



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0006061
 (43) 공개일자 2012년01월17일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C08F 220/16</i> (2006.01) <i>C08F 4/22</i> (2006.01)
 <i>B01J 27/053</i> (2006.01) <i>B01J 23/26</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7027588(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년03월24일
 심사청구일자 2011년11월18일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2006-7024498
 원출원일자(국제출원일자) 2005년03월24일
 심사청구일자 2010년03월17일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년11월18일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2005/009668</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2005/107943
 국제공개일자 2005년11월17일</p> <p>(30) 우선권주장
 10/829,844 2004년04월22일 미국(US)
 10/829,850 2004년04월22일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 세브론 필립스 케미컬 컴퍼니 엘피
 미국, 텍사스 77380, 더 우드랜드스, 식스 파인스
 드라이브 10001</p> <p>(72) 발명자
 맥다니엘, 맥스 피.
 미국, 오클라호우마 74006, 바틀스빌, 델마트 드
 라이브 1601
 콜린스, 캐시 에스.
 미국, 오클라호우마 74006, 바틀스빌, 실버 레이
 크 드라이브 3915
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 강명구</p> |
|--|---|

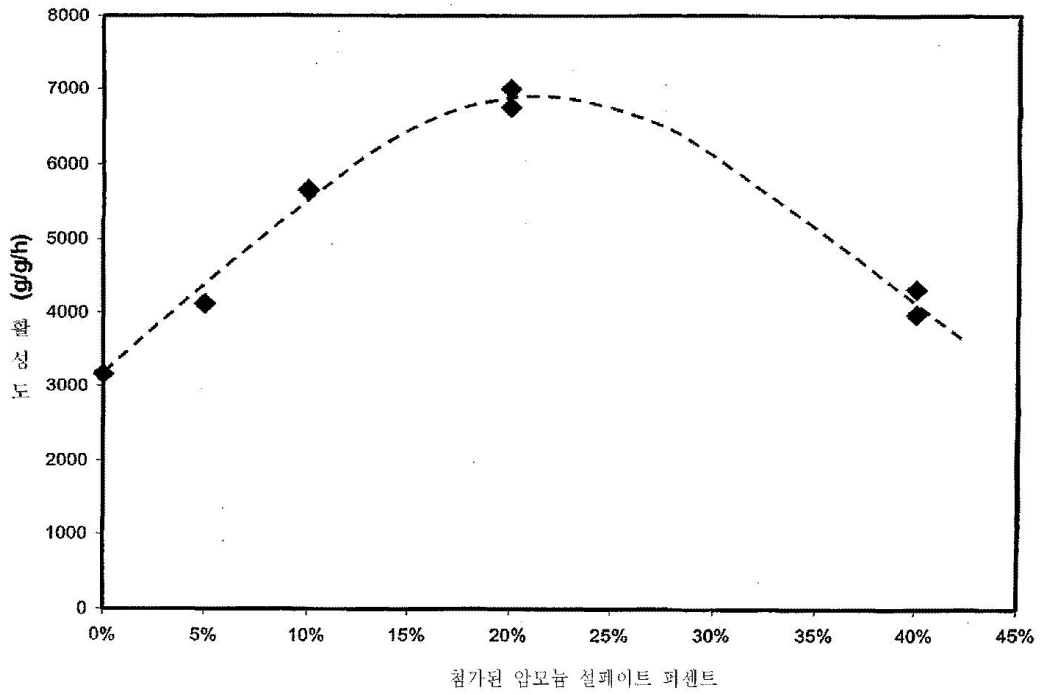
전체 청구항 수 : 총 40 항

(54) 크롬/알루미늄 촉매를 사용하여 제조된 폴리머 및 설페이트 처리에 의한 활성 크롬/알루미나 촉매 제조 방법

(57) 요약

알루미나를 포함하는 지지체를 황화제 및 크롬과 접촉시키는 단계를 포함하는 중합 촉매 제조 방법이 제공된다. 지지체는 지지체 상에 황화제와 크롬을 가한 후에 하소될 수 있다. 대안적으로, 황화제는 지지체를 하소시키는 동안에 지지체에 가해질 수 있다. 대안적으로, 지지체는 지지체를 황화제와 접촉한 후 유기크롬 화합물과 접촉시키기 이전에 하소될 수 있다. 상기 방법에 의하여 형성된 설페이트 처리된 알루미나 지지체와 크롬을 포함하는 촉매 조성물이 제공된다. 상기 촉매 조성물은 증가된 촉매 활성도를 가진다. 상기 촉매 조성물과 적어도 하나의 올레핀을 접촉시키는 단계를 포함하는 폴리머 제조 방법이 제공된다. 상기 폴리머 조성물은 비교적 적은 장쇄 가지 수준 그리고 비교적 높은 분자량을 나타낸다.

대표도



(72) 발명자

벤함, 엘리자베스 에이.

미국, 텍사스 77379, 스프링, 케이티 그레이스 씨
클 9310

데스라우리어스, 폴 제이.

미국, 오클라호우마 74006, 바틀스빌, 킹스 씨클
1031

특허청구의 범위

청구항 1

6 내지 15 범위의 PDI, 300,000 g/mol 보다 큰 M_w , 및 1×10^6 Pa·s 보다 적은 E_0 를 가지는 폴리머 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 E_0 는 5×10^5 Pa·s 보다 작음을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 M_w 는 400,000 g/mol 보다 큼을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 E_0 는 5×10^5 Pa·s 보다 작음을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 폴리에틸렌, 3 내지 8개의 탄소 원자를 가지는 모노-올레핀과 폴리에틸렌의 코폴리머, 또는 이들의 조합을 포함함을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 6

6 내지 15 범위의 PDI, 500,000 g/mol 보다 큰 M_w , 및 5×10^6 Pa·s 보다 작은 E_0 를 가지는 폴리머 조성물.

청구항 7

제 6항에 있어서, 폴리에틸렌, 3 내지 8개의 탄소 원자를 가지는 모노-올레핀과 폴리에틸렌의 코폴리머, 또는 이들의 조합을 포함함을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 8

6 내지 15 범위의 PDI, 300,000 g/mol 보다 큰 M_w 및 10 초보다 작은 이완 시간을 가지는 폴리머 조성물.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 이완 시간은 5초보다 작음을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 10

제 8항에 있어서, 상기 M_w 는 400,000 g/mol보다 큼을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 11

제 9항에 있어서, 상기 M_w 는 400,000 g/mol 보다 큼을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 12

제 8항에 있어서, 상기 M_w 는 500,000 g/mol 보다 큼을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 13

제 8항에 있어서, 폴리에틸렌, 3 내지 8개의 탄소 원자를 가지는 모노-올레핀과 폴리에틸렌의 코폴리머, 또는 이들의 조합을 포함함을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 14

6 내지 15 범위의 PDI, 300,000 g/mol 보다 큰 M_w , 및 0.25보다 큰 유변학적 너비 변수를 가지는 폴리머 조성물.

청구항 15

제 14항에 있어서, 상기 M_w 는 500,000 g/mol 보다 큼을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 16

제 14항에 있어서, 상기 유변학적 너비 변수는 0.30보다 큼을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 M_w 는 500,000 g/mol 보다 큼을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 18

제 14항에 있어서, 상기 유변학적 너비는 0.35보다 큼을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 19

제 18항에 있어서, 상기 M_w 는 500,000 g/mol보다 큼을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 20

제 14항에 있어서, 폴리에틸렌, 3 내지 8개의 탄소 원자를 가지는 모노-올레핀과 폴리에틸렌의 코폴리머, 또는 이들의 조합을 포함함을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 21

100 g/10 분 미만의 HLMI 및 0.25 보다 큰 유변학적 너비 변수를 가지며, 크롬-기초 촉매를 사용하여 제조된 폴리머 조성물.

청구항 22

제 21항에 있어서, 상기 유변학적 너비는 0.30 보다 큼을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 23

제 21항에 있어서, 상기 유변학적 너비 변수는 0.35 보다 큼을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 24

제 21항에 있어서, 상기 크롬-기초 촉매는 알루미늄을 포함하는 지지체를 황화제 및 크롬과 접촉시킴에 의하여 제조됨을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 25

제 21항에 있어서, 폴리에틸렌, 3 내지 8개의 탄소 원자를 가지는 모노-올레핀과 폴리에틸렌의 코폴리머, 또는 이들의 조합을 포함함을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 26

6 내지 15 범위의 PDI, 5 g/10 분 미만의 HLMI, 및 1×10^6 Pa·s 보다 작은 E_0 를 가지며 폴리에틸렌을 포함하는 폴리머 조성물.

청구항 27

제 26항에 있어서, 상기 E_0 는 $5 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 보다 작음을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 28

제 26항에 있어서, 상기 HLMI는 3 g/10 분 보다 작음을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 29

제 27항에 있어서, 상기 HLMI는 3 g/10 분 보다 작음을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 30

제 26항에 있어서, 알루미늄을 포함하는 지지체를 황화제 및 크롬과 접촉시킴으로써 제조된 촉매와 에틸렌을 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 의하여 제조됨을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 31

제 26항에 있어서, 상기 폴리에틸렌은 3 내지 8개의 탄소 원자를 가지는 모노-올레핀과 폴리에틸렌의 코폴리머를 포함함을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 32

6 내지 15 범위의 PDI, 2 g/10 분 보다 작은 HLMI, 및 $5 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 보다 작은 E_0 를 가지며 폴리에틸렌을 포함하는 폴리머 조성물.

청구항 33

제 32항에 있어서, 상기 E_0 는 $1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 보다 작음을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 34

제 32항에 있어서, 상기 E_0 는 $5 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 보다 작음을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 35

제 32항에 있어서, 상기 폴리에틸렌은 3 내지 8개의 탄소 원자를 가지는 모노-올레핀과 폴리에틸렌의 코폴리머를 포함함을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

청구항 36

제 1항, 8항, 14항, 26항, 또는 32항 중 어느 한 항의 폴리머 조성물을 포함하는 제품.

청구항 37

제 36항에 있어서, 8 이상의 PDI를 가짐을 특징으로 하는 제품.

청구항 38

제 36항에 있어서, 압출 제품, 사출 성형 제품, 열성형 제품, 섬유질, 주조 제품, 또는 이들의 조합을 포함함을 특징으로 하는 제품.

청구항 39

알루미늄을 포함하는 지지체를 황화제 및 크롬과 접촉시켜 제조한 촉매와 적어도 하나의 올레핀을 접촉시키는 단계를 포함하는 폴리머 제조 방법에 의하여 제조된 폴리머.

청구항 40

알루미늄을 포함하는 지지체를 황화제 및 크롬과 접촉시키는 단계를 포함하는, 중합 촉매의 제조 방법에 의하여

제조된 촉매를 사용하여 제조된 수지.

명세서

기술분야

[0001] 발명의 분야

[0002] 본원발명은 일반적으로 올레핀 중합용 촉매, 더욱 특히 설페이트 함유 알루미늄 지지체를 갖는 크롬-기초 촉매 처리에 의한 활성 촉매 제조 방법에 관계한다. 본원발명은 또한 일반적으로 폴리머, 더욱 특히 비교적 적은 장쇄 가지(long chain branching) 수준을 갖는 폴리머, 및 알루미늄 지지체를 갖는 크롬-기초 촉매로 처리된 설페이트를 이용한 상기 폴리머 제조 방법에 관계한다.

배경기술

[0003] 발명의 배경

[0004] 지지된 크롬 산화물 촉매는 일반적으로 바람직한 특성을 갖는 폴리올레핀 제조에 사용된다. 다양한 크롬 산화물 촉매용 지지체는 당해 기술분야에서 공지되어 있다. 크롬 산화물용으로 사용되는 특정 지지체는 형성되는 폴리머 특성에 많은 영향을 미친다. 매우 활성인 중합 촉매를 형성하는 능력 때문에 실리카 지지체가 주로 사용되었다. 그렇지만, 촉매 활성 동안 6가 크롬이 형성될 때 실리카 지지체가 초고분자량 폴리머의 제조를 제공하지 못하는 일이 흔히 발생한다. 매우 활성인 촉매를 형성하는 점에서 알루미늄 포스페이트 지지체는 실리카 지지체와 유사하다. 그렇지만 실리카 지지체와 유사하게, 알루미늄 포스페이트 지지체는 또한 매우 고분자량의 폴리머를 제조할 수 있는 능력이 없다. 또한, 알루미늄 포스페이트 지지체를 사용하여 제조된 폴리머는 비교적 많은 양의 장쇄 가지를 함유하는데, 이는 폴리머 가공에 있어서 항상 바람직한 특성은 아니다. 그러므로 장쇄 사슬을 덜 갖고 더 큰 분자량을 갖는 폴리올레핀 제조 방법 개선에 대한 필요성이 존재한다.

[0005] 크롬 산화물 촉매용 알루미늄 지지체 사용의 가능성은 당해 기술분야에서 공지되어 있으나, 통상적으로 상기 지지체는 사용되지 않았다. 알루미늄 지지체는 바람직하게 비교적 높은 표면적을 가지며 매우 다공성이다; 그렇지만, 알루미늄에 의해 지지되는 크롬 산화물 촉매는 상업적으로 실행가능하다고 간주 될 만큼 충분히 활성인 것은 아니다. 상기 촉매의 활성은 플루오라이드(fluoride)를 알루미늄 지지체에 첨가함으로써 개선될 수 있다. 플루오라이드는 중합을 방해한다고 여겨지는 표면 수산화물 그룹을 대체한다고 여겨진다. 불행하게도, 너무 많은 플루오라이드의 첨가는 알루미늄을 하소시키는 경향이 있으며, 그 결과 촉매를 불활성화시킨다. 그러므로 알루미늄이 하소되지 않으면서 알루미늄에 의해 지지되는 크롬 촉매의 활성을 증가시키는 방법에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 발명의 요약

[0007] 구체예에 따르면, 중합 촉매 제조 방법은 알루미늄을 포함하는 지지체를 크롬 함유 황화제(sulfating agent)와 접촉시키는 단계를 포함한다. 크롬 산화물과 같은 크롬 화합물로부터 크롬이 제공되는 한 구체예에 있어서, 지지체는 지지체 상부에 황화제 및 크롬을 부과한 후에 촉매를 활성화하기 위하여 하소될 수 있다. 대신에, 하소하는 동안 황화제가 지지체 상부에 부과될 수 있다. 크롬이 유기크롬 화합물로부터 제공되는 또다른 구체예에 있어서, 지지체는 지지체를 황화제와 접촉시킨 이후 유기크롬 화합물과 접촉시키기 이전에 하소될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 한 구체예에 있어서, 올레핀 중합용 촉매 조성물은 알루미늄 지지체로 처리된 설페이트 및 크롬을 포함한다. 상기 촉매 조성물은 설페이트가 없는 동일한 촉매의 활성보다 적어도 25% 더 큰 에틸렌 중합에 대한 활성을 갖는다. 또한, 상기 촉매 조성물은 100 m²/g 보다 큰 표면적과 0.8 cc/g 보다 큰 공극 부피를 갖는다. 본원발명의 한 양상으로서, 본원에 개시된 촉매를 사용하여 제조된 수지가 또한 유리하게 제공된다.

[0009] 폴리머 제조 방법은 알루미늄을 포함하는 지지체를 황화제 및 크롬과 접촉시켜 제조된 촉매와 적어도 하나의

올레핀을 접착시키는 단계를 포함한다. 상기 방법으로 제조된 폴리머 조성물은 비교적 적은 장쇄 가지 수준을 나타낼 수 있다. 상기 적은 장쇄 가지 수준은 폴리머의 낮은 영점 전단 점성도 (E_0)와 조합하는 중량 평균 분자량 (M_w) 값에 의해 표시된다. 한 구체예에 있어서, 6 내지 15 범위의 다분산 지수 값(즉, M_w/M_n)을 갖는 폴리머 조성물은 300,000 g/mol 보다 큰 M_w 값 및 1×10^6 Pa · s 보다 작은 E_0 값을 갖는다. 적은 장쇄 가지 수준은 또한 폴리머 조성물의 높은 M_w 값과 조합하는 좁은 유변학적 너비(rheological breadth)에 의해 표시된다. 한 구체예에 있어서, 폴리머 조성물은 0.25보다 큰 유변학적 너비를 갖는다. 폴리머의 낮은 이완 시간과 조합하는 높은 M_w 값은 또한 폴리머의 낮은 사슬 길이를 표시한다. 한 구체예에 있어서, 폴리머 조성물은 10초 미만의 이완 시간을 갖는다.

도면의 간단한 설명

도면의 간단한 설명

도 1 은 촉매에 첨가된 암모늄 설페이트 양에 대한 함수로서 설페이트로 처리된 크롬/알루미나 촉매의 활성을 나타내는 그래프를 제시한다.

도 2 는 설페이트로 처리된 크롬/알루미나 촉매를 사용하여 형성된 폴리에틸렌 수지의 분자량 분포를 제시한다.

도 3 은 설페이트로 처리된 크롬/알루미나 촉매, 및 설페이트로 처리되지 않은 크롬/알루미나 촉매를 사용하여 형성된 폴리에틸렌 수지의 분자량 분포를 제시한다.

도 4 는 설페이트로 처리된 크롬/알루미나 촉매, 및 설페이트로 처리되지 않은 크롬/알루미나 촉매를 사용하여 형성된 폴리에틸렌 수지의 선형성(linearity)을 나타내는 아르넛 플롯을 제시한다.

도 5 는 상이한 양의 암모늄 설페이트로 처리된 크롬/알루미나 촉매를 사용하여 형성된 폴리에틸렌 수지의 분자량 분포를 제시한다.

도 6 은 설페이트로 처리된 유기크롬/알루미나 촉매를 사용하여 형성된 폴리에틸렌 수지의 분자량 분포를 제시한다.

도 7 및 8 은 크롬/알루미나 촉매를 사용하여 형성된 폴리에틸렌 수지의 분자량 분포를 제시하며, 이들 중 일부는 다양한 양의 포스페이트, 플루오라이드, 및 설페이트로 처리되었다.

도 9 는 설페이트로 처리된 크롬/알루미노포스페이트 촉매, 및 설페이트로 처리되지 않은 크롬/알루미노포스페이트 촉매를 사용하여 형성된 폴리에틸렌 수지의 분자량 분포의 아르넛 플롯(Arnett plot)을 제시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

알루미나 (Al_2O_3) 지지체를 갖는 크롬-기초 촉매는 설페이트(즉, 설페이트 음이온)로 처리되어 촉매의 활성을 증가시키는데, 이것은 상기 촉매가 상업적으로 실용적인 폴리머 제조에 사용될 수 있게 한다. 알루미나 지지체는 주로 알루미나를 포함한다. 특히, 지지체 내에 존재하는 알루미나의 양은 전체 지지체의 50 중량% 이상이다. 알루미나 지지체는 당해 기술분야에 공지된 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 상기 방법의 예는 염기성인 소듐 알루미네이트와 산성인 알루미늄 설페이트를 반응시키는 단계; 알루미늄 염을 암모니아 또는 암모니아 수산화물과 같은 염기로 중화시키는 단계; 알루미늄 화합물의 화염 가수분해를 수행하는 단계; 또는 예를 들어 물을 알루미늄 이소프로폭사이드[isopropoxide]($Al(OC_3H_7)_3$)의 알코올 용액에 첨가함으로써 알루미늄 화합물의 유기 용액의 가수분해를 수행하는 단계를 포함한다. 알루미나 공급원의 예는 알루미나의 결정질 형태 및 수화 형태를 포함한다. 더욱 구체적인 예는 알루미늄 수산화물 ($Al(OH)_3$), 베임마이트[boehmite]($AlOOH$) 및 감마 알루미나 (Al_2O_3)를 포함한다. 알루미나 지지체는 또한 플루오라이드, 포스페이트, 실리카, 마그네시아, 보리아(boria), 또는 티타니아와 같은, 다양한 이유 때문에 첨가될 수 있는 소량의 또다른 물질을 함유할 수 있다. 상기 물질은 응고(cogellation) 형태로 또는 표면 처리에 의해 첨가될 수 있다. 선택적으로, 알루미나 지지체는 예를 들면 300°C 내지 900°C 또는 500°C 내지 800°C의 온도 범위에서 공기 중에서 가열에 의하여, 처리 이전에 하소될 수 있다.

제1 구체예에 있어서, 촉매를 활성화하기 위한 최종 하소 단계로 지지체를 처리하기 이전에 크롬 및 설페이트가

알루미나 지지체에 부과될 수 있다. 이 경우에 있어서, 크롬은 설페이트 이전에, 설페이트 이후에, 또는 설페이트와 동시에 부과될 수 있다. 또한 지지체는 설페이트 및 크롬으로 추가 처리하기 전에 탈수를 위해 초기 하소 단계로 처리될 수 있다. 본 단계는 $Al(OH)_3$ 및 $AlOOH$ 와 같은 알루미나 전구체의 수화 형태를 덜 수화된 형태로 전환시킨다. 초기 하소 단계는 산화, 환원, 또는 불활성 분위기 내에서 지지체를 가열함으로써 수행될 수 있으며, 상기 지지체는 건조될 수 있거나 또는 상당한 양의 습기를 함유할 수 있다. 상기 초기 탈수는 $150^\circ C$ 내지 $900^\circ C$; 그 대신에 $200^\circ C$ 내지 $800^\circ C$; 또는 대안적으로 $300^\circ C$ 내지 $700^\circ C$ 의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 탈수 단계는 수 분 내지 24시간 동안 지속될 수 있다. 상기 초기 탈수 단계 이후, 지지체는 설페이트 및 크롬 처리될 수 있고, 최종 하소 또는 활성화 단계가 후속할 수 있다.

[0013] 대신에, 설페이트는 하소 단계 동안 그리고 크롬 부과 단계 이후에 알루미나 지지체 상부에 부과될 수 있다. 크롬 화합물이 용해되는 용액을 갖는 초기 함침법(Incipient Wetness Impregnation)을 사용하여 크롬이 지지체 상부에 부과될 수 있다. 크롬 화합물은 6가 상태의 크롬으로의 전환에 적합한 하나 이상의 화합물일 수 있다. 적절한 크롬 화합물의 예는 탄화수소 액체 내의 tert-부틸 크로메이트, 물 내의 크롬 트리옥사이드, 물 내의 크롬 아세테이트, 알코올 내의 크롬 나이트레이트, 또는 이들의 조합을 포함한다. 최종 촉매가 바람직한 수준의 크롬을 함유하도록 하기 위한 충분한 양으로 크롬이 첨가된다.

[0014] 설페이트는 황화제와의 접촉에 의해 지지체 상부에 가해질 수 있다. 본원에 사용된 '황화제'는 설페이트를 알루미나 지지체에 제공할 수 있는 물질로 정의되며, 여기서 황화제는 용액 형태, 기체 형태, 또는 이들의 혼합 형태일 수 있다. 황화제가 용액일 때, 이것은 초기 함침법(Incipient Wetness Impregnation)에 의해 지지체에 처리될 수 있다. 황화제가 SO_3 와 같은 기체일 때, 이것은 지지체의 하소 단계 동안 지지체가 위치하는 용기 내로 유입될 수 있다. 황화제의 예는 SO_3 기체; 물 또는 알코올과 같은 유기 액체 내의 H_2SO_4 ; $(NH_4)_2SO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $KAl(SO_4)_2$, $ZrOSO_4$, $TiOSO_4$, $MgSO_4$, $(NH_4)HSO_4$, $NaHSO_4$, $(NH_4)HSO_3$, $CaSO_4$ and $Cr_2(SO_4)_3$, 및 이들의 조합 중 적어도 하나의 화합물을 포함하는 수성 용액을 포함한다. 하소 단계 동안 더욱 산화되어 설페이트가 될 수 있는 황 함유 물질이 또한 황화제로 사용될 수 있다. 상기 황 함유 물질의 예는 설페이트 염(sulfite salt), 아황산(sulfurous acid), 유기 황화물(organic sulfide), 설펡사이드(sulfoxide), 및 SO_2 를 포함한다. 황화제의 추가 예는 티오닐 클로라이드(thionyl chloride) 및 설펡닐 클로라이드(sulfonyl chloride)와 같은 설펡 할라이드(sulfur halide)를 포함한다.

[0015] 크롬 화합물이 유기크롬 화합물인 제2 구체에 있어서, 지지체를 활성화시키는 하소 단계를 수행하기 전에 설페이트가 알루미나 지지체 상부에 가해지고, 지지체를 유기크롬 화합물로 무수적으로 처리하는 단계가 후속한다. 촉매를 활성화하기 위한 유기 크롬 화합물의 추가 하소 단계가 요구되지 않는다. 적절한 유기크롬 화합물의 예는 파이(pi) 결합된 크롬 착물과 같은 0가 화합물을 포함하며, 예를 들어 디큐멘 크롬 및 디벤젠 크롬 파이(pi) 결합된 크롬 착물이 미국 특허 제3,976,632호에 개시되어 있다. 또다른 예는 크롬모센[chromocene] (비스(사이클로펜타디엔일)크롬 (II)), 및 사이클로펜타디엔일 고리가 하나 이상의 치환기를 함유하는 크롬모센의 유도체, 크롬 디알릴 및 트리알릴, 비스(2,4 디메틸 펜타디엔일) 크롬, 및 아미노크롬 화합물과 같은 2가(divalent) 및 3가(trivalent) 유기크롬 화합물을 포함한다. 유기크롬 화합물의 추가 예는 미국 특허 제4,806,513호, 제4,690,990호, 제4,803,253호, 및 제5,200,379호에 제시되어 있다.

[0016] 진술한 두 개의 구체에 있어서, 촉매를 활성화하기 위한 하소 단계는 산화 분위기, 예를 들어 산소(O_2)의 존재 하에, $200^\circ C$ 내지 $1,000^\circ C$; 대안적으로 $300^\circ C$ 내지 $800^\circ C$; 또는 대안적으로 $400^\circ C$ 내지 $700^\circ C$ 의 온도 범위에서 촉매를 가열함으로써 수행된다. 하소 처리는 또한 환원 단계 또는 또다른 단계, 예를 들어 일산화탄소, 수소, 또는 할라이드화제(haliding agents)로 처리하는 단계를 포함할 수 있다. 제1 구체에 있어서, 하소 처리의 결과로서 적어도 일부의 크롬 화합물이 6가 상태로 전환된다. 상기 두 구체에서 하소 단계 동안 상당량의 설페이트가 지지체 상부에 남으며, 이로 인해 크롬-기초 촉매의 증가된 활성을 가져온다. 이론에 제한됨이 없이, 설페이트는 알루미늄과 결합하고 촉매의 활성을 방해하는 지지체 표면의 수산화물 그룹을 대체하는 것으로 여겨진다. 설페이트는 또한 크롬 활성 부분에 큰 산성도를 제공한다. 더욱, 지지체로의 설페이트의 유입은 알루미나의 하소를 거의 또는 전혀 일으키지 않고, 그 결과 비교적 높은 표면적 및 다공성은 단지 소량으로 감소한다.

[0017] 상기 설명된 두 구체에서 형성된 활성화된 촉매는 선택적으로 환원될 수 있다. 한 구체에 있어서, $100^\circ C$ 내지 $900^\circ C$; 대안적으로, $200^\circ C$ 내지 $500^\circ C$; 또는 대안적으로, $300^\circ C$ 내지 $400^\circ C$ 범위의 온도에서 일산화탄소의 존재하에서 가열함으로써 지지체가 환원된다.

- [0018] 올레핀을 중합시키기 위한 촉매 조성물은 상기 설명된 방식으로 형성될 수 있다. 이러한 촉매 조성물은 알루미늄 지지체 상의 크롬 및 알루미늄 설페이트를 포함할 수 있다. 상기 촉매 조성물에서 크롬은 0.01% 내지 10%; 대안적으로, 0.1% 내지 10%; 대안적으로, 0.5% 내지 5%; 또는 대안적으로, 0.8% 내지 3%의 양으로 존재하는데, 모든 백분율은 최종 촉매 조성물의 총 중량에 의한다. 설페이트는 1% 내지 50%; 대안적으로, 5% 내지 40%; 또는 대안적으로, 10% 내지 30%의 양으로 존재하는데, 모든 백분율은 최종 촉매 조성물의 총 중량에 의한다. 한 구체예에 있어서, 설페이트 처리를 하지 않은 (알루미나 지지체의 중량에 기초하여) 동일한 촉매 조성물의 활성도보다 25% 이상 더 큰 활성도를 가지는 촉매 조성물이 형성되는데, 여기서 촉매 조성물은 올레핀을 중합시키기 위하여 조건이 제어된다. 또다른 구체예에서, 촉매 조성물은 설페이트 처리를 하지 않은 동일한 촉매 조성물의 활성도보다 25% 큰 활성도를 가지며; 대안적으로, 50% 보다; 또는 대안적으로, 100% 보다 큰 활성도를 가진다. 또한, 한 구체예에 있어서, 촉매 조성물은 50 m²/g 보다 표면적을 가지며; 대안적으로, 100 m²/g 보다 큰; 또는 대안적으로, 200 m²/g 보다 큰 표면적을 가진다. 또한, 한 구체예에 있어서, 촉매 조성물은 0.5 cc 보다 큰 공극 부피를 가지는데; 대안적으로, 0.8 cc 보다 큰; 또는 대안적으로, 1 cc 보다 큰 공극 부피를 가진다.
- [0019] 본원 발명의 한 양태로서, 본원에 설명된 촉매를 사용하여 제조된 수지 또한 유리하게 제공된다. 촉매는 본원에 설명된 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0020] 알루미늄 지지체를 가지며 전술한 설페이트 처리된 크롬-기초 촉매의 존재하에서 하나 이상의 모노머를 중합함으로써 폴리머 조성물이 형성될 수 있다. 적합한 모노머의 예에는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 및 1-옥텐과 같이, 분자 당 2 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 모노-올레핀이 있다. 크롬-기초 촉매는 폴리에틸렌 호모폴리머 및 분자 당 3 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 모노-올레핀과 에틸렌의 코폴리머를 제조하는데 특히 적합하다. 본원에 설명된 호모폴리머 또는 코폴리머를 제조하기 위하여 올레핀 모노머를 중합할 수 있는 당해 분야에 공지된 중합 반응기가 또한 사용될 수 있다. 이러한 반응기에는 슬러리 반응기, 기체상 반응기, 용액 반응기 또는 이들의 조합이 있을 수 있다. 기체상 반응기는 유동층 반응기 또는 관형 반응기를 포함할 수 있다. 슬러리 반응기는 수직 루프 또는 수평 루프를 포함할 수 있다. 용액 반응기는 교반 탱크 또는 오토클레이브 반응기를 포함할 수 있다. 이러한 반응기는 동시에 또는 일련으로 작동되는 복수의 반응기 시스템으로 결합될 수 있다. 또한 촉매는 미국 특허 제 3,624,063, 5,565,175, 및 6,239,235호에 개시된 바와 같은 입자 형태의 공정에서 에틸렌 폴리머를 제조하기 위하여 사용될 수 있는데, 이들은 모두 본원에 온전하게 참고문헌으로 편입되어 있다. 필요한 경우, 형성되는 폴리머의 분자량을 감소시키기 위하여 수소(H₂)가 반응 구역에 도입될 수 있다. 반응 구역에 존재하는 촉매의 양은 반응 구역에 있는 모든 물질의 중량의 0.001% 내지 1% 범위일 수 있다.
- [0021] 한 구체예에 있어서, 슬러리 중합 공정은, 촉매가 비활성 유기 매질에 현탁되어 있고 중합 공정 전체에 걸쳐 촉매가 현탁액으로 유지되도록 교반되는 경우에 사용된다. 유기 매질은 에컨대, 파라핀, 시클로파라핀, 또는 아로마 등일 수 있다. 에틸렌 폴리머의 제조에 있어서, 50°C 내지 110°C의 온도 및 100 psia 내지 700 psia 또는 그 이상 범위의 압력의 반응 구역에서 슬러리 중합 공정이 수행될 수 있다. 촉매가 현탁되어 있는 슬러리의 액체 상에 적어도 하나의 모노머가 배치되고, 그리하여 모노머와 촉매 사이의 접촉을 제공한다. 촉매의 활성도와 생산성은 비교적 높다.
- [0022] 본원에서 사용되는 활성도라는 용어는 시간당 충전되는 고체 촉매의 그램 당 제조되는 폴리머의 그램을 말하며, 생산성이란 충전되는 고체 촉매의 그램 당 폴리머의 그램을 말한다.
- [0023] 한 구체예에서, 모노머는 크롬-기초 촉매 이외에도 조촉매와 접촉될 수 있다. 조촉매는 반응 구역으로 들어가기 전 또는 후에 촉매와 접촉될 수 있다. 예를 들면, 촉매와 조촉매는 반응기 이전에 있는 혼합 용기로 각각 독립적으로 공급될 수 있는데, 이 경우 이들은 -20°C 내지 100°C 범위의 온도에서 1분 내지 10시간의 기간 동안 탄화수소 용매에서 서로 사전-접촉될 수 있게 된다. 이러한 기간 이후, 접촉된 촉매와 조촉매 모두는 반응 구역으로 공급된다. 각각의 공급 스트림은 독립적으로 측정되고 제어될 수 있기 때문에, 촉매와 조촉매의 사전-접촉은 촉매의 조성을 연속적으로 제어하는 방법을 제공하며, 그에 의하여, 폴리머의 특성이 생성된다. 대안적으로, 촉매와 조촉매 중 일부 또는 모두는 또한 반응 구역으로 바로 공급될 수 있는데, 이 경우 이들은 모노머의 존재하에서 최초로 서로 접촉한다. 적합한 조촉매의 예에는 트리에틸알루미늄과 같은 유기알루미늄 화합물, 트리에틸보론, 트리-n-부틸보론, 및 트리프로필보론과 같은 유기 보론 화합물, 그리고 이들의 조합이 있다. 그밖의 다른 적합한 유기알루미늄 화합물에는 R₃⁴Al, R₂⁴AlX, 및 R⁴AlX₂ 화합물과 같은 알루미늄 알킬이 있는데, 여기서 R⁴는 1 내지 12 개의 탄소 원자 하이드로카르빌 라디칼이고, X는 염소와 같은 할로젠이다. 예를 들면, 조촉매는 트리에틸알루미늄 클로라이드 또는 디에틸알루미늄 클로라이드일 수 있다. 그밖의 다른 적합한 유기보론 화합물

에는 특히 1 내지 12개의 탄소 원자 또는 2 내지 5개의 탄소 원자의 알킬 그룹을 가지는 트리알킬 보론 화합물, 트리페닐보란과 같은 트리아릴 보론 화합물, $B(C_2H_5)_2OC_2H_5$ 와 같은 알킬 보론 알콕사이드 및 $BC_2H_2Cl_2$ 와 같은 할로겐화된 알킬 보론 화합물이 있다. 리튬, 마그네슘, 아연, 및 그밖의 다른 금속의 알킬 및 유기하이드로실란 또한 조촉매로서 사용될 수 있다. 조촉매는 촉매와 사전 혼합되거나, 대안적으로 별도의 스트림으로서 반응 구역으로 도입될 수 있다. 반응 구역에 존재하는 조촉매의 양은 상기 용매 또는 희석액을 사용하는 시스템에서 용매 또는 희석액의 중량에 기초하여 0.2 내지 25 또는 0.2 내지 10 중량 만분율(ppm)의 범위일 수 있다. 용매 또는 희석액이 전혀 사용되지 않는 경우, 촉매는, 0.1:1 내지 100:1; 대안적으로, 0.5:1 내지 50:1; 또는 대안적으로, 1:1 내지 10:1 범위의 조촉매 대 크롬 몰비를 제공하는 양으로 조촉매로 함침될 수 있다.

[0024] 또다른 구체예에서, 모노머는 설페이트화된 크롬-기초 촉매 및 조촉매가 사용되는 경우 조촉매와 동시에 또다른 촉매와 접촉될 수 있다. 예를 들면, 설페이트화된 크롬-기초 촉매는 한 세트의 중합 조건을 사용하는 하나의 반응기 안에서 바이모달 폴리머를 제조하기 위하여 Ziegler-Natta 촉매와 함께 사용될 수 있다. 적합한 Ziegler-Natta 촉매가 미국 특허 제 5,275,992, 5,237,025, 5,244,990, 5,179,178, 4,855,271, 5,179,178, 5,275,992, 및 4,607,019 호에 개시되어 있으며, 이들 각각은 모두 본원에 온전하게 참고문헌으로 편입되어 있다. 또한 설페이트화된 크롬/알루미나 촉매는 크롬/실리카 촉매와 같은 또다른 크롬-기초 촉매와 함께 사용될 수 있다. 바이모달 폴리머는 비교적 높고 낮은 분자량 분포 모두를 가지므로, 스트레스 내균열성 및 우수한 가공성과 같은 모든 물리적 성질 특성을 보인다.

[0025] 폴리에틸렌 호모폴리머 및 에틸렌과 그밖의 다른 모노-올레핀의 코폴리머와 같은 폴리머가 독특한 성질을 가지도록 상기 설명한 방식으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 폴리머는 비교적 적은 장쇄 가지 수준을 보인다. 이러한 적은 장쇄 가지 수준은 폴리머의 높은 M_w 와 함께 협소한 유변학적너비로 나타내어진다. 유변학적 너비는 폴리머에 대한 뉴턴형 전단 속도 및 지수법칙형 전단 속도 간의 전이 구역의 너비 또는 폴리머의 점성도에 따른 빈도를 말한다. 유변학적 너비는 폴리머 수지의 이완 시간 분포의 함수이며, 순차적으로 수지 분자 구조 또는 구성방식의 함수이다. Cox-Merz 법칙을 가정하면, 유변학적 너비는 수정된 Carreau-Yasuda (CY) 모델을 사용한 선형-점탄성 동적 진동 빈도 실험에서 생성된 플로우 곡선을 피팅함으로써 계산될 수 있는데, 이는 다음의 등식으로 표현된다:

$$E = E_0 \left[1 + (T_1 \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}}$$

[0026]

[0027] 여기서

[0028] E = 점성도 ($Pa \cdot s$)

[0029] $\dot{\gamma}$ = 전단 속도 ($1/s$)

[0030] "a" = 유변학적너비 변수

[0031] T_1 = 이완 시간(초) [전이 구역의 위치를 시간으로 설명함]

[0032] E_0 = 영점 전단 점성도 ($Pa \cdot s$) [뉴턴형 플래토를 정의함]

[0033] n = 지수 법칙 상수 [고전단 속도 구역의 최종 기울기를 정의함]

[0034] 모델 피팅을 용이하게 하기 위하여, 지수 법칙 상수는 일정한 값으로 유지된다. CY 모델 및 유도된 변수들의 중요성 및 해석의 상세는 다음에서 찾을 수 있다: C. A. Hieber and H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber and H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); and R B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1987), 이들 각각은 모두 온전하게 본원에 참고문헌으로 편입되어 있다. 특히, 폴리머는 0.25 보다 큰; 대안적으로, 0.30 보다 큰; 또는 대안적으로, 0.35보다 큰 높은 "a" 변수값을 가지는데, 이는 이들의 유변학적 너비가 협소함을 의미한다. 폴리머는 폴리머가 낮은 고부하 용융 지수(HLMI) 값을 가지는 경우조차도, 협소한 유변학적너비를 보인다. HLMI는 용융된 수지가 190°C에서 21,600 그램의 추진력으로 보내질 때 0.0825 인치 직경의 오리피스를 관통하는 용융된 수지의 유속을 나타낸다. HLMI 값은 ASTM D1238 조건 E에 따라 결정된다. 폴

리머는 5 g/10 분 미만; 대안적으로, 3 g/10 분 미만; 또는 대안적으로, 2 g/10 분 미만의 HLMI 값을 가진다.

[0035] 폴리머의 적은 장쇄 가지 수준은 또한 폴리머의 낮은 영점 전단 점성도 (E_0)와 높은 중량 평균 분자량 (M_w)에 의하여 나타내어진다. 특히, 폴리머는 300,000 그램/몰 (g/mol) 보다 큰 M_w 를 가지며; 대안적으로, 400,000 g/mol 보다 큰; 또는 대안적으로, 500,000 g/mol 보다 큰 M_w 를 가진다. 또한, 이들은 5×10^6 Pa · s 미만, 1×10^6 Pa · s 미만, 또는 5×10^5 Pa · s 미만의 E_0 값을 가진다. 폴리머의 낮은 이완 시간(T_0)와 함께 높은 M_w 값은 또한 폴리머의 사슬 가지가 적음을 나타낸다. 특히, 폴리머는 10 초 미만; 대안적으로, 7 초 미만; 대안적으로, 5 초 미만의 이완 시간을 가진다. 또한 폴리머는 높은 탄젠트 델타 값을 가진다. 탄젠트 델타는 상기 설명된 진동 점성도계에서 특정 진동수에서 측정된 탄성율에 대한 손실 탄성율의 비율이다. 특히, 폴리머는 M_w 이 300,000 g/mol를 초과하는 경우, 0.1 라디안/초 (매우 낮은 전단 속도)에서 측정된, 1.5 보다 큰; 대안적으로, 1.7 보다 큰; 또는 대안적으로, 1.9 보다 큰 탄젠트 델타 값을 가진다.

[0036] 또한, 설페이트 처리된 크롬/알루미나 촉매를 사용하여 제조된 폴리에틸렌 수지는 이들의 분자량 분포가 독특하다. 분자량 분포 (MWD)는 다분산 지수 (PDI)로서 공지된 변수에 의하여 설명될 수 있는데, 다분산 지수는 분자량 분포의 너비를 나타내며, 이것은 폴리머의 중량-평균 분자량을 폴리머의 수-평균 분자량으로 나눈 것(즉, M_w/M_n)과 같다. 특히, 폴리에틸렌 수지는 4 보다 큰; 대안적으로, 6보다 큰; 대안적으로, 8보다 큰; 또는 대안적으로, 10보다 큰 PDI 값을 가진다. 놀랍게도, 상기 폴리에틸렌 수지의 PDI 값은 또한 종종 20 미만; 대안적으로, 17 미만; 대안적으로, 15 미만; 또는 대안적으로 12 미만이다. 한 구체예에 있어서, 폴리에틸렌 수지는 6 내지 15 범위의 PDI 값을 가진다. 또한, 폴리머 조성물의 M_z (z-평균 분자량)/ M_w 비율은 10 미만; 대안적으로, 6 미만; 또는 대안적으로, 5 미만이며, 이것은 MWD가 비교적 높은 꼬리임을 나타낸다.

[0037] 명세서 전반에 걸쳐, 분자량 및 분자량 분포는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 취득된다. GPC는 140°C 온도에서 1 mL/분 유속을 사용하고 용매로 트리클로로벤젠(TCB)을 사용하는 Waters 150 CV 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 수행된다. TCB는 1.0 g/L 농도의 2, 6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀(BHT)을 사용하여 안정화된다. 220 마이크로리터의 주입 부피가 실온에서 0.3 g/L의 공칭 폴리머 농도로 사용된다. 폴리머 샘플은 폴리머 샘플을 160 내지 170 °C에서 20시간 동안 이따금씩 천천히 교반하면서 가열함으로써 안정화된 TCB에 용해된다. 겔 투과 크로마토그래피는 두 개의 Waters HT-6E 컬럼(7.8 mm x 300 mm)을 포함한다. 분자량이 결정된 컬럼을 폭넓은 선형 폴리에틸렌 표준(Chevron Phillips Chemical Company Marlex®

BHB 5003 수지)을 사용하여 보정한다.

[0038] 진술한 성질을 가지는 폴리머 수지는 압출, 중공 성형 사출 성형, 섬유 방사, 열성형, 주조, 또는 이들의 조합과 같은 당해 분야에 공지된 기술을 사용하여 제조 부품 또는 최종 제조 부품으로 형성될 수 있다. 예를 들면, 폴리머 수지는 슈트로 압출된 후, 컨테이너, 컵, 트레이, 팔레트, 장난감과 같은 최종 제품으로, 또는 그밖의 다른 제품의 구성부품으로 열성형 될 수 있다. 폴리머 수지가 최종 제품으로 성형될 수 있는 그밖의 다른 최종 제품의 예에는 파이프, 드럼, 필름, 병, 섬유질 등이 있다. 추가적인 최종 제품은 당업자에게 자명할 것이다.

[0039] **실시예**

[0040] 본원 발명을 일반적으로 설명하였으며, 다음의 실시예는 본원 발명의 특수한 구체예로서 본원 발명의 실시 및 이점들을 설명하기 위하여 제공된다. 다음의 실시예는 설명을 위한 것이며, 어떠한 방식으로든 첨부된 청구항이나 명세서를 제한하는 것이 아님을 이해하여야 할 것이다.

[0041] **실시예 1**

[0042] 3개의 상이한 촉매 샘플(샘플 1, 2, 및 3)을 형성하기 위하여 다음의 절차를 3번 반복하였다. 촉매 지지체로서의 사용을 위하여 준비한 W.R. Grace Company로부터 구매한 알루미나 지지체 (알루미나 "A")를 600°C에서 질소 하에 하소시켰다. 지지체는 280 m²/g의 표면적 및 1.5 cc/g의 공극 부피를 가졌다. 이후 알루미나 지지체를 아래 표 1에 있는 수용액에서 다양한 양의 암모늄 설페이트로 함침시킨 후, 지지체를 100°C의 진공 오븐에서 10 시간동안 건조시켰다. 이후 지지체 안에 크롬을 편입시키기 위하여 지지체를 Cr(NO₃)₃의 메탄올성 용액으로 함침시킨 후, 100°C의 진공 오븐에서 10시간 동안 건조시켰다. 이후 생성된 촉매 전구체를 600°C에서 3시간 동안 건조 대기에서 하소함으로써 활성화시켰다.

[0043] 표 1은 활성화된 촉매 샘플의 물리적 특성과 이러한 촉매 샘플들의 조성을 보여준다. 표 1은 또한 각 알루미늄 지지체에 첨가된 설페이트의 중량 백분율과 하소 단계 후 각 촉매 샘플에서 X-선 형광 분석에 의하여 실제적으로 발견된 설페이트의 중량 백분율을 제공하며, 모든 중량 백분율은 촉매의 총 중량에 의한다. 표 1에 나타난 결과에 기초할 때, 지지체에 첨가된 모든 또는 상당 비율의 설페이트는 하소하는 동안 촉매에 보유되었다. 샘플 1과 2에 대하여, 하소 후 측정된 설페이트의 양은 첨가된 설페이트의 실제 양보다 약간 더 많았다. 이러한 추가적인 양의 설페이트는 베이스 알루미늄이 최초로 준비된 지지체 중량의 1.7%의 설페이트 잔여물을 Na_2SO_4 로서 함유하였다는 관찰에 의하여 설명될 수 있다. 또한 알루미늄 지지체의 중량은 설페이트의 흡착으로 인하여 상당히 증가하였음이 관찰되었다. 그러나 설페이트를 지지체에 첨가하는 것은 지지체에 표면적을 추가하지는 않았다. "퀀타크롬 오토소르브-6 질소 공극 크기 분포 장치"가 지지체의 표면적 및 비 공극 부피를 결정하는 데 사용될 수 있다. 이 장치는 뉴욕의 Quantachrome Corporation of Syosset 사로부터 상업적으로 구입할 수 있다.

[0044] 또한 측정된 표면적 및 공극 부피가 최종 촉매의 그래프에 대하여 표현되어, 표 1에 나타나 있다. 또한 측정된 표면적과 공극 부피는 표 1에 나타나 있는 추가적인 설페이트의 중량에 대하여 보정되었으며, 이들 또한 초기 알루미늄 지지체의 그래프에 대하여 표현되어 표 1에 나타나 있다. 상기 보정된 값들의 측면에서 보면, 첨가되는 설페이트의 양이 증가되었을 때 표면적과 공극 부피는 상당히 감소하지는 않았다. 그보다는, 놀랍게도 표면적과 공극 부피가 거의 동일하게 유지되었다.

[0045]

표 1

표 1							
촉매 샘플	첨가된 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양, grams/ Al_2O_3 100 g	첨가된 SO_4 의 양, wt. %	측정된 SO_4 의 양, wt. %	측정된 공극 부피, cc/g	측정된 표면적, m^2/g	보정된 표면적, m^2/g	보정된 공극 부피, cc/g
알루미늄 A	0	0	1.7	1.45	300	300	1.45
1	10	6.78	8.7	1.356	195.5	214	1.49
2	20	12.70	14.28	1.296	285.2	333	1.51
3	40	22.54	19.35	1.173	164.5	204	1.45

[0046]

[0047] 실시예 2

[0048] 상이한 양의 설페이트를 사용하여 실시예 1에서 설명한 것과 동일한 방식으로 촉매 샘플들 (샘플 4-9)을 제조하였는데, 다만, 촉매 샘플 4는 설페이트를 전혀 함유하지 않았다. 각 촉매 샘플에 첨가된 설페이트의 양과 샘플의 총 중량에 기초한, 각 샘플에 함유된 6가 크롬(Cr VI)의 중량 백분율이 아래 표 2에 나타나 있다.

[0049] 각 촉매 샘플을 사용하는 증합 수행은 400 rpm으로 회전하는 마린 교반기가 구비된 2.2 리터 스틸 반응기에서 이루어졌다. 스틸 콘덴서에 연결되어 있는, 끓고 있는 메탄올을 함유한 스틸 자켓이 반응기를 감쌌다. 메탄올의 끓는점은 콘덴서와 재킷에 적용되는 질소 압력을 변화시킴에 의하여 제어되었는데, 이것은 전기 제어 장치의 도움으로 0.5°C 내에서 간단히 온도 조절을 할 수 있게 한다. 소량 (0.04 내지 0.10 그램)의 촉매 샘플을 먼저 질소하에서 건조 반응기에 충전시켰다. 다음으로 이소부탄 액체 1.2 리터를 반응기에 충전하고, 반응기를 95°C까지 가열하였다. 이소부탄을 첨가하는 동안 헵탄 용액 통로에 트리에틸보론(TEB) 조촉매를 첨가하였다. 첨가되는 TEB 조촉매의 양은 중량으로 이소부탄 희석액의 8 ppm이었다. 마지막으로, 550 psig (3792 kPa)의 고정 압력이 될 때까지 에틸렌을 반응기에 첨가하였는데, 이 압력은 실험하는 동안 유지되었다. 1시간 동안 계속하여 교반하였으며, 설정 압력을 유지하기 위하여 반응기로 유입된 에틸렌을 기록하여 활성도를 기록하였다.

[0050] 할당된 시간 이후, 에틸렌 유입을 멈추고, 입자상 폴리머 분말을 회수하기 위하여 반응기를 천천히 재가압하고 열었다. 모든 경우에서 벽 스케일, 코팅, 또는 그밖의 다른 형태의 포울링의 흔적이 없도록 반응기는 세척되었다. 이후 폴리머 분말을 제거하여 계량하였다. 활성도는 시간당 충전되는 고체 촉매의 그램 당 폴리머의 그램으

로 구체화되었다.

[0051]

이러한 중합 수행의 결과가 아래 표 2에 나타나있다. 각 중합에서 회수된 폴리머 수지의 HLMI는 ASTM D1238에 따라 결정되었다. 폴리머 모두는 0의 HLMI를 가졌다. 증가한 설페이트 중량을 보정하기 위하여, 활성도를 보정하고, 이를 매시간마다 초기 알루미늄 지지체의 그램 당 제조된 폴리머의 그램으로 표현하였다. 대부분의 경우에서, 설페이트를 촉매에 첨가하는 것은 촉매의 활성도를 증가시켰다. 도 1에서 이러한 촉매의 활성도가 설페이트 부하에 대하여 플랫폼되어있다.

표 2

Run No.	Catalyst Sample No.	Amount of (NH ₄) ₂ SO ₄ added, grams per 100 g Al ₂ O ₃	Amount of Cr VI, wt. %	Catalyst Charged, g	Polymer Yield, g	Run Time, min	Activity, g/g Al ₂ O ₃ /h	Corrected Activity, g/g Al ₂ O ₃ /h
1	4	0		0.0303	48	30	3168	3168
2	5	5		0.058	119	31	3971	4115
3	6	10	0.3286	0.0458	141	35	5278	5661
4	6	10	0.3286	0.044	131	34	5254	5636
5	6	10	0.3286	0.0458	141	35	5278	5661
6	6	10	0.3286	0.044	131	34	5254	5636
7	7	20		0.0605	142	30	4694	5377
8	7	20	0.2295	0.0533	158	30	5929	6791
9	7	20		0.0605	142	30	4694	5377
10	8	20		0.1235	246	20	5976	6845
11	8	20		0.0497	112	34	3977	4555
12	8	20		0.0384	87	31	4385	5023
13	9	40	0.1046	0.0652	131	39	3091	3990
14	9	40	0.1046	0.0711	123	31	3348	4322

[0052]

[0053]

실시예 3

[0054]

실시예 1에서 설명된 절차에 따라 알루미늄 100 중량부 당 암모늄 설페이트 20 중량부로 처리된 촉매를 제조하였다. 촉매는 알루미늄 중량의 2% Cr을 함유하였다. 촉매를 활성화시키기 위하여 600℃에서 하소시킨 후, 두 가지 변화를 제외하고 전술한 절차에 따라 95℃ 및 550 psig (3792 kPa)에서 에틸렌을 중합시키기 위하여 사용되었다. 먼저, 조촉매로서 8 ppm의 트리에틸알루미늄 (TEA)을 사용하여 두 가지 중합을 실시하였으며, 조촉매로서 8 ppm의 트리에틸보론(TEB)을 사용하여 두 가지 중합을 실시하였다. 두번째로, 이소부탄 첨가 후 에틸렌 첨가 전에 50 psig (345 kPa)의 H₂를 오토클레이브에 첨가하였다. 이는 각 중합에서 형성된 폴리에틸렌 수지의 분자량을 감소시키기 위하여 각 중합 동안 이루어졌다. 많은 양의 수소 첨가에도 불구하고, 폴리에틸렌 수지는 여전히 0의 HLMI 값을 가졌다. 도 2는 상기 중합에서 제조된 폴리에틸렌 수지의 분자량 분포를 나타낸다. 도 2에서 보는 바와 같이, 폴리에틸렌 수지의 분자량 분포는 적당히 넓었으며, 이들의 M_w 값들은 매우 높았다. 실제로, 평균 M_w은 1 백만 이상이었는데, 이것은 많은 양의 H₂ 존재를 고려할 때 놀라운 것이다. 이러한 높은 M_w에도 불구하고, 높은 M_w에서의 분자량 분포 곡선에서 급격한 기울기로부터 볼 수 있는 바와 같이, 높은 M_w 꼬리가 존재하지 않는다. 이는 또한 더욱 낮은 M_z/M_w 비율에 의하여도 알 수 있는데, 이 M_z/M_w 비율 또한 분자량 너비를 측정하지만, 높은 부분의 분포에 더욱 민감하다.

[0055]

도 3은 유사하게 제조되고, 활성화되고 동일하게 수행된, 설페이트 처리된 Cr/알루미늄 촉매 (촉매 중량의 14% SO₄로 처리)와 TEB 조촉매를 사용하여 형성된 전술한 폴리머 중 하나의 분자량 분포와 설페이트를 함유하지 않은 Cr/알루미늄 촉매를 사용하여 형성된 폴리머의 MWD를 비교한다. 도 3은 또한 MWD를 좁아지게 하는 설페이트의 효과를 설명한다.

[0056]

실시예 4

[0057]

알루미늄 100 중량부 당 암모늄 설페이트 0 내지 40 중량부로 처리된 촉매가 실시예 1에서 이미 설명한 바와 같이 제조되었다. 이러한 촉매는 알루미늄 중량의 2% Cr을 함유하였으며, 활성화시키기 위하여 600℃에서 하소되

었다. 이후 상기 촉매는 전술한 바와 같이 95℃ 및 550 psig (3792 kPa)에서 에틸렌을 중합하기 위하여 사용되었는데, 다만, 형성되는 폴리머의 분자량을 감소시키기 위하여 175 psig (1207 kPa)의 수소 기체를 첨가하였다. 사용된 조촉매는 중량으로 8 ppm(이소부탄 회석액에 기초)의 3 중량부 TEB과 1 중량부 TEA의 혼합물이었다.

[0058]

아래 표 3에서 보는 바와 같이, 각 중합에서 제조된 폴리에틸렌 수지의 다양한 성질은 190℃에서 결정되었다. 각 폴리에틸렌 수지의 M_w , M_n , 및 M_z 값을 결정하기 위하여 GPC가 사용되었다. 각 폴리에틸렌 수지의 영점 전단 점성도 (E_0), 이완 시간 (T_t), 유변학적너비 변수(a), 및 탄젠트 델타는 상기 설명한 바와 같이 결정되었다. 두 개의 HLMI 값이 제공된다: 첫번째 값은 전술한 ASTM 법을 사용하여 결정되었으며, 두번째 값은 폴리머의 유변학을 사용하여 계산되었다. 용융된 수지가 190℃에서 2,160 그램의 추진력으로 보내질 때 0.0825 인치 직경의 오리피스를 관통하는 용융된 수지의 유속을 나타내는 용융 지수(MI)는 ASTM D1238에 따라 결정되었다. 표 3에서 보는 바와 같이, 많은 양의 H_2 가 첨가되었음에도 불구하고, 폴리에틸렌 수지는 낮은 HLMI 값을 가졌는데, 이는 이들이 높은 분자량을 가지고 있었음을 나타낸다. 또한, 설페이트의 양이 증가됨에 따라, HLMI는 감소하였는데, 이것은 설페이트의 존재가 분자량의 증가의 원인이 원인임을 나타낸다. 또한 측정된 분자량은 설페이트의 양이 증가함에 따라 증가하였다. 높은 분자량에도 불구하고, 폴리에틸렌 수지의 다분산 지수 값(M_w/M_n)은 놀랍게도 8 내지 13 범위의 M_w/M_n 값으로 좁아졌다. 또한 수지들은 뜻밖에도 4 근방의 M_z/M_w 값을 보였다. M_z/M_w 는 또다른 분자량 너비의 측정치인데, 이것은 가장 높은 분자량 성분들의 분포에 특히 민감하다.

[0059]

폴리머 수지의 특유한 특징은, 표 3의 몇가지 결과에 의하여 나타나는 바와 같이, 이들의 낮은 장쇄 가지 수준이었다. HLMI/MI 비율 값은 높은 M_w 의 그밖의 다른 크롬-기초 촉매에 의하여 제조된 폴리머의 HLMI/MI 비율 값보다 훨씬 더 낮았다. 300,000 내지 500,000 g/mol 범위의 M_w 값을 가짐에도 불구하고, 수지의 이완 시간은 단지 2 내지 6초 였으며, 이는 일반적인 폴리머, 그리고 크롬-기초 촉매에 의하여 제조된 폴리머에 특히 유일하다. 또한 상기 수지는 그밖의 다른 크롬-기초 촉매에 의하여 전례가 없었던 높은 탄젠트 델타(0.1 rad/sec에서 측정) 값과 유변학적 너비 변수를 보였다. 각 경우에서, 설페이트의 첨가는 상기 값들의 상승을 야기하였으며, 이는 장쇄 가지의 감소를 나타낸다. 실제로, 가장 많은 양의 설페이트를 함유하는 촉매는 50만 이상의 M_w 및 0.38의 유변학적 너비 변수를 가지는 폴리에틸렌 수지를 제조하였다. 0.38의 변수는 동일한 M_w 의 Ziegler Natta 촉매로부터 기대되는 변수값 이상이다. 또한 상기 폴리에틸렌 수지에 의하여 보여졌던 높은 탄젠트 델타 값은 상기 수지들이 본질적으로 선형이었음을 나타낸다.

표 3

표 3					
실시 번호	1	2	3	4	5
첨가된 $(NH_4)_2SO_4$ 의 양, g/100 g Al_2O_3	0	10	20	20	40
HLMI, g/10 min	4.7	2.96	2.55	2.07	0.277
Cr (VI), wt. %	1.8	0.3286	0.4389	0.2295	0.1046
Mn/1000, kg/mol	4.4	24.33	26.27	32.2	65.03
Mw/1000, kg/mol	459	328.6	301.7	367.83	521.14
Mz/1000, kg/mol	3600	1361.49	1265.41	1548.55	2295.61
Mw/Mn	105	13.503	11.487	11.422	8.014
Mz/Mw	7.8	4.14	4.19	4.21	4.40
영점 전단 점성도, Pa·s	8.1 E+6	4.88E+05	4.45E+5	6.82E+05	1.38E+6
이완 시간, s	137	2.12	1.83	3.14	5.52
유변학적 너비 변수, a	0.2749	0.2962	0.3027	0.30	0.3846
MI, g/10 min	0.008	0.049	0.0495	0.0334	0.0099
HLMI, g/10 min	0.92	2.18	2.11	1.50	0.32
HLMI/MI	115	45	43	45	33
Tan delta @ 0.1/s	0.853	1.841	1.917	1.705	1.562

[0060]

[0061]

장쇄 가지의 감소에 대한 설페이트의 영향을 나타내는 또다른 표지를 도 4에서 볼 수 있는데, 이것은 "아르넷 (Arnett)" 플롯이라 일컫는다. 아르넷 플롯에 관한 추가적인 개시는 Long Chain in Polyethylene form the Phillips Chromium Catalyst, M. P. McDaniel,* D. C. Rohlfng, and E. A. Benham, Polymer Reaction

Engineering Vol. 11, No. 2, pp. 105-135, 2003 에서 찾을 수 있는데, 이것은 본원에 온전하게 참고문헌으로 편입되어 있다.

[0062] 영점 전단 용융 점성도의 로그값을 중량 평균 분자량의 로그값에 대하여 플롯할 때, 선형 폴리머는 아르넷 기준 선 위에 속하는데, 이것은 도 3에 나타나있다. 그러므로, 이 선에서 점들이 더욱 멀리 떨어져 있을수록, 폴리머가 함유하는 장쇄 가지가 더욱 많아진다. 두 개의 곡선은 10^6 및 10^5 개의 탄소에서 1개의 가지를 나타낸다. 그러므로 설페이트가 더 많이 첨가될수록, 각 점들이 선형 기준선에 더욱 가까워지는 것을 알 수 있다.

[0063] 도 5는 표 3에서의 몇가지 폴리머의 분자량 분포를 보여준다. 설페이트가 촉매에 첨가될 때, 분자량 분포는 좁아지며, 특히 곡선의 낮은 분자량 말단이 제거됨을 알 수 있다.

[0064] **실시예 5**

[0065] 다음의 실시는 두 번 수행되었으며, 이는 설페이트 처리된 알루미늄 지지체를 가지는 유기크롬 화합물의 사용을 설명한다. 또다시 W.R. Grace사의 알루미늄 A를 구입하고, 초기 습윤도까지 암모늄 설페이트 수용액으로 함침시켰다. 첨가된 암모늄 설페이트의 총량은 알루미늄 중량(Al_2O_3 로 계산)에 기초하여 20중량%였다. 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시킨 후, 상기 분말을 건조 대기에서 3 시간 동안 $600^\circ C$ 에서 하소시켰다. 이후 하소시킨 설페이트 알루미늄 10 그램을 100 mL의 건조 헵탄에 현탁시키고, 여기에 하소된 설페이트 알루미늄 중량에 기초하여 1 중량% Cr (금속으로서 계산)을 산출하도록 선택된 양의 다이큐멘 크롬(0)을 천천히 1분에 걸쳐 주입하였다. 헵탄 액체로부터 지지체로의 색 이동에 의하여 나타나는 바와 같이, 다이큐멘 크롬은 지지체에 신속히 흡착되었다. 실온에서의 흡착 후, 남아있는 헵탄을 온열($\sim 40^\circ C$)로 증발시켰다.

[0066] 이후 정확히 0.1513 그램의 상기 설명된 촉매를 상기 설명된 반응기체 첨가한 후, 1.2 리터의 이소부탄, 20 psi의 수소, 및 550 psig (3792 kPa)의 에틸렌을 차례로 첨가하였다. 각각의 중합 수행은 $100^\circ C$ 에서 70분 동안 이루어졌으며, 74 그램의 폴리에틸렌을 산출하였다. 각 샘플에 대하여 수득된 용융 지수는 32.9였다. 두 번의 중합에 대한 MWD가 도 6에 나타나있다. 각 중합에서, 1730의 M_N , 116,000의 M_w , 및 2,912,000의 M_z 를 가지는 매우 폭넓은 MWD가 수득되었다.

[0067] **실시예 6**

[0068] 다음의 실시는 알루미늄노포스페이트 촉매에 대한 분자량 분포를 수정하기 위한 설페이트의 사용을 설명한다. 300 m^2/g 의 표면적과 1.5 cc/g의 공극 부피를 가지는 알루미늄 A를 W.R Grace 사로부터 구입하였다. 이것을 $600^\circ C$ 에서 1시간 동안 건조 질소를 유입시키면서 하소시켰다. 이 시점에서 일부의 알루미늄은 설페이트로 처리되고, 나머지는 처리되지 않았다. 이후 설페이트 처리된 알루미늄을 사용된 건조 알루미늄 중량의 7.3%(Al_2O_3 로 계산됨) 양의 황산을 함유하는 물로 초기 습윤도까지 함침시켰다. 이후 축축한 분말을 $110^\circ C$ 에서 8 시간 동안 건조시키고, 또다시 $600^\circ C$ 에서 1시간 동안 질소하에 하소시켰다.

[0069] 이후 설페이트 처리된 알루미늄과 설페이트 처리되지 않은 알루미늄 샘플 모두를 메탄올에 현탁시키고, 여기에 암모늄 바이플루오라이드, 인산 및 크롬 니트레이트를 순차적으로 첨가하였다. 진공하에서 8시간 동안 $100^\circ C$ 에서 최종 건조시켜 과량의 메탄올을 제거하였다. 상기 촉매들은 촉매 중량의 2% Cr을 함유하였다. 첨가된 포스페이트 및 플루오라이드의 양이 아래 표 4와 표 5에 열거되어 있다. 이후 각각의 촉매를 표에 나타나 있는 바와 같이, 400 내지 $750^\circ C$ 에서 건조 대기를 유입하면서 하소시켜 활성화시켰다. 중합 수행은 상기 설명된 동일한 절차에 의하여 $95^\circ C$ 에서 이루어졌다. 50 psig (345 kPa)의 H_2 와 함께 트리에틸알루미늄 또는 트리에틸보론 조촉매가 사용되었다. 필요에 따라 550 psig (3792 kPa)의 에틸렌이 60분 동안 공급되었다.

[0070] 제조된 폴리머의 성질이 표 4 및 표 5에 나타나 있다. 설페이트 첨가에 의하여 M_w/M_N 과 M_z/M_w 값 모두가 좁아졌음을 표 4에서 알 수 있다. 이러한 효과를 알아보기 위해서는, 동일한 활성화 온도($600^\circ C$)에서, 동일한 조촉매 (TEA 대 TEB)를 사용하여 동일한 수준의 포스페이트로 중합을 수행하여야 하는데, 이는 상기 변수들 각각이 분자량 분포의 너비에 기여하기 때문이다. 상기 비교가 이루어졌을 때, 설페이트가 높은 그리고 낮은 분자량 모두의 꼬리를 감소시킴으로써 분자량 분포를 좁게 만드는 영향을 미침을 알 수 있다. 그러므로, 설페이트 처리된 샘플에 대하여 M_w/M_N 및 M_z/M_w 값 모두가 더 낮다. 도 7과 도 8은 분자량 분포 곡선을 보여주는데, 이것은 상기 효과를 훨씬 명확히 한다. 도 9는 상기 동일한 테이타의 아르넷 플롯을 보여주는데, 이것은 설페이트가 폴리머를 더욱 선형으로 만드는 경향이 있음을 설명한다. 각 일련에서(TEA 및 TEB), 설페이트의 첨가는 각 점들을 아르넷 선에 더욱 가깝게 움직이게 하는데, 이것은 선형성을 증가시킴을 나타낸다.

표 4

표 4												
실시 #	P/AI	%F	%SO ₄	활성화 온도	조속매	활성도	HLMI	M _n /1000	M _w /1000	M _z /1000	M _w /M _n	M _z /M _w
실레이트												
1	0.10	2	7.3	400°C	TEB	1683	8.0	10.68	391.8	2741.9	36.7	7.0
2	0.10	2	7.3	400°C	TEA	1341	0.2	32.08	479	2236.3	14.9	4.7
3	0.10	2	7.3	600°C	TEB	959	6.5	12.14	397	2512	32.7	6.3
4	0.10	2	7.3	600°C	TEA	520	0.3	26.64	701.28	2721.5	26.3	3.9
5	0.10	2	7.3	750°C	TEB	1636	22.3	4.79	307.51	2469.8	64.2	8.0
6	0.10	2	7.3	750°C	TEA	1668	0.6	31.67	478.14	2233.7	15.1	4.7
비 실레이트												
7	0	0	0	600°C	TEB	1074	4.7	4.39	459.08	3603.43	104.6	7.8
8	0.11	2	0	600°C	TEB	1636	50.5	6.09	202.77	2956.45	33.3	14.6
9	0.11	2	0	600°C	TEA	882	4.5	5.01	398.17	3768.54	79.5	9.5
10	0	0	0	600°C	TEA	559	0.7	6.25	720.12	5221.44	115.2	7.3
11	0	2	0	600°C	TEA	634	0.0	7.79	887.56	3932.04	113.9	4.4
12	0	10	0	600°C	TEA	205	0.3	8.47	756.55	3809.53	89.3	5.0
13	0.04	2.7	0	600°C	TEA	1168	0.3	5.86	670.59	3690.24	114.4	5.5
14	0.04	2.7	0	600°C	TEA	1406	0.6	7.98	626.58	3688.54	78.5	5.9

[0071]

표 5

표 5												
실시 #	P/AI	%F	%SO ₄	활성화 온도	조속매	활성도	HLMI	M _n /1000	M _w /1000	M _z /1000	M _w /M _n	M _z /M _w
실레이트												
15	0.10	2	7.3	400°C	TEB	1683	8.0	10.68	391.8	2741.9	36.7	7.0
16	0.10	2	7.3	400°C	TEA	1341	0.2	32.08	479	2236.3	14.9	4.7
17	0.10	2	7.3	600°C	TEB	959	6.5	12.14	397	2512	32.7	6.3
18	0.10	2	7.3	600°C	TEA	520	0.3	26.64	701.28	2721.5	26.3	3.9
19	0.10	2	7.3	750°C	TEB	1636	22.3	4.79	307.51	2469.8	64.2	8.0
20	0.10	2	7.3	750°C	TEA	1668	0.6	31.67	478.14	2233.7	15.1	4.7
비 실레이트												
21	0	0	0	600°C	TEB	1074	4.7	4.39	459.08	3603.43	104.6	7.8
22	0.11	2	0	600°C	TEB	1636	50.5	6.09	202.77	2956.45	33.3	14.6
23	0.11	2	0	600°C	TEA	882	4.5	5.01	398.17	3768.54	79.5	9.5
24	0	0	0	600°C	TEA	559	0.7	6.25	720.12	5221.44	115.2	7.3
25	0	2	0	600°C	TEA	634	0.0	7.79	887.56	3932.04	113.9	4.4
26	0	10	0	600°C	TEA	205	0.3	8.47	756.55	3809.53	89.3	5.0
27	0.04	2.7	0	600°C	TEA	1168	0.3	5.86	670.59	3690.24	114.4	5.5
28	0.04	2.7	0	600°C	TEA	1406	0.6	7.98	626.58	3688.54	78.5	5.9

[0072]

산업상 이용가능성

[0073]

본원 발명을 바람직한 구체예로 나타내고 설명하였으나, 본원 발명의 원리 및 개시에서 벗어나지 않고 당업자는 이들을 변형시킬 수 있다. 본원에 설명된 구체예는 대표적인 것들일 뿐이며, 이들에 제한되지 않는다. 본원에 개시된 발명의 많은 변화와 변형이 가능하며, 이들은 본원 발명의 범위에 속한다. 청구항에 있어서 "선택적으로"라는 용어의 사용은 해당 구성요소가 필요하거나 또는 필요하지 않음을 의미한다. 모든 대안책은 청구항의 범위에 속하는 것으로 간주된다.

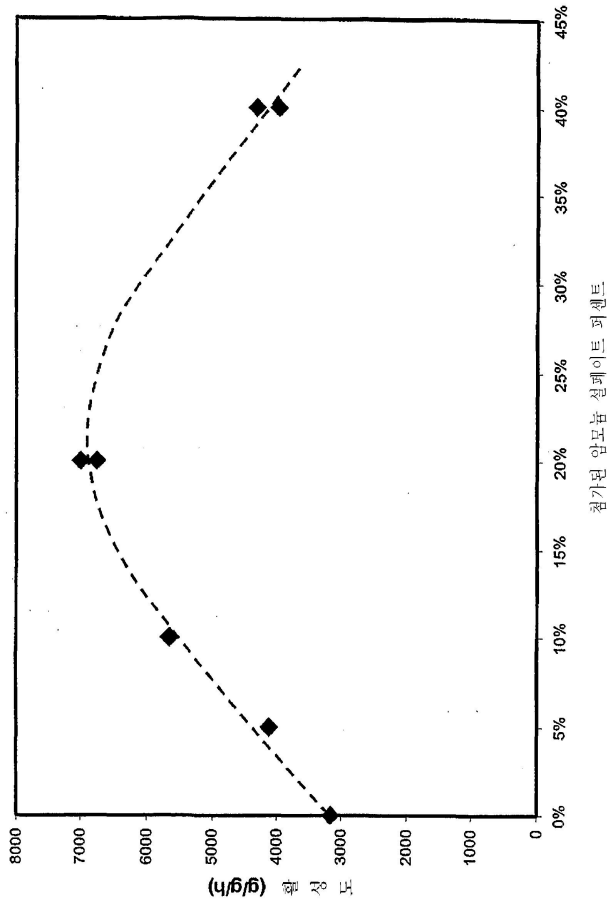
[0074]

따라서, 보호 범위는 상기 설명된 명세서에 의하여 제한되지 않으며, 다음에 수반되는 청구항에 의하여만 제한되고, 보호 범위에는 청구항의 대상물의 모든 균등물이 포함된다. 각각 그리고 모든 청구항은 본원 발명의 구체예로서 명세서에 편입된다. 그러므로, 청구항은 또다른 명세서이며, 본원 발명의 바람직한 구체예에 추가된다. 본원에서 본원 발명에 대한 선행 기술인 참고문헌은 논의하지 않는다. 본원에 인용된 모든 특허, 특허 출원, 및 간행물들의 개시는 본원에 설명된 발명에 대한 대표예의 보충, 절차의 보충 또는 그밖의 다른 상세에 관한 보충

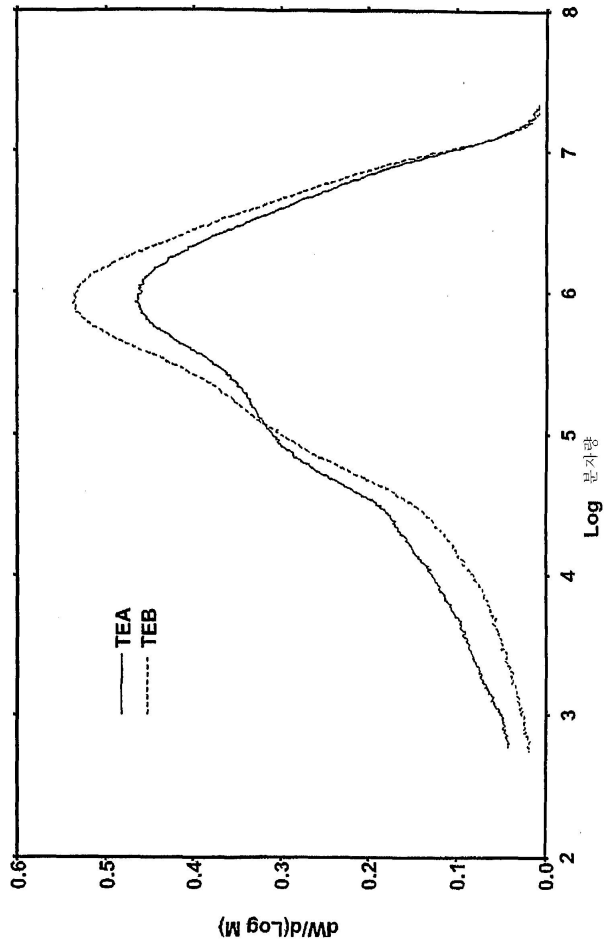
을 제공하는 정도로 본원에 참고문헌으로 편입되어 있다.

도면

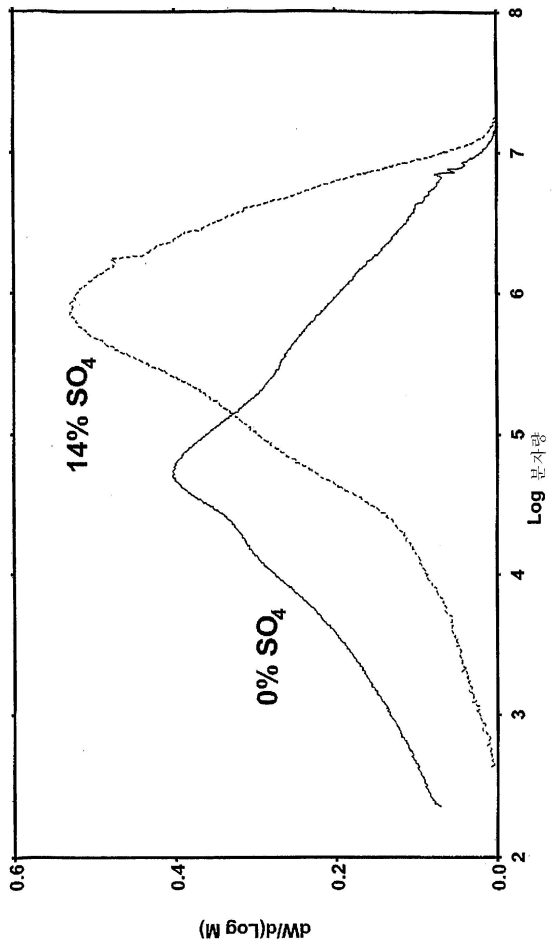
도면1



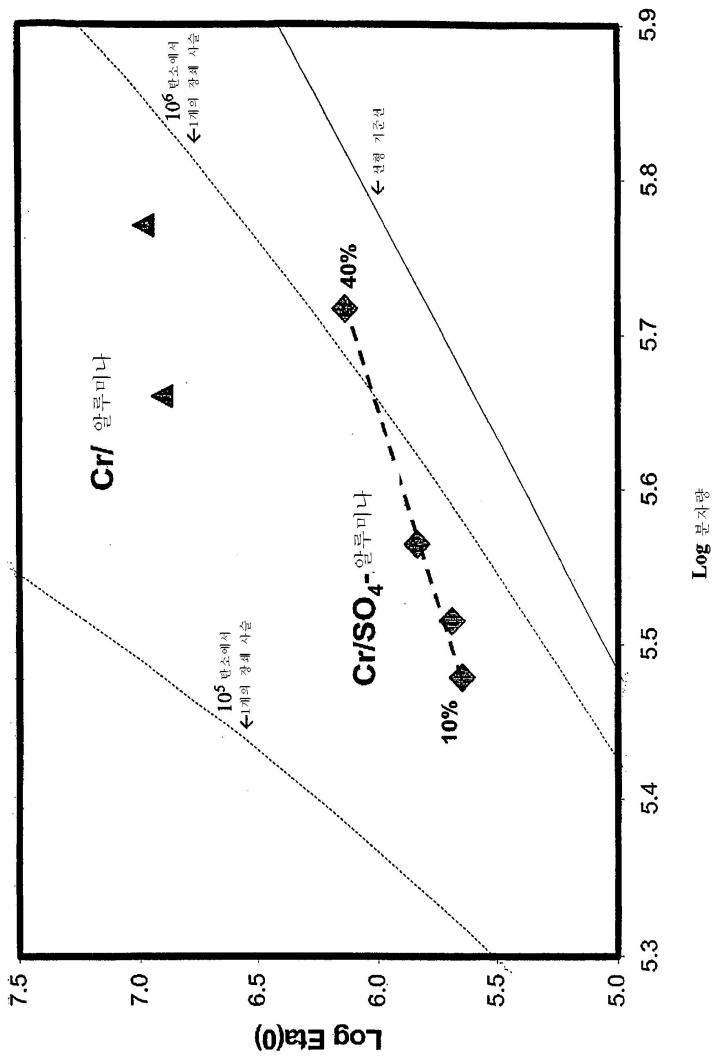
도면2



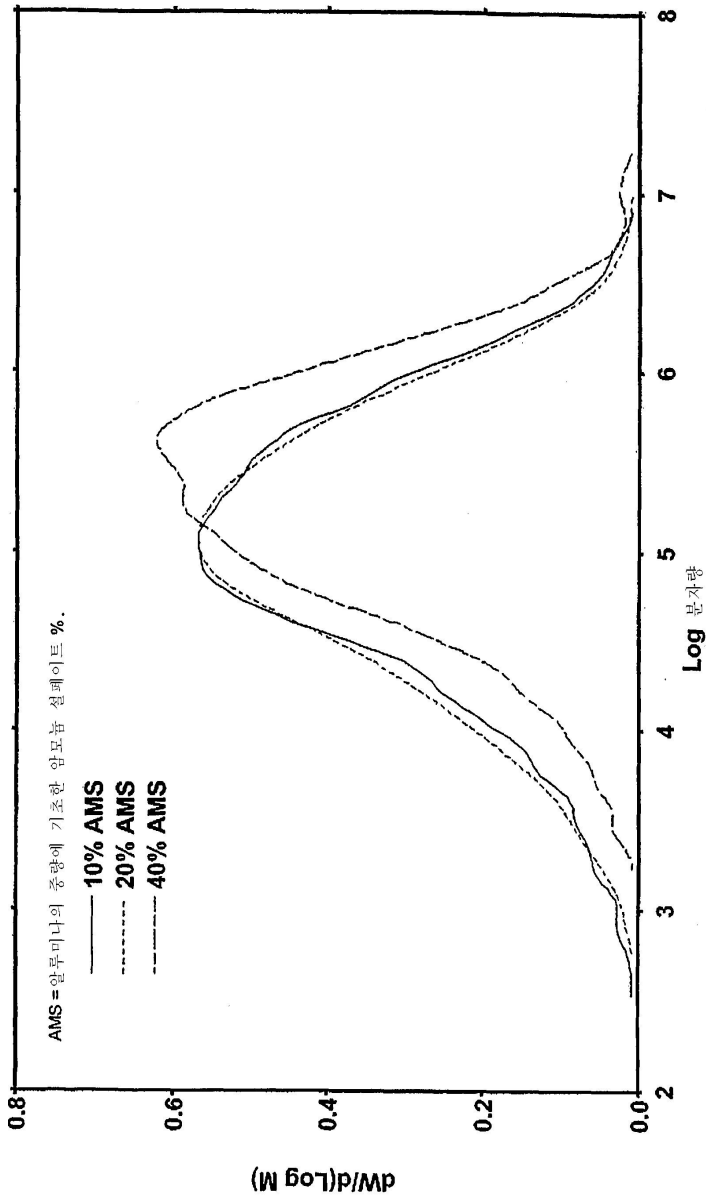
도면3



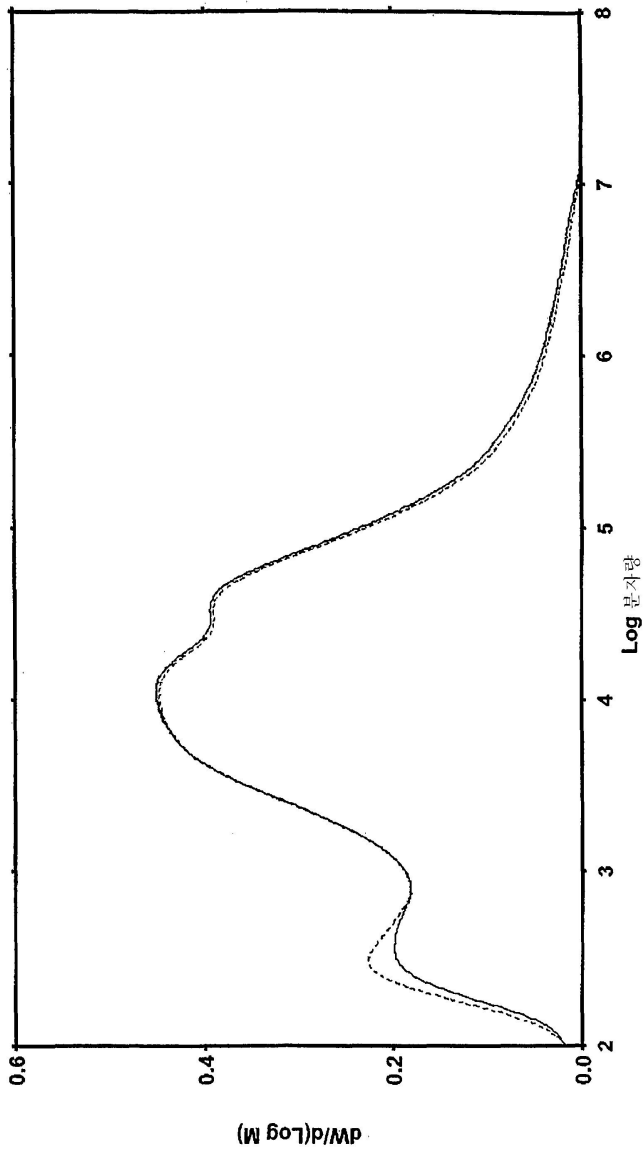
도면4



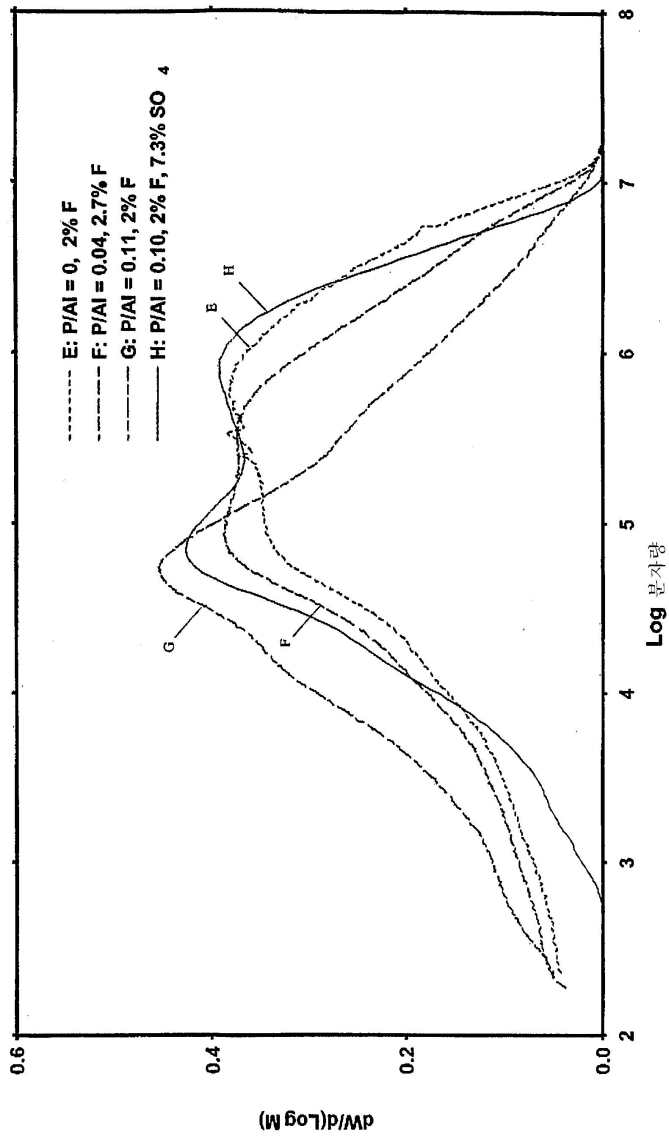
도면5



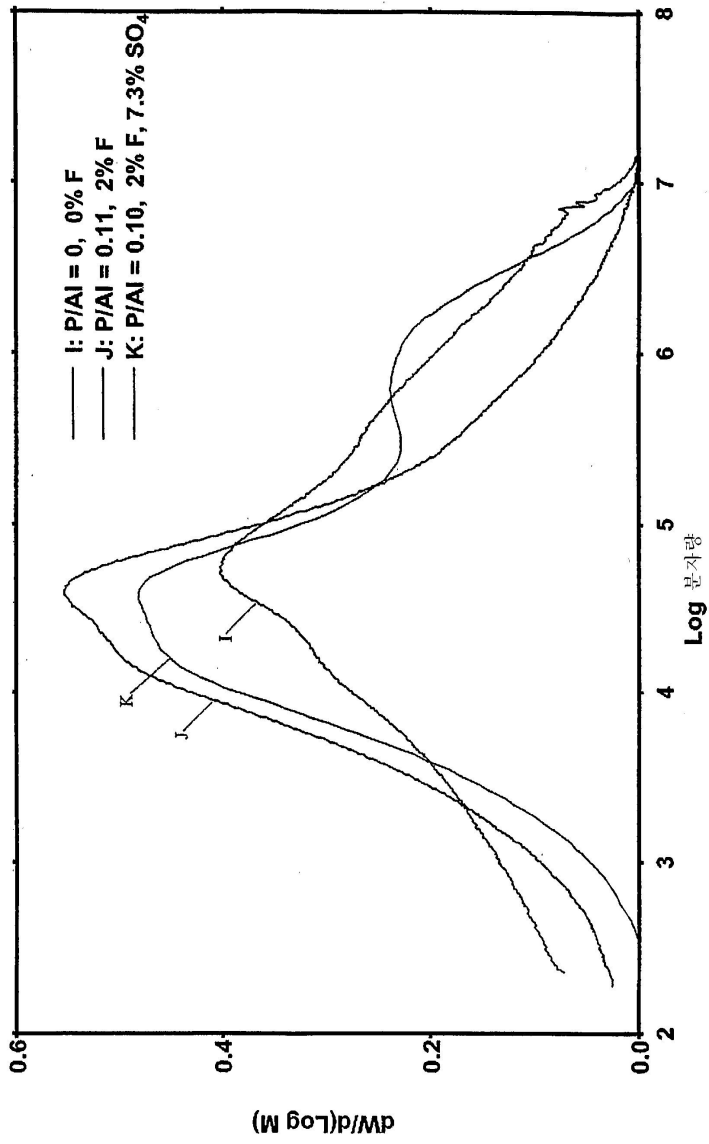
도면6



도면7



도면8



도면9

