



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월11일

(11) 등록번호 10-2201013

(24) 등록일자 2021년01월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 110/06 (2006.01) C08F 4/02 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01) C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 110/06 (2013.01)

C08F 4/022 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7009415

(22) 출원일자(국제) 2018년09월07일

심사청구일자 2020년03월31일

(85) 번역문제출일자 2020년03월31일

(65) 공개번호 10-2020-0042537

(43) 공개일자 2020년04월23일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/074086

(87) 국제공개번호 WO 2019/052900

국제공개일자 2019년03월21일

(30) 우선권주장

17191417.9 2017년09월15일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070029113 A

(73) 특허권자

바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘

이탈리아 20121 밀라노 비아 폰타치오 10

(72) 발명자

브리타, 디에고

이탈리아 페라라 44122, 12 도네가니 피.엘이 지.

바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘. 내

아리치 드 피네티, 니콜로

이탈리아 페라라 44122, 12 도네가니 피.엘이 지.

바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘. 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 박수용

(54) 발명의 명칭 올레핀 중합용 촉매 성분의 제조 방법

(57) 요약

염화마그네슘계 담지체 상의 Ti 화합물 및 선택적으로 전자 공여체를 포함하는, $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 올레핀(여기서 R은 수소 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 라디칼임)의 (공)중합용 고체 촉매 성분의 제조 방법으로서, 상기 방법은, 화학식 $(\text{MgCl}_m\text{X}_{2-m}) \cdot n\text{LB}$ (여기서, m 은 0 내지 2의 범위이고, n 은 0 내지 6의 범위이고, X 는 독립적으로 R^1 , OR^1 , $-\text{OCOR}^1$ 또는 $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^1$ 기이고, R^1 은 C_1-C_{20} 탄화수소 기이며, LB 는 루이스 염기임)의 Mg계 화합물을, 적어도 Ti-Cl 결합을 가진 Ti 화합물을 Ti/Mg 몰비가 3을 초과하는 양으로 포함하는 액체 매체와 반응시키는, 0 내지 150℃ 범위의 온도에서 수행되는 하나 이상의 단계(a); 및 상기 단계(a)로부터 생성되는 고체 입자를 10 내지 100℃ 범위의 온도에서 탄화수소를 포함하는 액체 매체 중에 현탁시키는 적어도 하나의 단계(b)를 포함하며, 상기 방법은, 상기 단계(a) 및/또는 (b) 중의 적어도 하나의 단계가, Mg 화합물의 양에 대하여, 50 중량% 초과 SiO_2 단위를 함유하는 0.2 내지 20.0 중량%의 고체 화합물의 입자의 존재하에 수행되는 것을 특징으로 하는, 방법이 개시된다.

(52) CPC특허분류

C08F 4/025 (2013.01)

C08F 4/6465 (2013.01)

C08F 4/6545 (2013.01)

C08F 4/65916 (2013.01)

(72) 발명자

푸스코, 오펔리아

이탈리아 페라라 44122, 12 도네가니 피.엘이 지.

바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘. 내

가디, 베네데타

이탈리아 페라라 44122, 12 도네가니 피.엘이 지.

바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘. 내

명세서

청구범위

청구항 1

염화마그네슘계 담지체 상의 Ti 화합물 및 선택적으로 전자 공여체를 포함하는, $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 올레핀(여기서 R은 수소 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 라디칼임)의 (공)중합용 고체 촉매 성분의 제조 방법으로서, 상기 방법은, 화학식 $(\text{MgCl}_m\text{X}_{2-m}) \cdot n\text{LB}$ (여기서, m 은 0 내지 2의 범위이고, n 은 0 내지 6의 범위이고, X 는 독립적으로 할로젠, R^1 , OR^1 , $-\text{OCOR}^1$ 또는 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^1$ 기이고, R^1 은 C_1-C_{20} 탄화수소 기이며, LB 는 루이스 염기임)의 Mg계 화합물을, 적어도 Ti-Cl 결합을 가진 Ti 화합물을 Ti/Mg 몰비가 3을 초과하는 양으로 포함하는 액체 매체와 반응시키는, 0 내지 150°C 범위의 온도에서 수행되는 하나 이상의 단계(a); 및 상기 단계(a)로부터 생성되는 고체 입자를 10 내지 100°C 범위의 온도에서 탄화수소를 포함하는 액체 매체 중에 현탁시키는 적어도 하나의 단계(b)를 포함하며, 상기 방법은, 상기 단계(a) 및/또는 (b) 중의 적어도 하나의 단계가, Mg 화합물의 양에 대하여, 50 중량% 초과인 SiO_2 단위를 함유하고 1 내지 $100\ \mu\text{m}$ 범위의 평균 입자 크기를 갖는 0.2 내지 20.0 중량%의 고체 화합물의 입자의 존재하에 수행되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 50 중량% 초과인 SiO_2 단위를 함유하는 상기 고체 화합물이 1 내지 $30\ \mu\text{m}$ 범위의 평균 입자 크기를 갖는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 50 중량% 초과인 SiO_2 단위를 함유하는 상기 고체 화합물이 실리카, 실리케이트 및 규조토로부터 선택되는, 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 50 중량% 초과인 SiO_2 단위를 함유하는 상기 고체 화합물이 탈크인, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 50 중량% 초과인 SiO_2 단위를 함유하는 상기 고체 화합물의 양이 단계(a)에서 사용되는 Mg 화합물의 양에 대하여 0.5 내지 10 중량%의 범위인, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 50 중량% 초과인 SiO_2 단위를 함유하는 상기 고체 화합물이 단계(a)에서 존재하는, 방법.

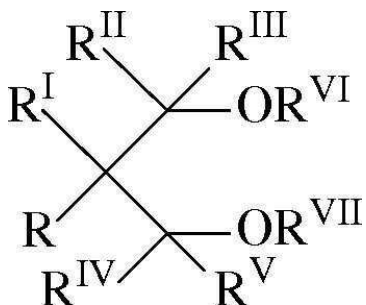
청구항 7

제1항에 있어서, 50 중량% 초과인 SiO_2 단위를 함유하는 상기 고체 화합물이 단계(b)에서 첨가되는, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계(a)에서, 선택적으로 치환된 방향족 폴리카복실산의 알킬 및 아릴 에스테르, 말론산의 에스테르, 글루타르산의 에스테르, 말레산의 에스테르, 숙신산의 에스테르; 디카바메이트, 모노에스테르 모노카바메이트 및 모노에스테르 모노카보네이트로부터 선택되는 디올 유도체; 및 하기 화학식(I)의 1,3-디에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 전자 공여체 화합물을 사용하는 것을 추가로 포함하는, 방법:

[화학식 I]



(상기 식에서, R, R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV} 및 R^V는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼이고; R^{VI} 및 R^{VII}은 서로 동일하거나 상이하며, R^{VI} 및 R^{VII}이 수소일 수 없다는 것을 제외하고는 R 내지 R^V와 동일한 의미를 가지며; R 내지 R^{VII}기 중의 하나 이상은 결합되어 사이클을 형성할 수 있음).

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 Mg, Ti 및 할로겐 원소, 및 선택적으로 적어도 전자 공여체 화합물을 포함하는, 올레핀, 특히 프로필렌의 (공)중합용 지글러-나타 촉매 성분의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 올레핀의 중합을 위해 산업적으로 사용되는 지글러-나타 촉매는 티타늄 화합물 및 선택적으로, 액체 형태일 수 있는 Al-알킬 화합물과의 접촉에 의해 활성화된 내부 전자 공여체 화합물이 담지된 마그네슘 디할라이드로 구성된 고체 촉매 성분을 포함할 수 있다.

[0003] 고체 촉매 성분의 제조는 이염화마그네슘 또는 그의 전구체일 수 있는 Mg 화합물을 전자 공여체 화합물의 선택적인 존재하에 티타늄 화합물과 반응시키는 하나 이상의 단계를 포함할 수 있다. 마지막으로, 촉매 고체를 액체

탄화수소로 세척한 다음 건조시킨다.

- [0004] 반응 및 세척 단계는, 액체 티타늄 화합물 또는 액체 탄화수소 또는 이들 둘 모두로 구성될 수 있는 과량의 액상 중에 고체를 현탁시킴으로써 얻어진 슬러리에서 수행될 수 있다. 이어서, 슬러리 단계에서, 각각의 연속적인 단계에서 생성된 고체 촉매 전구체로부터 액체를 분리하는 것이 중요한 측면이다. 제거 시간을 단축시키면 생산성을 높일 수 있고 원하는 제품과 부산물 사이의 접촉을 최소화시킬 수 있다.
- [0005] 슬러리 단계가 비교적 고온에서 수행되는 경우, 일부 성분, 예를 들면 전자 공여체는 분해 문제로 영향을 받을 수 있다. 이러한 경우, 액상의 빠른 제거는 분해 과정을 최소화하고 보다 신뢰할 수 있는 촉매를 생성할 것이다.
- [0006] 국제특허 공개 제 WO 03/076480 호는 여과에 의해 액상을 제거하는 일련의 슬러리 단계를 통하여 지글러-나타 촉매를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 이러한 기술은 경우에 따라서는 효율적일 수 있지만, 이러한 기술은 또한 필터 수단이 막힐 수 있거나 제조할 촉매 등급의 입자 크기에 기초하여 변경될 필요가 있기 때문에 필터 수단의 교체와 같은 추가적인 절차를 수반한다.
- [0007] 사이퍼닝(siphoning)은 슬러리의 액상을 제거하는 대안적인 방법이다. 고체 회수 측면에서 효율적이기 위하여, 사이퍼닝은 고체 입자 침강이 완결된 후에 수행되어야만 한다. 따라서, 공정의 효율 및 생산성은 고체 침강 단계의 침강 시간에 절대적으로 의존한다.
- [0008] 따라서, 촉매 성능을 변화시키지 않고 유지하는 동시에 슬러리 중에서의 촉매 입자의 침강 시간을 단축시키는 방법을 찾는 것이 유용할 것이다.
- [0009] 놀랍게도, 상기는 Ti 화합물과의 반응 단계 및/또는 탄화수소 세척이 특정 화합물의 존재하에 수행되는 경우에 달성되는 것으로 밝혀졌다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 따라서, 본 개시의 목적은, 염화마그네슘계 담지체 상의 Ti 화합물 및 선택적으로 전자 공여체를 포함하는, $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 올레핀(여기서 R은 수소 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 라디칼임)의 (공)중합용 고체 촉매 성분의 제조 방법으로서, 상기 방법은, 화학식 $(\text{MgCl}_m\text{X}_{2-m}) \cdot n\text{LB}$ (여기서, m은 0 내지 2의 범위이고, n은 0 내지 6의 범위이고, X는 독립적으로 할로젠, R^1 , OR^1 , $-\text{OCOR}^1$ 또는 $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^1$ 기이고, R^1 은 C_1-C_{20} 탄화수소 기이며, LB는 루이스 염기임)의 Mg계 화합물을, 적어도 Ti-Cl 결합을 가진 Ti 화합물을 Ti/Mg 몰비가 3을 초과하는 양으로 포함하는 액체 매체와 반응시키는, 0 내지 150°C 범위의 온도에서 수행되는 하나 이상의 단계(a); 및 상기 단계(a)로부터 생성되는 고체 입자를 10 내지 100°C 범위의 온도에서 탄화수소를 포함하는 액체 매체 중에 현탁시키는 적어도 하나의 단계(b)를 포함하며, 상기 방법은, 상기 단계(a) 및/또는 (b) 중의 적어도 하나의 단계가, Mg 화합물의 양에 대하여, 50 중량% 초과와 SiO_2 단위를 함유하고 1 내지 $100\ \mu\text{m}$, 바람직하게는 1 내지 $30\ \mu\text{m}$ 범위의 평균 입자 크기를 갖는 0.2 내지 20.0 중량%의 고체 화합물의 입자의 존재하에 수행되는 것을 특징으로 하는, 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 바람직하게는, 50 중량% 초과와 SiO_2 단위를 함유하는 고체 화합물은 실리카, 실리케이트 및 규조토로부터 선택된다. 실리케이트 중에서도, 탈크와 같은 필로실리케이트가 특히 바람직하다. 바람직한 유형의 실리카는 친수성 실리카, 즉, 소수성으로 만들기 위해 변형되지 않은 실리카이다. 또한, 규조토를 사용하는 것이 바람직하다. 셀라이트®(Celite®)라는 명칭으로 상품화된 규조토를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0012] 50 중량% 초과와 SiO_2 단위를 함유하는 고체 화합물의 양은 바람직하게는 단계(a)에서 Mg 화합물의 양에 대하여 0.5 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 범위이다.
- [0013] 특정의 구현예에서, 50 중량% 초과와 SiO_2 단위를 함유하는 고체 화합물이 단계(a)에 존재한다.
- [0014] 평균 입자 크기는 실험 단락에서 제시되는 절차에 따라 수행된 결정으로부터 얻어진 P50 값으로서 정의된다. 특

히, 이러한 결정은 분말을 미리 초음파 처리함으로써 얻어진, 응집체를 함유하지 않은 분말 샘플에 대해 수행된다.

[0015] 바람직하게는, 단계(a)는 50 중량% 초과 SiO_2 단위를 함유하는 고체 화합물을 현탁시킴으로써 수행되고, 액체 매체 중의 Mg 화합물은 화학식 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_{q-y}\text{Cl}_y$ 의 티타늄 화합물을 포함하며, 상기 화학식에서 q 는 티타늄의 원자 개이고, y 는 1 내지 q의 수이며, R^1 은 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 탄화수소 기이다.

[0016] 이들 중에서도, 티타늄 테트라할라이드 또는 할로젠 알코올레이트와 같은 티타늄 폴리할로겐화 화합물이 특히 바람직하다. 바람직한 특성의 티타늄 화합물은 TiCl_4 및 $\text{Ti}(\text{OEt})\text{Cl}_3$ 이다.

[0017] Ti 화합물을 포함하는 액체 매체는 또 다른 액체 희석제 중의 Ti 화합물의 혼합물일 수 있다. 바람직한 희석제는 실온에서 액체인, 선택적으로 염소화된 탄화수소이다. 매우 바람직한 구현예에서, 액체 매체는 액체 티타늄 화합물로 구성된다.

[0018] 하나 이상의 단계(a)의 첫 번째 단계에서 출발 화합물로서 사용되는 마그네슘계 화합물은 바람직하게는 화학식 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{R}^1\text{OH}$ 의 부가물 중에서 선택되며, 상기 화학식에서 n은 0.1 내지 6의 수이고, R^1 은 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼이다. 바람직하게는, n은 1 내지 5, 보다 바람직하게는 1.5 내지 4.5의 범위이다. 바람직한 구현예에서, R^1 은 에틸이다.

[0019] 부가물은, 알코올 및 염화 마그네슘을 혼합하고, 부가물의 용융 온도(100 내지 130℃)에서 교반 조건 하에 작동 시킴으로써 적절하게 제조될 수 있다. 이어서, 부가물을, 상기 부가물과 혼화되지 않는 불활성 탄화수소와 혼합함으로써 에멀전을 생성시키고, 이를 신속하게 급냉시켜 상기 부가물을 구형 입자 형태로 고화시킨다. 이러한 절차에 따라 제조된 구형 부가물의 예가 미국 특허 제4,399,054 호 및 미국 특허 제4,469,648 호에 기술되어 있다.

[0020] 구형화 공정(spherulization process)을 위한 다른 유용한 방법은, 예를 들면, 미국 특허 제5,100,849 호 및 미국 특허 제4,829,034 호에 기술되어 있는 분무 냉각 방법이다. 바람직한 최종 알코올 함량을 갖는 부가물은 부가물 제조 시에 선택된 양의 알코올을 직접 사용함으로써 얻을 수 있다.

[0021] 상술된 부가물을 Ti 화합물과 직접 반응시킬 수 있거나 또는 이를 미리 열 제어식 탈알코올화(thermal controlled dealcoholation)(80 내지 130℃)시킴으로써, 알코올의 물수가 감소되고 그의 다공성이 증가된 부가물을 얻을 수 있다. 탈알코올화가 수행되는 경우, Mg의 몰당 알코올의 물수는 3 미만, 바람직하게는 0.1 내지 2.5로 감소될 수 있다.

[0022] Mg계 화합물, 특히 MgCl_2 -알코올 부가물과 Ti 화합물 사이의 반응은 Mg계 화합물 및 50 중량% 초과 SiO_2 단위를 함유하는 고체 화합물을 과량의 냉각된 TiCl_4 (예를 들면 0℃) 중에 현탁시킴으로써 수행될 수 있다. 혼합물을 60 내지 140℃ 범위의 온도까지 가열한 다음, 그 온도에서 0.1 내지 4 시간, 바람직하게는 0.5 내지 2 시간 동안 유지시킨다.

[0023] 반응 시간이 종료된 후, 단계(a)에서의 교반을 중단하고, 고체 입자를 침전시킨다. 침강이 완결된 후, 액상을 제거한다. 완전한 침강의 표시는 고상 위의 액상이 투명해지는 것을 관찰한 결과일 수 있다. 또한, 적절한 광 검출기를 사용하여 액상을 통과하는 광량을 규칙적으로 검출함으로써 보다 정확한 표시가 이루어질 수 있다. 액상을 통과하는 광량이 더 이상 증가하지 않으면, 침강 공정이 완결되었다고 결론지을 수 있다. 매우 암색의 현탁액의 경우, 반응기 바닥으로부터 동일한 높이에서 액상을 지속적으로 사이퍼닝하지만, 회수가 증가한 후, 액체와 함께 제거된 고체 입자의 양을 검출함으로써 학습 곡선을 개발하는 것에 기초하여 대안적인 방법이 사용될 수 있다. 검출되는 양이 실제로 무시될 수 있는 경우, 침강은 완료된 것으로 간주된다. 50 중량% 초과 SiO_2 단위를 함유하는 고체 화합물을 사용하면 짧은 시간에 액체와 함께 제거되는 고체 입자의 최소량에 도달하는데 도움이 된다.

[0024] 반응 단계(a)는 동일하거나 상이한 조건하에서 1회 이상 반복될 수 있다. 예를 들면, 처리 온도 및 시간은 변경될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 단계(a)의 횟수는 1회 내지 3회로 이루어진다.

[0025] 반복 단계(a)에서, 50 중량% 초과 SiO_2 단위를 함유하는 새로운 고체 화합물을 첨가할 수 있다. 그러나, 바람

직한 구현예는 일련의 단계(a)의 첫 번째 단계에서 상기 화합물을 첨가하고, 바람직하게는 단계(b)에서는 상기 화합물을 첨가하지 않는 것을 포함한다.

[0026] 사용되는 경우, 전자 공여체 화합물은 Mg계 화합물과 액체 Ti 화합물 사이의 하나 이상의 반응 단계(a) 중에 원하는 비율로 첨가될 수 있다.

[0027] 바람직하게는, 전자 공여체 화합물은 적어도 Mg계 화합물과 Ti 화합물 사이의 반응의 제1 단계(a) 중에 첨가된다. 경우에 따라, 이러한 처리는 1회 또는 2회 추가로 반복될 수 있다.

[0028] 다른 구현예에서, 전자 공여체 화합물은, 국제특허 공개 제 W02004/106388 호에 기술된 바와 같이, 상기 부가물과 Ti 화합물 사이의 상술된 반응에 의해 얻어진 고체 중간체 촉매 성분에 새로운 반응물로서 첨가될 수 있다.

[0029] 최종 단계(a)의 마지막에, 고체 촉매 성분은 단계(b)로 처리되며, 그에 따라 바람직하게는 염소 이온이 전위차 적정에 의해 더 이상 검출될 수 없을 때까지 탄화수소 용매를 사용한 세척이 수행된다.

[0030] 생성된 고체를 탄화수소 용매에 현탁시킨 다음, 10 내지 100°C 범위의 온도에서 1분 내지 1시간 범위의 시간 동안 교반한다. 단계(a)에서 첨가되지 않은 경우, 50 중량% 초과와 SiO₂ 단위를 함유하는 고체 화합물은 단계(b)에서 동일한 방법론 및 양으로 첨가될 수 있다.

[0031] 최종 고체 촉매 성분의 입자는 구형 형태 및 5 내지 150 μm, 바람직하게는 20 내지 100 μm, 보다 바람직하게는 30 내지 90 μm 범위의 평균 직경을 가질 수 있다. 구형 형태를 갖는 입자로서, 더 긴 축과 더 짧은 축 사이의 비는 1.5 이하, 바람직하게는 1.3 이하인 것으로 간주된다.

[0032] 일반적으로, Mg의 양은 바람직하게는 고체 촉매 성분의 총 중량에 대하여 8 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 25 중량%의 범위이다.

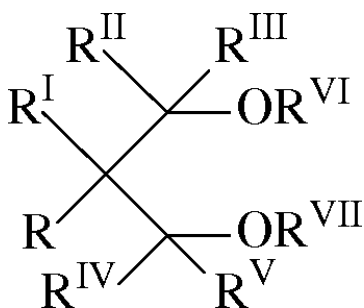
[0033] Ti의 양은 고체 촉매 성분의 총 중량에 대하여 0.5 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.7 내지 3 중량%의 범위일 수 있다.

[0034] 사용되는 경우, 내부 전자 공여체는 에테르, 아민, 실란, 카바메이트, 케톤, 지방족 산의 에스테르, 선택적으로 치환된 방향족 모노 또는 폴리카복실산의 알킬 및 아릴 에스테르, 디카바메이트, 모노에스테르 모노카바메이트 및 모노에스테르 모노카보네이트 중에서 선택된 디올 유도체, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0035] 내부 공여체가 선택적으로 치환된 방향족 폴리카복실산의 알킬 및 아릴 에스테르로부터 선택되는 경우, 바람직한 공여체는 프탈산의 에스테르이다. 지방족 산의 바람직한 에스테르는 말론산, 글루타르산, 말레산 및 숙신산으로부터 선택된다. 이러한 에스테르의 구체예는 n-부틸프탈레이트, 디-이소부틸프탈레이트, 및 디-n-옥틸프탈레이트이다.

[0036] 바람직하게는, 에테르는 하기 화학식(I)의 1,3-디에테르로부터 선택될 수 있다:

[0037] [화학식 I]



[0038]

[0039] (상기 식에서, R, R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV} 및 R^V는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼이고; R^{VI} 및 R^{VII}은 서로 동일하거나 상이하며, R^{VI} 및 R^{VII}이 수소일 수 없다는 것을 제외하고는 R 내지 R^V와 동일한 의미를 가지며; R 내지 R^{VII}기 중의 하나 이상은 결합되어 사이클을 형성할 수 있음). R^{VI} 및 R^{VII}이 C₁-C₄ 알킬 라디칼로부터 선택되는 1,3-디에테르가 특히 바람직하다.

- [0040] 또한, 상술된 공여체의 혼합물을 사용할 수 있다. 특정의 혼합물은 국제특허 공개 제 W02011/061134 호에 개시된 바와 같은 숙신산의 에스테르 및 1,3-디에테르로 구성된 것이다.
- [0041] 일반적으로, 고체 촉매 성분 중의 전자 공여체 화합물의 최종적인 양은 고체 촉매 성분의 총 중량에 대하여 0.5 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 내지 25 중량%의 범위일 수 있다.
- [0042] 본 개시에 따라 얻어지는 고체 촉매 성분은 20 내지 500 m²/g, 바람직하게는 50 내지 400 m²/g 범위의 (브루나우어-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller)(B.E.T.) 방법에 의해 결정된) 표면적, 및 0.2 cm³/g 이상, 바람직하게는 0.3 내지 0.6 cm³/g의 (BET 방법에 의해 결정된) 총 기공률(total porosity)을 나타낼 수 있다. 1 μm 이하의 반경을 가진 기공에 기인한 기공률(Hg 방법)은 0.3 내지 1.5 cm³/g, 바람직하게는 0.45 내지 1 cm³/g의 범위일 수 있다.
- [0043] 고체 촉매 성분은 바람직하게는 5 내지 120 μm, 보다 바람직하게는 10 내지 100 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는다.
- [0044] 본 개시의 방법은 촉매 성능에 영향을 미치지 않으면서 50 중량% 초과인 SiO₂ 단위를 함유하는 고체 화합물을 고체 촉매 성분으로 혼합시킨다. 따라서, 이를 촉매 분말로부터 전혀 제거할 필요가 없는 것이 유리하다.
- [0045] 본 개시의 방법에 따라 제조되는 고체 촉매 성분은 그를 유기 알루미늄 화합물과 반응시킴으로써 올레핀 중합용 촉매로 전환된다.
- [0046] 유기 알루미늄 화합물은 바람직하게는, 예를 들면, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄 및 트리-n-옥틸알루미늄과 같은 트리알킬 알루미늄 화합물로부터 선택된다. 또한, 알킬알루미늄 할라이드, 알킬알루미늄 하이드라이드, 또는 AlEt₂Cl 및 Al₂Et₃Cl₃와 같은 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드를 선택적으로 상술한 트리알킬알루미늄과의 혼합물로 사용할 수도 있다.
- [0047] Al/Ti 비는 1 이상이며, 50 내지 2000, 바람직하게는 50 내지 500의 범위일 수 있다.
- [0048] 선택적으로, 외부 전자-공여체 화합물이 사용될 수 있다. 이는 바람직하게는 실리콘 화합물, 에테르, 에스테르, 아민, 헤테로사이클릭 화합물 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 및 케톤으로부터 선택된다. 다른 부류의 바람직한 외부 공여체 화합물은 화학식 (R⁶)_a(R⁷)_bSi(OR⁸)_c을 갖는 실리콘 화합물의 부류이며, 여기서, a 및 b 는 0 내지 2의 정수이고, c 는 1 내지 4의 정수이며, (a+b+c)의 합은 4이고; R⁶, R⁷, 및 R⁸ 은 헤테로 원자를 선택적으로 함유하는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이다. a가 1이고, b가 1이고, c가 2이고, R⁶ 및 R⁷ 중의 적어도 하나가 헤테로 원자를 선택적으로 함유하는 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 분지형 알킬, 시클로 알킬 또는 아릴 기로부터 선택되며, R⁸이 C₁-C₁₀ 알킬 기, 특히 메틸 기인 실리콘 화합물이 특히 바람직하다. 이러한 바람직한 실리콘 화합물의 예는 메틸시클로헥실디메톡시실란(C 공여체), 디페닐디메톡시실란, 메틸-t-부틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란(D 공여체), 디이소프로필디메톡시실란, (2-에틸피페리디닐) t-부틸디메톡시실란, (2-에틸피페리디닐) t-헥실디메톡시실란, (3,3,3-트리플루오로-n-프로필)(2-에틸피페리디닐)디메톡시실란 및 메틸(3,3,3-트리플루오로-n-프로필)디메톡시실란이다. 또한, a가 0이고 c가 3이고, R⁷은 헤테로 원자를 선택적으로 함유하는 분지형 알킬 또는 시클로알킬 기이며, R⁸이 메틸인 실리콘 화합물도 또한 바람직하다. 이러한 바람직한 실리콘 화합물의 예는 시클로헥실트리메톡시실란, t-부틸트리메톡시실란 및 t-헥실트리메톡시실란이다.
- [0049] 외부 전자 공여체 화합물은 0.1 내지 500, 바람직하게는 1 내지 300, 보다 바람직하게는 3 내지 100의 유기 알루미늄 화합물과 상기 외부 전자 공여체 화합물 사이의 몰비를 제공하는 양으로 사용된다.
- [0050] 본 개시에 따라 제조되는 촉매는 CH₂=CHR 올레핀(여기서, R은 수소 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 라디칼임)의 (공)중합 공정에 사용될 수 있다.
- [0051] 중합 공정은 이용가능한 기술, 예를 들면 회석제로서 불활성 탄화수소 용매를 사용하는 슬러리 중합, 또는 반응 매체로서 액체 단량체(예를 들면, 프로필렌)를 사용하는 벌크 중합에 따라 수행될 수 있다. 또한, 하나 이상의 유동식 또는 기계 교반식 베드 반응기에서 기상 작동하는 중합 공정을 수행할 수 있다.

- [0052] 중합은 20 내지 120℃, 바람직하게는 40 내지 80℃의 온도에서 수행된다. 중합이 기상에서 수행되는 경우, 작동 압력은 0.5 내지 5 MPa, 바람직하게는 1 내지 4 MPa의 범위일 수 있다. 벌크 중합에서, 작동 압력은 1 내지 8 MPa, 바람직하게는 1.5 내지 5 MPa의 범위일 수 있다.
- [0053] 하기 실시예는 본 개시를 제한하지 않고 보다 잘 예시하기 위해 제공된다.
- [0054] 실시예
- [0055] Mg 및 Ti의 결정
- [0056] 고체 촉매 성분 중의 Mg 및 Ti 함량의 결정은 "I.C.P 스펙트로미터 ARL 애큐리스(I.C.P Spectrometer ARL Accuris)" 상에서 유도 결합 플라즈마(ICP) 방출 분광법을 통해 수행하였다.
- [0057] "플럭시(Fluxy)" 백금 도가니중에서, 0.1 내지 0.3 그램의 촉매 및 2 그램의 리튬 메타보레이트/테트라보레이트 (1/1 혼합물)를 분석적으로 평량함으로써 샘플을 제작하였다. 몇 방울의 요오드화칼륨(KI) 용액을 첨가한 후, 도가니를 "클라이스 플럭시(Claissie Fluxy)" 장치에 넣어 완전 연소시켰다. 잔사를 5% v/v HNO₃ 용액으로 수집한 후, 다음의 과정에서 ICP를 통해 분석하였다: 마그네슘, 279.08 nm; 티타늄, 368.52 nm.
- [0058] 내부 전자 공여체의 함량의 결정
- [0059] 고체 촉매 화합물 중의 내부 공여체의 함량의 결정은 가스 크로마토그래피를 통해 수행하였다. 고체 성분을 아세톤에 용해시키고, 내부 표준을 첨가한 다음, 유기상의 샘플을 가스 크로마토그래피로 분석하여 출발 촉매 화합물에 존재하는 공여체의 양을 결정하였다.
- [0060] X.I.의 결정
- [0061] 2.5 g의 중합체 및 250 ml의 *o*-크실렌을 냉각기 및 환류 콘덴서가 장착된 둥근 바닥 플라스크에 넣은 다음, 질소하에 유지시켰다. 얻어진 혼합물을 135℃로 가열한 다음, 약 60분 동안 교반하면서 유지시켰다. 최종 용액을 연속적으로 교반하면서 25℃까지 냉각한 다음, 불용성 중합체를 여과하였다. 이어서, 여과물을 140℃에서 질소 흐름 중에 증발시켜 일정한 중량에 도달하였다. 상기 크실렌-가용성 분획의 함량은 최초 2.5g중의 백분율로 표현하고, 다음에, 그의 차이는 크실렌 불용성 백분율(X.I. %)로 표현한다.
- [0062] 벌크 밀도의 결정(BDP)
- [0063] DIN-53194를 사용하여 결정하였다.
- [0064] 용융 유량(MIL)
- [0065] ISO 1133(230℃, 2.16 Kg)에 따라 중합체의 용융 유량(MIL)을 결정하였다.
- [0066] 평균 입자 크기
- [0067] "맬버른 인스트루먼트 2000(Malvern Instruments 2000)" 장치를 사용하여 단색 레이저 광의 광학 회절 원리에 기초한 방법으로 결정하였다. 평균 크기는 P50으로 제공된다. P10 및 P90도 또한 이러한 방법으로 결정한다.
- [0068] 맬버른 마스터사izer 2000(Malvern Mastersizer 2000) 입자 크기 분석기는 아래의 3개의 유닛으로 분할된다:
- [0069] 1) 광학 유닛; 2개의 레이저 광원: 적색 He/Ne 레이저, 출력 5 mw, 파장 633 nm, 청색 (다이오드) 레이저, 파장 450 nm, 가 장착된, 0.02 내지 2000 μ 범위 크기의 고체를 측정하기 위한 광학 코어 유닛.
- [0070] 2) 샘플링 유닛; 내부 캐패시터, 원심 펌프, 교반기 및 40 W 출력의 초음파 프로브로 작동하는, 50 내지 120 ml 부피의 히드로 2000S 자동 샘플링 유닛(Hidro 2000S automatic Sampling Unit).
- [0071] 3) PC 콘솔; Windows 2000 또는 NT 용의 맬버른 프로페셔널 소프트웨어를 사용하는 휴대용 LG 펜티엄 시리즈 (Portable LG Pentium series). Mie 광학 이론을 이용한 데이터 정교화 방법(샘플의 굴절률 =1.596; n-헵탄의 굴절률 =1.39).
- [0072] 방법 설명
- [0073] 본원에 기술된 측정을 위하여, n-헵탄(+ 2 g/l 대전방지 스펜 80)이 분산제로서 사용된다.
- [0074] 측정 셀에는 분산제가 로딩되는 반면, 펌프/교반기 속도는 2205 RPM 이하로 설정된다. 이어서, 백그라운드 측정 (Background measurement)이 수행된다. 다음으로, 고체 또는 슬러리 전용 로딩 수단을 사용하여 샘플을 로딩한

다. 그 시점에서, PS 결정을 하기 전에, 샘플을 30초 동안 초음파 처리한다. 그 후에 측정이 수행된다.

[0075] 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌을 함유하는 촉매용 프로필렌의 중합을 위한 일반적인 절차

[0076] 교반기, 압력 게이지, 온도계, 촉매 공급 시스템, 단량체 공급 라인 및 온도 조절 재킷이 장착된 4 리터 스틸 오토클레이브(4-liter steel autoclave)를 70℃에서 1시간 동안 질소 흐름으로 퍼징하였다. 75 ml의 무수 헥산, 0.6 g의 트리에틸 알루미늄(AlEt_3 , 5.3 mmol) 및 0.006 내지 0.010 g의 고체 촉매 성분을 함유하고, 총 AlEt_3 의 10 중량%와 5분 동안 사전에 예비접촉된 현탁액을 충전하였다. 오토클레이브를 밀폐시킨 다음, 원하는 양의 수소를 첨가하였다(1250cc). 이어서, 교반하면서 1.2 kg의 액체 프로필렌을 공급하였다. 약 10분 동안 온도를 70℃까지 상승시키고, 그 온도에서 2시간 동안 중합을 수행하였다. 중합 종료시, 미반응 프로필렌을 제거하고; 중합체를 회수하여 70℃에서 진공 하에 3시간 동안 건조시켰다. 생성된 중합체를 평량하고 특징화하였다.

[0077] 디-이소부틸 프탈레이트를 함유하는 촉매용 프로필렌의 중합을 위한 일반적인 절차

[0078] 교반기, 압력 게이지, 온도계, 촉매 공급 시스템, 단량체 공급 라인 및 온도 조절 재킷이 장착된 4 리터 스틸 오토클레이브를 70℃에서 1 시간 동안 질소 흐름으로 퍼징하였다. 75 ml의 무수 헥산, 0.76 g의 AlEt_3 (6.66 mmol), 외부 전자 공여체로서 0.33 mmol의 시클로헥실메틸디메톡시실란, 및 0.006 내지 0.010 g의 고체 촉매 성분을 함유하고, 5분 동안 사전에 예비접촉된 현탁액을 충전하였다. 오토클레이브를 밀폐시킨 다음, 원하는 양의 수소를 첨가하였다(2000cm^3). 이어서, 교반하면서 1.2 kg의 액체 프로필렌을 도입하였다. 약 10분 동안 온도를 70℃까지 상승시키고, 그 온도에서 2시간 동안 중합을 수행하였다. 중합 종료시, 미반응 프로필렌을 제거하고; 중합체를 회수하여 70℃에서 진공 하에 3시간 동안 건조시켰다. 생성된 중합체를 평량하고 특징화하였다.

[0079] $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_n$ 부가물의 제조를 위한 일반적인 절차.

[0080] 미국 특허 제4,399,054 호의 실시예 2에 기술된 방법에 따라 초기 양의 미소 구형 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 를 제조하였다. 생성된 부가물의 평균 입자 크기는 25 μm 였다.

[0081] 실시예 1

[0082] 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌 함유 고체 촉매 성분의 제조:

[0083] 기계식 교반기, 냉각기 및 온도계가 장착된 2.0 L 둥근 바닥 유리 반응기에, 1.0 L의 TiCl_4 를 질소 대기하에 실온에서 도입하였다. -5℃로 냉각한 후, 교반하면서, (일반적인 절차에서 개시된 바와 같이 제조된) MgCl_2 및 EtOH의 미세 구형 착체 50 g을 도입하였다. 그 후, 22.4 μm 의 P50을 가진 0.5 g의 셀라이트577(Celite577) 미립자(시그마 알드리치(Sigma Aldrich)사의 상업 제품)를 또한 반응기에 첨가하였다. 이어서, 온도를 -5℃에서 40℃까지 상승시키고, 그 온도에 도달하였을 때, 내부 전자 공여체로서 사용된 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌을 20의 $\text{Mg}/9,9\text{-비스(메톡시메틸)플루오렌}$ 몰비를 생성하는 양으로 도입하였다.

[0084] 첨가 종료시, 온도를 100℃까지 상승시킨 다음, 이 온도에서 30분 동안 유지하였다. 그 후, 교반을 멈추고, 고체 생성물을 7분의 일정의 시간 동안 침강시켰다. 이어서, 온도를 75℃에서 유지하면서 반응기 내에 300cm^3 의 정해진 잔류 부피(fixed residual volume)만을 남기고 상청액(supernatant liquid)을 사이퍼닝하여 제거하였다. 상청액을 제거한 후, 새로운 TiCl_4 및 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌을 첨가하여 총 부피를 1 L로 복원시키고 $\text{Mg}/9,9\text{-비스(메톡시메틸)플루오렌}$ 몰비를 5로 유지시켰다. 이어서, 전체 슬러리 혼합물을 109℃에서 가열한 다음, 이 온도에서 30분 동안 유지하였다. 다시 한번 교반을 중단하고; 온도를 109℃로 유지하면서 고체 생성물을 침강시키고 상청액을 흡상(siphoned off)하였다. 이 경우에도 또한, 침강 시간 및 슬러리 현탁액 잔류 부피는 제1 처리 단계(7 분 및 300cm^3)에서와 같이 고정하였다. 혼합물을 109℃에서 15분 동안 교반하면서 새로운 TiCl_4 (총 부피 1L) 중에서 제3 처리를 반복한 다음, 상청액을 사이퍼닝하여 제거하였다. 침강 시간 및 슬러리 현탁액 잔류 부피는 제1 처리 단계(7 분 및 300cm^3)에서와 같이 고정하였다.

[0085] 고체를 50℃에서 5회(5 x 1.0 L) 및 실온에서 1회(1.0 L) 무수 *i*-헥산으로 세척하였다. 또한, *i*-헥산 세척시, 각 단계에서 흡상한 액체의 부피와 마찬가지로 침강 시간을 고정하였다.

[0086] 최종적으로, 고체를 진공하에 건조시키고, 평량한 다음, 분석하였다.

- [0087] 촉매 조성: Mg = 12.5 중량%; Ti = 3.7 중량%; I.D. = 20.7 중량%; P50 = 30 μ m.
- [0088] 질량 평형(mass balance)으로부터, 초기 마그네슘의 93 중량%가 회수되었다는 것을 계산할 수 있었다.
- [0089] 실시예 2
- [0090] 0.3 g의 셀라이트577 미립자를 반응기에 첨가하였다는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 절차를 수행하였다.
- [0091] 촉매 조성: Mg = 11.9 중량%; Ti = 3.7 중량%; I.D. = 19.5 중량%; P50 = 28 μ m.
- [0092] 질량 평형으로부터, 초기 마그네슘의 84 중량%가 회수되었다는 것을 계산할 수 있었다.
- [0093] 비교예 3
- [0094] 셀라이트577 미립자를 반응기에 첨가하지 않았다는 점에서 다르지만, 실시예 1에서와 동일한 절차를 수행하였다.
- [0095] 촉매 조성: Mg = 12.8 중량%; Ti = 3.8 중량%; I.D. = 20.4 중량%; P50 = 33 μ m.
- [0096] 질량 평형으로부터, 초기 마그네슘의 59 중량%가 회수되었다는 것을 계산할 수 있었다.
- [0097] 실시예 4
- [0098] 실시예 1 및 2 및 비교예 3에서 얻은, 내부 전자 공여체로서 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌을 함유하는 촉매를 본 명세서에서 보고된 일반적인 절차에 따라 벌크 중합으로 시험하였다. 그 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

표 1

실시예	활성 Kg/g	XI (%)	MIL g/10'	BDP (g/cm ³)
1	86	97.6	5.1	0.486
2	86	97.7	5.0	0.432
비교예 3	85	97.9	4.9	0.460

- [0099]
- [0100] 실시예 5
- [0101] 기계식 교반기, 냉각기 회로 및 온도계가 장착된 0.5 L 둥근 바닥 제킷 유리 반응기에, 250 cm³의 TiCl₄를 질소 대기하에 실온에서 도입하였다. -0℃로 냉각한 후, 교반하면서, 13.5 g의 미세 구형 MgCl₂-EtOH 부가물을 일반적인 절차에서 개시된 바와 같이 제조하였으며, 여기서 EtOH 함량은 질소 흐름에서 탈알코올화시킴으로써 약 45 중량%로 저하되었다.
- [0102] 그 후, 0.135 g의 셀라이트577 미립자(시그마 알드리치사의 상업 제품)를 슬러리에 첨가하였다. 이어서, 온도를 약 20분 내에 -0℃에서 40℃까지 상승시켰다. 40℃의 온도에 도달하였을 때, 내부 전자 공여체로서 사용된 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌을 5의 Mg/9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌 물비를 생성하는 양으로 도입하였다.
- [0103] 첨가 종료시, 온도를 약 60분 내에 100℃로 상승시킨 다음, 이 온도치에서 교반하면서 30분 동안 유지하였다.
- [0104] 이러한 실험 조건에서 전체 슬러리는 완전히 암색이었다.
- [0105] 램프를 유리 반응기의 중간 후면에 위치시켰다. 이러한 조건에서 반응기의 전방을 바라보는 관찰자는 빛을 전혀 볼 수 없었다.
- [0106] 그 후, 교반을 중지한 다음, 기록된 비디오를 보면서, 암색 슬러리 상을 가로지르는 백라이트의 외관이 경시적으로 투명해지는 것을 관찰하여 고체 생성물 침강 시간을 추정하였다. 신뢰할 수 있는 통계 기초를 생성하기 위

해 이 수행을 수회 반복하였다. 결국, 상기 조건 하에서 고체 침강이 3분 내에 완결되었다.

[0107] 실시예 6

[0108] 실시예 5와 동일한 절차를 수행하였지만, 셀라이트577 미립자 대신에 PQ 코포레이션(PQ Corporation)에서 시판하는 0.13 g의 가실(Gasil) AB735 실리카 (P50 24 μm)를 사용하였다. 침강 시간(실시예 5에 따라 측정됨)은 3분이었다.

[0109] 실시예 7

[0110] 셀라이트577 미립자 대신에 9 μm 의 P50을 갖는 0.13 g의 탈크(시그마 알드리치 제품 번호 #243604)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 절차를 수행하였다. 침강 시간(실시예 5에 따라 측정됨)은 3분 15초였다.

[0111] 실시예 8

[0112] 셀라이트577 대신에 PQ 코포레이션사에서 시판하는, 8 μm 의 P50을 갖는 0.13 g의 실리카 가실(Silica Gasil) AB200DF 실리카를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 절차를 반복하였다. 2분 15초 지속되는 더 빠르고 완전한 침강이 달성되었다(실시예 5에 따라 측정됨).

[0113] 비교예 9

[0114] 셀라이트577 미립자 대신에, 이 경우에는, 수펠코 어널리티컬 - 시그마 알드리치(Supelco Analytical - Sigma Aldrich)에서 시판하는 0.14 g의 카복센(Carboxen) 1000(특수 탄소 흡착제)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 절차를 반복하였다. 실시예 5의 방법에 따라 검출되는 바람직한 생성물 침강을 달성하기 위해서는 더 긴 시간(4분 50초)이 필요하였다.

[0115] 비교예 10

[0116] 내부 공여체의 도입 후에 다른 첨가제는 전혀 로딩하지 않는 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 절차를 반복하였다. 침강 시간(실시예 5에 따라 측정됨)은 4분 20초였다.

[0117] 실시예 11: 탄화수소 슬러리 중에서의 침강

[0118] 기계식 교반기가 장착된 2.0 L 둥근 바닥 눈금식 유리 반응기에, 1.9 L의 이소-헥산을 질소 대기하에 실온에서 도입하였다. 그 후, 비교예 3에 개시된 촉매를 고체 농도가 41 g/L가 되도록 교반하면서 도입하였다. 실온에서, 탄화수소 중의 촉매 슬러리를 350 rpm에서 10분 동안 교반하였다. 이어서, 교반기를 정지시키자, 흑색 고체가 서서히 점진적으로 침강하기 시작하였고, 상부에 등명한 용매가 남았다.

[0119] 고체의 전면은 반응기의 바닥을 향해 이동하였으며, 관찰자는 구형 촉매에 의해 덮인 거리를 경시적으로 측정함으로써 침강 속도를 추정하였다. 이어서, 이러한 양의 셀라이트577(시그마 알드리치; 셀라이트577/촉매 = 1 중량%)을 반응기 내에 도입하고, 슬러리를 10분 동안 더 교반하였다. 이어서, 교반을 중지하고, 관찰자는 침강 속도를 측정하였다. 촉매의 슬러리를 추가로 50분 동안 교반하고, 침강 속도를 측정하였다.

[0120] 셀라이트577의 양의 효과 및 침강 속도에 대한 혼합 시간을 모두 평가하기 위하여 이러한 방법을 순차적으로 반복하였다. 그 결과는 표 2에 보고되어 있는데, 이때 혼합 시간은 특정 양의 침전 보조제에서의 전체 혼합 시간을 지칭한다.

[0121] 실시예 12

[0122] 실시예 11과 동일한 절차를 반복하였지만, 셀라이트577 대신에 탈크(시그마 알드리치 제품 번호 #2436040)를 사용하였다(동일한 중량% 비). 그 결과는 하기 표 2에 보고되어 있다.

[0123] 실시예 13

[0124] 실시예 11과 동일한 절차를 반복하였지만, 셀라이트577 대신에 23 μm 의 P50을 갖는 HDK® T30 친수성 발열성 실리카(위커 실리콘즈(Wacker Silicones))를 사용하였다(동일한 중량% 비). 그 결과는 하기 표 2에 보고되어 있다.

[0125] 실시예 14

[0126] 실시예 11과 동일한 절차를 반복하였지만, 셀라이트577 대신에 4 μm 의 P50을 갖는 실리카 플루카(Silica Fluka)(시그마 알드리치 제품 번호 #S5631)를 사용하였다(동일한 중량% 비). 그 결과는 하기 표 2에 보고되어

있다.

- [0127] 실시예 15
- [0128] 실시예 11과 동일한 절차를 반복하였지만, 셀라이트577 대신에 가설 AB735 실리카(PQ 코포레이션)를 사용하였다(동일한 중량% 비). 그 결과는 하기 표 2에 보고되어 있다.
- [0129] 실시예 16
- [0130] 실시예 11과 동일한 절차를 반복하였지만, 셀라이트577 대신에 가설 AB200DF 실리카(PQ 코포레이션)를 사용하였다(동일한 중량% 비). 그 결과는 하기 표 2에 보고되어 있다.
- [0131] 비교예 17
- [0132] 실시예 11과 동일한 절차를 반복하였지만, 셀라이트577 대신에 그래파이트(시그마 알드리치 제품 번호 # 282863)를 사용하였다(동일한 중량% 비). 그 결과는 하기 표 2에 보고되어 있다.
- [0133] 비교예 18
- [0134] 실시예 11과 동일한 절차를 반복하였지만, 셀라이트577 대신에 CaF₂(시그마 알드리치 제품 번호 # 449717)의 샘플을 사용하였다(동일한 중량% 비). 그 결과는 하기 표 2에 보고되어 있다.
- [0135] 비교예 19
- [0136] 실시예 11과 동일한 절차를 반복하였지만, 셀라이트577 대신에 Cu-프탈로시아닌(시그마 알드리치 제품 번호 # 546682)의 샘플을 사용하였다(동일한 중량% 비). 그 결과는 하기 표 2에 보고되어 있다.
- [0137] 비교예 20
- [0138] 실시예 11과 동일한 절차를 반복하였지만, 셀라이트577 대신에 지르코늄 인산수소염(선샤인 팩토리 캄파니, 리미티드(Sunshine Factory Co., Ltd)의 샘플을 사용하였다(동일한 중량% 비). 그 결과는 하기 표 2에 보고되어 있다.
- [0139] 비교예 21
- [0140] 실시예 11과 동일한 절차를 반복하였지만, 임의의 추가적인 화합물의 첨가 없이 침강 속도를 기록하였다. 그 결과는 하기 표 2에 보고되어 있다.

표 2

실시예	첨가제(중량%)	혼합 시간 (분)	침강 속도(cm/분)
11	없음	10	10
11	셀라이트 577 (1%)	10	30
11	셀라이트 577 (1%)	60	35
11	셀라이트 577 (2%)	10	40
12	없음	10	10
12	탈크 (1%)	10	10
12	탈크 (1%)	60	26
12	탈크 (2%)	10	44
13	없음	10	9
13	실리카 T30 (0.5%)	10	18
13	실리카 T30 (0.5%)	60	22
13	실리카 T30 (1%)	10	20
13	실리카 T30 (1%)	60	22
13	실리카 T30 (1.5%)	10	22
13	실리카 T30 (1.5%)	60	37
13	실리카 T30 (2%)	10	55
13	실리카 T30 (2%)	60	55
14	없음	10	9
14	실리카 플루카(0.5%)	10	29
14	실리카 플루카(0.5%)	60	36
14	실리카 플루카(1%)	10	48
14	실리카 플루카(1%)	60	47
14	실리카 플루카(1.5%)	10	50
14	실리카 플루카(1.5%)	60	47

[0141]

15	없음	10	10
15	실리카 AB735 (0.5%)	10	16
15	실리카 AB735 (0.5%)	60	48
15	실리카 AB735 (1%)	10	51
15	실리카 AB735 (1%)	60	48
15	실리카 AB735 (1.5%)	10	48
15	실리카 AB735 (1.5%)	60	43
15	실리카 AB735 (2%)	10	39
16	없음	10	10
16	실리카 AB200DF (0.5%)	10	10
16	실리카 AB200DF (0.5%)	60	15
16	실리카 AB200DF (1%)	10	29
16	실리카 AB200DF (1%)	60	44
16	실리카 AB200DF (1.5%)	10	50
16	실리카 AB200DF (1.5%)	60	50
16	실리카 AB200DF (2%)	10	55
16	실리카 AB200DF (2%)	60	55
비교예 17	없음	10	9
비교예 17	그래파이트 (0.5%)	10	18
비교예 17	그래파이트 (0.5%)	60	18
비교예 17	그래파이트 (1%)	10	20
비교예 17	그래파이트 (1%)	60	16
비교예 17	그래파이트 (1.5%)	10	12
비교예 17	그래파이트 (1.5%)	60	15
비교예 17	그래파이트 (2%)	10	15
비교예 17	그래파이트 (2%)	60	13
비교예 18	없음	10	10

[0142]

비교예 18	CaF ₂ (0.5%)	10	12
비교예 18	CaF ₂ (0.5%)	60	21
비교예 18	CaF ₂ (1%)	10	18
비교예 18	CaF ₂ (1%)	60	19
비교예 18	CaF ₂ (1.5%)	10	15
비교예 18	CaF ₂ (1.5%)	60	14
비교예 18	CaF ₂ (2%)	10	15
비교예 18	CaF ₂ (2%)	60	12
비교예 19	없음	10	9
비교예 19	Cu-프탈로시아닌 (0.5%)	10	12
비교예 19	Cu-프탈로시아닌 (0.5%)	60	21
비교예 19	Cu-프탈로시아닌 (1%)	10	21
비교예 19	Cu-프탈로시아닌 (1%)	60	21
비교예 19	Cu-프탈로시아닌 (1.5%)	10	21
비교예 19	Cu-프탈로시아닌 (1.5%)	60	20
비교예 19	Cu-프탈로시아닌 (2%)	10	20
비교예 19	Cu-프탈로시아닌 (2%)	60	21
비교예 20	없음	10	9
비교예 20	Zr(HPO ₄) ₂ (0.5%)	10	11
비교예 20	Zr(HPO ₄) ₂ (0.5%)	60	15
비교예 20	Zr(HPO ₄) ₂ (1%)	10	13
비교예 20	Zr(HPO ₄) ₂ (1%)	60	18
비교예 20	Zr(HPO ₄) ₂ (1.5%)	10	21
비교예 20	Zr(HPO ₄) ₂ (1.5%)	60	25
비교예 20	Zr(HPO ₄) ₂ (2%)	10	26
비교예 20	Zr(HPO ₄) ₂ (2%)	60	26

[0143]

비교예 21	없음	10	9
비교예 21	없음	20	11
비교예 21	없음	80	25
비교예 21	없음	90	25
비교예 21	없음	150	24
비교예 21	없음	210	21
비교예 21	없음	220	23
비교예 21	없음	280	21

[0144]

[0145]

실시예 22

[0146]

실시예 11 내지 16 및 비교예 17 내지 21에서 얻은 내부 전자 공여체로서 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌을 함유하는 촉매를 본 명세서에서 보고된 일반적인 절차에 따라 벌크 중합으로 시험하였다. 그 결과는 하기 표 3에 보

고되어 있다.

표 3

실시에	첨가제(중량%)	활성 Kg/g	XI (%)	MIL	BDP (g/cc)
11	없음	99	96.5	6.0	0.488
11	셀라이트 577 (2%)	92	96.6	4.1	0.503
12	탈크 (2%)	87	96.9	5.4	0.487
13	실리카 T30 (2%)	99	96.3	4.9	0.502
14	실리카 플루카(1.5%)	99	96.2	5.2	0.493
15	실리카 AB735 (2%)	87	96.9	6.8	0.512
16	실리카 AB200DF (2%)	82	97.0	3.6	0.505
비교예 19	Cu-프탈로시아닌 (2%)	90	96.9	6	0.499
비교예 20	Zr(HPO ₄) ₂ (2%)	95	96.8	5.8	0.503
비교예 21	없음	95	97.0	6.4	0.493

[0147]

[0148] 실시예 23

[0149] 기계식 교반기, 냉각기 회로 및 온도계가 장착된 0.5 L 둥근 바닥 재킷 유리 반응기에, 250 cm³의 TiCl₄를 질소 대기하에 실온에서 도입하였다. -0℃에서 냉각한 후, 교반하면서, 일반적인 절차에서 개시된 바와 같이 제조된 16 g의 미세 구형 MgCl₂-EtOH 부가물을 도입하였다.

[0150] 그 후, 0.175 g의 셀라이트577 미립자(시그마 알드리치)를 슬러리에 첨가하였다. 교반하에 동일한 온도를 유지하면서, 내부 전자 공여체로서 사용되는 디-이소부틸 프탈레이트 2.5 g을 도입하였다(Mg/디이소부틸 프탈레이트 몰비 = 8.0).

[0151] 첨가 종료시, 온도를 약 60분 내에 100℃로 상승시킨 다음, 그 온도에서 교반하면서 60분 동안 유지하였다.

[0152] 이러한 실험 조건에서 전체 슬러리는 균질의 황색미가 있는 색상이었다.

[0153] 유리 반응기 내에서의 고체 운동을 더 잘 관찰하기 위하여 램프를 유리 반응기의 중간 후면에 위치시켰다.

[0154] 그 후, 교반을 중지한 다음, 기록된 비디오를 보면서, 반응기의 바닥에서 증가하는 고체 수준뿐만 아니라 시간이 지남에 따라 점진적으로 덜 흐려지는 액상의 외관을 관찰하여 고체 생성물 침강 시간을 추정하였다. 이 단계에서, 고체 침강은 2분 15초 내에 완결되었다. 이어서, 편평한 필터를 사용하여 유리 반응기의 바닥부로부터 액체를 배출시켰다. 이어서, 새로운 TiCl₄를 첨가하여 초기 농도를 복원시켰다. 이어서, 전체 슬러리 혼합물을 120℃로 가열한 다음, 그 온도에서 60분 동안 유지시켰다. 다시 한번 교반을 중단하고, 온도를 120℃에서 유지하면서 현탁액을 여과하는 액체에 의해 고체 생성물을 분리하였다. 혼합물을 120℃에서 30분 동안 교반하면서, 새로운 TiCl₄로 제3 처리를 실시한 다음, 액체를 여과하여 제거하였다. 고체를 무수 i-헥산으로 50℃에서 5회(5 x 0.250 L), 실온에서 1회 세척하였다.

[0155] 최종적으로, 고체를 진공하에 건조시키고, 평량한 다음, 분석하였다.

[0156] 촉매 조성: Mg = 17.3 중량%; Ti = 3.3 중량%; I.D. = 12.3 중량%; P50 = 28 μm.

[0157] 실시예 24

[0158] 실시예 23과 동일한 절차를 수행하였지만, 셀라이트577 미립자 대신에 플루카 실리카(시그마 알드리치 제품 번호 #S5631)를 사용하였다. 이러한 경우의 측정에서, 고체 입자 침강 단계를 완결하는데 필요한 시간은 2분 45초

였다.

[0159] 비교예 25

[0160] 실시예 23과 동일한 절차를 반복하였지만, 이때 침강 속도는 임의의 추가적인 화합물의 첨가 없이 기록하였다. 이러한 경우에 측정은 고체 입자 침강 단계를 완결하는데 4분 이상이 필요하다는 것을 보여주었다.

[0161] 실시예 26

[0162] 실시예 23, 24 및 비교예 25에서 얻은 내부 전자 공여체로서 다이소부틸 프탈레이트에 기초한 촉매를 본 명세서에서 보고된 일반적인 절차에 따라 벌크 중합으로 시험하였다. 그 결과는 하기 표 4에 보고되어 있다.

표 4

실시예	활성 Kg/g	XI (%)	MIL
23	74	96.8	10.4
24	76	96.6	14.7
비교예 25	77	96.9	11.5

[0163]

[0164] 실시예 27: 탄화수소 슬러리 중에서의 침강

[0165] 실시예 11과 동일한 절차를 반복하였지만, 본 실험에서 사용되는 지글러-나타 촉매는 미국 특허 제6,127,304 호의 실시예 2에 따라 제조하였다. 그 결과는 하기 표 5에 보고되어 있다.

[0166] 실시예 28

[0167] 실시예 11과 동일한 절차를 반복하였지만, 셀라이트577 대신에 탈크(시그마 알드리치 제품 번호 #2436040)를 사용하였다(동일한 중량% 비). 그 결과는 하기 표 5에 보고되어 있다.

[0168] 실시예 29

[0169] 실시예 11과 동일한 절차를 반복하였지만, 셀라이트577 대신에 가실 AB200DF 실리카(PQ 코포레이션)를 사용하였다(동일한 중량% 비). 그 결과는 하기 표 5에 보고되어 있다.

[0170] 실시예 30

[0171] 실시예 11과 동일한 절차를 반복하였지만, 셀라이트577 대신에 가실 AB735 실리카(PQ 코포레이션)를 사용하였다(동일한 중량% 비). 그 결과는 하기 표 5에 보고되어 있다.

[0172] 실시예 31

[0173] 실시예 11과 동일한 절차를 반복하였지만, 셀라이트577 대신에 플루카 실리카(시그마 알드리치 제품 번호 #S5631)를 사용하였다(동일한 중량% 비). 그 결과는 하기 표 5에 보고되어 있다.

표 5

실시예 (#)	첨가제(중량%)	혼합 시간 (분)	침강 속도 (cm/분)
27	없음	10	20
27	셀라이트 577 (1%)	10	30
27	셀라이트 577 (1%)	60	33
27	셀라이트 577 (1.5%)	10	30
27	셀라이트 577 (1.5%)	60	34
27	셀라이트 577 (2%)	10	35
27	셀라이트 577 (2%)	60	35
28	없음	10	19
28	탈크 (1%)	10	25
28	탈크 (1%)	60	30
28	탈크 (1.5%)	10	30
28	탈크 (1.5%)	60	32
28	탈크 (2%)	10	32
28	탈크 (2%)	60	33
29	없음	10	16
29	실리카 AB200DF (1%)	10	33
29	실리카 AB200DF (1%)	60	36
29	실리카 AB200DF (1.5%)	10	36
29	실리카 AB200DF (1.5%)	60	36
29	실리카 AB200DF (2%)	10	36
29	실리카 AB200DF (2%)	60	36
30	없음	10	18
30	실리카 AB735 (1%)	10	29

[0174]

실시예 (#)	첨가제(중량%)	혼합 시간 (분)	침강 속도 (cm/분)
30	실리카 AB735 (1%)	60	29
30	실리카 AB735 (1.5%)	10	29
30	실리카 AB735 (1.5%)	60	26
30	실리카 AB735 (2%)	10	25
30	실리카 AB735 (2%)	60	25
31	없음	10	17
31	실리카 플루카(1%)	10	30
31	실리카 플루카(1%)	60	35
31	실리카 플루카(1.5%)	10	32
31	실리카 플루카(1.5%)	60	36
31	실리카 플루카 (2%)	10	36
31	실리카 플루카 (2%)	60	38

[0175]

[0176]

실시예 32

[0177]

실시예 27 내지 31에서 얻은 내부 전자 공여체로서 디이소부틸 프탈레이트에 기초한 촉매를 본 명세서에서 보고된 일반적인 절차에 따라 벌크 중합으로 시험하였다. 그 결과는 하기 표 6에 보고되어 있으며, 이소-헥산 중에서 임의 처리되지 않은 순수한 촉매와 비교한다.

표 6

실시예	첨가제(중량%)	활성 Kg/g	XI (%)	MIL
27	셀라이트 577 (2%)	63	97.9	6.5
29	실리카 AB200DF (2%)	61	97.9	6.6
30	실리카 AB735 (2%)	48	97.7	7.5
31	실리카 플루카 (2%)	65	97.7	9.5
32	없음	68	97.8	7.0

[0178]