 유기 규소 화합물, 비닐실란 화합물의 순서로 넣고, 그 후 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분을 접촉시키는 것이 바람직하다.
- [0162] 각 성분을 접촉시킬 때의 농도나, 접촉시의 온도나 시간 등도 특별히 제한은 없고, 적절하게 선택하면 된다.
- [0163] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서는, 상기 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 비닐실란 화합물, 유기 규소 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을, 불활성 유기 용매 중에서, 고체 촉매 성분 환산으로 0.01g/L 이상의 촉매 농도 조건 하에서 접촉시키는 것이 적당하고, 0.1~500g/L의 촉매 농도로 접촉시키는 것이 보다 적당하며, 1~300g/L의 촉매 농도로 접촉시키는 것이 더욱 적당하다.
- [0164] 또한, 본 출원 서류에 있어서, 촉매 농도란, 불활성 유기 용매 1리터 중에 포함되는 올레핀 중합용 고체 촉매 성분의 중량(g)을 의미한다.
- [0165] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서는, 상기 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 비닐실란 화합물, 유기 규소 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을, 불활성 유기 용매 중, 50℃ 이하의 온도 분위기에서 접촉시키는 것이 바람직하고, -10~40℃의 온도 분위기 하에서 접촉시키는 것이 보다 바람직하며, 0~35℃의 온도 분위기 하에서 접촉시키는 것이 더욱 바람직하다.
- [0166] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서는, 상기 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 비닐실란 화합물, 유기 규소 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을, 불활성 유기 용매 중, 1분간 이상 접촉시키는 것이 바람직하고, 1~120분간 접촉시키는 것이 보다 바람직하며, 1~60분간 접촉시키는 것이 더욱 바람직하다.

- [0167] 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서는, 불활성 가스 분위기 하에서, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 비닐실란 화합물, 비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기 및 아미노기로부터 선택되는 적어도 1개의 기를 갖는 유기 규소 화합물, 및 유기 알루미늄 화합물을, 불활성 유기 용매 중에서 접촉시킴에 있어서, 반응계 내에 비닐실란 화합물을 첨가한 후, 세정 처리를 실시하지 않는다.
- [0168] 본 발명의 올레핀류 중합 촉매의 제조 방법에 있어서는, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 비닐실란 화합물, 유기 규소 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을 불활성 유기 용매 중에서 접촉시키고, 반응시킴에 있어서 반응계 내에 비닐실란 화합물을 첨가한 후에 세정 처리를 실시하지 않는 것임으로써, 가용 성분인 비닐실란 화합물의 이탈(용출)을 억제하고, 나아가서는 세정 처리 후의 감압 건조를 불필요하게 함으로써 세정 처리 후의 비닐실란 화합물의 휘산이나 소실을 억제하며, 효과적으로 중합 활성을 향상시킬 수 있음과 함께, 중합체 입자의 응집을 억제하여, 얻어지는 중합체의 입체 규칙성이나 부피 밀도를 고도로 유지하면서 상기 중합체 입자의 응집물이 풀어질 때에 과생하는 중합체의 미분화물의 발생이나, 중합체 분말의 중합 반응기로서의 부작을 효과적으로 저감시킬 수 있다.
- [0169] 이와 같이, 본 발명에 따르면, 프탈산에스테르 이외의 전자 공여성 화합물을 이용한 경우라도, 중합 처리 시에 뛰어난 촉매 활성을 나타냄과 함께, 입체 규칙성 및 부피 밀도가 뛰어나고, 미조분의 함유량이 저감된 입도 분포가 뛰어난 올레핀류 중합체를 제조할 수 있는 올레핀류 중합 촉매를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0170] 다음에, 본 발명에 따른 올레핀류 중합체의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0171] 본 발명에 따른 올레핀류 중합체의 제조 방법은, 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 올레핀류 중합 촉매를, 하기 일반식 (I)
- [0172] $CH_2=CH-R^1$ (I)
- [0173] (단, R^1 은 수소 원자 혹은 탄소수 1~20의 탄화수소 잔기이다)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 1종 이상으로 접촉시키는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0174] 본 발명에 따른 올레핀류 중합체의 제조 방법에 있어서, 올레핀류의 중합은, 올레핀류의 단독 중합이어도 되고 공중합이어도 되며, 랜덤 공중합이어도 되고 블록 공중합이어도 된다.
- [0175] 본 발명에 따른 올레핀류 중합체의 제조 방법은, 올레핀류로서 하기 일반식 (I)
- [0176] $CH_2=CH-R^1$ (I)
- [0177] (단, R^1 은 수소 원자 혹은 탄소수 1~20의 탄화수소 잔기이다)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 1종 이상을 중합 대상으로 한다.
- [0178] 상기 일반식 (I)로 표시되는 올레핀류로서는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 비닐시클로헥산, 스티렌 등으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있고, 특히 프로필렌이 적합하다.
- [0179] 본 발명에 따른 올레핀류 중합체의 제조 방법에 있어서, 올레핀류의 중합은 공중합이어도 되고, 예를 들면, 프로필렌과 다른 올레핀류를 공중합하는 경우, 공중합되는 올레핀으로서는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 비닐시클로헥산, 스티렌 등으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, 특히, 에틸렌, 1-부텐이 적합하다.
- [0180] 본 발명에 따른 올레핀류 중합체의 제조 방법에 있어서, 프로필렌과 다른 올레핀류를 공중합시키는 경우, 프로필렌과 소량의 에틸렌을 코모노머로 하여 1단으로 중합하는 랜덤 공중합과, 제1 단계(제1 중합조)에서 프로필렌의 단독 중합을 행하고, 제2 단계(제2 중합조) 혹은 그 이상의 다단계(다단 중합조)에서 프로필렌과 에틸렌의 공중합을 행하는, 소위 프로필렌-에틸렌 블록 공중합을 들 수 있다.
- [0181] 본 발명에 따른 올레핀류 중합체의 제조 방법에 있어서, 특히 프로필렌의 단독 중합으로부터 블록 공중합으로 이행할 때에, 최종 제품 중의 겔 생성을 방지하기 위해서, 알코올류를 중합계에 첨가해도 된다.
- [0182] 알코올류의 구체적인 예로서는, 에틸알코올, 이소프로필알코올 등으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있고, 그 사용량은, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분 중의 티탄 원자 1몰에 대해 0.01~10몰인 것이 바람직하고, 0.1~2몰인 것이 보다 바람직하다.

- [0183] 본 발명에 따른 올레핀류 중합체의 제조 방법에 있어서는, 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분, 비닐실란 화합물, 비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기로부터 선택되는 적어도 1개의 기를 갖는 유기 규소 화합물, 및 유기 알루미늄 화합물을, 상기 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 부존재 하에서, 불활성 유기 용매 중에서 접촉시켜 올레핀류 중합 촉매를 제조함에 있어서, 반응계 내에 비닐실란 화합물을 넣은 후, 세정 처리를 실시하지 않고 올레핀류 중합 촉매를 조제하고, 얻어진 올레핀류 중합 촉매를 상기 일반식 (I)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 1종 이상으로 접촉시킴으로써 올레핀류 중합체를 제조한다.
- [0184] 본 발명에 따른 올레핀류 중합체의 제조 방법에 있어서는, 불활성 유기 용매의 존재 하에서도 부존재 하에서도 올레핀류의 중합 반응을 행할 수 있지만, 불활성 유기 용매의 존재 하에서 올레핀류의 중합 반응을 행하는 경우에는, 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매를 조제한 후, 올레핀류 중합 촉매를 단리하지 않고 그대로 올레핀류 중합체를 조제할 수 있는 점으로부터, 불활성 유기 용매의 존재하에 올레핀류의 중합 반응을 행하는 것이 바람직하다.
- [0185] 불활성 유기 용매로서는, 본 발명에 따른 올레핀류 중합 촉매의 조제에 이용한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0186] 본 발명에 따른 올레핀류 중합체의 제조 방법에 있어서, 프로필렌 등의 올레핀류는, 기체 및 액체 중 어느 상태라도 중합에 제공할 수 있다.
- [0187] 본 발명에 따른 올레핀류 중합체의 제조 방법에 있어서, 올레핀류의 중합 온도는, 실온 이상 200℃ 이하인 것이 바람직하고, 실온 이상 100℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0188] 본 발명에 따른 올레핀류 중합체의 제조 방법에 있어서, 올레핀류의 중합 압력은 10MPa 이하인 것이 바람직하고, 6MPa 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0189] 본 발명에 따른 올레핀류 중합체의 제조 방법에 있어서, 올레핀류는 연속 중합법으로 중합해도 되고, 배치식 중합법으로 중합해도 된다. 또한, 중합 반응을 1단으로 행해도 되고, 2단 이상의 다단으로 행해도 된다.
- [0190] 본 발명에 따른 올레핀류 중합체의 제조 방법에 있어서는, 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 올레핀류 중합 촉매를 사용하는 것이고, 올레핀류 중합 촉매를 구성하는 올레핀류 중합용 고체 촉매 성분이 프탈산에스테르 이외의 전자 공여성 화합물을 포함하는 것이라도, 유기 규소 화합물과 비닐실란 화합물을 병용함으로써, 이 비닐실란 화합물의 비닐기와 Ti 활성점이 전자적인 작용에 의해서 효과적으로 중합 활성을 향상시킬 수 있음과 함께, 상기 비닐실란 화합물의 비닐기가 상기 고체 촉매 성분의 Ti 활성점을 보호하고, 유기 알루미늄에 의한 과잉 반응을 억제함으로써 중합체 입자의 응집을 억제하며, 얻어진 중합체의 입체 규칙성이나 부피 밀도를 고도로 유지하면서 상기 중합체 입자의 응집물이 풀어질 때에 파생하는 중합체의 미분화물의 발생이나, 중합체 분말의 중합 반응기로의 부착을 효과적으로 저감시킬 수 있다.
- [0191] 이 때문에, 본 발명에 따르면, 프탈산에스테르 이외의 전자 공여성 화합물을 이용한 경우라도, 중합 처리 시에 뛰어난 촉매 활성을 나타냄과 함께, 입체 규칙성 및 부피 밀도가 뛰어나고, 미조분의 함유량이 저감된 입도 분포가 뛰어난 올레핀류 중합체를 간편하고 저비용으로 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0192] 실시예
- [0193] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예와 대비하면서 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이하의 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0194] 또한, 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 촉매 중 또는 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량은 JIS 8311-1997 「티탄 광석 중의 티탄 정량 방법」에 기재된 방법(산화 환원 적정)에 준하여 측정된 값을 의미한다.
- [0195] (실시예 1)
- [0196] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0197] 교반기를 구비하고, 질소 가스로 충분히 치환된, 용량 500ml의 둥근 바닥 플라스크에, 디에톡시마그네슘 20g 및 톨루엔 60ml를 넣어 현탁 상태로 했다. 그 다음에, 그 현탁액을 교반기를 구비하고, 질소 가스로 충분히 치환된, 용량 500ml의 둥근 바닥 플라스크에 미리 넣은 톨루엔 50ml 및 사염화티탄 40ml의 용액 중에 첨가하여 현탁액으로 했다. 그 다음에, 그 현탁액을 -6℃에서 1시간 반응시킨 후, 1-시클로헥센-1,2-디카복실산디-n-프로필 3.6ml와 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판 0.9ml를 첨가하고, 100℃까지 더 승온한 후, 교반하면서 2시간 반응 처리를 행했다. 반응 종료 후, 상청을 빼내어 사염화티탄을 40ml 추가하고, 100℃에서 2시간 더 반응시켜, 얻어진 반응 생성물을 100℃의 톨루엔 150ml로 4회 세정하고, 40℃의 n-헵탄 150ml로 6회 더 세정하여

고체 촉매 성분 (A1)을 얻었다.

- [0198] 고액 분리 후, 얻어진 고체 촉매 성분 (A1) 중의 티탄 함유량을 측정하 바 2.4질량%였다.
- [0199] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0200] 질소 가스로 완전하게 치환된 내용적 2.0리터의 교반기 장착 오토클레이브에, n-헵탄 7ml, 트리에틸알루미늄 1.32mmol, 디이소프로필디메톡시실란(DIPDMS) 0.13mmol, 비닐트리메틸실란 0.013mmol 및 상기 고체 촉매 성분 (A1)을 티탄 원자로서 0.0026mmol 넣고, 질소 분위기 하에서 20℃에서 10분간 접촉시킨 후, 세정 처리를 실시하지 않고 중합 촉매를 형성했다. 이 때, 고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄 원자에 대한 비닐트리메틸실란의 사용 몰비(비닐트리메틸실란의 양/고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄 원자의 양)는 5였다.
- [0201] 그 후, 상기와 같이 생성한 중합 촉매를 포함하는 함유액에 대해, 수소 가스 1.5리터, 액화 프로필렌 1.4리터를 넣고, 20℃에서 5분간 예비 중합을 행한 후에 승온하여 75℃에서 1시간 중합 반응을 행했다. 이 때의 고체 촉매 성분 1g 당의 중합 활성, 생성한 중합체의 부피 밀도(BD), 생성한 중합체의 멜트 플로우 레이트의 값(MFR), 생성한 중합체 중의 p-크실렌 가용분(XS)의 비율, 생성한 중합체의 입경 분포, 평균 입경(D50), 미분량(75 μm 이하), 조분량(1180 μm 이상)을 이하의 방법으로 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0202] <고체 촉매 성분 1g 당의 중합 활성>
- [0203] 고체 촉매 성분 1g 당의 중합 활성에 대해서는, 하기 식에 의해 구했다.
- [0204] 중합 활성(g-pp/g-촉매)=얻어진 중합체의 질량(g)/고체 촉매 성분의 질량(g)
- [0205] <중합체의 부피 밀도(BD)>
- [0206] 중합체의 부피 밀도(BD)는 JIS K6721에 따라서 측정했다.
- [0207] <중합체의 용융 흐름성(MFR)>
- [0208] 중합체의 용융 흐름성을 나타내는 멜트 플로우 레이트(MFR)는 ASTM D238, JIS K 7210에 준해 측정했다.
- [0209] <중합체의 크실렌 가용분(XS)>
- [0210] 교반 장치를 구비한 플라스크 내에, 4.0g의 중합체(폴리프로필렌)와 200ml의 p-크실렌을 넣고, 외부 온도를 크실렌의 비점 이상(약 150℃)으로 함으로써, 플라스크 내부의 p-크실렌의 온도를 비점하(137~138℃)로 유지하면서, 2시간에 걸쳐 중합체를 용해했다. 그 후 1시간에 걸쳐 액체의 온도를 23℃까지 냉각하고, 불용해 성분과 용해 성분을 여과 분별했다. 상기 용해 성분의 용액을 채취하고, 가열 감압 건조에 의해 p-크실렌을 증류 제거하며, 얻어진 잔류물을 크실렌 가용분(XS)으로 하고, 그 질량을 중합체(폴리프로필렌)에 대한 상대값(질량%)으로 구했다.
- [0211] <생성한 중합체의 입경 분포, 평균 입경(D50), 미분량(75 μm 이하) 및 조분량(1180 μm 이상)>
- [0212] 디지털 화상 해석식 입자 직경 분포 측정 장치(CAMSIZER, Horiba Ltd.제)를 이용하여, 하기의 측정 조건에 있어서 중합체의 체적 기준 적산 입도 분포의 자동 측정을 행함으로써, 입경 75 μm 이하의 미분량(질량(wt)%), 입경 1180 μm 이상의 조분량(질량(wt)%) 및 체적 기준 적산 입도로 50%의 평균 입경(D50)을 구했다.
- [0213] (측정 조건)
- [0214] 퍼넬 위치 : 6mm
- [0215] 카메라의 커버 에리어 : 베이직 카메라 3% 미만, 줌 카메라 10% 미만
- [0216] 목표 커버 에리어 : 0.5%
- [0217] 피더 폭 : 40mm
- [0218] 피더 컨트롤 레벨 : 57, 40초
- [0219] 측정 개시 레벨 : 47
- [0220] 최대 컨트롤 레벨 : 80
- [0221] 컨트롤의 기준 : 20

- [0222] 화상 레이트 : 50%(1:2)
- [0223] 입자 직경 정의 : 입자 1알갱이 마다 n회 측정된 마틴 직경의 최소값
- [0224] SPHT(구형성(球形性)) 피팅 : 1
- [0225] 클래스 상한값 : 대수 눈금으로 하여, 32 μm~4000 μm의 범위에서 50점을 선택
- [0226] (비교예 1)
- [0227] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0228] 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판 0.9ml를 이용하지 않고, 1-시클로헥센-1,2-디카복실산디-n-프로필 만을 합계 7ml 이용한 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매 성분 (A2)를 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 (A2) 중의 티탄 함유량을 측정된 바 2.9질량%였다.
- [0229] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0230] 얻어진 고체 촉매 성분 (A2)를 이용한 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 중합 촉매의 형성 및 중합을 행했다. 이 때의 고체 촉매 성분 1g 당의 중합 활성, 생성한 중합체의 부피 밀도(BD), 생성한 중합체의 멜트 플로우 레이트의 값(MFR), 생성한 중합체 중의 p-크실렌 가용분(XS)의 비율, 생성한 중합체의 입경 분포, 평균 입경(D50), 미분량(75 μm 이하), 조분량(1180 μm 이상)을, 실시예 1과 동일한 방법으로 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0231] (실시예 2)
- [0232] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0233] 1-시클로헥센-1,2-디카복실산디-n-프로필 7ml 대신에 동일 물량의 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판 을 이용한 이외에는, 비교예 1과 동일하게 고체 촉매 성분 (A3)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 (A3) 중의 티탄 함유량을 측정된 바 2.5질량%였다.
- [0234] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0235] 얻어진 고체 촉매 성분 (A3)을 이용한 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0236] (비교예 2)
- [0237] 비닐트리메틸실란을 이용하지 않은 이외에는, 실시예 2와 동일한 조건으로, 고체 촉매 성분의 조제, 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0238] (비교예 3)
- [0239] 비닐트리메틸실란을 이용하지 않은 이외에는, 실시예 1과 동일한 조건으로, 고체 촉매 성분의 조제, 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0240] (비교예 4)
- [0241] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0242] 교반기를 구비하고, 질소 가스로 충분히 치환된, 용량 500ml의 둥근 바닥 플라스크에, 디에톡시마그네슘 20g 및 톨루엔 60ml를 넣어 현탁 상태로 했다. 그 다음에, 그 현탁액을, 교반기를 구비하고, 질소 가스로 충분히 치환된, 용량 500ml의 둥근 바닥 플라스크에 미리 넣은 톨루엔 50ml 및 사염화티탄 40ml의 용액 중에 첨가하여 현탁액으로 하고, 그 현탁액을 5℃에서 1시간 반응시켰다. 그 후, 1-시클로헥센-1,2-디카복실산디-n-프로필 3.6ml 와 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판 0.9ml를 첨가하고, 100℃까지 승온한 후, 교반하면서 2시간 반응 처리했다. 반응 종료 후에 상청을 제거하고, 생성물을 80℃의 톨루엔 150ml로 4회 중간 세정한 후, 새롭게 톨루엔 80ml 및 사염화티탄 5ml를 첨가하고 교반하면서 110℃에서 2시간의 반응 처리를 행했다. 다시 상청을 제거하고, 새롭게 톨루엔 80ml 및 사염화티탄 5ml를 첨가하고 교반하면서 110℃에서 2시간의 반응 처리를 행한 후에 상청을 제거하고, 생성물을 40℃의 헵탄 150ml로 6회 세정하고, 여과, 건조하여 분말상의 고체 촉매 성분을 얻었다. 이 고체 촉매 성분 중의 티탄 함유량을 측정된 바 2.2 중량%였다.
- [0243] <중합 촉매의 형성 및 중합>

- [0244] 상기에서 얻어진 고체 촉매 성분 10g을 헵탄 100ml에 현탁시키고, 이 현탁액 중에 비닐트리메틸실란 23mmol을 첨가하고, 30℃에서 2시간 교반하면서 접촉시켰다.
- [0245] 이 때, 비닐트리메틸실란의 첨가량은, 고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄 원자량에 대한 비닐트리메틸실란 몰량의 비(비닐트리메틸실란량/고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄 원자량)로 5였다.
- [0246] 그 다음에, 생성물을 40℃의 헵탄 100ml로 2회 세정하고, 여과, 건조하여 분말상의 촉매 성분 (A4)를 얻었다. 이 촉매 성분을 분석한 바, 티탄이 2.1 중량%, 마그네슘 원자가 18.6 중량%, 염소 원자가 60.9 중량%였다.
- [0247] 얻어진 촉매 성분 (A4)를 이용하고, 또한 비닐트리메틸실란을 이용하지 않은 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0248] (실시예 3)
- [0249] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0250] 1-시클로헥센-1,2-디카복실산디-n-프로필 3.6ml 대신에 동일 몰량의 5-t-부틸-1,2-페닐렌디에틸카보네이트를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 고체 촉매 성분 (A5)를 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 (A5) 중의 티탄 함유량을 측정할 바 2.6질량%였다.
- [0251] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0252] 얻어진 고체 촉매 성분 (A5)를 이용한 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0253] (실시예 4)
- [0254] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0255] 1-시클로헥센-1,2-디카복실산디-n-프로필 7ml 대신에 동일 몰량의 5-t-부틸-1,2-페닐렌디에틸카보네이트를 이용한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 고체 촉매 성분 (A6)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 (A6) 중의 티탄 함유량을 측정할 바, 2.8질량%였다.
- [0256] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0257] 얻어진 고체 촉매 성분 (A6)을 이용한 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0258] (실시예 5)
- [0259] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0260] 1-시클로헥센-1,2-디카복실산디-n-프로필 대신에 동일 몰량의 3-에톡시-2-t-부틸프로피온산에틸을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 고체 촉매 성분 (A7)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 (A7) 중의 티탄 함유량을 측정할 바 1.9질량%였다.
- [0261] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0262] 얻어진 고체 촉매 성분 (A7)을 이용한 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0263] (비교예 5)
- [0264] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0265] 1-시클로헥센-1,2-디카복실산디-n-프로필 대신에 동일 몰량의 3-에톡시-2-t-부틸프로피온산에틸을 이용한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 고체 촉매 성분 (A8)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 (A8) 중의 티탄 함유량을 측정할 바 2.7질량%였다.
- [0266] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0267] 얻어진 고체 촉매 성분 (A8)을 이용하고, 비닐트리메틸실란을 이용하지 않은 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0268] (실시예 6)
- [0269] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0270] 1-시클로헥센-1,2-디카복실산디-n-프로필 3.6ml 대신에 동일 몰량의 2,3-디이소프로필숙신산디에틸을 이용한 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 고체 촉매 성분 (A9)를 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 (A9) 중의 티탄 함유량을 측정할 때 3.1질량%였다.
- [0271] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0272] 얻어진 고체 촉매 성분 (A9)를 이용한 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0273] (비교예 6)
- [0274] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0275] 1-시클로헥센-1,2-디카복실산디-n-프로필 7ml 대신에 동일 몰량의 2,3-디이소프로필숙신산디에틸을 이용한 이외에는, 비교예 1과 동일하게 고체 촉매 성분 (A10)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 (A10) 중의 티탄 함유량을 측정할 때 3.2질량%였다.
- [0276] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0277] 얻어진 고체 촉매 성분 (A10)을 이용하고, 비닐트리메틸실란을 이용하지 않은 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0278] (실시예 7)
- [0279] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0280] 1-시클로헥센-1,2-디카복실산디-n-프로필 3.6ml 대신에 동일 몰량의 2-벤질옥시에틸페닐카보네이트를 이용한 이외에는, 실시예 1과 동일하게 고체 촉매 성분 (A11)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 (A11) 중의 티탄 함유량을 측정할 때 3.0질량%였다.
- [0281] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0282] 얻어진 고체 촉매 성분 (A11)을 이용한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0283] (실시예 8)
- [0284] 비닐트리메틸실란의 첨가량을, 고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄 원자량에 대한 비닐트리메틸실란량의 몰비 (비닐트리메틸실란량/고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄 원자량)가 1이 되도록 변경한 이외에는, 실시예 7과 동일하게 하여, 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0285] (실시예 9)
- [0286] 비닐트리메틸실란의 첨가량을, 고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄 원자량에 대한 비닐트리메틸실란량의 몰비 (비닐트리메틸실란량/고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄 원자량)가 2가 되도록 변경한 이외에는, 실시예 7과 동일하게 하여, 고체 촉매 성분의 조제, 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0287] (실시예 10)
- [0288] 비닐트리메틸실란의 첨가량을, 고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄 원자량에 대한 비닐트리메틸실란량의 몰비 (비닐트리메틸실란량/고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄 원자량)가 15가 되도록 변경한 이외에는, 실시예 7과 동일하게 하여, 고체 촉매 성분의 조제, 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0289] (실시예 11)
- [0290] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0291] 실시예 1 <고체 촉매 성분의 조제>와 동일한 조작을 행하여, 고체 촉매 성분 (A12)를 얻었다.

- [0292] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0293] 고체 촉매 성분 (A1) 대신에 고체 촉매 성분 (A12)를 이용하고, 또한 n-헵탄 7ml 대신에 미네랄 오일(Shima Trading Co., Ltd.제, Hydrobrite 380) 7ml를 사용한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 촉매의 형성, 중합 및, 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0294] (비교예 7)
- [0295] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0296] 1-시클로헥센-1,2-디카복실산디-n-프로필 7ml 대신에 동일 물량의 2-벤질옥시에틸페닐카보네이트를 이용한 이외에는, 비교예 1과 동일하게 고체 촉매 성분 (A13)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 (A13) 중의 티탄 함유량을 측정하 바 2.8질량%였다.
- [0297] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0298] 얻어진 고체 촉매 성분 (A13)을 이용해 비닐트리메틸실란을 이용하지 않은 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0299] (실시예 12)
- [0300] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0301] 교반기를 구비하고, 질소 가스로 충분히 치환된, 용량 500ml의 둥근 바닥 플라스크에, 디에톡시마그네슘 20g 및 톨루엔 60ml를 넣고 현탁 상태로 했다. 그 다음에, 그 현탁액을, 교반기를 구비하고 질소 가스로 충분히 치환된, 용량 500ml의 둥근 바닥 플라스크에 미리 넣은 톨루엔 50ml 및 사염화티탄 40ml의 용액 중에 첨가해 현탁액으로 했다. 그 다음에, 그 현탁액을 -6℃에서 1시간 반응시킨 후, 2-에톡시에틸-1-메틸카보네이트 2.3ml와 2-이소프로필2-이소펜틸-1,3-디메톡시 프로판 0.9ml를 첨가하고, 100℃까지 더 승온한 후, 교반하면서 2시간 반응처리를 행했다. 반응 종료 후, 상청을 제거하고, 90℃의 톨루엔 150ml로 4회 세정했다. 얻어진 반응 생성물에 사염화티탄 20ml 및 톨루엔 100ml를 첨가하고, 100℃까지 승온하고, 15분 반응시키는 처리를 4회 행한 후, 40℃의 n-헵탄 150ml로 6회 세정해 고체 촉매 성분 (A14)를 얻었다.
- [0302] 고액 분리 후, 얻어진 고체 촉매 성분 (A14) 중의 티탄 함유량을 측정하 바 2.7질량%였다.
- [0303] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0304] 얻어진 고체 촉매 성분 (A14)를 이용하고, 디이소프로필디메톡시실란 대신에, 동일 물량의 시클로헥실메틸디메톡시실란을 이용한 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0305] (실시예 13)
- [0306] 비닐트리메틸실란의 첨가량을, 고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄 원자량에 대한 비닐트리메틸실란량의 몰비 (비닐실란량/고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄 원자량)가 10이 되도록 변경한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여, 고체 촉매 성분의 조제, 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0307] (실시예 14)
- [0308] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0309] 2-에톡시에틸-1-메틸카보네이트 2.3ml 대신에 동일 물량의 2-에톡시에틸-1-에틸카보네이트를 이용한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 고체 촉매 성분 (A15)를 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 (A15) 중의 티탄 함유량을 측정하 바 2.6질량%였다.
- [0310] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0311] 얻어진 고체 촉매 성분 (A15)를 이용한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여, 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0312] (실시예 15)
- [0313] <고체 촉매 성분의 조제>

- [0314] 2-이소프로필2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판 0.9ml 대신에 동일 몰량의 9,9-비스메톡시메틸플루오렌을 이용한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 고체 촉매 성분 (A16)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 (A15) 중의 티탄 함유량을 측정할 바 2.4질량%였다.
- [0315] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0316] 얻어진 고체 촉매 성분 (A16)을 이용한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0317] (비교예 8)
- [0318] 비닐트리메틸실란을 이용하지 않은 이외에는, 실시예 12와 동일한 조건으로, 고체 촉매 성분의 조제, 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0319] (실시예 16)
- [0320] 비닐트리메틸실란 대신에 동일 몰량의 디클로로디비닐실란을 이용한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여, 고체 촉매 성분의 조제, 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0321] (실시예 17)
- [0322] 비닐트리메틸실란 대신에 동일 몰량의 메틸트리비닐실란을 이용한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여, 고체 촉매 성분의 조제, 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0323] (실시예 18)
- [0324] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0325] 2-에톡시에틸-1-메틸카보네이트 2.3ml 대신에 동일 몰량의 말레산디에틸을 이용한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 고체 촉매 성분 (A17)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 (A17) 중의 티탄 함유량을 측정할 바 3.5질량%였다.
- [0326] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0327] 얻어진 고체 촉매 성분 (A17)을 이용한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0328] (실시예 19)
- [0329] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0330] 2-에톡시에틸-1-메틸카보네이트 2.3ml 대신에 동일 몰량의 벤질리덴말론산디에틸을 이용한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 고체 촉매 성분 (A18)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 (A18) 중의 티탄 함유량을 측정할 바 2.0질량%였다.
- [0331] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0332] 얻어진 고체 촉매 성분 (A18)을 이용한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0333] (실시예 20)
- [0334] <촉매 성분의 조제>
- [0335] 2-에톡시에틸-1-메틸카보네이트 2.3ml 대신에 동일 몰량의 2,3-디이소프로필숙신산디에틸을 이용한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여 고체 촉매 성분 (A19)를 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 (A19) 중의 티탄 함유량을 측정할 바 3.0질량%였다.
- [0336] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0337] 얻어진 고체 촉매 성분 (A19)를 이용한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0338] (실시예 21)

- [0339] <촉매 성분의 조제>
- [0340] 2-에톡시에틸-1-메틸카보네이트 2.3ml 대신에 동일 몰량의 2,4-펜탄디올디벤조에이트를 이용한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여 고체 촉매 성분 (A20)을 조제했다. 얻어진 고체 촉매 성분 (A20) 중의 티탄 함유량을 측정하 바 2.9질량%였다.
- [0341] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0342] 얻어진 고체 촉매 성분 (A20)을 이용한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0343] (실시예 22)
- [0344] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0345] 실시예 12의 <고체 촉매 성분의 조제>와 동일한 조작을 행하여, 고체 촉매 성분 (A21)을 얻었다.
- [0346] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0347] n-헵탄 7ml 대신에 미네랄 오일(Shima Trading Co., Ltd.제, Hydrobrite 380) 7ml를 사용한 이외에는 실시예 12와 동일하게 하여 중합 촉매의 형성, 중합 및, 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0348] (실시예 23)
- [0349] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0350] 교반기를 구비하고, 질소 가스로 충분히 치환된, 용량 500ml의 둥근 바닥 플라스크에, 디에톡시마그네슘 20g 및 톨루엔 60ml를 넣고 현탁 상태로 했다. 그 다음에, 그 현탁액을 교반기를 구비하고, 질소 가스로 충분히 치환된, 용량 500ml의 둥근 바닥 플라스크에 미리 넣은 톨루엔 50ml 및 사업화티탄 40ml의 용액 중에 첨가해 현탁액으로 했다. 그 다음에, 그 현탁액을 -6℃에서 1시간 반응시킨 후, 2-에톡시에틸-1-메틸카보네이트 2.3ml와 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판 0.9ml를 첨가하고, 100℃까지 더 승온한 후, 교반하면서 2시간 반응처리를 행했다. 반응 종료 후, 상청을 제거하고, 90℃의 톨루엔 150ml로 4회 세정했다. 얻어진 반응 생성물에 사업화티탄 20ml 및 톨루엔 100ml를 첨가하고, 100℃까지 승온하여, 15분 반응시키는 처리를 4회 행한 후, 40℃의 n-헵탄 150ml로 6회 세정했다. 그 다음에, 미네랄 오일(Shima Trading Co., Ltd.제, Hydrobrite 380) 중에 반응 생성물을 혼합하고, 슬러리화한 고체 촉매 성분 (A22)를 얻었다.
- [0351] 얻어진 고체 촉매 성분 (A22) 중의 티탄 함유량을 측정하 바 2.7질량%였다.
- [0352] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0353] 질소 가스로 완전하게 치환된 내용적 2.0리터의 교반기 장착 오토클레이브에, 미네랄 오일(Shima Trading Co., Ltd.제, Hydrobrite 380) 7ml, 트리에틸알루미늄 1.32mmol 및 시클로헥실메틸디메톡시실란 0.13mmol을 넣었다. 그 다음에, 비닐트리메틸실란 0.013mmol을 첨가한 상기 슬러리화한 고체 촉매 성분 (A22)를 티탄 원자로서 0.0026mmol 넣고, 질소 분위기 하에 20℃에서 10분간 접촉시킨 후, 세정 처리를 실시하지 않고 중합 촉매를 형성했다. 이 때, 고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄 원자에 대한 비닐트리메틸실란의 사용 몰비(비닐트리메틸실란의 양/고체 촉매 성분 중에 포함되는 티탄 원자의 양)는 5였다.
- [0354] 중합 및 얻어진 중합체의 평가는 실시예 1과 동일하게 하여 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0355] (비교예 9)
- [0356] 비닐트리메틸실란 대신에 동일 몰량의 디알릴디메틸실란을 이용한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여, 고체 촉매 성분의 조제, 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0357] (비교예 10)
- [0358] 비닐트리메틸실란을 이용하지 않은 이외에는, 실시예 20과 동일한 조건으로, 고체 촉매 성분의 조제, 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0359] (비교예 11)
- [0360] 비닐트리메틸실란을 이용하지 않은 이외에는, 실시예 21과 동일한 조건으로, 고체 촉매 성분의 조제, 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

- [0361] (실시예 24)
- [0362] <고체 촉매 성분의 조제>
- [0363] 무수 염화 마그네슘 75g, 데칸 375ml 및 2-에틸헥실알코올 300g을 135℃에서 4시간 가열하여 균일 용액으로 한 후, 이 용액 중에 2-에톡시에틸-1-메틸카보네이트 16.7ml를 첨가했다. 이와 같이 하여 얻어진 균일 용액을 실온에 냉각한 후, 이 균일 용액 중 113ml를 -20℃로 유지한 사염화티탄 300ml 중에 45분간에 걸쳐서 적하하여 넣었다. 적하 후, 액의 온도를 4시간에 걸쳐 110℃로 승온하고, 110℃에 도달한 시점에서 2-이소프로필2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판 1.6ml 및 2-에톡시에틸-1-메틸카보네이트 0.9ml를 첨가했다. 2시간 더 상기의 온도에서 교반한 후, 여과하고, 고체부를 데칸으로 세정함으로써 고체 촉매 성분 (A23)을 얻었다. 이 고체 촉매 성분 (A23) 중의 티탄 함유량은, 1.8질량%였다.
- [0364] <중합 촉매의 형성 및 중합>
- [0365] 얻어진 고체 촉매 성분 (A23)을 이용한 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여, 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0366] (비교예 12)
- [0367] 중합 촉매의 조제시에 비닐트리메틸실란을 이용하지 않은 이외에는, 실시예 24와 동일한 조건으로, 고체 촉매 성분의 조제, 중합 촉매의 형성, 중합 및 얻어진 중합체의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 1

	비닐실란 화합물 /Ti 비 [몰/몰]	중합 활성 [g/g]	중합체 부피 밀도 (BD) [g/mL]	용융 흐름성 (MFR) [g/10min]	크실렌 가용분 (XS) [질량%]	≤75 μ m 미분량 [질량%]	≥1180 μ m 조분량 [질량%]	평균 입경 (D50) [μ m]
실시예 1	5	52,400	0.43	8.3	1.2	0.3	0.1	590
비교예 1	5	31,200	0.41	11	1.5	1.1	0.5	520
실시예 2	5	34,900	0.40	16	0.8	0.9	0.0	510
비교예 2	0	27,900	0.39	18	1.0	2.1	0.5	500
비교예 3	0	28,200	0.42	7.9	1.3	2.0	0.9	500
비교예 4	5	30,400	0.42	9	1.4	1.7	0.8	510
실시예 3	5	46,500	0.40	5.3	1.9	0.5	0.0	530
실시예 4	5	35,300	0.40	5.1	2.6	1.0	0.0	520
실시예 5	5	59,400	0.44	12	0.8	0.2	0.1	610
비교예 5	0	31,500	0.43	15	2.6	1.9	1.0	490
실시예 6	5	45,800	0.41	6.9	1.3	0.6	0.0	550
비교예 6	0	28,800	0.40	5.1	1.5	2.6	0.9	500
실시예 7	5	63,600	0.42	14	1.1	0.6	0.1	610
실시예 8	1	46,400	0.42	14	1.1	0.5	0.0	580
실시예 9	2	52,000	0.42	13	1.0	0.3	0.0	560
실시예 10	15	54,600	0.42	17	1.0	0.6	0.1	570
실시예 11	5	49,200	0.43	8.0	1.2	0.3	0.1	560
비교예 7	0	25,400	0.41	4.1	1.2	3.1	0.9	470

[0368]

표 2

	비닐실란 화합물 /Ti 비 [몰/몰]	중합 활성 [g/g]	중합체 부피 밀도 (BD) [g/mL]	응용 흐름성 (MFR) [g/10min]	크실렌 가용분 (XS) [질량%]	≤75 μm 미분량 [질량%]	≥1180 μm 조분량 [질량%]	평균 입경 (D50) [μm]
실시예 12	5	60, 200	0.42	18	1.5	0.3	0.1	630
실시예 13	10	62, 400	0.42	15	1.5	0.2	0.1	630
실시예 14	5	58, 200	0.42	23	1.6	0.4	0.1	620
실시예 15	5	65, 600	0.42	20	1.7	0.5	0.1	620
비교예 8	0	29, 400	0.41	27	1.7	1.8	1.1	480
실시예 16	5	34, 900	0.41	18	1.3	0.9	0.0	530
실시예 17	5	32, 600	0.41	17	1.5	1.0	0.1	520
비교예 9	5	28, 300	0.41	19	1.5	1.7	0.6	470
실시예 18	5	45, 100	0.43	36	3.0	0.4	0.0	560
실시예 19	5	66, 700	0.42	22	2.2	0.6	0.1	630
실시예 20	5	53, 300	0.41	13	1.6	0.6	0.1	570
비교예 10	0	33, 000	0.40	12	1.7	2.2	1.1	520
실시예 21	5	56, 200	0.42	11	2.3	0.4	0.0	600
실시예 22	5	58, 500	0.42	17	1.5	0.3	0.1	600
실시예 23	5	61, 800	0.42	18	1.5	0.2	0.1	630
비교예 11	0	32, 500	0.41	13	2.5	1.6	1.4	500

[0369]

표 3

	비닐실란 화합물 /Ti 비 [몰/몰]	중합 활성 [g/g]	중합체 부피 밀도 (BD) [g/mL]	응용 흐름성 (MFR) [g/10min]	크실렌 가용분 (XS) [질량%]	≤75 μm 미분량 [질량%]	≥1180 μm 조분량 [질량%]	평균 입경 (D50) [μm]
실시예 24	5	49, 100	0.38	22	1.8	0.3	0.0	570
비교예 12	0	28, 700	0.36	33	2.0	2.0	1.0	500

[0370]

[0371]

표 1~표 3으로부터, 실시예 1~실시예 24에서 얻어진 올레핀류 중합 촉매는, 마그네슘 화합물, 티탄할로젠 화합물 및 전자 공여성 화합물로서 프탈산에스테르 구조를 갖지 않고 디올 골격을 갖는 제1 전자 공여성 화합물을 포함하는 고체 촉매 성분, 비닐실란 화합물, 비닐기를 갖지 않고 알콕시기 및 아미노기로부터 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 유기 규소 화합물, 및 유기 알루미늄 화합물을, 하기 올레핀류의 부존재 하에서 불활성 유기 용매 중에서 접촉시킴에 있어서, 반응계 내에 비닐실란 화합물을 첨가한 후, 세정 처리를 실시하지 않고 조제된 것임으로써, 프탈산에스테르 이외의 전자 공여성 화합물을 포함하고, 또한 유기 규소 화합물을 포함하는 경우라도, 중합 처리시에 전자 공여성 화합물로서 프탈산에스테르를 이용한 경우와 동일한 뛰어난 촉매 활성을 나타냄과 함께, 입체 규칙성 및 부피 밀도가 뛰어나 미조분의 함유량이 저감된 입도 분포가 뛰어난 올레핀류 중합체를

간편하고 또한 저비용으로 제조할 수 있는 올레핀류 중합 촉매를 제조하는 방법을 제공할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0372] 한편, 표 1~표 3으로부터, 비교예 1~비교예 12에서 얻어진 올레핀류 중합 촉매는, 질소 분위기 등의 불활성 가스 분위기 하에서, 비닐실란 화합물을 이용하지 않고 중합 촉매를 형성시켜 얻어진 것인 등, 특정 성분을 이용하지 않고 조제된 것이거나, 반응계 내에 비닐실란 화합물을 첨가한 후에 세정 처리를 실시하여 이루어지고, 배위성이 약한 비닐실란 화합물이 제거되어 중합 활성점의 보호 작용이 상실된 것이기 때문에, 프로필렌 등의 올레핀과 접촉시켰을 때, 중합 반응이 급격하게 개시되고, 입자의 붕괴나 활성점의 활성 상실이 일어나, 현저한 중합 활성의 저하나, 미조분의 증가가 일으켜지는 것을 알 수 있다.

[0373] 산업상의 이용 가능성

[0374] 본 발명에 따르면, 프탈산에스테르 이외의 전자 공여성 화합물을 이용한 경우라도, 중합 처리 시에 뛰어난 촉매 활성을 나타냄과 함께, 입체 규칙성 및 부피 밀도가 뛰어나고, 미조분의 함유량이 저감된 입도 분포가 뛰어난 올레핀류 중합체를 제조할 수 있는 올레핀류 중합 촉매를 제조하는 방법을 제공할 수 있음과 함께, 상기 방법으로 얻어진 올레핀류 중합 촉매를 이용하여 간편하고 또한 저비용으로 올레핀류를 중합하는 올레핀류 중합체의 제조 방법을 제공할 수 있다.