(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월30일
(11) 등록번호 10-2071742
(24) 등록일자 2020년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/26 (2006.01) *B01J 27/12* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/26 (2013.01)
B01J 27/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7004587
(22) 출원일자(국제) 2013년08월26일
심사청구일자 2018년03월06일
(85) 번역문제출일자 2015년02월24일
(65) 공개번호 10-2015-0058168
(43) 공개일자 2015년05월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/056606
(87) 국제공개번호 WO 2014/035875
국제공개일자 2014년03월06일
(30) 우선권주장
13/594,906 2012년08월27일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US03843747 A*
US04130505 A*
WO1999060033 A1*
WO2005037431 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
셰브론 필립스 케미컬 컴퍼니 엘피
미국, 텍사스 77380, 더 우드랜드스, 식스 파인스 드라이브 10001
(72) 발명자
맥다니엘, 맥스 피
미국, 오클라호마 74006, 바틀즈빌, 멜마트 드라이브 1601
콜린스, 캐시 에스
미국, 오클라호마 74006, 바틀즈빌, 실버 레이크 드라이브 3915
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
강명구, 이경민

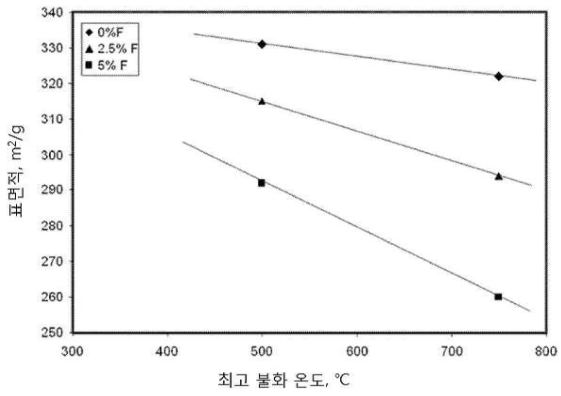
전체 청구항 수 : 총 19 항 심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 **불화 고체 산화물의 증기상 제조**

(57) 요 약

임의의 하소 온도 및 불화 온도를 이용하여, 불화 고체 산화물 활성제-담체를 증기상 제조하는 방법들이 개시되어 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 35/02 (2013.01)
B01J 35/1019 (2013.01)
B01J 35/1023 (2013.01)
B01J 35/1047 (2013.01)
C08F 110/02 (2013.01)
C08F 4/65912 (2013.01)
C08F 4/65927 (2013.01)
(72) 발명자
양, 칭
미국, 오클라호마 74006, 바틀즈빌, 몬트로즈 드라이브 2917
크레인, 토니 알
미국, 캔자스 67355, 니오타즈, 474 알디 30

명 세 서

청구범위

청구항 1

불화 고체 산화물을 제조하는 공정으로서,

(a) 500 ℃ 내지 1000 ℃의 범위인 최고 하소 온도에서 고체 산화물을 하소하여, 하소된 고체 산화물을 제조하는 단계; 및

(b) 상기 하소된 고체 산화물을, 300 ℃ 내지 700 ℃의 범위인 최고 불화 온도에서, 불소-함유 화합물을 포함하는 증기와 접촉시켜 상기 불화 고체 산화물을 제조하는, 접촉 단계를 포함하되,

상기 최고 불화 온도는 상기 최고 하소 온도보다 적어도 50 ℃ 더 낮고,

상기 공정에 의해 제조된 상기 불화 고체 산화물의 표면적은, 상기 접촉 단계를 상기 최고 하소 온도에서 수행하여 얻어진 불화 고체 산화물의 표면적보다 적어도 5% 더 큰 공정.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 최고 하소 온도는 550 ℃ 내지 900 ℃의 범위이거나;

상기 최고 불화 온도는 350 ℃ 내지 650 ℃의 범위이거나;

상기 최고 불화 온도는 상기 최고 하소 온도보다 60 ℃ 내지 600 ℃ 더 낮거나; 또는

이들의 임의의 조합으로 된, 공정.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 최고 하소 온도는 600 ℃ 내지 750 ℃의 범위이거나;

상기 최고 불화 온도는 400 ℃ 내지 600 ℃의 범위이거나;

상기 최고 불화 온도는 상기 최고 하소 온도보다 75 ℃ 내지 400 ℃ 더 낮거나; 또는

이들의 임의의 조합으로 된, 공정.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 불소-함유 화합물은 퍼플루오로헥산, 무수 퍼플루오로아세트산, 테트라플루오로에탄, 또는 이들의 조합을 포함하거나;

상기 불화 고체 산화물은 불화 알루미나, 불화 실리카-알루미나, 불화 실리카-지르코니아, 불화 실리카-티타니아, 불화 실리카-코팅 알루미나, 또는 이들의 조합을 포함하거나; 또는

양자 모두인, 공정.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 불소-함유 화합물은 불화탄소를 포함하는, 공정.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 고체 산화물은 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 보리아, 실리카-알루미나, 실리카-코팅 알루미나, 실리카-티타니아, 실리카-지르코니아, 알루미나-보리아, 또는 이들의 임의의

조합을 포함하는, 공정.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 불화 고체 산화물은 불화 실리카-알루미나, 불화 실리카-코팅 알루미나, 불화 알루미나, 또는 이들의 조합을 포함하는, 공정.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 단계 (a) 및 단계 (b)는 산화 분위기에서 행해지는, 공정.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 불화 고체 산화물은 상기 불화 고체 산화물의 중량 대비 5 내지 12 중량%의 불소를 포함하거나;

상기 증기는 100 ppmv 내지 20 부피%의 불소-함유 화합물을 포함하거나; 또는

양자 모두인, 공정.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

단계 (b)에서 상기 접촉은 8 시간 미만의 시간 기간 동안 행해지고;

상기 불소-함유 화합물은 15 분 미만 동안 상기 증기 중에 존재하는, 공정.

청구항 11

청구항 1에 있어서, 상기 불화 고체 산화물은,

1.2 내지 2 mL/g 범위의 공극 용적; 및

275 내지 700 m^2/g 범위의 표면적을 갖는, 공정.

청구항 12

삭제

청구항 13

청구항 1에 있어서, 상기 공정에 의해 제조된 상기 불화 고체 산화물을 함유하는 촉매 시스템의 촉매 활성은, 상기 접촉 단계를 상기 최고 하소 온도에서 수행하여 얻어진 불화 고체 산화물을 함유하는 촉매 시스템의 촉매 활성보다 적어도 5% 더 큰, 공정.

청구항 14

청구항 1의 공정에 의해 제조된 불화 고체 산화물.

청구항 15

전이 금속 화합물 및 청구항 14의 불화 고체 산화물을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 16

중합 조건 하에서 청구항 15의 촉매 조성물을 올레핀 단량체 및 선택적으로 올레핀 공단량체와 접촉시켜 올레핀 중합체를 제조하는 단계를 포함하는 중합 공정.

청구항 17

불화 고체 산화물을 제조하는 공정으로서,

(a) 산화 분위기 중 500 ℃ 내지 1000 ℃의 범위인 최고 하소 온도에서 고체 산화물을 하소하여, 하소된 고체

산화물을 제조하는 단계; 및

(b) 상기 하소된 고체 산화물을, 300 ℃ 내지 700 ℃의 범위인 최고 불화 온도에서, 불소-함유 화합물 및 산소를 포함하는 증기와 접촉시켜 상기 불화 고체 산화물을 제조하는, 접촉 단계를 포함하되,

상기 최고 불화 온도는 상기 최고 하소 온도보다 50 ℃ 내지 600 ℃ 더 낮고,

상기 공정에 의해 제조된 상기 불화 고체 산화물의 표면적은, 상기 접촉 단계를 상기 최고 하소 온도에서 수행하여 얻어진 불화 고체 산화물의 표면적보다 적어도 5% 더 큰 공정.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 최고 하소 온도는 550 ℃ 내지 900 ℃의 범위이고;

상기 최고 불화 온도는 350 ℃ 내지 650 ℃의 범위이며;

상기 최고 불화 온도는 상기 최고 하소 온도보다 75 ℃ 내지 300 ℃ 더 낮은, 공정.

청구항 19

청구항 17에 있어서,

상기 불소-함유 화합물은 퍼플루오로헥산, 무수 퍼플루오로아세트산, 테트라플루오로에탄, 또는 이들의 조합을 포함하고;

상기 불화 고체 산화물은 불화 실리카-알루미나, 불화 실리카-코팅 알루미나, 불화 알루미나, 또는 이들의 조합을 포함하는, 공정.

청구항 20

청구항 17에 있어서,

상기 공정에 의해 제조된 상기 불화 고체 산화물의 표면적은, 상기 접촉 단계를 상기 최고 하소 온도에서 수행하여 얻어진 불화 고체 산화물의 표면적보다 5% 내지 15% 더 크며;

상기 공정에 의해 제조된 상기 불화 고체 산화물을 함유하는 촉매 시스템의 촉매 활성은, 상기 접촉 단계를 상기 최고 하소 온도에서 수행하여 얻어진 불화 고체 산화물을 함유하는 촉매 시스템의 촉매 활성보다 적어도 10% 더 큰, 공정.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 일반적으로 올레핀 중합 촉매 작용 분야, 담지된 촉매 조성물들, 올레핀의 중합 및 공중합 방법들, 및 폴리올레핀에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 불화 고체 산화물 활성제-담체, 이러한 불화 고체 산화물 활성제-담체의 제조 방법들, 및 이러한 불화 고체 산화물 활성제-담체를 이용한 촉매 조성물들에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 올레핀 중합 공정에서 예를 들어, 메탈로센계 촉매 시스템을 이용하여 표면적과 촉매 활성이 증가된 불화 고체 산화물 활성제-담체를 제조하는 것이 유익할 것이다. 따라서, 본 발명은 이를 위해 고안되었다.

발명의 내용

[0003] 본 요약은 이하 상세한 설명에서 더 설명되는 개념들 중 선택된 것을 간단한 형태로 소개하기 위해 제공된다. 본 요약은 청구된 요지의 요구되는 특징 또는 주요 특징들을 확인하기 위한 것은 아니다. 또한, 본 요약은 청구된 요지의 범위를 제한하는 데 이용하고자 하는 것도 아니다.

[0004] 불화 고체 산화물 활성제-담체를 제조하기 위한 공정들이 본원에 개시되고 설명된다. 불화 고체 산화물을 제조

하는 이러한 하나의 공정은 (a) 최고 하소 온도에서 고체 산화물을 하소하여, 하소된 고체 산화물을 제조하는 단계; 및 (b) 하소된 고체 산화물을, 최고 불화 온도에서, 불소-함유 화합물을 포함하는 증기와 접촉시켜 불화 고체 산화물을 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 이 공정에서, 최고 불화 온도는 최고 하소 온도보다 적어도 약 50 ℃ 더 낮을 수 있다.

[0005] 이러한 불화 고체 산화물 활성제-담체를 함유한 촉매 조성물들 또한 본 발명에서 제공된다. 이러한 하나의 촉매 조성물은 메탈로센 화합물과 같은 전이 금속 화합물, 및 불화 고체 산화물 활성제-담체를 포함할 수 있다. 일 양태에서, 이러한 촉매 조성물은 선택적인 유기알루미늄 화합물을 더 포함할 수 있고, 반면 다른 양태에서는, 그 촉매 조성물은 선택적 공촉매(co-catalyst)를 더 포함할 수 있다. 적절한 선택적 공촉매들은 알루미녹산 화합물, 유기아연 화합물, 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물, 이온화 이온 화합물 등, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0006] 본 발명의 촉매 조성물들은 올레핀을 중합하여 단독 중합체, 공중합체, 삼원공중합체 등을 형성하는 데 사용될 수 있다. 본 발명의 촉매 조성물의 존재 하에서 올레핀을 중합하는 이러한 하나의 공정은 중합 조건 하에서 촉매 조성물을 올레핀 단량체 및 선택적으로 올레핀 공단량체(comonomer)와 접촉시켜 올레핀 중합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있으며, 여기서 촉매 조성물은 메탈로센 화합물과 같은 전이 금속 화합물 및 불화 고체 산화물 활성제-담체를 포함한다. 유기알루미늄 화합물을 포함하는 기타 공촉매가 본 공정에 사용될 수 있다.

[0007] 올레핀의 중합으로부터 제조된 중합체들은 결과적으로 단독 중합체 또는 공중합체로 되어, 예를 들어, 다양한 제조물들을 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0008] 전술한 요약 및 이하의 상세한 설명은 예들을 제공하며 단지 설명하기 위한 것일 뿐이다. 따라서, 전술한 요약 및 이하의 상세한 설명은 제한적인 것으로 간주되어서는 안 된다. 더욱이, 본원에서 설명되는 것들 이외의 특징들 또는 변형들이 제공될 수 있다. 예를 들어, 임의의 양태들이 상세한 설명에서 설명된 다양한 특징 조합들 및 하위 조합(sub-combination)들에 관한 것일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 실시예 1 내지 6에 대한 최고 불화 온도 대 표면적의 플롯을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 정의

[0011] 본원에서 사용된 용어들을 보다 명확히 정의하기 위해, 다음의 정의들을 제공한다. 달리 나타낸 바 없으면, 다음의 정의들이 본 개시 내용에 적용될 수 있다. 용어가 본 개시 내용에서 사용되었으나 본원에서 구체적으로 정의되지 않았으면, 그 정의가 임의의 다른 개시 내용 또는 본원에 적용된 정의와 상충되지 않거나 또는 그 정의가 적용되는 어떠한 청구항도 불분명하거나 가능하지 않도록 하지 않는 한, IUPAC 화학 용어 개요(IUPAC Compendium of Chemical Terminology) 2판(1997)의 정의를 적용할 수 있다. 본원에 참조로 통합되는 임의의 문헌에 의해 제공된 임의의 정의 또는 용법이 본원에서 제공된 정의 또는 용법과 상충하지 않는 한도에서 본원에서 제공된 정의 또는 용법이 우선한다.

[0012] 청구항 연결 용어 또는 구에 관하여, "~을 포함하는(including)" ,"~을 함유하는(containing)" , "~을 갖는(having)"또는 "~을 특징으로 하는(characterized by)"과 동의어인 연결 용어 "~을 포함하는(comprising)"은 포괄적 또는 개방적이며, 추가적이나, 나열되지 않은 구성요소들 또는 방법 단계들을 배제하지 않는다. 연결 구 "~로 구성된(consisting of)"은 청구항에서 명시되지 않은 임의의 구성요소, 단계 또는 성분을 배제한다. 연결 구 "필수적으로 ~로 구성된(consisting essentially of)"은 청구항의 범위를 명시된 물질 또는 단계들 및 청구항의 기본적이고 신규한 특징(들)에 실질적으로 영향을 주지 않는 것들로 제한한다. "필수적으로 ~로 구성된(consisting essentially of)" 청구항은 "~로 구성된(consisting of)" 형태로 쓰인 폐쇄적 청구항과 "~을 포함하는(comprising)" 형태로 쓰인 완전 개방적 청구항 사이의 중간적 위치를 차지한다. 예를 들어, 상반되는 표시가 없다면, "필수적으로 ~로 구성된(consisting essentially of)"으로 조성물 또는 화합물을 설명하는 것은 "~을 포함하는(comprising)"으로 해석되는 것이 아니라, 그 용어가 적용된 조성물 또는 방법을 크게 바꾸지 않는 물질들을 포함하는 나열된 성분을 설명하고자 함이다. 예를 들어, 필수적으로 물질 A로 구성된 공급 원료는 나열된 화합물 또는 조성물의 상업적으로 제조되거나 상업적으로 입수 가능한 샘플에 통상적으로 존재하는 불순물들을 포함할 수 있다. 청구항이 상이한 특징들 및/또는 특징 부류들(예를 들어, 방법 단계, 공급 원료 특징, 및/또는 제품 특징, 기타 가능성)을 포함하면, 연결 용어들인 ~을 포함하는(comprising), 필수적으로 ~로 구성된

(consisting essentially of), 및 ~로 구성된(consisting of)은 그 용어가 활용되는 특징 부류에만 적용되며, 청구항 내에서 상이한 특징으로 활용되는 상이한 연결 용어 또는 구를 가질 수 있다. 예를 들어, 방법은 수 개의 나열된 단계들(및 기타 나열되지 않은 단계들)을 포함할 수 있지만, 특정한 성분들로 구성된; 대안적으로, 필수적으로 특정한 성분들로 구성된; 또는 대안적으로, 특정한 성분들 및 기타 나열되지 않은 성분들을 포함하는 촉매 시스템을 활용한다.

[0013] 본 개시 내용에서, 조성물 및 방법들은 다양한 조성물 또는 단계를 "포함하는(comprising)" 관점에서 흔히 설명되는 한편, 그 조성물 및 방법들은 달리 설명된 바 없으면, 다양한 성분 또는 단계로 "구성된(consisting of)" 또는 "필수적으로 구성된(consisting essentially of)"것일 수도 있다.

[0014] "단수형 (a 또는 an)" 및 "그 또는 상기(the)" 라는 용어는 복수형 대안들, 예컨대 적어도 하나를 포함하는 것이다. 예를 들어, "고체 산화물", "불소-함유 화합물"등의 기재는, 달리 명시된 바 없으면, 하나의 고체 산화물, 불소-함유 화합물 또는 하나를 초과하는 고체 산화물, 불소-함유 화합물의 혼합물들 또는 조합들을 포함하는 의미이다.

[0015] 본원에 개시된 임의의 특정 화합물 또는 기(group)에 있어서, 표시된 임의의 (일반적이거나 또는 구체적인) 이름 또는 구조는, 달리 명시된 바 없으면, 치환기들의 특정 집합으로부터 발생할 수 있는 형태 이성질체, 레지오이성질체(regioisomer), 입체 이성질체, 및 이들의 혼합물들 모두를 포함하는 것이다. (일반적이거나 또는 구체적인) 그 이름 또는 구조는, 달리 명시된 바 없으면, 입체 이성질체들의 혼합물뿐만 아니라, 거울상(enantiomeric) 형태든 라세미(racemic) 형태든 (존재할 경우) 당업자에 의해 알려진 바와 같은 거울상체, 부분 입체 이성질체, 및 기타 광학적 이성질체들 또한 모두 포함한다. 예를 들어, 펜텐의 일반적인 언급은 n-펜텐, 2-메틸-부탄 및 2,2-다이메틸프로판을 포함하며; 뷰틸기의 일반적인 언급은 n-뷰틸기, 이차 뷰틸기, 아이소-뷰틸기 및 t-뷰틸기를 포함한다.

[0016] 일 양태에서, 화학 "기"는, 그 기가 기준 화합물 또는 "모"화합물로부터 형식적으로 유도되는 방식에 따라, 예컨대, 그 기가 이러한 방식으로 정말 합성되지는 않을지라도, 그 기를 만들기 위해 모화합물로부터 제거되는 수소 원자의 수에 의해 정의 또는 설명될 수 있다. 이러한 기들은 치환기로서 활용되거나 금속 원자, 산소 원자 등에 배위 또는 결합될 수 있다. 한 예로서, "알킬기"는 형식적으로 알칸으로부터 하나의 수소 원자를 제거하여 유도될 수 있다. 치환기, 리간드, 또는 기타 화학 잔기(moiety)가 특정 "기"를 구성할 수 있다는 기재는 그 기가 설명된 것처럼 이용될 때 화학 구조 및 결합에 관해 잘 알려진 규칙들을 따르는 것을 암시한다. "~에 의해 유도된", " ~으로부터 유도된", " ~에 의해 형성된" 또는 "~으로부터 형성된" 것과 같이 기를 설명할 경우, 달리 명시된 바 없거나 문맥이 달리 요구하지 않는다면, 이러한 용어는 형식적 의미로 사용된 것으로서, 임의의 특정 합성 방법 또는 절차들을 나타내는 의도는 아니다.

[0017] 다양한 수치 범위가 본원에 개시된다. 출원인들이 임의의 유형의 범위를 개시 또는 청구할 경우, 달리 명시된 바가 없으면, 출원인들의 의도는 그 범위에 포함된 임의의 하위 범위 및 하위 범위들의 조합뿐만 아니라, 그 범위의 종점을 포함하여 이러한 범위가 합리적으로 포함할 수 있는 각각의 가능한 수치를 개별적으로 개시 또는 청구하는 것이다. 대표적인 예로서, 출원인들은 본원에 제공된 공정들이, 임의의 양태에서, 최고 하소 온도보다 약 60 ℃ 내지 약 600 ℃ 더 낮을 수 있는 최고 불화 온도를 이용할 수 있다고 개시한다. 최고 불화 온도가 최고 하소 온도보다 약 60 ℃ 내지 약 600 ℃ 더 낮을 수 있다는 개시에 의해, 출원인들은 이 온도 차가 약 60 ℃, 약 75 ℃, 약 100 ℃, 약 150 ℃, 약 200 ℃, 약 250 ℃, 약 300 ℃, 약 350 ℃, 약 400 ℃, 약 450 ℃, 약 500 ℃, 약 550 ℃ 또는 약 600 ℃와 동일할 수 있다고 나열하고자 함이다. 또한, 최고 불화 온도와 최고 하소 온도 간 온도 차는 약 60 ℃ 내지 약 600 ℃의 임의의 범위 내에 있을 수 있으며(예컨대, 온도 차는 약 75 ℃ 내지 약 200 ℃일 수 있음), 이것은 약 60 ℃와 약 600 ℃ 사이에 있는 범위들의 임의의 조합도 포함한다. 마찬가지로, 본원에 개시된 기타 모든 범위는 이 예와 유사한 방식으로 해석되어야 한다.

[0018] 어떤 이유로 인해, 예를 들어, 본 출원의 출원 시 출원인들이 알지 못할 수 있는 참조를 설명하기 위해, 출원인들이 본 개시 내용의 완전한 정도보다 좁게 청구범위를 선택하는 경우, 출원인들은 어떤 범위에 따라 또는 임의의 유사한 방식으로 청구될 수 있는 임의의 군 내의 임의의 하위 범위 또는 하위 범위들의 조합을 포함하여 이러한 임의의 군 중 임의의 개별 요소들에 단서를 두거나 배제할 권리를 보유한다. 또한, 어떤 이유로 인해, 예를 들어, 본 출원의 출원 시 출원인들이 알지 못할 수 있는 참조를 설명하기 위해, 출원인들이 본 발명의 완전한 정도보다 좁게 청구범위를 선택하는 경우, 출원인들은 임의의 개별 치환기, 유사체, 화합물, 리간드, 구조체, 또는 이들의 군들, 또는 청구된 군의 임의의 요소들에 단서를 두거나 배제할 권리를 보유한다.

[0019] 어떤 기를 설명하는 데 사용된 때, 예를 들어, 특정 기의 치환된 유사체를 언급할 때, "치환된" 이라는 용어는,

달리 명시된 바 없으면, 그 기에 있는 수소 원자를 형식적으로 대체하는 임의의 비-수소 잔기를 설명하고자 함이며, 비제한적인 것이다. 어떤 기 또는 기들은 "치환되지 않은" 또는 "비치환"과 같은 동등한 용어로 본원에서 언급될 수도 있으며, 이는 그 기 안에 있는 수소 원자를 비-수소 잔기가 대체하지 않는 원래의 기를 지칭한다.

[0020] 본원에서 사용되는 바와 같이, "탄화수소"라는 용어는 단지 탄소 원자와 수소 원자만을 함유하는 화합물을 의미한다. 탄화수소에 특정의 기가 있을 경우 그 존재를 표시하기 위해 다른 표식자를 활용할 수 있다(예를 들어, 할로겐화 탄화수소는 하나 이상의 할로겐 원자의 존재가 탄화수소에서 동등한 수의 수소 원자를 대체하는 것을 나타낸다).

[0021] "방향족" 화합물은 Hukel (4n+2) 규칙에 따라 n이 1 내지 5의 정수인 (4n+2) 파이-전자를 포함하는 고리 공액 이중 결합계를 갖는 화합물이다. 방향족 화합물은 벤젠(탄화수소 방향족 화합물, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등) 및 "헤테로아렌"(방향족계의 연속적 pi-전자계 특성 및 Hukel 규칙 (4n+2)에 상응하는 면외 파이-전자의 수를 유지하도록 하는 방식으로, 고리 공액 이중 결합계의 하나 이상의 메틴(-C=) 탄소 원자를 3가 또는 2가 헤테로원자로 대체함으로써 아렌으로부터 형식적으로 유도되는 헤테로방향족 화합물)을 포함한다. 본원에서 개시된 용어 "치환된"은, 달리 명시된 바 없으면, 비-수소 잔기가 화합물 내 수소 원자를 형식적으로 대체하는, 방향족 기, 아렌 또는 헤테로아렌을 설명하기 위해 사용될 수 있으며, 비제한적인 것이다.

[0022] 본원에서 사용된 용어 "알칸"은 포화 탄화수소 화합물을 의미한다. 알칸에 특정 기가 있을 경우, 그 존재를 나타내기 위해 다른 표식자를 활용할 수 있다(예를 들어, 할로겐화 알칸은 하나 이상의 할로겐 원자의 존재가 알칸에서 동등한 수의 수소 원자를 대체하는 것을 나타낸다). 용어 "알킬기"는 IUPAC에서 명시한 정의에 따라 본원에서 사용된다: 알칸으로부터 하나의 수소 원자를 제거하여 형성되는 1가의 기. 알칸 또는 알킬기는, 달리 명시된 바 없으면, 선형 또는 분지형일 수 있다.

[0023] 용어 "알켄"은 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 선형 또는 분지형 탄화수소 올레핀을 의미한다. "알케닐기"는 알켄의 임의의 탄소 원자로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 알켄으로부터 유도되는 1가의 기이다. 탄소-탄소 이중 결합의 위치를 더 설명하기 위해 다른 표식자들(예컨대, 말단 알케닐기)이 활용될 수 있다.

[0024] 용어 "중합체"는 본원에서 일반적으로 올레핀 단독 중합체, 공중합체, 삼원공중합체 등을 포함하도록 사용된다. 공중합체는 하나의 올레핀 단량체와 하나의 올레핀 공단량체로부터 유도될 수 있으며, 반면에 삼원공중합체는 하나의 올레핀 단량체와 두 개의 올레핀 공단량체로부터 유도될 수 있다. 따라서, "중합체"는 본원에 개시된 임의의 올레핀 단량체 및 공단량체(들)로부터 유도되는 공중합체, 삼원공중합체 등을 포함한다. 유사하게, 에틸렌 중합체는 에틸렌 단독 중합체, 에틸렌 공중합체, 에틸렌 삼원공중합체 등을 포함할 것이다. 일례로, 에틸렌 공중합체와 같은 올레핀 공중합체는 에틸렌과 1-뷰텐, 1-헥센 또는 1-옥텐과 같은 공단량체로부터 유도될 수 있다. 단량체 및 공단량체가 각각 에틸렌 및 1-헥센일 경우, 결과적인 중합체는 에틸렌/1-헥센 공중합체로서 분류될 수 있다. 용어 "중합체"는 또한 모든 분자량의 중합체를 의미하며, 저분자량의 중합체 또는 올리고머를 포함한다. 출원인들은 용어 "중합체"가 (하나의 올레핀 단량체와 하나의 올레핀 공단량체로부터, 하나의 올레핀 단량체와 두 개의 올레핀 공단량체로부터 뿐만 아니라) 본원에서 개시된 임의의 올레핀 단량체로부터 유도되는 올리고머를 포함하도록 의도한다.

[0025] 마찬가지로, 용어"중합(polymerization)"의 범위는 올리고머화 공정으로 언급될 수도 있는 공정뿐만 아니라 단독 중합, 공중합, 삼원공중합 등을 포함한다. 따라서, 공중합 공정은 올레핀 단량체(예컨대, 에틸렌)와 올레핀 공단량체(예컨대, 1-헥센)를 접촉시켜 올레핀 공중합체를 만드는 단계를 포함할 것이다.

[0026] 용어 "공촉매"는 일반적으로 촉매 조성물의 한 성분을 구성할 수 있는 유기알루미늄 화합물을 언급하기 위해 본원에서 사용된다. 또한, "공촉매"는 알루미녹산, 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물, 및 이온화 이온 화합물 등을 포함하는 촉매 조성물의 기타 선택적 성분들 또한 지칭하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 용어 "공촉매"는 화합물이 작용할 수 있는 임의의 화학 반응기전 또는 화합물의 실제 기능과 무관하게 사용된다.

[0027] 용어 "촉매 조성물", "촉매 혼합물", "촉매 시스템" 등은 청구된 촉매 조성물/혼합물/시스템의 초기 성분들의 접촉 또는 반응으로부터 생기는 실제 생성물 또는 조성물, 활성 촉매 부위의 속성, 또는 이러한 성분들을 결합한 후, 공촉매, 전이 금속 화합물(들), 사전 접촉된 혼합물을 제조하는 데 사용된 임의의 올레핀 단량체, 또는 활성제(예컨대, 활성제-담체)의 운명에 의존하지 않는다. 따라서, 용어 "촉매 조성물", "촉매 혼합물", "촉매 시스템" 등은 그 조성물의 초기 출발 성분들뿐만 아니라 이러한 초기 출발 성분들을 접촉시켜 생기는 모든 생성물(들)을 포함하며, 이는 이종 및 동종 촉매 시스템 또는 조성물 모두를 포함한다. 용어 "촉매 조성물", "촉매 혼합물", "촉매 시스템" 등은 본 개시 내용 전체에 걸쳐 상호 교체 가능하게 사용될 수 있다.

[0028] 용어 "접촉 생성물", "접촉하는" 등은 그 성분들이 임의의 순서, 임의의 방식으로 임의의 시간 동안 서로 접촉되는 조성물을 설명하기 위해 본원에서 사용된다. 예를 들어, 그 성분들은 배합(blending) 또는 혼합(mixing)에 의해 접촉될 수 있다. 또한, 달리 명시된 바 없으면, 임의의 성분의 접촉은 본원에서 설명된 그 조성물의 임의의 기타 성분의 존재 또는 부재 하에서 일어날 수 있다. 추가 물질 또는 성분의 결합은 임의의 적절한 방법에 의해 행해질 수 있다. 또한, 용어 "접촉 생성물"은 혼합물, 배합물, 용액, 슬러리, 반응 생성물 등 또는 이들의 조합을 포함한다. "접촉 생성물"이 반응 생성물을 포함할 수 있고 흔히 그러하지만, 각각의 성분들이 서로 반응할 필요는 없다. 유사하게, 둘 이상의 성분을 "접촉시키는" 단계에 의해 반응 생성물 또는 반응 혼합물을 생기게 할 수 있다. 결과적으로, 환경에 따라, "접촉 생성물"은 혼합물, 반응 혼합물 또는 반응 생성물일 수 있다.

[0029] 본원에서 설명된 것과 유사하거나 동등한 임의의 방법 및 물질들이 본 발명의 실시 또는 시험에 사용될 수 있으나, 일반적인 방법 및 물질들이 본원에서 설명된다.

[0030] 본원에 언급된 모든 간행물 및 특허는, 예를 들어, 간행물에서 설명된 구성 및 방법론을 설명 및 개시하기 위해 참조로 본원에 통합되며, 현재 설명되는 발명과 관련하여 사용될 수 있다. 본문 전체에 걸쳐 설명된 간행물들은 본 출원의 출원일에 선행하는 개시에 대해서만 제공된다. 본원에서 어느 것도 발명자들이 선행 발명으로 인하여 이러한 공개에 선행할 자격이 없다고 인정하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0031] 발명의 상세한 설명

[0032] 이하에서는, 불화 고체 산화물을 제조하기 위한 다양한 공정이 개시되고 설명된다. 불화 고체 산화물 활성제-담체를 제조하는 이러한 하나의 공정은 (a) 최고 하소 온도에서 고체 산화물을 하소하여, 하소된 고체 산화물 제조하는 단계, 및 (b) 하소된 고체 산화물을, 최고 불화 온도에서, 불소-함유 화합물을 포함하는 증기와 접촉시켜 불화 고체 산화물을 제조하는 단계를 포함할 수(또는 필수적으로 그 단계들로 구성되거나, 또는 그 단계들로 구성될 수) 있다. 통상적으로, 최고 불화 온도는 최고 하소 온도보다 적어도 약 50 ℃ 더 낮을 수 있다.

[0033] 일반적으로, 본원에 개시된 임의의 공정에 대한 특징들(예를 들어, 고체 산화물, 하소 단계가 수행되는 조건들(예컨대, 최고 하소 온도), 불소-함유 화합물, 불화 단계가 수행되는 조건들(예컨대, 최고 불화 온도), 불화 고체 산화물의 표면적 등)은 본원에서 개별적으로 설명되며, 이러한 특징들은 개시된 공정들을 추가적으로 설명하기 위해 임의의 조합으로 결합될 수 있다. 또한, 달리 설명된 바 없으면, 개시된 공정들에 열거되는 임의의 단계들 이전, 동안, 및/또는 이후에 다른 공정 단계들이 수행될 수 있다. 게다가, 개시된 방법들/공정들에 따라 제조되는 불화 고체 산화물들은 본 발명의 범위에 속하며 본원에 포함된다.

[0034] 불화 고체 산화물 제조를 위한 개시된 공정들에서 다음의 단계들은 임의의 적절한 장치를 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 유동층은 특히 간편하고, 회분(batch) 방식이나 연속 방식으로 작동된다. 대안적으로, 유동층 내에서, 또는 트레이(tray)나 또 다른 용기 내에서, 또는 회전식 하소기나 임의의 다른 적절한 퍼니스 형태 장비에 의해 공정을 수행할 수 있다.

[0035] 공정 중 단계 (a)는 흔히 하소 단계로 일컬어질 수 있으며, 하소 단계에서는, 고체 산화물이 최고 하소 온도에서 하소되어, 하소된 고체 산화물을 제조할 수 있다. 하소 단계는 다양한 온도 및 시간 기간에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 하소 단계는 약 400 ℃ 내지 약 1,000 ℃; 대안적으로 약 500 ℃ 내지 약 1,000 ℃; 대안적으로 약 500 ℃ 내지 약 950 ℃; 대안적으로 약 600 ℃ 내지 약 900 ℃; 대안적으로 약 550 ℃ 내지 약 900 ℃; 대안적으로 약 550 ℃ 내지 약 850 ℃; 또는 대안적으로 약 600 ℃ 내지 약 750 ℃ 범위의 최고 하소 온도에서 수행될 수 있다. 이러한 양태 또는 다른 양태에서, 이러한 온도 범위들은 하소 단계가 하나의 고정된 온도가 아니라, 각각의 범위 내에서 일련의 상이한 온도들(예컨대, 초기 하소 온도, 최고 하소 온도)에서 수행되는 상황을 포함하는 의미이다. 예를 들면, 하소 단계는 초기 하소 온도에서 시작하여, 이후 하소 단계의 온도는 예를 들어 약 500 ℃ 내지 약 1,000 ℃, 또는 약 600 ℃ 내지 약 750 ℃ 범위의 최고 하소 온도까지 올라갈 수 있다.

[0036] 하소 단계의 유지 기간은 임의의 특정 시간 기간으로 제한되지는 않는다. 따라서, 하소 단계는, 예를 들면, 짧게는 45 분 내지 길게는 12 내지 24 시간 이상에 이르는 시간 기간 동안 수행될 수 있다. 적절한 하소 시간은, 예를 들면, 초기/최고 하소 온도, 및 하소가 수행되는 분위기, 기타 변수들에 의존할 수 있다. 그러나, 일반적으로 하소 단계는 약 45 분 내지 약 18 시간, 예컨대, 약 45 분 내지 약 15 시간, 약 1 시간 내지 약 12 시간, 약 3 시간 내지 약 12 시간, 약 3 시간 내지 약 10 시간, 또는 약 5 시간 내지 약 10 시간 범위일 수 있는 시간 기간 동안 수행될 수 있다.

[0037] 하나의 양태에서, 고체 산화물의 하소는 대기 분위기(예컨대, 산화 분위기), 예를 들면, 건조한 대기 분위기에서 수행될 수 있다. 따라서, 하소 단계는 공기, 산소와 공기의 혼합물, 산소와 비활성 기체의 혼합물 등을 포함

하는 분위기에서 수행될 수 있다. 하소 기체 흐름은 공기를 포함할 수 있으므로, 하소 기체 흐름은 약 20 내지 21 몰%의 산소를 포함할 수 있다. 그러나, 약 15 몰% 미만 또는 약 10 몰% 미만의 산소를 갖는 것들과 같은 희석된 산소 하소 기체 흐름을 이용할 수 있다. 예를 들면, 하소 기체 흐름에서 적절한 산소의 몰% 범위는 약 0.1 내지 약 25 몰%, 약 1 내지 약 21 몰% 약 2 내지 약 21 몰%, 약 1 내지 약 10 몰%, 약 15 내지 약 25 몰% 또는 약 5 내지 약 15 몰% 등의 범위를 포함할 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0038] 다른 양태에서, 고체 산화물의 하소는 환원 분위기에서 수행될 수 있다. 환원 분위기는 수소 분자 및/또는 일산화탄소를 각각 개별적으로 또는 공기 및/또는 비활성 기체와의 혼합물로 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 수소 분자 및/또는 일산화탄소는 하소 기체 흐름의 주요 성분일 수 있는 반면, 다른 양태에서, 수소 분자 및/또는 일산화탄소는 중요하지 않은 성분일 수 있다. 임의의 적절한 양의 환원제가 하소 기체 흐름에 사용될 수 있다. 따라서, 예를 들면, 하소 기체 흐름은 수소 분자 및 비활성 기체(예컨대, 질소), 또는 대안적으로, 일산화탄소 및 비활성 기체를 포함할 수(또는 필수적으로 이러한 기체들로 구성되거나, 또는 이러한 기체들로 구성될 수) 있다.

[0039] 또 다른 양태에서, 고체 산화물의 하소는 비활성 분위기에서 수행될 수 있다. 따라서, 하소 기체 흐름은 비활성 기체를 포함할 수(또는 필수적으로 이러한 기체로 구성되거나, 또는 이러한 기체로 구성될 수) 있다. 비활성 기체로는 헬륨, 네온, 아르곤, 질소, 이산화탄소, 물/스팀 등이 있으며, 이들 물질 중 둘 이상의 조합을 포함한다.

[0040] 불화 고체 산화물을 제조하는 데 사용되는 고체 산화물은 산소 및 주기율표의 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 또는 15족으로부터의 하나 이상의 원소를 포함할 수 있거나, 또는 산소 및 란탄족 원소 또는 악티늄족 원소로부터의 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다(예를 들어, Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11판, John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A., 및 Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6판, Wiley-Interscience, 1999 참조). 예를 들면, 고체 산화물은 산소 및 Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn 및 Zr로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 포함할 수 있다.

[0041] 따라서, 불화 고체 산화물을 형성하는 데 사용될 수 있는 고체 산화물 물질의 적절한 예는 Al_2O_3, B_2O_3, BeO, Bi_2O_3, CdO, Co_3O_4, Cr_2O_3, CuO, Fe_2O_3, Ga_2O_3, La_2O_3, Mn_2O_3, MoO_3, NiO, P_2O_5, Sb_2O_5, SiO_2, SnO_2, SrO, ThO_2, TiO_2, V_2O_5, WO_3, Y_2O_3, ZnO, ZrO_2 등과 이들의 혼합 산화물, 및 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 고체 산화물 물질은 상이한 고체 산화물 물질들의 공겔(co-gel) 또는 공침물, 또는 하나의 산화물이 다른 산화물에 코팅된 물질들을 포함한다. 본 발명의 고체 산화물은 알루미나와 같은 산화물 물질들, 실리카-알루미나와 같은 이들의 "혼합 산화물들", 및 이들의 조합 및 혼합물을 포함할 수 있다. 실리카-알루미나와 같은 혼합 산화물들은 하나 보다 많은 금속이 산소와 결합되어 고체 산화물을 형성하는 단일 또는 다중 화학상들일 수 있다. 단독으로 또는 조합으로 불화 고체 산화물을 형성하는 데 사용될 수 있는 혼합 산화물의 예는 실리카-알루미나, 실리카-티타니아, 실리카-지르코니아, 알루미나-티타니아, 알루미나-지르코니아, 아연-알루미네이트, 알루미나-보리아, 실리카-보리아, 알루미노포스페이트-실리카, 티타니아-지르코니아 등을 포함할 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 본원에서 사용되는 고체 산화물은 미국 특허 제7,884,163호(그 개시 내용이 전체로서 본원에 참조로 통합됨)에 설명된 실리카-코팅 알루미나와 같은 산화물 물질들도 포함할 수 있다.

[0042] 따라서, 본 발명의 일 양태에서, 고체 산화물은 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 실리카-코팅 알루미나, 인산알루미늄, 알루미노포스페이트, 헤테로폴리텅스텐산, 티타네이트, 지르코니아, 마그네시아, 보리아, 산화아연, 이들의 임의의 혼합 산화물, 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수(또는 필수적으로 이들로 구성되거나, 또는 이들로 구성될 수) 있다. 다른 양태에서, 고체 산화물은 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 보리아, 산화아연, 이들의 임의의 혼합 산화물, 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 또 다른 양태에서, 고체 산화물은 실리카-알루미나, 실리카-코팅 알루미나, 실리카-티타니아, 실리카-지르코니아, 알루미나-보리아, 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 또 다른 양태에서, 고체 산화물은 실리카; 대안적으로, 알루미나; 대안적으로, 실리카-알루미나; 또는 대안적으로, 실리카-코팅 알루미나를 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명에서 사용될 수 있는 실리카-알루미나는 통상적으로 약 5 내지 약 95 중량%의 알루미나 함량을 가질 수 있다. 본 발명의 일 양태에 따르면, 실리카-알루미나 중 알루미나 함량은 약 5 내지 약 50 중량% 또는 약 8 내지 약 30 중량%의 알루미나일 수 있다. 다른 양태에서, 알루미나 함량이 높은 실리카-알루미나 화합물을 사용할 수 있는데, 이러한 실리카-알루미나 화합물 중 알루미나 함량은 통상적으로 약 60 중량% 내지 약 90 중량% 또는

약 65 중량% 내지 약 80 중량%의 알루미나 범위일 수 있다. 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 고체 산화물 성분은 실리카 없이 알루미나를 포함할 수 있고, 본 발명의 다른 양태에 따르면, 고체 산화물 성분은 알루미나 없이 실리카를 포함할 수 있다. 더욱이, 상기에서 제공되는 바와 같이, 고체 산화물은 실리카-코팅 알루미나를 포함할 수 있다.

[0044] 본 발명의 고체 산화물은 일반적으로 약 100 내지 약 1,000 m^2/g 범위의 표면적을 갖는다. 일부 양태에서, 표면적은 약 150 내지 약 750 m^2/g, 예컨대, 약 200 내지 약 600 m^2/g 범위 내일 수 있다. 본 발명의 다른 양태에서, 고체 산화물의 표면적은 약 250 내지 약 500 m^2/g 범위일 수 있다. 약 300 m^2/g, 약 350 m^2/g, 약 400 m^2/g 또는 약 450 m^2/g의 표면적을 갖는 고체 산화물들이 본 발명에서 사용될 수 있다.

[0045] 고체 산화물의 공극 용적은 일반적으로 약 0.5 mL/g보다 크다. 흔히, 공극 용적은 약 0.75 mL/g보다 크거나, 또는 약 1 mL/g보다 클 수 있다. 다른 양태에서, 공극 용적은 약 1.2 mL/g보다 클 수 있다. 또 다른 양태에서, 공극 용적은 약 0.8 mL/g 내지 약 1.8 mL/g, 예컨대 약 1 mL/g 내지 약 1.6 mL/g 범위 내일 수 있다.

[0046] 본원에 개시된 고체 산화물들은 일반적으로 약 10 ㎛ 내지 약 200 ㎛ 범위의 평균 입경을 갖는다. 본 발명의 일부 양태에서, 평균 입경은 약 25 ㎛ 내지 약 150 ㎛의 범위 내일 수 있다. 예를 들어, 고체 산화물의 평균 입경은 약 40 내지 약 120 ㎛ 범위일 수 있다.

[0047] 불화 고체 산화물을 제조하기 위한 공정 중 단계 (b)는 흔히 불화 단계로 일컬어질 수 있으며, 이 단계에서는, 하소된 고체 산화물이 불소-함유 화합물을 포함하는 증기와 접촉되어 불화 고체 산화물을 제조할 수 있다. 불화 단계는 다양한 온도 및 시간 기간에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 불화 단계는 약 300 ℃ 내지 약 700 ℃; 대안적으로, 약 350 ℃ 내지 약 700 ℃; 대안적으로, 약 350 ℃ 내지 약 650 ℃; 대안적으로, 약 350 ℃ 내지 약 600 ℃; 대안적으로, 약 400 ℃ 내지 약 650 ℃; 대안적으로, 약 400 ℃ 내지 약 600 ℃; 또는 대안적으로, 약 450 ℃ 내지 약 650 ℃ 범위의 최고 불화 온도에서 수행될 수 있다. 이러한 양태 및 다른 양태에서, 이러한 온도 범위들은 또한 불화 단계가 하나의 고정된 온도가 아니라, 각각의 범위 내에서 일련의 상이한 온도(예컨대, 초기 불화 온도, 최고 불화 온도)에서 수행되는 상황을 포함하는 의미이다. 예를 들면, 불화 단계는 초기 불화 온도에서 시작하여, 이후 불화 단계의 온도는 예를 들어 약 350 ℃ 내지 약 650 ℃ 또는 약 400 ℃ 내지 약 600 ℃ 범위의 최고 불화 온도까지 올라갈 수 있다.

[0048] 불화 단계의 유지 기간은 임의의 특정 시간 기간으로 제한되지는 않는다. 따라서, 불화 단계는, 예를 들면, 짧게는 30 초 내지 길게는 12 내지 24 시간 이상에 이르는 시간 기간 동안 수행될 수 있다. 불화 단계의 적절한 유지 시간은, 예를 들면, 초기/최고 불화 온도, 불화가 수행되는 분위기, 및 증기 흐름 내의 불소량, 기타 변수들에 의존할 수 있다. 그러나, 일반적으로 불화 단계는 약 30 초 내지 약 18 시간, 예컨대, 약 1 분 내지 약 15 시간, 약 3 분 내지 약 10 시간, 약 10 분 내지 약 8 시간, 약 15 분 내지 약 8 시간, 약 30 분 내지 약 3 시간, 또는 약 1 시간 내지 약 5 시간 범위일 수 있는 시간 기간 동안 수행될 수 있다.

[0049] 하나의 양태에서, 하소된 고체 산화물의 불화는 대기 분위기(예컨대, 산화 분위기), 예를 들면, 건조한 대기 분위기에서 수행될 수 있다. 따라서, 불화 단계에서 사용되는 증기는 불소-함유 화합물 및 공기, 불소-함유 화합물 및 산소와 공기의 혼합물, 불소-함유 화합물 및 산소와 비활성 기체의 혼합물 등을 포함할 수 있다. 하소 단계에서 사용되는 기체 흐름과 유사하게, 불화 단계에서 사용되는 증기는 임의의 적당한 몰%의 산소를 함유할 수 있으나, 일반적 범위는 약 0.1 내지 약 25 몰%, 약 1 내지 21 몰%, 약 2 내지 약 21 몰%, 약 1 내지 약 10 몰%, 약 15 내지 약 25 몰% 또는 약 5 내지 약 15 몰% 등을 포함할 수 있다.

[0050] 다른 양태에서, 하소된 고체 산화물의 불화는 환원 분위기에서 수행될 수 있다. 불소-함유 화합물 외에, 증기 스팀은 수소 분자 및/또는 일산화탄소를 각각 개별적으로 또는 공기 및/또는 비활성 기체와의 혼합물로 포함할 수 있다. 하소 단계에서 사용되는 증기 흐름과 유사하게, 불화 단계에서 사용되는 증기는 임의의 적당한 양의 환원제를 함유할 수 있다. 예를 들어, 하소 기체 흐름은 불소-함유 화합물, 수소 분자 및 비활성 기체(예컨대, 질소), 또는 대안적으로, 불소-함유 화합물, 일산화탄소 및 비활성 기체를 포함할 수(또는 필수적으로 이러한 기체들로 구성되거나, 또는 이러한 기체들로 구성될 수) 있다.

[0051] 또 다른 양태에서, 고체 산화물의 불화는 비활성 분위기에서 수행될 수 있다. 따라서, 불소-함유 화합물 외에, 증기는 비활성 기체를 포함할 수(또는 필수적으로 이러한 기체로 구성되거나, 또는 이러한 기체로 구성될 수) 있다. 비활성 기체로는 헬륨, 네온, 아르곤, 질소, 이산화탄소 등이 있으며, 이들 물질 중 둘 이상의 조합을 포함한다.

[0052] 어떤 양태에서, 하소된 고체 산화물과 접촉하는 증기 흐름 내 불소-함유 화합물의 양은 적어도 약 10 ppmv(부피당 ppm), 적어도 100 ppmv 또는 적어도 1 부피%일 수 있다. 일부 양태에서, 불소-함유 화합물은 하소된 고체 산화물과 접촉하는 전체 증기 흐름을 실질적으로 대표할 수 있다. 그러나, 더 흔히, 하소된 고체 산화물과 접촉하는 증기 흐름 내 불소-함유 화합물의 양은 약 20 부피% 미만, 약 10 부피% 미만 또는 약 5 부피% 미만일 수 있다.

[0053] 일 양태에서, 불소-함유 화합물은 불화 단계의 유지 기간 전체에 걸쳐 증기 흐름 중에 존재할 수 있다. 예를 들어, 건조 공기의 흐름에서 약 25 ppmv 또는 약 100 ppmv의 불소-함유 화합물이 특정 최고 불화 온도(예컨대, 350 ℃ 내지 650 ℃ 범위)에서 불화 단계의 특정 유지 기간(예컨대, 45 분 내지 2 시간 범위) 동안 하소된 고체 산화물과 접촉될 수 있다. 다른 양태에서, 불소-함유 화합물은 불화 단계의 유지 기간의 일부 동안만, 예컨대, 약 15 분 미만 동안만 증기 흐름 중에 존재할 수 있다. 예를 들어, 건조 공기의 흐름에서 약 1 부피% 또는 약 5 부피%의 불소-함유 화합물이 특정 최고 불화 온도(예컨대, 350 ℃ 내지 650 ℃ 범위)에서 불화 단계의 유지 기간의 특정 일부(예컨대, 30 초, 1 분, 5 분, 10 분 등) 동안 하소된 고체 산화물과 접촉될 수 있다. 불화 단계 유지 기간의 나머지(예컨대, 전체 30 분, 전체 1 시간 등) 동안, 증기 흐름은 건조 공기만을 함유할 수 있다. 따라서, 불소-함유 화합물은 짧게는 약 30 초 동안 내지 길게는 불화 단계의 전체 유지 기간 동안 증기 흐름 중에 존재할 수 있다. 흔히, 불소-함유 화합물은 불화 고체 산화물 상에 원하는 불소(F)를 첨가하기에 충분한 시간의 기간 동안 증기 흐름 중에 존재할 수 있으며, 일반적으로, 불화 고체 산화물 상에서 95 %보다 많은(예컨대, 99 내지 100 중량%) 불소를 유지하는 데 필요한 양 이상으로 과잉 공급되지 않는다.

[0054] 어떤 양태에서, 불소-함유 화합물은 (i) 화학식 $C_xH_yF_z$(식 중, x는 1 내지 8의 정수이고, y와 z는 $y + z = 2x + n$이 되도록 하는 정수이며, 여기서 n은 0, 1 또는 2임)인 플루오로알칸 또는 플루오로알켄; (ii) 적어도 하나의 수소 원자가 F 원자로 대체된 불화방향족 화합물(예컨대, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등); 또는 (iii) 적어도 하나의 알킬기 또는 알케닐기가 F 원자로 대체된 수소원자를 갖는 알킬 또는 알케닐 에터; 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0055] 다른 양태에서, 불소-함유 화합물은 프레온 또는 불화탄소 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 적절한 불소-함유 화합물은 테트라플루오로메탄, 트라이플루오로메탄, 다이플루오로메탄, 플루오로메탄, 헥사플루오로에탄, 펜타플루오로에탄, 펜타플루오로다이메틸 에터, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄, 비스(다이플루오로메틸)에터, 1,1,2-트라이플루오로에탄, 1,1,1-트라이플루오로에탄, 메틸 트라이플루오로메틸 에터, 2,2,2-트라이플루오로에틸 메틸 에터, 1,2-다이플루오로에탄, 1,1-다이플루오로에탄, 플루오로에탄, 옥타플루오로프로판, 1,1,2,2,3,3,3-헵타플루오로프로판, 트라이플루오로메틸 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 에터, 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판, 트라이플루오로메틸 1,2,2,2-테트라플루오로에틸 에터, 1,1,1,2,2,3-헥사플루오로프로판, 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,2,2,2-테트라플루오로에틸 다이플루오로메틸 에터, 헥사플루오로프로판, 펜타플루오로프로판, 1,1,2,2,3-펜타플루오로프로판, 1,1,2,3,3-펜타플루오로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판, 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판, 메틸 펜타플루오로에틸 에터, 다이플루오로메틸 2,2,2-트라이플루오로에틸 에터, 다이플루오로메틸 1,1,2-트라이플루오로에틸 에터, 1,1,2,2-테트라플루오로프로판, 메틸 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 에터, 트라이플루오로프로판, 다이플루오로프로판, 플루오로프로판, 옥타플루오로사이클로부탄, 데카플루오로부탄, 1,1,1,2,2,3,3,4,4-노나플루오로부탄, 1,1,1,2,3,4,4,4-옥타플루오로부탄, 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로부탄, 퍼플루오로프로필 메틸 에터, 퍼플루오로아이소프로필 메틸 에터, 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄, 퍼플루오로헥산(테트라데카플루오로헥산), 테트라플루오로에틸렌, 1,1-다이플루오로에틸렌, 플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 헥사플루오로프로펜 삼합체 등뿐만 아니라 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0056] 다른 양태에서, 불소-함유 화합물은 테트라플루오로메탄, 트라이플루오로메탄, 다이플루오로메탄, 플루오로메탄, 헥사플루오로에탄, 펜타플루오로에탄, 테트라플루오로에탄, 트라이플루오로에탄, 다이플루오로에탄, 옥타플루오로프로판, 퍼플루오로헥산, 퍼플루오로벤젠, 펜타플루오로다이메틸 에터, 비스(다이플루오로메틸)에터, 메틸 트라이플루오로메틸 에터, 트라이플루오로에틸 메틸 에터, 무수 퍼플루오로아세트산, 트라이플루오로에탄올, 4불화규소(SiF_4), 불화수소(HF), 불소 기체(F_2), 3불화붕소(BF_3) 등 뿐만 아니라 이들의 혼합물 또는 조합을 포함할 수(또는 필수적으로 이들로 구성되거나, 또는 이들로 구성될 수) 있다. 예를 들어, 불소-함유 화합물은 테트라플루오로메탄; 대안적으로, 트라이플루오로메탄; 대안적으로, 다이플루오로메탄; 대안적으로, 플루오로메탄; 대안적으로, 헥사플루오로에탄; 대안적으로, 펜타플루오로에탄; 대안적으로, 테트라플루오로에탄; 대안적으로, 트라이플루오로에탄; 대안적으로, 다이플루오로에탄;

대안적으로, 옥타플루오로프로판; 대안적으로, 퍼플루오로헥산; 대안적으로, 퍼플루오로벤젠; 대안적으로, 펜타플루오로다이메틸 에터; 대안적으로, 비스(다이플루오로메틸)에터; 대안적으로, 메틸 트라이플루오로메틸 에터; 대안적으로, 트라이플루오로에틸 메틸 에터; 대안적으로, 무수 퍼플루오로아세트산; 대안적으로, 트라이플루오로에탄올; 대안적으로, 4불화규소; 대안적으로, 불화수소; 또는 대안적으로, 불소 기체를 포함할 수(또는 필수적으로 이들로 구성되거나, 또는 이들로 구성될 수) 있다.

[0057] 또 다른 양태에서, 불소-함유 화합물은 테트라플루오로에탄, 퍼플루오로헥산, 무수 퍼플루오로아세트산 등, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 또 다른 양태에서, 불소-함유 화합물은 테트라플루오로에탄을 포함할 수 있거나, 또는 대안적으로, 불소-함유 화합물은 퍼플루오로헥산을 포함할 수 있다.

[0058] 본 발명의 일부 양태에 따르면, 불화 고체 산화물은 불화 알루미나, 불화 실리카-알루미나, 불화 실리카-지르코니아, 불화 실리카-티타니아, 불화 실리카-코팅 알루미나 등, 또는 이들의 조합일 수 있거나, 또는 이것들을 포함할 수 있다. 다른 양태에서, 불화 고체 산화물은 불화 알루미나; 대안적으로, 불화 실리카-알루미나; 대안적으로, 불화 실리카-지르코니아; 대안적으로, 불화 실리카-티타니아; 또는 대안적으로, 불화 실리카-코팅 알루미나를 포함할 수(또는 필수적으로 이들로 구성되거나, 또는 이들로 구성될 수) 있다.

[0059] 불화 고체 산화물은 일반적으로 불화 고체 산화물의 총 중량 대비 약 1 내지 약 20 중량%의 불소(F)를 함유할 수 있다. 본원에서 제공되는 특정 양태에서, 불화 고체 산화물은 불화 고체 산화물의 총 중량 대비 약 3 내지 약 15 중량%의 불소, 약 3 내지 약 10 중량%의 불소, 약 4 내지 약 12 중량%의 불소, 약 5 내지 약 12 중량%의 불소 또는 약 5 내지 약 10 중량%의 불소를 함유할 수 있다.

[0060] 선택적으로, 불화 고체 산화물에는, 당해 기술 분야에서 당업자에게 알려진 다양한 기술과 방법을 이용하여, 공정 내 어느 단계에서도 전이 금속과 같은 금속이 함침될 수 있을 뿐만 아니라, 고체 산화물에 사전 함침되거나, 또는 불화 고체 산화물에 사후 함침될 수 있다. 금속은 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 몰리브데늄, 텅스텐, 철, 코발트, 니켈, 구리, 스칸듐, 이트륨, 란타늄 등과 같은 주기율표의 3족 내지 11족의 전이 금속 또는 이들의 조합일 수 있다. 예를 들어, 불화 고체 산화물에는 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니켈 등이 단독으로 또는 조합하여 함침될 수 있다. 전이 금속이 사용될 경우, 금속-함유 불화 고체 산화물의 총 중량 대비 불화 고체 산화물 내 전이 금속의 중량비는, 흔히 약 0.01 내지 약 10 중량%, 약 0.1 내지 약 9 중량%, 약 0.1 내지 약 5 중량%, 약 0.1 내지 약 3 중량% 또는 약 0.3 내지 약 2 중량%의 범위일 수 있다.

[0061] 본원에서 고려된 다양한 양태에서, 불화 고체 산화물을 제조하기 위한 공정은 보다 고온의 하소 후에 보다 저온의 불화 처리로 수행될 수 있다. 이론에 구속시키고자 하는 것은 아니지만, 출원인들은 고체 산화물을 처음에 보다 고온에서 하소하고 나서 보다 저온의 불화 단계를 수행함으로써 불화 고체 산화물의 공극 용적, 표면적 및/또는 결과적인 촉매 활성을 더 높게 할 수 있다고 믿는다. 따라서, 본 발명의 일 양태에서, 최고 불화 온도는 최고 하소 온도보다 적어도 약 50 ℃ 더 낮을 수 있다. 다른 양태에서, 최고 불화 온도는 최고 하소 온도보다 적어도 약 60 ℃, 적어도 약 75 ℃, 적어도 약 85 ℃, 적어도 약 100 ℃ 또는 적어도 약 150 ℃ 더 낮을 수 있다. 또 다른 양태에서, 최고 불화 온도는 최고 하소 온도보다 약 50 ℃ 내지 약 600 ℃ 더 낮거나, 최고 하소 온도보다 약 60 ℃ 내지 600 ℃ 더 낮을 수 있다. 또 다른 양태에서, 최고 불화 온도는 최고 하소 온도보다 약 50 ℃ 내지 약 400 ℃, 약 60 ℃ 내지 약 300 ℃, 약 75 ℃ 내지 약 400 ℃, 약 75 ℃ 내지 약 300 ℃, 약 85 ℃ 내지 약 250 ℃ 또는 약 100 ℃ 내지 약 200 ℃ 더 낮을 수 있다. 예를 들어, 최고 하소 온도 및 최고 불화 온도의 대표적이지만 비제한적인 예는 다음을 포함할 수 있다: 750 ℃의 최고 하소 온도 및 500 ℃의 최고 불화 온도, 750 ℃의 최고 하소 온도 및 600 ℃의 최고 불화 온도, 700 ℃의 최고 하소 온도 및 500 ℃의 최고 불화 온도, 800 ℃의 최고 하소 온도 및 500 ℃의 최고 불화 온도, 또는 600 ℃의 최고 하소 온도 및 500 ℃의 최고 불화 온도 등.

[0062] 본 발명의 불화 고체 산화물들은 일반적으로 적어도 250 m^2/g, 보다 흔히, 적어도 약 300 m^2/g의 표면적(예컨대, BET법을 이용하여 측정)을 가질 수 있다. 예를 들어, 310 m^2/g 초과, 325 m^2/g 초과 또는 350 m^2/g 초과의 표면적을 갖는 불화 고체 산화물들이 본원에서 개시된 공정들을 이용하여 제조될 수 있다. 불화 고체 산화물의 일반적인 표면적 범위는 약 250 내지 약 1,000 m^2/g, 약 300 내지 약 1,000 m^2/g, 약 275 내지 약 700 m^2/g, 약 300 내지 약 650 m^2/g, 약 300 내지 약 500 m^2/g 또는 약 325 내지 약 700 m^2/g 등을 포함할 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0063] 특정 양태에서, 본원에 개시된 공정에 의해(예컨대, 최고 하소 온도보다 적어도 약 50 ℃ 더 낮은 최고 불화 온

도에서) 제조된 불화 고체 산화물의 표면적은, 접촉 단계(불화 단계)를 최고 불화 온도 대신 최고 하소 온도에서 수행하여 얻어진 불화 고체 산화물의 표면적보다 적어도 약 5% 더 크다. 이 양태에서, 불화 고체 산화물을 제조하는 데 이용된 임의의 기타 조건들은 본 비교를 위해 일정하게 유지되어야 하는데, 예컨대, 동일 하소 시간, 동일 하소 분위기, 동일 접촉/불화 시간 등으로 한다. 따라서, 본원에 개시된 공정들은 최고 불화 온도가 최고 하소 온도보다 적어도 50 ℃ 더 낮지 않은 공정들에 비해 더 높은 표면적을 갖는 불화 고체 산화물을 제공할 수 있다. 일반적으로, 본원에 개시된 공정에 의해 (X의 최고 하소 온도, 및 X보다 적어도 50 ℃ 더 낮은 최고 불화 온도에서) 제조된 불화 고체 산화물의 표면적은, 접촉 단계(불화 단계)를 X의 최고 하소 온도와 동일한 온도에서 수행하여 얻어진 불화 고체 산화물의 표면적보다 적어도 약 5 % 더 클 수 있지만, 일부 양태에서, 표면적은 예를 들어, 적어도 약 6%, 적어도 약 7%, 적어도 약 8%, 적어도 약 9%, 적어도 약 10% 더 클 수 있으며, 예컨대, 약 5 내지 약 20 %, 약 5 내지 약 15 % 또는 약 5 내지 약 12 % 더 클 수 있다.

[0064] 본 발명의 불화 고체 산화물들은 일반적으로 적어도 약 1 mL/g, 보다 흔히는, 적어도 약 1.3 mL/g 의 공극 용적(예컨대, t-플롯 방법을 이용)을 가질 수 있다. 예를 들어, 1.4 mL/g 초과, 1.5 mL/g 초과 또는 1.7 mL/g 초과의 공극 용적을 갖는 불화 고체 산화물들이 본원에서 개시된 공정들을 이용하여 제조될 수 있다. 불화 고체 산화물의 일반적인 공극 용적 범위는 약 1 내지 약 2 mL/g, 약 1.2 내지 약 2 mL/g, 약 1.3 내지 약 2 mL/g, 약 1.3 내지 약 1.8 mL/g 또는 약 1.3 내지 약 1.7 mL/g 등의 범위를 포함할 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0065] 본원에 개시된 불화 고체 산화물들은 일반적으로 약 10 ㎛ 내지 약 200 ㎛범위의 평균 입경을 가질 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, 평균 입경은 약 25 ㎛ 내지 약 150 ㎛ 범위 내일 수 있다. 예를 들어, 불화 고체 산화물의 평균 입경은 약 40 ㎛ 내지 약 120 ㎛ 범위일 수 있다.

[0066] 본원에서 고려된 다양한 양태에서, 불화 고체 산화물을 제조하기 위한 공정들은 하소 단계 이전에 수행되는 하나 이상의 선택적 단계들, 및/또는 하소 단계 이후 불화 단계 이전에 수행되는 하나 이상의 선택적 중간 단계들, 및/또는 불화 단계 이후 수행되는 하나 이상의 선택적 단계들을 더 포함할 수 있다. 비제한적인 예로서, 퍼징(purging) 단계가 하소 단계 이후 수행될 수 있으며, 이 퍼징 단계는 하소된 고체 산화물을 헬륨, 네온, 아르곤 또는 질소, 또는 이들의 혼합물과 같은 비활성 기체를 포함하는(또는 필수적을 이러한 기체로 구성되거나, 또는 이러한 기체로 구성되는) 퍼징 흐름과 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 퍼징 단계는 최고 하소 온도에서, 대기 온도에서 수행될 수 있고/있거나, 최고 하소 온도로부터 대기 온도까지 변화 시에 이용될 수 있다. 다른 비제한적인 예로서, 저장 단계가 불화 단계 이후 수행될 수 있으며, 이 저장 단계는 불화 고체 산화물을 헬륨, 네온, 아르곤 또는 질소, 또는 이들의 혼합물과 같은 비활성 기체를 포함하는(또는 필수적을 이러한 기체로 구성되거나, 또는 이러한 기체로 구성되는) 저장 기체 흐름과 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 저장 단계는 최고 불화 온도로부터 대기 온도까지 냉각하면서 수행될 수 있고/있거나 예를 들어 촉매 시스템에서 사용하기 이전에 불화 고체 산화물의 저장 동안에 수행될 수 있다.

[0067] **촉매 조성물**

[0068] 본원에서 개시된 촉매 조성물들은 불화 고체 산화물 활성제-담체를 사용하며, 불화 고체 산화물은 본원에서 설명된 임의의 공정들을 이용하여 제조될 수 있다. 본 발명의 일 양태에 따르면, 전이 금속 화합물 및 불화 고체 산화물을 포함할 수 있는 촉매 조성물이 제공된다. 본 발명의 이러한 양태 및 다른 양태에 따르면, 본원에서 개시된 촉매 조성물들은 하나 보다 많은 전이 금속 화합물 및/또는 하나 보다 많은 고체 산화물 활성제-담체를 함유할 수 있는 것으로 여겨진다.

[0069] 전이 금속 화합물은, 예를 들어, 원소 주기율표의 IIIB 내지 VIIIB 족 전이 금속(하나 이상)을 포함할 수 있다. 일 양태에서, 전이 금속 화합물은 III족, IV족, V족 또는 VI족 전이 금속, 또는 둘 이상의 전이 금속의 조합을 포함할 수 있다. 전이 금속 화합물은 크롬, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고, 또는 다른 양태에서 크롬, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 따라서, 전이 금속 화합물은 크롬 또는 티타늄 또는 지르코늄 또는 하프늄을 각각 단독으로 또는 조합으로 포함할 수 있다. 전이 금속 화합물은, 예를 들어, 메탈로센 화합물 및/또는 크롬 화합물을 포함할 수 있다.

[0070] 당업자에게 알려진 다양한 전이 금속계 촉매 시스템들이 올레핀의 중합에 유용하다. 이들은 지글러-나타(Ziegler-Natta)계 촉매 시스템(예컨대, 지글러계 촉매 시스템), 크롬계 촉매 시스템, 메탈로센계 촉매 시스템, 필립스 촉매 시스템, 발라드 촉매 시스템, 배위 화합물 촉매 시스템, 포스트-메탈로센 촉매 시스템 등과 이들의 조합을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 본원에서 제조되는 불화 고체 산화물들은 이러한 촉매 시스템에서 통상적으로 사용되는 활성제 및/또는 담체 및/또는 캐리어를 대신할 수 있다. 불화 고체 산화물이 사용

될 수 있는 전이 금속계 촉매 시스템의 대표적이고 비제한적인 예는, 미국 특허 제3,887,494호, 제3,119,569호, 제4,053,436호, 제4,981,831호, 제4,364,842호, 제4,444,965호, 제4,364,855호, 제4,504,638호, 제4,364,854호, 제4,444,964호, 제4,444,962호, 제3,976,632호, 제4,248,735호, 제4,297,460호, 제4,397,766호, 제2,825,721호, 제3,225,023호, 제3,226,205호, 제3,622,521호, 제3,625,864호, 제3,900,457호, 제4,301,034호, 제4,547,557호, 제4,339,559호, 제4,806,513호, 제5,037,911호, 제5,219,817호, 제5,221,654호, 제4,081,407호, 제4,296,001호, 제4,392,990호, 제4,405,501호, 제4,151,122호, 제4,247,421호, 제4,460,756호, 제4,182,815호, 제4,735,931호, 제4,820,785호, 제4,988,657호, 제5,436,305호, 제5,610,247호, 제5,627,247호, 제3,242,099호, 제4,808,561호, 제5,275,992호, 제5,237,025호, 제5,244,990호, 제5,179,178호, 제4,855,271호, 제5,179,178호, 제5,275,992호, 제3,900,457호, 제4,939,217호, 제5,210,352호, 제5,436,305호, 제5,401,817호, 제5,631,335호, 제5,571,880호, 제5,191,132호, 제5,480,848호, 제5,399,636호, 제5,565,592호, 제5,347,026호, 제5,594,078호, 제5,498,581호, 제5,496,781호, 제5,563,284호, 제5,554,795호, 제5,420,320호, 제5,451,649호, 제5,541,272호, 제5,705,478호, 제5,631,203호, 제5,654,454호, 제5,705,579호, 제5,668,230호, 제6,300,271호, 제6,831,141호, 제6,653,416호, 제6,613,712호, 제7,294,599호, 제6,355,594호, 제6,395,666호, 제6,833,338호, 제7,417,097호, 제6,548,442호, 제7,312,283호, 제7,226,886호 및 제7,619,047호에 개시된 것들을 포함하며, 그 각각이 전체로서 본원에 참조로 통합된다.

[0071] 본 발명의 일부 양태에서, 선택적 공촉매들이 사용될 수 있다. 예를 들어, 전이 금속 화합물(예컨대, 메탈로센 화합물)을 포함하는 촉매 조성물 및 불화 고체 산화물은 선택적 공촉매를 더 포함할 수 있다. 이 양태에서 적절한 공촉매는 유기알루미늄 화합물, 알루미녹산 화합물, 유기아연 화합물, 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물, 이온화 이온 화합물 등, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 하나 보다 많은 공촉매가 촉매 시스템에 존재할 수 있다. 본원에서 사용된 공촉매의 예는, 예를 들어, 미국 특허 제3,242,099호, 제4,794,096호, 제4,808,561호, 제5,576,259호, 제5,807,938호, 제5,919,983호, 및 제8,114,946호에 개시되어 있으며, 그 개시 내용들이 전체로서 본원에 참조로 통합된다.

[0072] 본 발명은 본원에 개시된 촉매 조성물들을 제조하는 방법들, 예컨대 각각의 촉매 성분들을 임의의 순서 또는 차례로 접촉시키는 단계를 더 포함한다. 촉매 조성물 중 일부의 성분들을 미리 접촉시키거나 또는 촉매 조성물의 성분들을 특정 순서 또는 차례로 접촉시키는 것이 어떤 환경에서는 유익할 수 있다.

[0073] 본 발명의 촉매 조성물들은 일반적으로 시간당 불화 고체 산화물(FSO)의 그램(g) 당 약 500 g의 올레핀 중합체(문맥에 따라 단독 중합체, 공중합체 등)을 초과하는 촉매 활성을 갖는다. 이러한 활성은 gP/gFSO/hr로 줄여 쓸 수 있다. 다른 양태에서, 촉매 활성은 약 1,000 초과, 약 2500 초과 또는 약 5,000 초과 gP/gFSO/hr일 수 있다. 또 다른 양태에서, 본 발명의 촉매 조성물은 약 6,000 초과 또는 약 8,000 초과 gP/gFSO/hr의 촉매 활성을 갖는 것을 특징으로 한다. 또 다른 양태에서, 촉매 활성은 약 10,000 gP/gFSO/hr 초과일 수 있다. 이러한 활성은 약 95 ℃의 중합 온도 및 약 400 psig의 반응기 압력에서 희석제로서 아이소부탄을 사용하여 슬러리 중합 조건 하에서 측정된다. 반응기 압력은 주로 단량체의 압력, 예컨대, 에틸렌 압력에 의해 제어되지만, 그 외에 반응기 압력에 기여하는 것들은 수소 기체(수소가 사용될 경우), 아이소부탄 증기, 및 공단량체 기체 또는 증기(공단량체가 사용될 경우)를 포함할 수 있다.

[0074] 특정 양태에서, 본원에서 개시된 공정에 의해 (X의 최고 하소 온도, 및 X보다 적어도 50 ℃ 더 낮은 최고 불화 온도에서) 제조된 불화 고체 산화물을 함유하는 촉매 시스템의 촉매 활성은, 접촉 단계(불화 단계)를 최고 불화 온도 대신 X의 최고 하소 온도와 동일한 온도에서 수행하여 얻어진 불화 고체 산화물을 함유한 유사한 촉매 시스템의 촉매 활성보다 적어도 약 5 % 더 클 수 있다. 이러한 양태에서, 불화 고체 산화물을 제조하는 데 이용되는 임의의 기타 조건들 및 중합체를 제조하는 데 이용되는 임의의 중합 조건들은 본 비교를 위해 일정하게 유지되어야 한다. 예를 들어 그 조건들은 이하 실시예 7 내지 17에 설명되는 바와 같을 수 있다.

[0075] 따라서, 본원에서 개시된 공정들은 최고 불화 온도가 최고 하소 온도보다 적어도 약 50 ℃ 더 낮지 않은 공정들에 비해 더 높은 활성의 촉매 시스템으로 되는 불화 고체 산화물을 제공할 수 있다. 일반적으로, 본원에 개시된 공정에 의해 제조된 불화 고체 산화물을 함유하는 촉매 시스템의 촉매 활성은 접촉 단계(불화 단계)를 최고 하소 온도에서 수행하여 얻어진 불화 고체 산화물을 함유하는 유사한 촉매 시스템의 촉매 활성보다 적어도 약 5 % 클 수 있으나, 일부 양태에서, 촉매 활성은, 예를 들어, 적어도 약 7 %, 적어도 약 10%, 적어도 약 12 %, 적어도 약 15 %, 적어도 약 20 % 더 클 수 있으며, 예컨대, 약 5 내지 약 100 %, 약 7 내지 약 75 % 또는 약 10 내

지 약 50 % 더 클 수 있다.

[0076] **올레핀 단량체 및 올레핀 중합체**

[0077] 본원에서 고려된 올레핀 단량체들은 일반적으로 분자당 2 내지 30개의 탄소 원자수를 갖고 적어도 하나의 올레핀 이중 결합을 갖는 올레핀 화합물을 포함한다. 에틸렌, 프로필렌, 뷰텐, 헥센, 옥텐 등과 같은 단독 올레핀을 이용한 단독 중합 공정들뿐만 아니라 하나의 올레핀 단량체를 적어도 다른 하나의 올레핀 화합물과 함께 사용한 반응들인 공중합, 삼원공중합 등도 포함된다. 이미 개시된 바와 같이, 중합 공정들은 올리고머화 공정들도 역시 포함하는 의미이다.

[0078] 예로서, 임의의 결과적인 에틸렌 공중합체, 삼원공중합체 등은 일반적으로 다량의 에틸렌(>50 몰%) 및 소량의 공단량체(<50 몰%)를 함유할 수 있다. 에틸렌과 공중합될 수 있는 공단량체는 흔히 그 분자 사슬 내에 3 내지 20개의 탄소 원자수 또는 3 내지 10개의 탄소 원자수를 갖는다.

[0079] 비고리식, 고리식, 다환식, 말단(α), 내부, 선형, 분지형, 치환된, 치환되지 않은, 기능화된, 및 기능화되지 않은 올레핀들을 사용할 수 있다. 예를 들어, 올레핀 중합체를 제조하기 위해 중합될 수 있는 일반적인 불포화 화합물들은 에틸렌, 프로필렌, 1-뷰텐, 2-뷰텐, 3-메틸-1-뷰텐, 아이소뷰틸렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-헵텐, 2-헵텐, 3-헵텐, 4개의 노말 옥텐(예컨대, 1-옥텐), 4개의 노말 노넨, 5개의 노말 데켄 등 또는 이들 둘 이상의 화합물의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 노르보닐렌, 노르보나다이엔 등을 포함하되 이들로 제한되지 않는 고리식 및 이중고리식 올레핀도 본원에 설명된 것처럼 중합될 수 있다. 스타이렌도 단량체로서 또는 공단량체로서 사용될 수 있다. 일 양태에서, 올레핀 단량체는 C_2-C_{20} 올레핀; 대안적으로, C_2-C_{20} α-올레핀; 대안적으로, C_2-C_{12} 올레핀; 대안적으로, C_2-C_{10} α-올레핀; 대안적으로, 에틸렌, 프로필렌, 1-뷰텐, 1-헥센 또는 1-옥텐; 대안적으로 에틸렌 또는 프로필렌; 대안적으로, 에틸렌; 또는 대안적으로, 프로필렌일 수 있다.

[0080] 공중합체(또는 대안적으로, 삼원공중합체)를 원하는 경우, 올레핀 단량체는, 예를 들어, 적어도 하나의 공단량체(예컨대, C_2-C_{20} α-올레핀, C_3-C_{20} α-올레핀 등)와 공중합되는 에틸렌 또는 프로필렌일 수 있다. 일 양태에 따르면, 중합 공정에서 올레핀 단량체는 에틸렌일 수 있다. 이러한 양태에서, 적절한 올레핀 공단량체의 예는 프로필렌, 1-뷰텐, 2-뷰텐, 3-메틸-1-뷰텐, 아이소뷰틸렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-헵텐, 2-헵텐, 3-헵텐, 1-옥텐, 1-데켄, 스타이렌 등, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 일 양태에 따르면, 공단량체는 α-올레핀(예컨대, C_3-C_{10} α-올레핀)을 포함할 수 있는 한편, 다른 양태에서 공단량체는 1-뷰텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데켄, 스타이렌, 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 공단량체는 1-뷰텐, 1-헥센, 1-옥텐, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0081] 일반적으로, 공중합체를 제조하기 위해 중합 반응기에 도입되는 공단량체의 양은 단량체와 공단량체의 총 중량 대비 약 0.01 내지 약 50 중량%의 공단량체일 수 있다. 다른 양태에 따르면, 중합 반응기에 도입되는 공단량체의 양은 단량체 및 공단량체의 총 중량 대비 약 0.01 내지 약 40 중량% 공단량체일 수 있다. 또 다른 양태에서, 중합 반응기에 도입되는 공단량체의 양은 단량체 및 공단량체의 총 중량 대비 약 0.1 내지 약 35 중량% 공단량체일 수 있다. 또 다른 양태에서, 중합 반응기에 도입되는 공단량체의 양은 단량체 및 공단량체의 총 중량 대비 약 0.5 내지 약 20 중량% 공단량체일 수 있다.

[0082] 이론에 구속시키고자 하는 것은 아니지만, 분지형, 치환된 또는 기능화된 올레핀이 반응물로서 사용되는 경우, 입체 장해가 중합 반응을 방해 및/또는 지체시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 따라서, 탄소-탄소 이중 결합으로부터 어느 정도 제거된 올레핀의 분지형 및/또는 고리식 부위(들)는 탄소-탄소 이중 결합에 더 근접하여 위치해 있는 동일한 올레핀 치환기들이 할 수 있는 방식으로 반응을 방해할 것으로는 기대되지 않는다.

[0083] 일 양태에 따르면, 적어도 하나의 단량체/반응물은 에틸렌일 수 있고, 따라서 중합 반응은 단지 에틸렌만을 포함하는 단독 중합, 또는 상이한 비고리식, 고리식, 말단, 내부, 선형, 분지형, 치환된, 또는 치환되지 않은 올레핀과의 공중합일 수 있다. 부가적으로, 본원에서 개시된 방법들은 올레핀이 1,3-뷰타다이엔, 아이소프렌, 1,4-펜타다이엔, 1,5-헥사다이엔 등을 포함하되 이들로 제한되지 않는 다이올레핀 화합물도 또한 포함하도록 한다.

[0084] 본원에 포함된 올레핀 중합체들은 본원에서 설명된 임의의 올레핀 단량체(및 선택적 공단량체(들))로부터 제조

되는 임의의 중합체(또는 올리고머)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 올레핀 중합체는 에틸렌 단독 중합체, 프로필렌 단독 중합체, 에틸렌 공중합체(예컨대, 에틸렌/α-올레핀, 에틸렌/1-뷰텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/1-옥텐 등), 프로필렌 공중합체, 에틸렌 삼원공중합체, 프로필렌 삼원공중합체 등과 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일 양태에서, 올레핀 중합체는 단봉(unimodal) 분자량 분포를 가질 수 있는 반면, 다른 양태에서, 올레핀 중합체는 이봉 또는 다봉의 분자량 분포를 가질 수 있다.

[0085] **중합 반응기 시스템**

[0086] 개시된 촉매 시스템들이 다양한 유형의 중합 반응기, 중합 반응기 시스템, 및 중합 반응 조건을 이용한 임의의 올레핀 중합 공정을 위해 의도된다. 본원에서 사용된 바와 같이,"중합 반응기" 는 올레핀 단량체들과 공단량체들(하나 이상의 공단량체)을 중합하여(올리고머화 포함) 단독 중합체, 공중합체, 삼원공중합체 등을 제조할 수 있는 임의의 중합 반응기를 포함한다. 다양한 유형의 중합 반응기들은 회분식 반응기, 슬러리 반응기, 기체상 반응기, 용액 반응기, 고압 반응기, 관형 반응기, 오토클레이브 반응기 등, 또는 이들의 조합으로 일컬어 질 수 있는 것들을 포함한다. 다양한 반응기 유형들에 대한 중합 조건들은 당해 기술 분야의 당업자에게 잘 알려져 있다. 기체상 반응기는 유동층 반응기 또는 단계적 수평 반응기를 포함할 수 있다. 슬러리 반응기는 수직 또는 수평 루프를 포함할 수 있다. 고압 반응기는 오토클레이브 또는 관형 반응기를 포함할 수 있다. 반응기 유형은 회분식 또는 연속 공정을 포함할 수 있다. 연속 공정은 간헐적 또는 연속적 생성물 배출을 이용할 수 있다. 중합 반응기 시스템 및 공정들은 미반응 단량체, 미반응 공단량체 및/또는 희석제의 부분적 또는 완전한 직접 재순환도 또한 포함할 수 있다.

[0087] 중합 반응기 시스템은 단일 반응기 또는 동일하거나 상이한 유형의 다중 반응기(2개의 반응기, 2개 초과의 반응기 등)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 중합 반응기 시스템은 슬러리 반응기, 기체상 반응기, 용액 반응기, 또는 이들 2개 이상의 반응기의 조합을 포함할 수 있다. 다중 반응기에서의 중합체의 제조는 제1 중합 반응기로부터 얻어지는 중합체를 제2 반응기로 이동시킬 수 있도록 하는 이동 장치에 의해 서로 연결된 적어도 두 개의 별도의 중합 반응기에서의 몇 가지 단계를 포함할 수 있다. 반응기들 중 하나에서 원하는 중합 조건들은 다른 반응기(들)의 작동 조건들과 서로 다를 수 있다. 대안적으로, 다중 반응기에서의 중합은 연속된 중합을 위해 하나의 반응기로부터 후속 반응기들로 중합체를 수동 이동하는 것을 포함할 수 있다. 다중 반응기 시스템은 다중 루프 반응기, 다중 기체상 반응기, 루프와 기체상 반응기의 조합, 다중 고압 반응기, 루프 및/또는 기체상 반응기와 고압과의 조합을 포함하는 임의의 조합을 포함할 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 다중 반응기들은 직렬식, 병렬식, 또는 이들의 조합으로 작동될 수 있다.

[0088] 일 양태에 따르면, 중합 반응기 시스템은 수직 또는 수평 루프를 포함하는 적어도 하나의 루프 슬러리 반응기를 포함할 수 있다. 단량체, 희석제, 촉매 및 공단량체가 중합이 일어나는 루프 반응기로 연속적으로 공급될 수 있다. 일반적으로, 연속 공정은 중합 반응기 내로 단량체/공단량체, 촉매 및 희석제의 연속 도입 및 그 반응기로부터 중합체 입자들과 희석제를 포함하는 부유물의 연속 제거를 포함할 수 있다. 반응기 유출물은 희석제, 단량체 및/또는 공단량체를 포함하는 액체로부터 고체 중합체를 제거하기 위하여 급속 증발될 수 있다. 열 추가 및 감압; 사이클론 또는 하이드로사이클론에서 사이클론 작용에 의한 분리; 또는 원심분리에 의한 분리의 임의의 조합을 포함할 수 있는 급속 증발을 포함하되, 이들로 제한되지 않는 다양한 기술이 이러한 분리 단계에 사용될 수 있다.

[0089] 일반적인 슬러리 중합 공정(입자 형성 공정으로도 알려져 있음)은 예를 들어, 미국 특허 제3,248,179호, 제4,501,885호, 제5,565,175호, 제5,575,979호, 제6,239,235호, 제6,262,191호, 및 제6,833,415호에 개시되어 있으며, 그 각각이 전체로서 본원에 참조로 통합된다.

[0090] 슬러리 중합에 사용되는 적절한 희석제는 중합되는 단량체 및 반응 조건 하에서 액체인 탄화수소를 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 적절한 희석제의 예는 프로판, 사이클로헥산, 아이소부탄, n-부탄, n-펜탄, 아이소펜탄, 네오펜탄 및 n-헥산과 같은 탄화수소를 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 일부 루프 중합 반응은 희석제가 사용되지 않는 벌크 조건 하에서 일어날 수 있다. 전체로서 본원에 참조로 통합되는 미국 특허 제5,455,314호에 개시된 프로필렌 단량체의 중합이 그 예이다.

[0091] 또 다른 양태에 따르면, 중합 반응기 시스템은 적어도 하나의 기체상 반응기(예컨대, 유동층 반응기)를 포함할 수 있다. 이러한 반응기 시스템은 중합 조건 하에서 촉매의 존재 하에 유동층을 통해 연속적으로 순환되는 하나 이상의 단량체를 함유하는 연속적 재순환 흐름을 이용할 수 있다. 재순환 흐름은 유동층으로부터 회수되어 반응기로 다시 재순환될 수 있다. 동시에, 중합체 생성물은 반응기로부터 회수되고, 신규의(new) 또는 새로운(fresh) 단량체가 첨가되어, 중합된 단량체를 대체할 수 있다. 이러한 기체상 반응기들은 올레핀의 다단계 기체

상 중합을 위한 공정을 포함할 수 있으며, 제1 중합 구역에서 형성된 촉매-함유 중합체를 제2 중합 구역으로 공급하면서 올레핀은 적어도 두 개의 독립적인 기체상 중합 구역에서 기체상에서 중합된다. 기체상 반응기의 하나의 유형은 미국 특허 제5,352,749호, 제4,588,790호 및 제5,436,304호에 개시되어 있으며, 그 각각이 전체로서 본원에 참조로 통합된다.

[0092] 또 다른 양태에 따르면, 중합 반응기 시스템은 고압 중합 반응기를 포함할 수 있으며, 예를 들어, 관형 반응기 또는 오토클레이브 반응기를 포함할 수 있다. 관형 반응기는 새로운 단량체, 개시제 또는 촉매가 첨가되는 수개의 구역을 가질 수 있다. 단량체는 비활성 기체 흐름에 혼입되어 반응기의 한 구역에 유입될 수 있다. 개시제, 촉매 및/또는 촉매 성분들은 기체 흐름에 혼입되어, 반응기의 또 다른 구역에 유입될 수 있다. 기체 흐름은 중합을 위해 서로 혼합될 수 있다. 최적의 중합 반응 조건을 얻기 위해 열과 압력을 적절히 이용할 수 있다.

[0093] 또 다른 양태에 따르면, 중합 반응기는 단량체/공단량체가 적절한 교반 또는 기타 수단에 의해 촉매 조성물과 접촉될 수 있는 용액 중합 반응기를 포함할 수 있다. 비활성 유기 희석제 또는 과량의 단량체를 포함하는 캐리어가 사용될 수 있다. 필요한 경우, 단량체/공단량체는 액체 물질의 존재 또는 부재 하에 촉매 반응 생성물과 증기상에서 접촉될 수 있다. 중합 구역은 반응 매질에서 중합체 용액을 형성을 일으킬 온도와 압력으로 유지될 수 있다. 온도 제어를 보다 우수하게 하고, 중합 구역 전체에 걸쳐 균일한 중합 혼합물을 유지하기 위해 교반이 사용될 수 있다. 중합 발열을 발산시키기 위한 적절한 수단들이 활용될 수 있다.

[0094] 중합 반응 시스템은 적어도 하나의 원료 물질 공급 시스템, 촉매 또는 촉매 성분들을 위한 적어도 하나의 공급 시스템, 및/또는 적어도 하나의 중합체 회수 시스템의 임의의 조합을 더 포함할 수 있다. 적합한 반응 시스템은 공급 원료 정제, 촉매 저장 및 제조, 압출, 반응기 냉각, 중합체 회수, 분별증류, 재순환, 저장, 출하, 실험실 분석 및 공정 제어를 위한 시스템들을 더 포함할 수 있다. 올레핀 중합체의 원하는 특성에 따라, 필요하면 중합 반응기에 수소가 (예컨대, 연속으로, 간헐적으로) 첨가될 수 있다.

[0095] 효율과 원하는 중합체 특성 제공을 위해 제어될 수 있는 중합 조건들은 온도, 압력, 및 다양한 반응물의 농도를 포함할 수 있다. 중합 온도는 촉매 생산성, 중합체 분자량 및 분자량 분포에 영향을 미칠 수 있다. 적절한 중합 온도는 깁스 자유 에너지 방정식에 따라 해중합(de-polymerization) 온도 미만의 임의의 온도일 수 있다. 일반적으로 그 온도는 중합 반응기의 유형에 따라 약 60 ℃ 내지 약 280 ℃, 예컨대, 약 60 ℃ 내지 약 110 ℃를 포함한다. 일부 반응기 시스템에서, 중합 온도는 일반적으로 약 70 ℃ 내지 약 90 ℃ 또는 약 75 ℃ 내지 약 85 ℃ 범위 내일 수 있다.

[0096] 적절한 압력은 반응기와 중합 반응 유형에 따라서 또한 바뀔 것이다. 루프 반응기에서 액체상 중합을 위한 압력은 일반적으로 1,000 psig 미만일 수 있다. 기체상 중합을 위한 압력은 200 내지 500 psig 범위일 수 있다. 관형 또는 오토클레이브 반응기에서 고압 중합은 일반적으로 약 20,000 내지 약 75,000 psig에서 수행될 수 있다. 중합 반응기는 또한 일반적으로 보다 고온 및 고압에서 일어나는 초임계 영역에서 작동될 수 있다. 압력/온도 도표의 임계점 초과(초임계상)에서의 작동이 이점들을 제공할 수 있다.

[0097] 본 발명은 또한 본원에 개시된 임의의 중합 공정에 의해 제조되는 중합체에 관한 것이고 이들을 포함한다. 본 발명에 따라 제조된 중합체로부터 제조물이 형성될 수 있으며, 또한/또는 제조물이 본 발명에 따라 제조된 중합체를 포함할 수 있다.

[0098] **실시예들**

[0099] 본 발명은 다음의 실시예들에 의해 더 설명되지만, 이 실시예들이 어떤 식으로든 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본원의 기재를 읽은 후 다양한 다른 양태, 구현예, 변형예 및 균등물들이 본 발명의 사상 또는 첨부된 청구범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 기술 분야의 당업자에게 제안될 수 있다.

[0100] **실시예 1 내지 6**

[0101] 실시예 1 내지 6에서, (i) 함침된 불소의 양이 고체 산화물에 미치는 영향, 및 (ii) 최고 불화 온도가 고체 산화물의 결과적인 표면적에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험을 행하였다. 약 10 g의 실리카-알루미나 고체 산화물(W.R. Grace 13-120, 30 % 알루미나, 380 m^2/g의 초기 표면적, 및 1.3 mL/g의 공극 용적)을 하부에 소결된 석영 분배판을 갖춘 2 인치 직경의 수직 석영관 안에 넣었다. 그리고 나서, 관 하부로부터 분배판을 통해 건조 공기를 넣어 고체 산화물을 0.1 ft/sec의 기체 속도로 유동시켰다. 관을 전기로 안에 넣고 400 ℃/시간 속도로 750 ℃까지 승온시키고, 3 시간 동안 유지하였다. 이후, 온도를 원하는 최고 불화 온도로 변경하고, 고체 산화

물의 총 중량 대비 불소 함량이 0 중량%(퍼플루오로헥산 무첨가), 2.5 중량% 또는 5 중량%가 되도록 퍼플루오로헥산 증기를 주입하여, 하소된 고체 산화물을 불화 처리하였다. 퍼플루오로헥산이 건조 공기 내로 증발하여 고체 산화물과 반응하는 데는 약 5 분이 소요되었다. 그리고 나서, 고체 산화물(또는 불화 고체 산화물)을 최고 불화 온도에서 1 시간 동안 유지하고, 건조 질소 분위기에서 냉각 및 저장하였다. 최고 불화 온도 및 불소 함량을 표 1에 요약하였다.

[0102] 도 1은 표 1에 나타난 최고 불화 온도 및 불소 함량(중량%)을 이용한 후 실시예 1 내지 6 각각의 결과적인 표면적(BET 방법으로 측정)을 도시한다. 모든 시료는 처음에 750 ℃에서 하소하고 나서, 그와 동일하거나 또는 그보다 더 낮은 불화 온도를 거쳤다. 일반적으로, 도 1에 도시된 바와 같이, 표면적은 최고 불화 온도가 증가할수록 감소하였다. 또한, 표면적은 불소 함량(중량%)이 증가할수록 감소하였으나, 최고 불화 온도가 낮을수록 그 감소량은 더 작았다. 예를 들어, 불소를 첨가하지 않은 경우, 최고 불화 온도가 500 ℃에서 750 ℃로 증가함에 따라 표면적은 단지 아주 적게 감소하였다. 그러나, 불소 첨가를 0 %에서 5 %로 증가함에 따라 750 ℃에서의 불화 처리는 표면적을 크게 감소시켰다. 750 ℃의 최고 불화 온도에서 불소를 5 % 첨가한 경우 표면적은 약 260 m^2/g로 된 반면, 500 ℃의 최고 불화 온도에서 불소를 5 % 첨가한 경우에는 표면적이 약 292 m^2/g로 되어, 12 % 이상 증가하였다. 따라서, 처음에 보다 고온에서 하소하고 나서, 더 저온에서 불화 처리를 함으로써 예상외로 보다 높은 표면적을 얻었다.

표 1

[0103] 실시예 1 내지 6

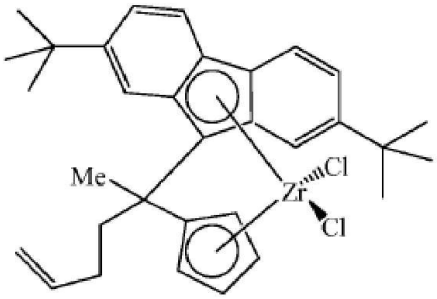
실시예	불소 함량 (중량%)	최고 불화 온도 (℃)
1	0	500
2	0	750
3	2.5	500
4	2.5	750
5	5	500
6	5	750

[0104] **실시예 7 내지 17**

[0105] 실시예 7 내지 17에서, 상이한 최고 하소 온도, 최고 불화 온도, 및 불소- 함유 화합물들이 불화 고체 산화물을 함유한 촉매 시스템의 결과적인 촉매 활성에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험을 행하였다. 실시예 7 내지 17의 일부 물성들을 표 2에 요약하였다.

[0106] 중합 실험은 다음과 같이 행하였다. 먼저, 상기 실시예 1 내지 6에서 설명한 것과 실질적으로 동일한 절차를 이용하여, 실리카-코팅 알루미나(Sasol, 28 % 실리카, 72 % 알루미나, 420 m^2/g의 초기 표면적, 및 1.6 mL/g의 공극 용적) 시료 10 g을 표 2에 나타낸 온도에서 하소하고 불화 처리하였다. 최고 불화 온도에서 약 5 분 동안(불화 단계의 총 유지 시간은 1 시간), 고체 산화물을 유동화 하는 데 이용된 건조 공기 흐름 내로 불소-함유 화합물을 증발시켜 얻은 각각의 몇몇 서로 다른 불소-함유 화합물을 시험하였다(FC1 - 무수 퍼플루오로아세트산; FC2 - 퍼플루오로헥센; F3 - 테프론; FC4 - 테트라플루오로에탄). FC3의 경우, 하나의 고체 테프론 장입물을 불화 온도에서 고체 산화물 유동층 내로 넣었는데, 그 유동층에서 고체 테프론은 분해되어 불소-함유 분해 생성물을 방출한다. 일부 경우에, 불화 처리 단계 동안 나오는 배기 가스를 0.1 N NaOH 용액을 통해 버블링시켜 고체 산화물과 반응하지 않은 어떠한 불소라도 포집하였고, 이 불소 농도를 이온 크로마토그래피에 의해 스파지 용액(sparge solution)에서 구하였다.

[0107] 400 rpm으로 회전하는 선박 프로펠러 및 반응기 온도 제어 시스템을 갖춘 2.2 L 스테인리스 오토클레이브 반응기에서 중합 촉매 활성을 평가하였다. 반응기를 건조 질소로 퍼징한 후, 각각의 불화 고체 산화물 약 0.03 g을 반응기에 넣었다. 그리고 나서, 메탈로센이 용해된 톨루엔 용액을 첨가한 후(아래 표시된 화합물 3 mg), 1 M 트라이아이소뷰틸알루미늄 공촉매 0.5 mL를 첨가하였다.



[0108]

[0109] 반응기를 닫고, 1 L의 아이소부탄 액체를 첨가하였다. 원하는 중합 온도 95 ℃까지 온도를 올리고, 요구에 따라 에틸렌을 공급하여 실험을 30 분 유지하는 동안 400 psig의 일정한 압력을 유지하였다. 이후, 반응기를 배기하고 냉각하였고, 중합체 생성물을 건조하여 그 무게를 재었다. 촉매의 염기 활성은 시간당 장입된 불화 고체 산화물당 생성된 PE의 g수(g/g/hr)로 정하였다. 서로 다른 시간에 실험을 수행하였으므로, 각 실험에 근사한 시간 지점에서 수행된 벖陸떡틪 중합 실행 기준을 염기 촉매 활성을 정규화하는 데 사용하였다. 따라서, 각 실험의 촉매 활성은 대조군 실행 활성의 백분율에 기초한 촉매 활성으로 변환되었다.

[0110] 대조 실행군을 위한 불화 고체 산화물은 실시예 7 내지 17과 동일한 실리카-코팅 알루미나를 사용하였으나, 실리카-코팅 알루미나에 중불화암모늄의 알코올 용액을 함침시켜, 결과적으로 불소 함량은 고체 산화물 중량 대비 7 중량%의 불소로 되었다. 600 ℃에서 3 시간 동안, 실시예 1 내지 6에서 설명한 것처럼 하소한 후, 불화 고체 산화물 대조군은 건조 질소 분위기에서 냉각 및 저장되었다. 중합 촉매 활성은 실시예 7 내지 17과 동일한 방식으로 시험하였다.

[0111] 실시예 7 내지 17의 일부 양태를 표 2에 요약하였다. 불소 함량(중량%)은 불화 고체 산화물의 중량을 기준으로 하였다. 시험 시료에 대해, 불화 고체 산화물에 의해 유지된(또한 배기 가스에 존재하지 않고 NaOH 용액에 포집되지 않은) 불소의 양(중량%)은 예상외로 99 % 내지 100 % 사이였고, 이는 불소-함유 화합물로부터의 모든 불소 또는 실질적으로 모든 불소가 고체 산화물에 함침되고 배기 가스로 손실되지 않았음을 나타낸다. 아주 놀랍게도, 초기에 보다 고온에서 고체 산화물을 하소하고 나서, 더 낮은 온도에서 불화 처리한 경우에 가장 높은 촉매 활성(대조군 활성의 백분율로서)을 얻었다. 예를 들면, 최고 하소 온도보다 100 ℃ 내지 300 ℃ 더 낮은 최고 불화 온도로 처리한 실시예 11, 14, 15 및 17 각각은 예상외로 우수한 촉매 활성을 나타내었다. 또한, 불소-함유 화합물로부터의 모든 불소는 고체 산화물 담체 상에 흡수되었다. 표 2는 또한, 동일한 최고 하소 및 불화 온도 하에서, 불소-함유 화합물 FC4가 결과적으로 FC1 및 FC2보다 더 높은 촉매 활성을 가짐을 시사한다(실시예 7, 8 및 16 참조).

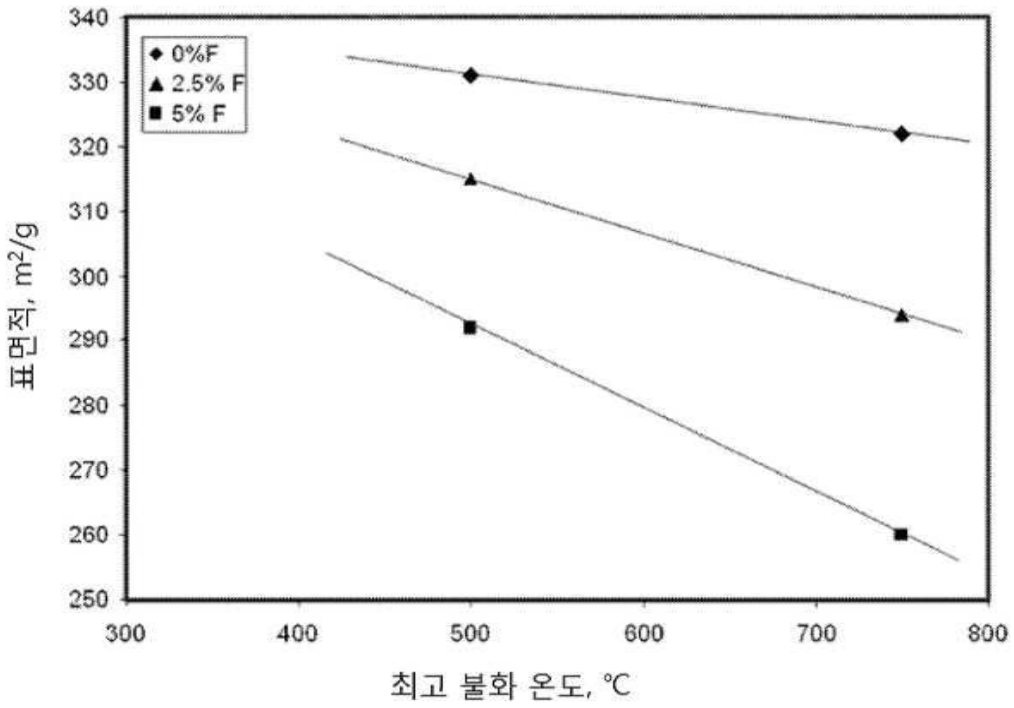
표 2

[0112] 실시예 7 내지 17

실시예	불소-함유 화합물	최고 하소 온도(℃)	최고 불화 온도(℃)	불소 함량(중량%)	불소 유지량(중량%)	촉매 활성(대조군 기준 %)
7	FC1	600	600	6.7	100	89
8	FC2	600	600	6.7	100	84
9	FC1	600	400	6.7	99.8	89
10	FC2	600	300	6.7	100	5
11	FC2	700	500	8.1	100	107
12	FC1	600	150	6.7	--	1
13	FC3	600	400	6.7	99.1	--
14	FC2	750	600	6.7	--	170
15	FC4	600	500	6.9	100	129
16	FC4	600	600	6.9	100	118
17	FC4	800	500	10.0	100	151

도면

도면1


340
330
320
310
300
290
280
270
260
250
표면적, m²/g
◆ 0%F
▲ 2.5% F
■ 5% F
300
400
500
600
700
800
최고 불화 온도, ℃