



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0004906
 (43) 공개일자 2013년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08F 4/654</i> (2006.01) <i>C08F 4/649</i> (2006.01) <i>C08F 10/00</i> (2006.01)	(71) 출원인 바셀 폴리울레핀 이탈리아 에스.알.엘 이탈리아 20124 밀라노 비아 페르골레시 25
(21) 출원번호 10-2012-7023528	(72) 발명자 브리타 디에고 이탈리아 아이-44100 페라라 비아 에리조 마리 61/비
(22) 출원일자(국제) 2011년03월01일 심사청구일자 없음	콜리나 잔니 이탈리아 아이-44044 페라라 비아 21 아프릴레 1945 넘버3 (뒷면에 계속)
(85) 번역문제출일자 2012년09월07일	
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/052985	(74) 대리인 특허법인코리아나
(87) 국제공개번호 WO 2011/110444 국제공개일자 2011년09월15일	
(30) 우선권주장 10155773.4 2010년03월08일 유럽특허청(EPO)(EP) 61/340,617 2010년03월19일 미국(US)	

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 올레핀 중합용 촉매 성분

(57) 요 약

본 발명은 내부 전자 공여체 화합물로서 1,2-디에테르에 속하는 전자 공여체, Ti, Mg, 및 할로겐을 포함하는, 에틸렌 및 이의 올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (식 중, R은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임) 와의 혼합물의 중합용 촉매 성분에 관한 것이다. 본 발명의 촉매는 에틸렌의 (공)중합 공정에 적절히 사용되어 좁은 분자량 분포 (MWD) 및 고 벌크 밀도를 갖는 (공)중합체를 제조한다.

(72) 발명자

에반젤리스티 다니엘레

이탈리아 아이-44123 페라라 비아 마팔다 파베로

56

자디 베네데타

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 아르지노네 넘버

319

카르보나라 마리아

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 빈첸초 몬티 4

빈첸치 파울로

이탈리아 아이-45036 피카롤로 비아 에이 그램스치
284/에이

특허청구의 범위

청구항 1

평균 입자 크기가 6 내지 11 μm 이고, 반경이 1 μm 이하인 다공으로 인한 수은 방법으로 측정된 다공도 (P_F) 가 0.3 cm^3/g 이상인, Mg, Ti, 및 할로겐을 포함하는 실질적으로 구형인 촉매 성분.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 다공도 (P_F) 가 0.4 cm^3/g 초과인 촉매 성분.

청구항 3

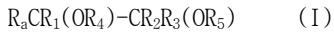
제 1 항에 있어서, BET 법으로 측정된 표면적이 100 m^2/g 미만인 촉매 성분.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 평균 입자 크기가 7 내지 10 μm 범위인 촉매 성분.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 하기 화학식 (I) 의 전자 공여체 화합물을 추가로 포함하는 촉매 성분:



[식 중, R_a 는 메틸기 또는 수소이거나, 또는 R_4 와 축합되어 사이클을 형성하고, R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 수소 또는 C1-C20 탄화수소기, 가능하게는 헤테로원자를 갖는 C1-C20 탄화수소기이고, R_4 및 R_5 은 C1-C20 알킬기, 또는 $\text{R}_6\text{CO}-$ 기 (식 중 R_6 은 C1-C20 알킬기임) 이거나, 또는 이들은 R 및 R_3 각각과 결합되어 사이클을 형성할 수 있다; 단, R_a 가 수소인 경우, R_4 및 R_5 은 동시에 모두 메틸인 것은 아니며, R_a 및 R_4 이 사이클을 형성하는 경우, R_5 은 C1-C20 알킬기임].

청구항 6

제 5 항에 있어서, R_4 및 R_5 이 C1-C5 알킬기 중에서 선택된 알킬기인 촉매 성분.

청구항 7

제 5 항에 있어서, R_1 내지 R_3 이 수소인 촉매 성분.

청구항 8

제 5 항에 있어서, R_4 및 R_5 이 메틸인 촉매 성분.

청구항 9

제 5 항에 있어서, 화학식 (I) 의 전자 공여체가 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 1,2-디메톡시프로판, 1,2-디에톡시프로판, 메틸 테트라히드로푸르푸릴 에테르 중에서 선택되는 촉매 성분.

청구항 10

제 5 항에 있어서, Ti 원자는 하나 이상의 Ti-할로겐 결합을 포함하는 티타늄 화합물로부터 유도되고, Mg 원자는 염화마그네슘으로부터 유도되는 것을 특징으로 하는 촉매 성분.

청구항 11

하기의 반응 생성물을 포함하는, 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (식 중, R 은 수소 또는 탄소수 1 내지 12 의 히드로카르빌 라디칼임) 의 올레핀의 중합용 촉매:

- (a) 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 고체 촉매 성분, 및
 (b) 알킬알루미늄 화합물.

청구항 12

제 11 항에 따른 촉매의 존재 하에서 실시되는 올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (식 중, R은 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 헤드로카르빌 라디칼임)의 중합 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 입자 크기 및 다공도의 특정 조합을 특징으로 하는, Ti, Mg, 할로겐을 포함하는, 에틸렌 및 이의 올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (식 중, R은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임)과의 혼합물의 중합용 촉매 성분에 관한 것이다. 본 발명의 촉매 성분은 매우 높은 수율 및 벌크 밀도 (bulk density)로 (공)중합체를 제조하기 위한 에틸렌의 슬러리 (공)중합 공정에서 사용되기에 특히 적합하다.

배경 기술

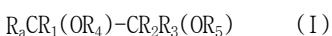
[0002] 에틸렌 중합체를 제조하기 위한 슬러리 중합은 반응 매질로서 비(非)중합성 탄화수소 희석제가 사용되어진 공지된 기술이다. 이런 류의 중합은 통상적으로 루프 형태의 연속 파이프 반응기와 같은 난류 반응기, 또는 연속 교반 탱크 반응기에서 실시된다. 소위 루프 반응기는 익히 공지되어 있으며 문헌 [Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, vol. 16 page 390]에 기재되어 있다. 이는 동일 타입의 장치에서 LLDPE 및 HDPE 수지를 제조할 수 있다.

[0003] 이런 류의 중합에서는 고수율 및 고 벌크 밀도로 중합하는 능력이 촉매에 있어서 중요한 특징이다. 이는 특히 각 단일 단계에서 상이한 분자량 중합체 분획의 제조를 기반으로 하는 다단계 공정이 고려되는 경우에 있어서 특히 중요하다.

[0004] 이 경우 실제로 저분자량 분획이 수소의 존재 하에 실시된 중합 단계에서 제조되는데, 이는 전형적으로 촉매의 활성에 대해 저하 작용을 보인다; 이들 조건 하에서, 촉매가 충분한 활성을 이행하지 않으면, 전체 공정 생산성은 열악해진다.

[0005] 다른 한편으로, 중합체의 고 벌크 밀도가 고 플랜트 생산성을 갖추기 위해서 필요하다. 슬러리 루프 반응기 기술로 $5\mu\text{m}$ 초과 및 $20\mu\text{m}$ 미만의 입자 크기 분포 D50을 갖는 지글러-나타 (Ziegler-Natta) 촉매를 이용함으로써 에틸렌을 중합하는 EP1611175 B1에 따르면, 고 침전성 효율을 도모하는 증가된 중합체 벌크 밀도 및 대형 중합체 입자 소량을 제작 가능하게 한다. EP1611175 B1에 기재된 실험은 촉매의 크기 외 촉매의 특징에 대해 어떤 종류의 것도 임의의 정보를 포함하지 않는다. 실제로, 출원인은 상기 문헌에 제시된 용액이 고 활성 촉매를 수득하기 위해서는 완벽하지 않다는 점을 경험하였다.

[0006] WO2007/096255에서, 필수 요소로서 Mg, Ti 및 할로겐을 포함하고 하기 화학식 (I)의 전자 공여체 화합물을 포함하는 실질적으로 구형인 촉매를 개시한다:



[식 중, R_a 는 메틸기 또는 수소이거나, 또는 R_4 와 축합되어 사이클을 형성하고, R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 수소 또는 C1-C20 탄화수소기, 가능하게는 헤테로원자를 갖는 C1-C20 탄화수소기이고, R_4 및 R_5 은 C1-C20 알킬기, 또는 $\text{R}_6\text{CO}-$ 기 (식 중 R_6 은 C1-C20 알킬기임)이거나, 또는 이들은 R 및 R_3 각각과 결합하여 사이클을 형성할 수 있다; 단, R_a 가 수소인 경우, R_4 및 R_5 은 동시에 모두 메틸인 것은 아니며, R_a 및 R_4 이 사이클을 형성하는 경우, R_5 은 C1-C20 알킬기임]. 상기 촉매는 슬러리 PE 중합에 유용한 것으로 회자된다. 실시예 1에서, 촉매는 $12\mu\text{m}$ 의 입자 크기로 사용된 바 있다. 본 출원인은 상기 촉매를 다시 제조하여 이를 적절한 조건 하에서 테스트해 그 활성이 개선된 점을 발견하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 출원인은 놀랍게도 특정 입자 크기 및 다공도가 조합된 촉매 성분이 개선된 활성 및 슬러리 PE 중합에 대한 적합성을 보인다는 점을 발견하였다.
- [0010] 따라서, 필수 요소로서 Mg, Ti, 및 할로겐을 포함하고 입자 크기가 6 내지 11 μm 이고, 1 μm 이하의 반경을 갖는 다공으로 인한 수은법으로 측정된 다공도 (P_F) 가 0.3 cm^3/g 이상인 실질적으로 구형인 촉매 성분이 본 발명의 목적이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 바람직하게, 다공도 (P_F) 는 0.4 cm^3/g 초과, 바람직하게는 0.4 내지 0.9 cm^3/g , 더욱 바람직하게는 0.4 내지 0.7 cm^3/g 이다.
- [0012] 바람직하게, 상기 고체 촉매 성분 (A) 는 BET 법으로 측정된 표면적이 100 미만, 바람직하게는 30 내지 80 m^2/g 인 것을 특징으로 한다. BET 법으로 측정된 다공도는 일반적으로 0.1 내지 0.7 m^2/g 이다.
- [0013] 바람직한 측면에서, 본 발명의 촉매 성분은, 염화 마그네슘, 바람직하게는 이염화 마그네슘, 더욱 바람직하게는 활성 형태의 이염화 마그네슘 상에 지지된 하나 이상의 Ti-할로겐 결합을 갖는 Ti 화합물을 포함한다. 본 출원의 문맥에서, 용어 염화 마그네슘은 하나 이상의 염화 마그네슘 결합을 갖는 마그네슘 화합물을 의미한다.
- [0014] 본 발명의 촉매 성분에서, 1 μm 이하의 다공으로 인한 다공도에 있어서 평균 세공 반경값은 0.06 μm 초과, 바람직하게는 0.08 μm 초과, 더욱 바람직하게는 0.085-0.18 μm 범위이다.
- [0015] 바람직하게, 고체 촉매 성분은 평균 직경이 7 내지 10 μm 이다. 실질적으로 구형인 입자로서, 이는 장축과 단축간 비율이 1.5 이하, 바람직하게는 1.3 이하인 것을 의미한다. 상기 값은 공지된 방법, 예컨대 광학 또는 전자 현미경을 통해 측정될 수 있다.
- [0016] 특히 바람직한 것은, Ti 원자가 하나 이상의 Ti-할로겐 결합을 포함하는 티타늄 화합물에서 유도되고, Mg 원자가 염화 마그네슘에서 유도된 고체 촉매 성분이다. 바람직하게, 본 발명의 촉매에서, 70% 이상의 티타늄 원자, 더욱 바람직하게는 90% 이상의 티타늄 원자는 +4 원자가 상태이다.
- [0017] 특정 구현예에서, 이염화 마그네슘은 활성 형태이다. 본 발명의 촉매 성분에 존재하는 이염화 마그네슘의 활성 형태는, 촉매 성분의 X-선 스펙트럼에서 불활성화 이염화 마그네슘 (표면적이 통상 3 m^2/g 미만임) 의 스펙트럼에서 나타나는 주된 반사 세기 (major intensity reflection) 가 더 이상 존재하지 않고, 그 대신에 주된 반사 세기의 위치 면에 비해 이동되어진 최대 세기의 위치를 갖는 할로가 존재한다는 점, 또는 주된 반사 세기가 불활성 Mg 디클로라이드의 상응하는 반사도 중 하나보다 30% 이상 커진 절반-피크 너비를 제공한다는 점에 의해 알 수 있다. 가장 활성인 형태는 고체 촉매 성분의 X-선 스펙트럼에서 할로 (halo) 가 나타나는 것이다.
- [0018] 가장 활성인 형태의 이염화 마그네슘의 경우, 불활성화 염화마그네슘의 스펙트럼에서 2.56 Å의 격자 거리에 위치된 반사도 대신에 할로가 나타난다.
- [0019] 바람직한 티타늄 화합물은 할라이드 또는 식 $\text{TiX}_n(\text{OR}')_{4-n}$, (식 중, $1 \leq n \leq 3$, X 는 할로겐, 바람직하게 염소이고, R' 은 C_1-C_{10} 탄화수소기임) 의 화합물이다. 특히 바람직한 티타늄 화합물은 티타늄 테트라클로라이드 및 식 $\text{TiCl}_3\text{OR}'^7$ (식 중, R'^7 은 상기에 기재된 의미를 지니고, 특히 메틸, n-부틸 또는 이소프로필로부터 선택됨) 의 화합물이다.
- [0020] 본 발명의 촉매 성분은 또한 문자량 분포를 제어하기 위해 전자 공여체를 포함할 수 있다. 특히, 내부 공여체의 존재가 통상적으로 MWD 를 좁힌다.
- [0021] MWD 는 유연학적 거동과 그에 따른 가공성, 및 최종 기계적 특성 둘 모두에 영향을 미친다는 점에서 에틸렌 중합체의 중요한 특징이다. 특히, 좁은 MWD 를 갖는 중합체는 제조 성형품의 변형 및 수축 문제가 최소화된다.

는 점에서 캐스트 필름 및 인젝션 몰딩에 적절하다. 에틸렌 중합체에 대한 분자량 분포의 너비는 일반적으로 용융 유동비 F/E [21.6 Kg 의 하중으로 측정된 용융 지수 (용융 지수 F) 와 2.16 Kg 의 하중으로 측정된 용융 지수 (용융 지수 E) 간의 비] 로 표시된다. 용융 지수의 측정은 190°C 에서 ASTM D-1238 에 따라 실시된다.

[0022] 분자량 분포가 좁은 중합체를 제공하는 능력이 있는 촉매 성분이 또한 넓은 분자량 분포를 갖는 중합체 조성물을 제조하는데 유용하다. 실제로, 넓은 MWD 중합체를 제조하는 가장 통상적인 방법들 중 하나로는 각 단계에서 상이한 분자량 중합체 분획을 제조하고 순차적으로 촉매 입자에서 상이한 길이를 갖는 마크로분자를 형성하는 것에 기초하는 다단계 공정이 있다.

[0023] 전자 공여체 화합물 (ED) 는 에테르, 에스테르, 아민 및 케톤으로부터 선택될 수 있다. 이는 최종 고체 촉매 성분에서 0.01 내지 5, 바람직하게 0.05 내지 1 미만, 특히 0.1 내지 0.5 범위의 ED/Ti 몰비로 제공되는 바와 같은 양으로 존재할 수 있다.

[0024] 바람직하게, 전자 공여체는 하기 화학식 (I) 의 것으로부터 선택될 수 있다:



[0026] [식 중, R_a 는 메틸기 또는 수소이거나, 또는 R_4 와 축합되어 사이클을 형성하고, R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 수소 또는 C1-C20 탄화수소기, 가능하게는 헤테로원자를 갖는 C1-C20 탄화수소기이고, R_4 및 R_5 은 C1-C20 알킬기, 또는 R_6CO- 기 (식 중 R_6 은 C1-C20 알킬기임) 이거나, 또는 이들은 R 및 R_3 각각과 결합하여 사이클을 형성할 수 있다; 단, R_a 가 수소인 경우, R_4 및 R_5 은 동시에 모두 메틸인 것은 아니며, R_a 및 R_4 이 사이클을 형성하는 경우, R_5 은 C1-C20 알킬기임].

[0027] 바람직하게 화학식 (I) 의 전자 공여체 화합물에서, R_a 는 메틸이다.

[0028] 바람직하게, 화학식 (I) 의 전자 공여체 화합물에서, R_1 내지 R_3 은 수소이다. R_4 및 R_5 가 알킬기인 경우, 이들은 바람직하게 C1-C5 알킬기에서, 더욱 바람직하게는 메틸 또는 에틸에서 선택된다. 바람직하게 이들은 둘 다 메틸이다. R_6CO 기 중, 아세틸이 바람직하다.

[0029] 화학식 (I) 의 특정 전자 공여체 화합물은 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 1,2-디메톡시프로판, 1,2-디에톡시프로판, 메틸 테트라하이드로푸르푸릴에테르이다. 1,2-디메톡시프로판이 가장 바람직하다.

[0030] 실질적으로 구형인 촉매 성분을 제조하는 한 가지 바람직한 방법은, 적어도 Ti-할로겐 결합을 갖는 티타늄 화합물을 충분히 작은 크기인 실직적으로 구형인 입자 형태의 화학식 $MgCl_2 \cdot nROH$ 부가물 (n 은 통상 1 내지 6 이고, ROH 는 알코올임) 과 입의로는 화학식 (I) 의 전자 공여체의 존재 하에서 반응시키는 것에 의한다. $MgCl_2 \cdot nROH$ 부가물은 부가물을 액체 탄화수소 중에 에멀젼화하고 그 후 이를 신속히 켄칭 (quenching) 하여 고화시켜 용융 부가물로부터 구형으로 제조할 수 있다.

[0031] 적합하게 소형인 평균 입자 크기는, 레이놀즈 (Reynolds; R_{EM}) 수가 10,000 내지 80,000, 바람직하게는 30,000 내지 80,000 이 되게 하는 등, 믹서 조건에서 유지함으로써 시스템에 고에너지 전단 응력을 제공함으로써 수득된다. 믹서 내부 액체의 유동 유형은, 식 $Re=NL^2 \cdot d/\eta$ (식 중, N 은 단위 시간 당 교반기의 회전 수, L 은 교반기의 특징적 길이, d 는 에멀젼의 밀도이고, η 는 동적 점도임) 으로 정의되는 변경된 상기 레이놀즈 수 (R_{EM}) 로 기재된다. 상기 기재된 것으로 인해, 부가물의 입자 크기 감소 방법 중 하나는 시스템에 제공된 전단 응력을 증가시키는 것이다. 이는 일반적으로 교반기의 회전수를 증가시킴으로써, 또는 참조 인용된 WO05/039745 에 기재된 바와 같이 적합한 소형 크기에서 분산 상의 입자를 갖는 에멀젼을 제조하는 특정 장치를 이용함으로써 행해질 수 있다.

[0032] 그 기재가 본원에서 참조 인용되고 있는 WO02/051544 에 따르면, 특히 양호한 결과는 고 레이놀즈 수가 또한 켄칭 단계에서 에멀젼의 이동 동안 및 나아가 켄치 동안 유지되는 경우에 수득된다.

[0033] 시스템에 충분한 에너지를 제공하는 경우, 요구되는 소형 크기를 갖는 부가물의 구형 입자를 수득할 수 있다.

[0034] 상기 수득된 부가물 입자는, 하기 특성화 섹션에서 기재된 방법으로 측정된 평균 입자 크기가 6 내지 11 μm , 바

람직하게는 6 내지 10 μm 이고, 바람직하게는 동일한 방법에 따라 측정된 입자 크기 분포 곡선에서 식 $P90 - P10$

P50 (식 중, P90은 입자 전체 부피의 90%가 상기 값 미만의 직경을 갖게 되는 직경 값이고; P10은 입자 전체 부피의 10%가 상기 값 미만의 직경을 갖게 되는 직경 값이고, P50은 입자 전체 부피의 50%가 상기 값 미만의 직경을 갖게 되는 직경 값임)로 산출된 입자 크기 분포 (SPAN)는 1.2 미만이다.

[0035] 입자 크기 분포는 W005/039745 및 W002/051544의 교시에 따라 본질적으로 좁을 수 있다. 그러나, 상기 방법 또는 SPAN을 추가 좁히는 것에 대한 대안으로, 가장 큰 및/또는 가장 조밀한 분획을 적절한 수단, 예컨대 기계적 체질 (sieving) 및/또는 유체 스트림 정화 (elutriation)에 의해 제거될 수 있다.

[0036] 특히, $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$ 는 탄화수소 용매의 임의 존재 하에서 화학식 (I)의 전자 공여체를 함유하는 과량의 액체 TiCl_4 와 반응된다. 반응 온도는 초기에 0 내지 25°C이고, 그 다음에 80 - 135°C로 증가한다. 이어서, 고체를 1회 이상 TiCl_4 와 반응시키고, 분리한 다음, 세정액에 어떠한 염소 이온도 검출되지 않을 수 있을 때까지 액체 탄화수소로 세정한다. 사용시, 화학식 (I)의 전자 공여체 화합물은 티타늄 화합물과 함께 바람직하게 반응 시스템에 첨가된다. 그러나, 이는 또한 부가물 단독과 먼저 접촉된 다음 그렇게 형성된 생성물이 티타늄 화합물과 반응될 수 있다. 대안 방법으로, 전자 공여체 화합물은 부가물과 티타늄 화합물 간 반응 완료 후에 첨가될 수 있다.

[0037] 반응은 각 단계 이후 고체 중간체 생성물의 단리를 거친 회분식 (batchwise) 또는 고체 개시 부가물이 회분식으로 첨가되고 액체 반응물이 연속적으로 공급되는, 액체 공급 입구 및 여과 수단이 있는 반응 개체에서 반연속식 모드를 통해 실시될 수 있다. 상기 기술은 예를 들어 W002/48208에 개시되어 있으며, 이의 관련 부분은 참조 인용된다.

[0038] 본 발명의 바람직한 측면에서, 티타늄 화합물과의 반응 이전에, 소구체화 (spherulized) 부가물을 50 내지 150 °C의 온도에서 알코올 함량이 염화마그네슘 1 몰 당 2 미만 값으로, 바람직하게는 0.3 내지 1.5 몰 범위의 값으로 감소될 때까지 열적 탈알코올화 (dealcoholation)에 적용한다.

[0039] 임의로는 상기 탈알코올화 부가물은 최종적으로 알코올의 OH 기와 반응할 수 있고 부가물을 함량이 일반적으로 0.5 몰 미만인 값으로 감소될 때까지 추가로 탈알코올화할 수 있는 화학 시약으로 처리될 수 있다.

[0040] 본 발명에 따른 고체 촉매 성분은 이들을 공지된 방법에 따른 유기알루미늄 화합물과 반응시킴으로써 올레핀 중합용 촉매로 전환된다.

[0041] 특히, 하기 사이의 반응 생성물을 포함하는, 올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (식 중, R은 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 히드로카르빌 라디칼임)의 중합용 촉매가 본 발명의 목적이다:

[0042] (a) 상술된 고체 촉매 성분,

[0043] (b) 알킬알루미늄 화합물, 및 임의로는

[0044] (c) 외부 전자 공여체 화합물.

[0045] 알킬-A1 화합물은 바람직하게, 트리알킬 알루미늄 화합물, 예컨대 트리메틸알루미늄 (TMA), 트리에틸알루미늄 (TEAL), 트리이소부틸알루미늄 (TIBA), 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄으로부터 선택될 수 있다. 또한 알킬알루미늄 할라이드 및 특히 알킬알루미늄 클로라이드, 예컨대 디에틸알루미늄 클로라이드 (DEAC), 디이소부틸알루미늄 클로라이드, Al-세스퀴클로라이드 및 디메틸알루미늄 클로라이드 (DMAC)가 사용될 수 있다. 또한 트리알킬알루미늄의 것과 알킬알루미늄 할라이드와의 혼합물이 사용 가능하고 특정 경우에는 바람직하다. 이를 중에서, TEAL과 DEAC의 혼합물이 특히 바람직하다. TEAL 및 TIBA의 단독 또는 혼합물 상태의 이용도 또한 바람직하다. 외부 전자 공여체 화합물은 에테르, 에스테르, 아민, 케톤, 니트릴, 실란 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 특히, C2-C20 지방족 에테르, 특히 시클릭 에테르, 바람직하게는 탄소수 3 내지 5의 시클릭 에테르, 테트라하이드로푸란, 디옥산 등과 같은 시클릭 에테르로부터 선택되는 것이 유리할 수 있다.

[0046] 상술된 성분 (a)-(c)는 개별적으로 반응기에 공급되는데, 여기서 중합 조건 하에 이들의 활성을 이용할 수 있다. 임의로는 소량의 올레핀의 존재 하에서, 0.1 내지 120 분 범위의 기간 동안, 바람직하게는 1 내지 60 분 범위의 기간 동안 상기 성분들의 예비 접촉을 실시하는 것이 유리할 수 있다. 예비 접촉은 액체 희석제

중, 0 내지 90°C, 바람직하게는 20 내지 70°C 범위의 온도에서 실시될 수 있다.

[0047] 상술된 바와 같이, 본 발명의 촉매는 임의 종류의 슬러리 중합 공정에서 사용될 수 있다. 이들은 연속 교반 탱크 반응기 또는 루프 반응기에서 실시될 수 있는, 불활성 매질 내 슬러리 중합에 특히 적절하다. 바람직 한 구현예에서, 상기 기재된 바와 같은 소형 평균 입자 크기를 갖는 고체 촉매 성분이 각 반응기에서 상이한 분자량 및 상이한 조성을 갖는 중합체를 생성하는 둘 이상의 캐스케이드 루프 또는 교반 탱크 반응기에서 사용되기에 특히 적절하다. 촉매는 임의의 올레핀, 바람직하게는 알파 올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1 등을 중합할 수 있다. 그러나, 이미 언급된 바와 같이, 본 발명의 촉매는 고 수율로 고 벌크 밀도를 갖고, 임의로는 좁은 분자량 분포를 갖는 에틸렌 중합체를 제조하기에 특히 적합하다.

[0048] 상술된 에틸렌 동종- 및 공-중합체에 덧붙여, 본 발명의 촉매는 또한, 에틸렌으로부터 유래된 단위의 몰 함량이 80% 초과이고, 탄소수 3 내지 12 인 하나 이상의 α -올레핀과의 에틸렌 공중합체로 이루어진, 매우 낮은 밀도 및 초-저밀도 폴리에틸렌 (0.920g/cm³ 미만 내지 0.880 g/cm³ 의 밀도를 갖는 VLDPE 및 ULDPE); 에틸렌으로부터 유래된 단위의 중량 함량이 약 30 내지 70% 인 에틸렌과 프로필렌의 엘라스토머 공중합체 및 적은 비율의 디엔과의 에틸렌 및 프로필렌의 엘라스토머 삼원중합체 (terpolymer)를 제조하는데 적합하다.

[0049] 본 발명을 비제한적인 방식으로 추가 기술하기 위해 하기 실시예를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

특성화

[0051] 하기 방법에 따라 특성을 측정한다:

부가물 및 촉매의 평균 입자 크기

[0053] "Malvern Master Sizer 2000" 기기로 단색 레이저 광의 광회절 원리를 기반으로 하는 방법에 의해 측정한다. 평균 크기는 P50 으로 제공한다.

[0054] 질소를 이용한 다공도 및 표면적: B.E.T. 방법에 따라 측정함 (사용된 장치, Carlo Erba 사의 SORPTOMATIC 1900).

수은을 이용한 다공도 및 표면적:

[0056] Carlo Erba 사의 "Porosimeter 2000 series" 를 사용하여 측정을 수행한다.

[0057] 다공도는 압력 하에서 수은의 흡수에 의해 측정된다. 이러한 측정을 위해서, 수은 저장소 및 고진공 펌프 ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar) 와 연결된 보정 팽창계 (직경 3 mm) CD₃ (Carlo Erba) 를 사용한다. 칭량된 양의 샘플을 팽창계에 위치시킨다. 그리고 나서 장치를 고진공 (<0.1 mm Hg) 하에 두고, 이 조건에서 20 분 동안 유지시킨다. 그리고 나서 팽창계를 수은 저장소와 연결시키고, 수은이 팽창계에서 10 cm 높이로 표시된 수준에 도달 할 때까지 서서히 흐르도록 한다. 팽창계를 진공 펌프와 연결시키는 밸브를 폐쇄하고 나서, 수은 압력을 점차 140 kg/cm² 까지 질소로 증가시킨다. 압력의 영향 하에, 수은은 세공으로 들어가고, 물질의 다공도에 따라 수준은 내려간다.

[0058] 다공도 (cm²/g), 전체 및 1 μm 이하의 세공으로 인한 것 모두, 세공 분포 곡선, 및 평균 세공 크기는 수은의 부피 감소 및 적용된 압력 값의 함수인 적분 세공 분포 곡선으로부터 직접 계산된다 (이러한 모든 데이터는 다공도 측정법 연계 컴퓨터에 의해 제공되며 설명된다).

[0059] 벌크 밀도:

DIN-53194

[0060] Mg, Ti_(tot)의 측정: 은, "I.C.P SPECTROMETER ARL Accuris" 상 유도 결합형 플라즈마 발광 분광 분석법 (ICP) 를 통해 실시하였다.

[0061] 샘플을 "유동성 (fluxy) 플래티늄 도가니" 에서 0.1÷03g 의 촉매 및 3 gr 의 리튬 메타보레이트/테트라보레이트 1/1 혼합물을 분석적으로 칭량함으로써 제조하였다. 도가니를 연소 단계를 위해 약 Bunsen 불꽃에 배치한 다음, KI 용액 몇 방울을 적하한 후, 완전 연소를 위해 특수 장치 "Claisse Fluxy" 에 삽입하였다. 잔류물을 5% v/v HNO₃ 용액으로 수집한 다음 하기 과장에서 ICP 를 통해 분석했다: 마그네슘, 279.08 nm ;티타늄, 368.52 nm; 알루미늄 394.40 nm.

- [0062] C1 측정: 은 전위차 적정을 통해 실시하였다.
- [0063] OR 기의 측정: 기체-크로마토그래피 분석을 통함
- [0064] 질소를 이용한 다공도 및 표면적: 은 B.E.T 법에 따라 측정한다 (Carlo Erba 사의 SORPTOMATIC 1900 장치 사용).
- [0065] 용융 지수:
- [0066] 용융 지수 (M.I.) 는 하기 하중에서 ASTM D-1238 에 따라 190°C 에서 측정한다:
- [0067] 2.16 Kg, MI E = MI_{2.16}.
- [0068] 21.6 Kg, MI F = MI_{21.6}.
- [0069] 비: F/E = MI F/MI E = MI_{21.6}/MI_{2.16} 를 용융 유동비 (MFR) 로 정의한다.
- [0070] HDPE 중합 테스트를 위한 일반 절차
- [0071] 70 °C 에서 N₂ 스트림 하 탈기된 4.5 리터 스테인레스 스틸 오토클레이브에, 1.6 l 의 무수 헥산, 기록된 양의 촉매 성분 및 0.5 g 의 트리에틸알루미늄 (TEAL) 을 도입하였다. 전체를 교반하고, 50°C 까지 가열하고 그 후에 4 bar 의 H₂ 및 8 bar 의 에틸렌을 공급하였다. 반응기 온도를 75°C 까지 승온시킨 다음 중합을 압력을 일정하게 유지하도록 에틸렌을 공급하는 동안 3 시간 지속하였다. 종말에는 반응기를 감압하고 회수된 중합체를 진공 하 60°C 에서 건조하였다.
- [0072] 비교예 1
- [0073] 구형 MgCl₂-EtOH 부가물의 제조
- [0074] 구체 형태이고 평균 크기가 약 12 μm 인 약 3 몰의 알코올을 함유하는 염화마그네슘 및 알코올 부가물을 EP1673157 의 실시예 2 에 기재된 방법에 따라 제조하였다.
- [0075] 고체 성분의 제조
- [0076] 일반적인 방법에 따라 제조된 구형 지지체를, N₂ 스트림 하 50-150°C 의 온도에 걸쳐 약 35% 의 잔류 에탄을 함량을 지닌 구형 입자가 수득될 때까지 (각 MgCl₂ 몰에 대해 에탄올 1.1 몰) 열 처리하였다.
- [0077] 교반기가 구비된 2 l 유리 반응기에, 1L 의 TiCl₄, 상기 기술한 대로 제조된 70 g 의 지지체 및 0°C 의 온도에서, 3.6 ml 의 1,2-디메톡시프로판 (1,2DMP) (Mg/DMP = 16 mol/mol) 을 도입했다. 전체 혼합물을 60 분 동안 100°C 에서 교반하 가열 및 유지하였다. 이 후, 교반을 중단하고 액체를 사이펀으로 제거하였다. 신선한 헥산 (1 리터) 으로의 2 회 세정을 60°C 에서 수행하고, 이어서 다른 2 회 초과의 헥산 세정을 실온에서 수행하였다. 구형 고체 성분을 방출하고 진공 하 약 50°C에서 건조하였다.
- [0078] 고체 조성은 하기이다:
- | | | | |
|----------------|------|---|---------|
| [0079] 전체 티타늄 | 4.2 | % | (중량 기준) |
| [0080] Mg | 18.3 | % | (중량 기준) |
| [0081] 1,2-DMP | 2.4 | % | (중량 기준) |
- [0082] 상기 대로 제조된 촉매를 이어서 일반적인 중합 절차에 따른 에틸렌 중합에 사용하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0083] 실시예 2
- [0084] 구형 MgCl₂-EtOH 부가물의 제조
- [0085] 구형이고 평균 크기가 약 9 μm 인 약 3 몰의 알코올을 함유하는 염화마그네슘 및 알코올 부가물을, 0.06 의 용융 부가물/왕물 오일 중량 공급비를 이용하여 EP1673157 의 실시예 3 에 기재된 방법에 따라 제조하였다.
- [0086] 알코올 감소 함량 및 촉매 제조는, 실시예 1 에 이미 개시된 동일한 공정 및 방식을 이용하여 수행하였다.

최종 고체 조성물은 하기에 기록한다:

[0087] 전체 티타늄 6 % (중량 기준)

[0088] Mg 17.7 % (중량 기준)

[0089] 1,2-DMP 2.7 % (중량 기준)

[0090] 본 기술에 보고된 방법에 따라 측정된 이의 다공도는 0.5 cm³/g 이었다.

[0091] 표 1에서, 중합 데이터를 실시예 1의 촉매와 비교하여 기록한다.

실시예 3

[0093] 교반기 및 필터가 장착된 2 L 유리 반응기에 1.6 L 의 TiCl₄를 도입했다. 내부 온도가 0°C 가 되게 하고, 320 g 의 상술된 바와 같이 제조된 지지체 및 15.4 ml 의 1,2-디메톡시프로판 (1,2DMP) (Mg/DMP = 20 mol/mol) 을 도입했다. 전체 혼합물을 100°C 에서 120 분 동안 교반 하 가열 및 유지하였다. 상기 시간 동안 사전 가열된 TiCl₄ 를 1.6 L/h 의 속도로 공급하고 액체를 반응기에서 연속해서 회수하여 혼탁액 초기 부피를 일정하게 유지하였다. 신선한 헥산 (1.6 L) 을 이용한 3 회 세정을 60°C 에서 수행한 다음, 다른 2 회 초과의 헥산 세정을 실온에서 수행하였다. 구형 고체 성분을 배출하고 진공 하 약 50°C 에서 건조하였다.

[0094] 고체 조성은 하기이다:

[0095] 전체 티타늄 5.6 % (중량 기준)

[0096] Mg 18.5 % (중량 기준)

[0097] 1,2-DMP 2.8 % (중량 기준)

[0098] 중합 결과를 표 1에 나타낸다.

비교예 4

[0100] 평균 크기가 약 5 마이크론이고 0.3 cm³/g 미만의 다공도를 갖는 시판 중인 촉매를 일반 절차에 기재된 조건과 동일한 조건 하에서 실시된 중합 테스트에 활용하였고, 차이점은 오로지 7 bar 의 에틸렌을 공급하고 중합 시간을 2 시간 지속한 점이었다. 중합 결과를 표 1에 기록한다.

실시예 5

[0102] 실시예 2의 촉매를 비교예 4에 기술된 조건과 동일한 조건 하에서 실시된 중합 테스트에서 활용하였다. 데이터를 표 1에 나타낸다.

표 1

실시예	마일리지 (KgPE/gctz)	MIE (g/10')	F/E	B.D.P. g/cc
비교예 1	52	1.0	30.5	0.39
2	72	1.1	28.5	0.39
3	86	1.5	28.2	0.40
비교예 4	26	0.3	34	0.288
5	31	0.42	28.6	0.355

[0104]