	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0095454 (43) 공개일자 2012년08월28일
<p>(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)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7016412</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2010년12월17일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2012년06월22일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/070033</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/076675 국제공개일자 2011년06월30일</p> <p>(30) 우선권주장 10150413.2 2010년01월11일 유럽특허청(EPO)(EP) 61/284,679 2009년12월23일 미국(US)</p>		<p>(71) 출원인 바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘 이탈리아 20124 밀라노 비아 페르골레시 25</p> <p>(72) 발명자 브리타 디에고 이탈리아 아이-44100 페라라 비아 에리조 마리 61/비</p> <p>콜리나 잔니 이탈리아 아이-44044 페라라 로크 카사나 비아 21 아프릴레 1945 넘버3 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 특허법인코리아나</p>

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **올레핀 중합용 촉매 성분 및 이로부터 수득되는 촉매**

(57) 요약

(a) Ti 원자가 촉매 성분의 총 중량에 대하여 4 % 초과로 존재하고, (b) Mg 과 Ti 원자의 양이 Ti/Mg 몰비가 2 미만인 되게 하는 양이고, (c) X-선 회절 스펙트럼이 47.0° 와 52.0° 사이의 2θ 회절각 범위에서 48.0±0.2° , 및 50.2±0.2° 의 회절각 2θ 에서 2 개 이상의 회절선이 존재하고, 가장 강한 회절선이 50.0±0.2° 의 2θ 에서의 회절선이고, 다른 회절선의 강도가 가장 강한 회절선의 강도 이하인 것을 특징으로 하는, Mg, Ti, 및 할로젠 원자를 포함하는 촉매 성분.

(72) 발명자

에반젤리스트 다니엘레

이탈리아 아이-44123 페라라 비아 마팔다 파베로 56

파이트 안나

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 팔레스트로 101

자디 베네데타

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 아르지노네 넘버 319

모리니 잠피에로

이탈리아 아이-35100 파도바 비아 조토 36

바이타 피에트로

이탈리아 아이-45030 로비고 에스 마리아 마달레나 비아 텔레 로세 13

마르투라노 로렐라

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 가리발디 123

메브리디스 해리

미국 45036 오키오주 레바논 레더 리프 레인 309

특허청구의 범위

청구항 1

(a) Ti 원자가 촉매 성분의 총 중량에 대하여 4 % 초과인 양으로 존재하고, (b) Mg 과 Ti 원자의 양이 Ti/Mg 몰비가 1 미만인 되게 하는 양이고, (c) X-선 회절 스펙트럼이 47.0° 와 52.0° 사이의 2θ 회절각 범위에서 $48.0 \pm 0.2^\circ$, 및 $50.2 \pm 0.2^\circ$ 의 회절각 2θ 에서 2 개 이상의 회절 피크가 존재하는 것을 특징으로 하는, Mg, Ti, 및 할로젠 원자를 포함하는 촉매 성분.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 가장 강한 회절 피크가 $50.0 \pm 0.2^\circ$ 의 2θ 에서의 피크인 촉매.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, $48.0 \pm 0.2^\circ$ 에서의 회절선의 강도가 가장 강한 회절선의 강도의 0.8 배 미만인 촉매.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, Ti/Mg 몰비가 0.9 이하인 촉매.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 티타늄 원자의 양이 4.5 % 초과인 촉매.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 80 % 초과인 티타늄 원자가 +4 원자가 상태인 촉매.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, "LA" 인자 ("LA" 인자는 고체 촉매 성분에 존재하는 음이온의 총 몰당량으로 충족되지 않는 고체 촉매 성분에 존재하는 양이온의 총 몰당량을 충족시키기 위한 부족한 음이온 종의 몰당량이며, 음이온과 양이온의 몰당량은 모두 Ti 몰량에 참조됨) 가 0.5 초과인 촉매.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, Ti 화합물이 식 $Ti(OR^{III})_nX_{4-n}$ (식 중, n 은 0 내지 1 의 수 (0 과 1 을 포함함) 이고, R^{III} 은 탄소수 2-8 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이고, X 는 할로젠임) 을 갖는 촉매.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, Ti 화합물 $Ti(OR^{III})_nX_{4-n}$ 이 일정량의 $TiOCl_2$ 와 조합되어 있는 촉매.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 식 $Hf(OR^V)_nX_{4-n}$ (식 중, n 은 0 내지 1 의 수 (0 과 1 을 포함함) 이고, R^V 는 탄소수 2-8 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이고, X 는 할로젠임) 의 Hf 유도체를 추가로 포함하는 촉매.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 촉매 성분과 유기-Al 화합물의 반응으로 수득되는 올레핀 중합용 촉매계.

청구항 12

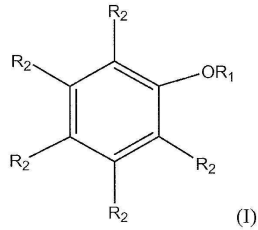
제 11 항에 있어서, 유기 A1-화합물이 A1-트리히드로카르빌 화합물인 촉매계.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 외부 공여체를 추가로 포함하는 촉매계.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 외부 공여체가 하기 식을 갖는 것으로부터 선택되는 촉매계:



(식 중,

R_2 는 서로 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 또는 원소의 주기율표의 13-17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 함유하는 C_1 - C_{20} 탄화수소 라디칼, 또는 식 $-OR_1$ 의 알콕시기이고, 2 개 이상의 R_2 기가 함께 연결되어 고리를 형성할 수 있고; R_1 은 원소의 주기율표의 13-17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 함유하는 C_1 - C_{20} 탄화수소 라디칼임).

청구항 15

제 11 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 촉매계의 존재 하에 수행되는 에틸렌 중합 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 올레핀 $CH_2=CHR$ (식 중, R 은 수소 또는 탄소수 1-12 의 탄화수소 라디칼임) 중합용 촉매 성분에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 넓은 분자량 분포 (MWD) 를 갖는 에틸렌의 공중합체 및 단독중합체의 제조에 적합한 촉매 성분, 및 이로부터 수득되는 촉매에 관한 것이다.

[0002] 특히 본 발명은 블로우 (blow) 성형 용융물, 특히 대형 블로우 성형 물품의 제조에 특히 적합한 일련의 특성을 갖는 에틸렌 중합체의 제조에 적합한 특이적 화학적 조성이 특징인, 티탄, 마그네슘 및 할로젠을 포함하는 고체 촉매 성분에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이러한 특이적 응용 분야는 이러한 최종 용도에 적합하도록 에틸렌 중합체가 넓은 분자량 분포 (MWD), 적절한 용융 강도/스웰 밸런스 (swell balance) 및 ESCR 과 같은 특성을 필수적으로 나타낼 것을 요구한다.

[0004] 에틸렌 중합체의 분자량 분포 (MWD) 의 폭은 ASTM D-1238 에 따라 190 °C 에서 측정되는, 21.6 kg 하중으로 측정된 용융 지수 (용융 지수 F) 와 2.16 kg 하중으로 측정된 용융 지수 (용융 지수 E), 또는 5 kg 하중으로 측정된 용융 지수 (용융 지수 P) 사이의 비율인 높은 용융 흐름 비율 (F/E 또는 F/P) 값으로 표현될 수 있다.

MWD 는 용융물의 유동학적 거동, 가공성 및 또한 최종 ESCR 특성에 영향을 미친다. 특히 비교적 높은 평균 분자량과 함께, 넓은 MWD 를 갖는 폴리올레핀은 부적절한 MWD 를 갖는 중합체가 용융 파열 및 최종 물품의 더 큰 수축/뒤틀을 야기할 수 있는 고속 압출 공정에 바람직하다. 그러나, 넓은 MWD 와 적절한 용융 강도/스웰 밸런스를 겸비하는 중합체를 수득하는 것이 매우 어려운 과제임이 입증되었다. 그 이유는 MWD 가 또한 용융 강도 및 스웰 거동에 상이한 방식으로 영향을 미치기 때문이다.

- [0005] 넓은 MWD 를 갖는 중합체를 수득하는 한가지 방법은 단일 단계에서 분자량이 상이한 중합체 분획을 제조하고, 순차적으로 촉매 입자 상에서 길이가 상이한 거대분자를 형성하는 것에 기초하는 다단계 공정을 통해 제조하는 것이다.
- [0006] 각 단계에서 수득되는 분자량의 조절은 상이한 방법에 따라, 예를 들어 각 단계에서 중합 조건 또는 촉매계를 달리하거나, 분자량 조절제를 사용함으로써 수행될 수 있다. 수소를 사용하는 조절은 용액 또는 기상에서 작업할 때 바람직한 방법이다.
- [0007] 상술된 다단계 공정과 전형적으로 연관되는 문제는, 특히 매우 넓은 분자량 분포를 갖는 에틸렌 (공)중합체를 생산하는 경우, 다양한 단계에서 사용하는 상이한 중합 조건이 충분히 균질하지 않은 생성물의 생산을 초래할 수 있다는 것이다. 변환 공정에 적용되는 경우 미용용 입자 (겔) 의 수가 적은 생성물을 산출하는, F/E 비율이 높은, 예를 들어 100 초과인 생성물을 수득하는 것은 사실상 어렵다. 이 문제를 해결하거나 최소화하기 위해, 2 개의 중합 단계에서 상이한 양의 수소의 사용을 최소화하도록 단일 중합 단계에서도 중간/넓은 MWD 중합체를 생성할 수 있는 촉매를 갖는 것이 중요하다.
- [0008] 더욱이, 수소의 사용이 촉매 활성화에 억제 효과를 가지므로 촉매가 높은 중합 활성을 보유하는 것이 매우 중요할 것이다.
- [0009] 게다가, 촉매가 기상 중합 조건 하에 성공적으로 작용할 수 있는 것이 또한 바람직한데, 이는 이러한 종류의 기술이 요즘에는 가장 효과적이고, 유리하고 신뢰할 만한 기술이기 때문이다. 이는 촉매가 양호한 형태 안정성을 가짐으로써 촉매의 부적절한 파쇄 및 그 결과 핫 스팟 (hot spot), 반응기 시팅 (reactor sheeting), 플러깅 (plugging) 등과 같은 공장 가동 문제의 원인이 되는 미립자의 형성을 방지할 필요가 있음을 의미한다.
- [0010] 넓은 분자량 분포를 갖는 에틸렌 중합체를 생성할 수 있는 촉매계가 US 4,447,587 에 기재되어 있다. 그 촉매는 비교적 낮은 온도에서 마그네슘 알코올레이트와 4염화 티타늄을 반응시키고, 이에 따라 수득되는 반응 혼합물을 상당히 높은 온도에서 오랫동안 열 처리하여 염화 알킬을 분열시킴으로써 수득된다.
- [0011] 그러므로 마그네슘 알코올레이트는 먼저 전형적으로는 50 ~ 100 °C 범위의 온도에서 몰 과잉의 $TiCl_4$ 와 반응된 후, 10 ~ 100 시간 범위라고 하는 기간 동안 110 °C ~ 200 °C 범위의 온도에서 수행되는 열 처리에 적용된다. 여과 및 세척 후 수득되는 고체는 Cl/Ti 원자비가 3 미만이고 Ti/Mg 몰비가 전형적으로는 1 초과인 조성을 보인다.
- [0012] 이렇게 수득되는 촉매는 넓은 분자량 분포를 제공할 수 있으나, 불규칙적 형태 때문에 기상 중합에서 사용할 수 없다. 더욱이, 이러한 촉매는 조촉매인 트리이소프로페닐 알루미늄과 함께 사용될 때에만 블로우 성형, 특히 대형 블로우 성형에 적합한 생성물을 제조할 수 있음이 밝혀졌다. 이는 공장 작업시 문제인데 그 이유는 이러한 조촉매가 다른 생성물의 제조에는 최선이 아니므로 중합체 등급을 변경할 때 조촉매를 다른 것으로 바꿔야 하고, 이의 부정적인 결과로서 막대한 양의 불량 (off-spec) 생성물을 생성하기 때문이다.
- [0013] 더욱이, 염소화 알루미늄 화합물을 사용하여 예비활성화 단계를 수행하는 경우에만 촉매의 양호한 성능이 분명한데, 이때문에 촉매 생산의 전체 공정이 더욱 과중해진다.
- [0014] 넓은 MWD 폴리에틸렌의 생산을 위한 중합 공정에 사용하기에 적합한 촉매가 WO2008/077770 에 기재되어 있다. 그 촉매는 알루미늄 화합물, 바람직하게는 $AlCl_3$ 의 존재 하에 화합물 $MgCl_2 \cdot mR^{II}OH \cdot tH_2O$ (식 중, $0.3 \leq m \leq 1.7$ 이고, t 는 0.01 ~ 0.6 이고, R^{II} 는 탄소수 1-12 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임) 과 식 $Ti(OR^I)_nX_{y-n}$ (식 중, n 은 0 ~ 0.5 이고, y 는 티타늄의 원자가이고, X 는 할로젠이고, R^I 은 바람직하게는 탄소수 1-8 의 알킬 라디칼임) 의 티타늄 화합물이 반응하는 단계 (a) 를 포함하는 방법으로 수득된다. 그 촉매는 수은법에 의해 측정되는 반경 1 μm 이하의 공극 (pore) 으로 인한 공극률이 0.3 cm^3/g 이상이고, Cl/Ti 몰비가 29 미만인 사실이 특징이다. 더욱이, Mg/Al 몰비가 1 ~ 35 범위이고, "LA" 인자 ("LA" 인자는 고체 촉매 성분에 존재하는 음이온의 총 몰당량으로 충족되지 않는 고체 촉매 성분에 존재하는 양이온의 총 몰당량을 충족시키기 위한 부족한 음이온 종의 몰당량이며, 음이온과 양이온의 몰당량은 모두 Ti 몰량에 참조됨) 가 0.5 초과인 것이 특징이다. 상기 문헌에 개시된 촉매는 실제로 넓은 MWD 를 갖는 중합체를 높은 수율로 생산하는데 효과적이며, 또한 양호한 형태 안정성을 갖는다. 그러나, 수득되는 중합체는 블로우 성형 응용물에 적합하지 않은 용융 강도/스웰 밸런스를 갖는다.

[0015] 특히 폴리에틸렌이 너무 작은 스웰을 나타내는 경우, 몰드 (mold) 의 극단, 예컨대 블로우-성형된 병의 손잡이를 적절히 충전하는 것이 곤란하거나 불가능할 수 있다. 용융 강도는 몰드 닫힘 (mold closing) 및 인플레이션 (inflation) 전에 패러슨 (parison) 이 변형되고 처지는 (sag) 정도를 결정한다. 용융물은 다이를 떠나면서 신장되며, 이러한 패러슨 처침은 패러슨 치수에 영향을 미친다. 높은 용융 강도가 많은 용융물에 필수적이다. 높은 용융 강도 및 높은 압출 스웰 둘다가 바람직하지만, 일반적으로는 용융 강도가 증가하면 압출 스웰이 감소한다.

[0016] US 3,953,414 는 크기가 일반적으로는 1 과 300 마이크로 사이에 포함되는, 바람직하게는 30 ~ 180 마이크로인 용융 상태인 또는 물에 용해된 수화 Mg 이할로겐화물, 더욱 특히 용융된 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 를 분무한 뒤에, Mg 이할로겐화물의 가수분해를 피하면서 상기 입자를 피제어 부분 탈수에 적용하여 결정체의 물 함량이 Mg 이할로겐화물 1 mole 당 H_2O 4 mole 미만의 값이 되게 한 후, 일반적으로는 100 °C 초과 의 온도로 가열된, 할로겐화 Ti 화합물, 더욱 특히 $TiCl_4$ 를 포함하는 액체 매질 중에서 부분 탈수된 Mg 이할로겐화물 입자를 반응시키고, 마지막으로 뜨거운 $TiCl_4$ 와의 추가 반응에 의해 미반응 Ti 화합물을 Mg 이할로겐화물 입자로부터 제거함으로써 수득되는 양호한 형태 안정성을 갖는 촉매 성분을 기술한다. 상기 문헌은 상기 촉매가 넓은 MWD 중합체를 제조하는데 적합한지 여부 또는 그러한 중합체가 블로우 성형에 적합한지 여부를 명시하지 않는다. 그러나, 중합 활성이 충분하지 않은 것은 분명하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 놀랍게도 이제 넓은 분자량 분포 및 블로우 성형 응용물에 적합한 특성을 갖는 에틸렌 중합체를 더 높은 중합 활성으로 제조할 수 있는 고체 촉매 성분이 발견되었다. 그 촉매 성분이 높은 형태 안정성을 갖고 기상 중합 공정에서 유리하게 사용될 수 있다는 점을 주의하는 것이 중요하다. 상기 촉매 성분은 Mg, Ti, 및 할로겐 원자를 포함하며, (a) Ti 원자가 상기 촉매 성분의 총 중량에 대하여 4 % 초과 의 양으로 존재하고, (b) Mg 과 Ti 원자의 양이 Ti/Mg 몰비가 1 미만 이 되게 하는 양이고, (c) X-선 회절 스펙트럼이 47.0° 와 52.0° 사이의 2θ 회절각 범위에서 $48.0 \pm 0.2^\circ$, 및 $50.2 \pm 0.2^\circ$ 의 회절각 2θ 에서 2 개 이상의 회절 피크가 존재하는 것이 특징이다.

[0018] 일반적으로는, 가장 강한 회절 피크는 $50.2 \pm 0.2^\circ$ 의 2θ 에서의 피크이다. 바람직하게는, 다른 회절선의 강도는 가장 강한 회절선의 강도의 0.8 배 미만이다.

[0019] 바람직하게는 X-선 회절 스펙트럼이 23° 와 28° 사이의 2θ 회절각 범위에서 $25.3 \pm 0.2^\circ$ 의 회절각 2θ 에서 1 개 이상의 회절 피크가 존재한다. 가장 바람직하게는, 그의 강도는 $48.0 \pm 0.2^\circ$ 의 2θ 회절각에서의 회절 피크의 강도의 0.8 배 미만이다.

[0020] 더욱더 바람직하게는 $12.5 \pm 0.2^\circ$ 의 회절각 2θ 에서 또다른 회절 피크가 존재하고, 그의 강도는 바람직하게는 $25.3 \pm 0.2^\circ$ 의 2θ 회절각에서의 회절 피크의 강도의 0.9 배 미만이다.

[0021] 바람직하게는, Ti/Mg 몰비가 0.9 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.85 ~ 0.14 범위이다. 티타늄 원자의 양은 바람직하게는 4.5 % 초과, 더욱 바람직하게는 5.5 % 초과, 특히 7 중량% 초과이다. 바람직한 구현예에 따르면, 80 % 초과 의 티타늄 원자가 +4 원자가 상태이고, 더욱 바람직하게는, 실질적으로 모든 티타늄 원자가 +4 원자가 상태이다. 본 출원 전체에서 "실질적으로 모든 티타늄 원자가 4 원자가 상태" 라는 표현은 95 % 이상의 Ti 원자가 4 원자가 상태임을 의미한다.

[0022] 제조 공정에 따라, 본 발명의 촉매는 잔류량의 OR 기 (식 중, R 은 C1-C20 탄화수소기임) 를 함유할 수 있다.

[0023] 본 발명의 촉매 성분은 또다른 부가적인 흥미로운 특색을 또한 나타낸다. 이하 보고되는 방법에 따라 탐지되는 고체 촉매 성분 상의 음이온의 총량은 OR 기의 존재 가능성을 고려한다 하더라도 통상적으로는 Mg, Ti 를 비제한적으로 포함하는 양이온에서 유래하는 양 원자간의 총합을 충족시키기에는 충분하지 않다. 다시 말해서, 본 발명의 촉매에서 양이온의 총 원자수를 충족시키기 위한 특정량의 음이온이 종종 부족하다는 점을 알았다. 본 발명에 따르면, 이러한 부족량은 "LA" 인자 ("LA" 인자는 고체 촉매 성분에 존재하는 음이온의 총 몰당량으로 충족되지 않는 고체 촉매 성분에 존재하는 양이온의 총 몰당량을 충족시키기 위한 부족한 음이온 종의 몰당량이며, 음이온과 양이온의 몰당량은 모두 Ti 몰량에 참조됨) 로서 정의된다.

[0024] LA 인자는 먼저 분석으로 탐지되는 모든 음이온과 양이온의 몰 함량을 결정함으로써 결정된다. 그 후, 음이온 (Cl^- 및 OR^- 을 비제한적으로 포함함) 및 양이온 (Mg, 및 Ti 을 비제한적으로 포함함) 모두에 대한 몰 함

량은 Ti 몰량 (그러므로 몰 유닛 (molar unit) 로 여겨짐) 으로 나눔으로써 Ti 에 참조된다. 이후, 충족될 양이온의 몰당량의 총수가 예를 들어 Mg^{++} 의 몰량 (Ti 에 참조됨) 에 2 를 그리고 Ti^{+4} 의 몰량 (몰 유닛) 에 4 를 곱함으로써 계산된다. 이렇게 수득된 총 값을 그 후 음이온, 예를 들어 Cl 및 OR 기에서 유래하는 몰당량 (항상 티타늄에 참조됨) 의 합계와 비교한다. 이러한 비교로 얻은 차이, 특히 음이온 몰당량에 관하여 수득되는 음 밸런스가 LA 인자를 나타낸다.

[0025] "LA" 인자는 통상적으로는 0.5 초과, 바람직하게는 1 초과, 더욱 바람직하게는 1.5-6 범위이다.

[0026] 본 발명의 제한적 해석으로 이해되지 않으면서, 2 개 이상의 금속 원자가 [-O-] 가교에 의해 커플링되어 있는 화합물의 형성과 LA 인자가 관련되는 것이 가능하다.

[0027] 바람직하게는 본 발명의 촉매 성분은 염화 마그네슘 상에 지지된 1 개 이상의 Ti-할로젠 결합을 갖는 Ti 화합물을 포함한다. 바람직한 티타늄 화합물은 식 $Ti(OR^{III})_nX_{4-n}$ (식 중, n 은 0 내지 1 의 수 (0 과 1 을 포함함) 이고, R^{III} 은 탄소수 2-8 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이고, X 는 할로젠임) 을 가지며, 바람직하게는 일정량의 $TiOCl_2$ 화합물과 조합되어 있으며, 이는 RX 측정을 통해 탐지되거나 LA 인자를 통해 추론될 수 있다. 특히 R^{III} 은 n-부틸, 이소부틸, 2-에틸헥실, n-옥틸 및 페닐일 수 있고; X 는 바람직하게는 염소이다. 바람직한 티타늄 화합물은 $TiCl_4$ 및 $TiCl_3OEt$ 이다.

[0028] 또한 본 발명의 촉매 성분은 부가적 전이금속 화합물, 특히 Hf 유도체를 함유할 수 있다. 바람직한 하프늄 화합물은 식 $Hf(OR^V)_nX_{4-n}$ (식 중, n 은 0 내지 1 의 수 (0 과 1 을 포함함) 이고, R^V 는 탄소수 2-8 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이고, X 는 할로젠임) 을 갖는다. 특히 R^V 는 n-부틸, 이소부틸, 2-에틸헥실, n-옥틸 및 페닐일 수 있고; X 는 바람직하게는 염소이다. $HfCl_4$ 가 가장 바람직하다.

[0029] 본 발명의 성분은 예를 들어 에테르, 에스테르, 아민 및 케톤 중에서 선택되는 전자 공여체 화합물 (내부 공여체) 을 또한 포함할 수 있다.

[0030] 고체 촉매 성분의 제조는 여러 가지 방법에 따라 수행될 수 있다.

[0031] 바람직한 일반적 방법에 따르면, 고체 촉매 성분은 상기 식의 티타늄 화합물을 식 $MgCl_2 \cdot pH_2O$ (식 중, p 는 0.1 과 6 사이, 바람직하게는 0.5 ~ 3.5, 바람직하게는 1 ~ 3 의 수임) 의 부가생성물에서 유래하는 염화 마그네슘과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 부가생성물은 물과 염화 마그네슘을 혼합한 후, 그 용액을 분무-냉각 기술에 의해 분무하여 구형 $MgCl_2 \cdot pH_2O$ 입자를 수득하고, 이를 원하는 경우 부분적으로 건조시켜 물 함량을 낮춤으로써 구형으로 적절하게 제조될 수 있다.

[0032] 또다른 구현예에 따르면, $MgCl_2 \cdot pH_2O$, 부가생성물은 $MgCl_2 \cdot nEtOH$ 부가생성물 (식 중, n 은 1 ~ 6 임) 에서 알코올을 열적으로 제거함으로써 차례로 수득되는 다공성 $MgCl_2$ 를 수화시켜 수득될 수 있다.

[0033] 이러한 유형의 부가생성물은 일반적으로는 부가생성물의 용융 온도 (100-130 °C) 에서 교반 조건 하에 작업하면서, 부가생성물과 혼합되지 않는 불활성 탄화수소의 존재 하에 알코올과 염화 마그네슘을 혼합함으로써 수득될 수 있다. 그 후, 에멀전이 신속히 켜짐으로써, 부가생성물이 구형 입자 형태로 고체화된다. 이들 구형 부가생성물의 대표적인 제조 방법이 예를 들어 USP 4,469,648, USP 4,399,054, 및 WO98/44009 에 보고되어 있다. 또다른 유용한 구형화 방법은 예를 들어 USP 5,100,849 및 4,829,034 에서 기술된 분무 냉각법이다.

[0034] 일반적으로는 이들 알코올 제거된 부가생성물은 또한 반경이 0.1 μm 이하인 공극으로 인한 공극률 (수은법에 측정됨) 이 0.15 ~ 2.5 cm^3/g , 바람직하게는 0.25 ~ 1.5 cm^3/g 범위인 것이 특징이다.

[0035] 운동 상태로 유지되는 이들 부가생성물에 원하는 물/Mg 비율이 수득될 때까지 물이 서서히 첨가될 수 있다.

[0036] Ti 화합물과의 반응은 바람직하게는 적절한 양 및 유형의 티타늄 화합물이 $MgCl_2$ 지지체 상에 남게 하는 조건 하에 수행된다. 이를 위하여 $MgCl_2 \cdot pH_2O$ 부가생성물을 차가운 $TiCl_4$ (일반적으로는 -5 ~ 0 °C) 에 현탁시킨 후, 혼합물을 120-140 °C 로 가열하고, 이 온도에서 2.5-10 시간 동안 유지함으로써 공정을 수행하는 것이 바람직함이 밝혀졌다. 그 후, 온도가 약 80-100 °C 로 감소되고, 혼합물이 부가적 1-100 분 동안 반응되

게 할 수 있다. 그 후, 액상이 제거되고, 고체가 불활성 탄화수소로 세척된다.

[0037] 이러한 방법으로 수득되는 촉매의 총 공극률은 일반적으로는 0.15 와 1.2 cm³/g 사이에 포함된다.

[0038] 마지막 일반적 방법으로 수득되는 촉매에 대한 BET 방법으로 측정되는 표면적은 일반적으로는 150 미만이고, 특히 30 과 70 m²/g 사이에 포함된다. BET 방법으로 측정되는 공극률은 일반적으로는 0.1 과 0.5 사이에 포함되고, 바람직하게는 0.15 ~ 0.4 cm³/g 이다.

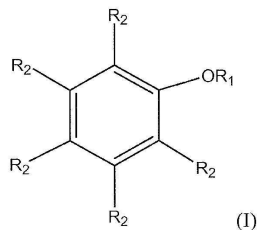
[0039] 더욱이, 마지막 일반적 방법으로 수득되는 경우 고체 성분의 입자는 실질적으로 구형태를 가지며, 평균 직경이 5 와 150 μm 사이에 포함된다. 입자가 실질적으로 구형태를 갖는다는 것은, 더 긴 축과 더 짧은 축 사이의 비율이 1.5 이하, 바람직하게는 1.3 미만임을 의미한다. 이는 슬러리 중합에 유용한 작은 평균 입자 크기 (5-20 μm 범위) 를 갖는 성분 및 특히 기상 중합에 적합한 중간 큰 입자 크기 (30 μm 초과) 를 갖는 성분 둘다의 제조를 허용한다. 또한 입자 크기 분포가 좁아서 촉매 입자의 SPAN 이 0.7 과 1.3 사이에 포함

되고, 바람직하게는 0.8 ~ 1.2 이다. SPAN 은 비율 $\frac{P90 - P10}{P50}$ (식 중, P90 은 총 부피의 90 % 의 입자가 그 값보다 작은 직경을 갖는 직경 값이고; P10 은 총 부피의 10 % 의 입자가 그 값보다 작은 직경을 갖는 직경 값이고, P50 은 총 부피의 50 % 의 입자가 그 값보다 작은 직경을 갖는 직경 값임) 의 값으로서 정의된다.

[0040] 본 발명의 촉매 성분은 유기-Al 화합물과의 반응에 의하는 알파-올레핀 CH₂=CHR^{VIII} (식 중, R^{VIII} 은 수소 또는 탄소수 1-12 의 탄화수소 라디칼임) 의 중합용 촉매를 형성한다. 특히 바람직한 것은 Al-트리히드로카르빌 화합물 예컨대 트리알킬 화합물 및 트리알케닐 화합물이다. 비제한적 예는 Al-트리메틸, Al-트리에틸, Al-트리-n-부틸, Al-트리아이소부틸 및 이소프로필 알루미늄 및 트리아이소프레닐 알루미늄이다. Al/Ti 비율은 일반적으로는 20 과 800 사이에 포함된다.

[0041] 원하는 경우, 외부 공여체가 촉매계의 제조에 사용되거나 중합 반응기에 직접 첨가될 수 있다.

[0042] 외부 공여체는 바람직하게는 하기 식을 갖는 것으로부터 선택된다:



[0043]

(식 중,

[0045] R₂ 는 서로 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 또는 원소의 주기율표의 13-17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 함유하는 C₁-C₂₀ 탄화수소 라디칼, 또는 식 -OR₁ 의 알콕시기이고, 2 개 이상의 R₂ 기가 함께 연결되어 고리를 형성할 수 있고; R₁ 은 원소의 주기율표의 13-17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 함유하는 C₁-C₂₀ 탄화수소 라디칼임).

[0046] 바람직하게는, 1 개 이상의 R₂ 가 -OR₁ 이다.

[0047] 일반적으로는, 2 개의 -OR₁ 기가 서로 오르토 위치에 있는 것이 바람직하다. 따라서, 1,2-디알콕시벤젠, 2,3-알킬디알콕시벤젠 또는 3,4-알킬디알콕시벤젠이 바람직하다. 다른 R₂ 기들은 바람직하게는 수소, C1-C5 알킬기 및 OR₁ 기로부터 선택된다. 2 개의 R₂ 가 알콕시기 OR₁ 인 경우 트리알콕시벤젠 유도체가 수득되고, 이 경우 세번째 알콕시가 다른 2 개의 알콕시에 인접해 있거나 (오르토), 가장 가까운 알콕시기에 대해 메타 위치에 있을 수 있다. 바람직하게는, R₁ 은 C1-C10 알킬기, 더욱 바람직하게는 C1-C5 선형 또는 분지형 알킬기로부터 선택된다. 선형 알킬이 바람직하다. 바람직한 알킬은 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸 및 n-펜틸이다.

[0048] 1 개 이상의 R₂ 가 C1-C5 선형 또는 분지형 알킬기인 경우, 알킬-알콕시벤젠이 수득된다. 바람직하게는,

R₂ 는 메틸 또는 에틸로부터 선택된다. 바람직한 구현예에 따르면 1 개의 R₂ 가 메틸이다.

- [0049] 바람직한 서브클래스 중 하나는 디알콕시톨루엔의 서브클래스이며, 이 클래스 중에서 바람직한 일원은 2,3-디메톡시톨루엔, 3,4-디메톡시톨루엔, 3,4-디에톡시톨루엔, 3,4,5-트리메톡시톨루엔이다.
- [0050] 본 발명의 성분은 바람직하게는 구형태이며, 이로부터 수득되는 촉매는 여러 유형의 올레핀 중합체의 제조 공정에서 이용될 수 있다.
- [0051] 예를 들어 하기가 제조될 수 있다: 에틸렌 단독중합체 및 에틸렌과 탄소수 3-12 의 알파-올레핀의 공중합체를 포함하는, 고밀도 에틸렌 중합체 (HDPE, 밀도: 0.940 g/cm³ 초과); 에틸렌 유래 단위의 몰 함량이 80 % 초과인, 탄소수 3-12 의 알파-올레핀 1 개 이상과 에틸렌과의 공중합체로 이루어지는 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE, 밀도: 0.940 g/cm³ 미만) 및 극저밀도 및 초저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE 및 ULDPE, 밀도: 0.920 g/cm³ 미만 ~ 0.880 g/cm³); 에틸렌 유래 단위의 함량이 약 30 과 70 중량% 사이에 포함되는, 에틸렌과 프로필렌의 탄성 공중합체 및 에틸렌 및 프로필렌과 보다 적은 비율의 디엔과의 탄성 삼원공중합체, 이소택틱 (isotactic) 폴리프로필렌, 및 프로필렌 유래 단위의 함량이 85 중량% 초과인 프로필렌 및 에틸렌 및/또는 기타 알파-올레핀의 결정질 공중합체; 프로필렌, 및 30 중량% 이하의 에틸렌을 함유하는 프로필렌과 에틸렌의 혼합물의 순차 중합으로 수득되는 내충격성 프로필렌 중합체; 1-부텐 유래 단위의 수가 10 과 40 중량% 사이에 포함되는 프로필렌과 1-부텐의 공중합체.
- [0052] 그러나, 전술한 바와 같이 본 발명의 촉매는 넓은 MWD 중합체, 특히 넓은 MWD 에틸렌 단독중합체 및 20 mole% 이하의 더 높은 α-올레핀 예컨대 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐을 함유하는 공중합체의 제조에 특히 적합하다.
- [0053] 특히 본 발명의 촉매는, 상기와 같이 정의되는 F/P 비율의 높은 비율로 증명되는 넓은 분자량 분포를 갖고, 또한 블로우 성형 응용에 적합한 일련의 특성을 갖는 에틸렌 중합체를 단일 중합 단계에서도 제조할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 촉매는 임의의 종류의 중합 공정에서 액상 및 기상 공정 둘다에서 사용될 수 있다. 고체 촉매 성분의 평균 입자 크기가 작은, 예컨대 30 μm 미만, 바람직하게는 5 ~ 20 μm 범위인 촉매는 불활성 매질에서의 슬러리 중합에 특히 적합하며, 이는 교반 탱크 반응기 또는 루프 반응기에서 연속적으로 수행될 수 있다. 바람직한 구현예에서 상기 평균 입자 크기가 작은 고체 촉매 성분은 각각의 반응기에서 상이한 분자량 및/또는 상이한 조성을 갖는 중합체를 생산하는 2 개 이상의 캐스케이드 루프 또는 교반 탱크 반응기에서 사용하기에 특히 적합하다. 고체 촉매 성분의 평균 입자 크기가 중간/큰 예컨대 30 μm 이상, 바람직하게는 50 ~ 100 μm 범위인 촉매는 교반 또는 유동층 기상 반응기에서 수행될 수 있는 기상 중합 공정에 특히 적합하다.
- [0055] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 설명하기 위해 제공되며, 본 발명을 제한하지 않는다.
- [0056] 특성들을 하기 방법에 따라 측정한다:
- [0057] - 질소를 이용한 공극률 및 표면적: B.E.T. 방법 (Carlo Erba 사제 SORPTOMATIC 1900 장비를 사용) 에 따라 측정함.
- [0058] - 수은을 이용한 공극률 및 표면적:
- [0059] Carlo Erba 사제 "포로시미터 (Porosimeter) 2000 시리즈" 를 사용하여 측정을 수행한다.
- [0060] 공극률을 압력 하의 수은의 흡수로 측정한다. 이러한 측정을 위해 수은 저장소 및 고진공 펌프 (1?10⁻² mbar) 에 연결된 보정된 팽창계 (직경 3 mm) CD₃ (Carlo Erba) 를 사용한다. 계량된 양의 샘플을 팽창계 내에 배치한다. 그 후 장비를 고진공 (<0.1 mm Hg) 하에 배치하고, 이 조건에서 20 분 동안 유지한다. 그 후 팽창계를 수은 저장소에 연결하여, 수은이 팽창계 상의 10 cm 높이에 표시된 레벨에 도달할 때까지 서서히 흘러 들어가게 한다. 팽창계를 진공 펌프에 연결하는 밸브를 닫은 후, 질소로 수은 압력을 140 kg/cm² 까지 점진적으로 증가시킨다. 압력의 영향 하에 수은이 공극으로 들어가고, 레벨이 재료의 공극률에 따라 낮아진다.
- [0061] 전체 공극률 및 1 μm 이하의 공극으로 인한 공극률 (cm³/g), 공극 분포 곡선, 및 평균 공극 크기를 인가 압력 값 및 수은의 부피 감소 (이들 데이터는 모두 C. Erba 사제 "MILESTONE 200/2.04" 프로그램이 설치된 컴퓨터와 연합된 포로시미터에 의해 제공되고 정교화됨 (elaborated)) 의 함수인 적분 공극 분포 곡선으로부터 직접 계산한다.

- [0062] - MIE 흐름 지수: ASTM-D 1238
- [0063] - MIF 흐름 지수: ASTM-D 1238
- [0064] - MIP 흐름 지수: ASTM-D 1238
- [0065] - 벌크 밀도: DIN-53194
- [0066] - 유효 밀도: ASTM-D 792
- [0067] X-선 회절 스펙트럼
- [0068] Bruker D8 Advance 분말 회절계를 사용하여 X-선 회절 스펙트럼을 수집했다. $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) 을 사용하여 $5^\circ \sim 60^\circ$ 의 2θ 범위에서 0.2° 의 증분 단계 및 12 초의 수집 시간으로 스펙트럼을 기록했다. Silicon 에 대한 ASTM 27-1402 표준을 사용하여 기구를 보정했다. X-선 패턴을 획득하는 동안, 분말을 N_2 분위기 내에 유지할 수 있는 맞춤형 기밀 샘플 홀더로 샘플을 둘러쌌다.
- [0069] 스웰 측정
- [0070] 제로 랜드 다이 스웰 (Zero-land die swell) (So) 을 사용하여 본질적 제로 랜드 길이를 갖는 다이를 통해 압출된 샘플에 대한 압출 스웰의 정도를 정량화한다. So 를 측정하기 위해, 샘플을 Instron 3211 모세관 레오미터 내에 로딩하고, 190°C 에서 용융시킨 후, 원통형 다이 (직경 = $0.034''$; 길이 = $0.0''$) 를 통해 1025 s^{-1} 의 전단 속도로 압출시킨다. 압출된 가닥의 직경을 다이의 출구 근처에 부착된 LaserMike 마이크로미터 (Model 192-10) 를 사용하여 측정한다. 다이 스웰을 구멍 직경에 대한 가닥 직경의 증가 백분율로서 보고한다.
- [0071] 용융 강도
- [0072] 용융 강도를 유동학적으로 측정하여, $2 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ 의 복소 탄성률 및 190°C 의 온도에서의 복소 점도 (ETA^*) 값 (포와즈) 으로서 보고한다 (J.M. Dealy 및 K.F. Wissburn, "Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing", Van Nostrand Reinhold, New York, 1990 에 따름).
- [0073] 에틸렌 중합 (HDPE) 에 대한 일반적 슬러리 절차
- [0074] 70°C 에서 N_2 스트림 하에 탈기된, 4 리터 스테인레스 스틸 오토클레이브 내로, 1600 cc 의 무수 헥산, 0.1 g 의 구형 성분 및 0.3 g 의 트리이소부틸알루미늄 (Tiba) 을 도입했다. 전체를 교반하고, 75°C 로 가열한 후, 7 bar 의 H_2 및 7 bar 의 에틸렌을 공급했다. 2 시간 동안 중합을 지속하고, 중합하는 동안 에틸렌을 공급하여 압력을 일정하게 유지했다.
- [0075] 기상 에틸렌 중합 (HDPE) 에 대한 일반적 절차
- [0076] 기체-순환 시스템, 사이클론 분리기, 열 교환기, 온도 및 압력 지시기, 에틸렌, 프로판, 수소 공급 라인, 및 촉매 예비-중합용 1 L 스틸 반응기가 설치된 15.0 리터 스테인레스 스틸 유동층 반응기 내로 촉매계를 주입했다.
- [0077] 기상 장비를 12 시간 동안 40°C 에서 순수한 질소로 플럭싱 (fluxing) 하여 청정화한 후, 30 분 동안 80°C 에서 0.2 g 의 TIBA 를 함유하는 프로판 (10 bar, 부분압) 혼합물을 순환시켰다. 그 후 감압하고, 반응기를 순수한 프로판으로 세척하고, 85°C 로 가열하고, 마지막으로 프로판 (16 bar, 부분압), 에틸렌 (3.5 bar, 부분압) 및 수소 (3.5 bar, 부분압) 를 로딩했다.
- [0078] 100 mL 3 목 유리 플라스크에 20 mL 의 무수 헥산, 1.5 g 의 TIBA, 및 0.19 g 의 촉매 성분을 이 순서로 도입했다. 이들을 함께 혼합하고, 실온에서 5 분 동안 교반한 후, 프로판 흐름 중에 유지되는 1-L 반응기 내에 도입했다.
- [0079] 프로판 초과압력을 사용하여, 활성화된 촉매를 기상 반응기 내로 주입했다. 최종 압력은 약 23 bar 였고, 120 분 동안 85°C 에서 중합하는 동안 에틸렌을 공급함으로써 이 압력을 일정하게 유지했다.
- [0080] 끝으로, 반응기를 감압하고, 온도를 30°C 로 하강시켰다.
- [0081] 실시예

실시예 1

구형 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 부가생성물의 제조

150 mm 직경 유리 유동층 반응기에서 구형 염화 마그네슘 2-수화물 착물의 샘플을 제조했다. 유리 자켓 달린 반응기에 유동화 질소 및 반응기 본체 둘다에 대한 전용 가열 시스템을 설치했다. 유동화 질소 흐름을 1200 ℓ/h 에서 유지하여 시작 물질로서 사용되는 구형 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ 지지체의 양호한 유동화를 제공했다.

45.1 중량% 에틸 알코올, 1.7 중량% 물, 53.2 중량% 염화 마그네슘의 화학 조성을 갖는 이들 지지체를 유동층 반응기 (5949 g) 내로 로딩하고, 3 hrs 안에 60 °C 에서 110 °C 로 데운 후, 추가 시간 동안 110 °C 에서 유지했다. 그 시간 후 (약 40 중량% EtOH 의 조성으로) 약 100 ml/h 의 공급 속도로 작동하는 정밀 용적 측정 연동 펌프를 이용하여 보정된 양의 물 (1198 g) 을 반응기에 첨가했다. 물을 유동화 (자켓 달린) 질소선에 직접 공급하고, 104-106 °C 로 데운 후, 유동층 반응기에 도입했다. 85 와 94 °C 사이에서 작동하는 유동화 그리드 바로 밑에서 습한 질소 스트림을 측정하고 기록했다. 수증기에 농축된 질소는 지지체로부터 에탄올을 제거하고, 이를 자신의 물로 대체하는 일을 했다. 반응기 내에 약 11.5 hrs 동안 연속적으로 물을 공급한 후 원하는 총량의 물을 공급하면서, 유동화 질소로 반응기로부터 에탄올을 제거했다. 반응기 뒤 질소선의 사이클론 구역에서 응축된 에탄올 부분을 수집했다 (선택된 유동화 조건에서는 사이클론 내에서 미립자 또는 고체가 발견되지 않고, 520 ml 의 에탄올이 모아지고 회수되었다). 에탄올이 제거되고 물이 지지체 상에 도입되는 동안, 염화 마그네슘과 물과의 반응의 발열 거동으로 인해, 특히 제조의 마지막 부분에서, 온도 (유동층 벌크 온도) 가 97-108 °C 범위에서 상승했다. 물 부가를 완료한 후, 지지체를 실온으로 냉각시키고 방출시켰다 (4212 g, 이론적 예상 중량에 비해 96.9 % 의 마그네슘 중 수율/회수율에 상응함). 화학적 분석으로 잔류 0.3 중량% 에탄올 함량, 27.3 중량% 의 물, 및 18 % 의 원소 마그네슘을 밝혔다.

고체 성분의 제조

교반기가 설치된 40 L 스틸 오토클레이브 내로, 0 °C 의 온도에서 상술된 바와 같이 제조된 구형 지지체 1760 g 과 함께 35 L 의 TiCl_4 를 도입했다.

슬러리를 가열하고, 4.5 h 동안 135 °C 에서 교반 하에 유지했다. 그 후, 교반 하에, 온도를 80 °C 까지 하강시키고, 추가로 30' 동안 일정하게 유지했다.

그 후 교반을 중단하고, 사이펀으로 반응기로부터 액체를 빨아들였다. 헥산 세척을 6 회 (60 °C 에서 2 회 + 25 °C 에서 4 회) 실시했다.

구형 고체 성분을 방출하고, 약 50 °C 에서 진공 하에 건조시켰다 (1.855 g 의 깨끗한 촉매를 회수했다).

고체의 조성은 다음과 같았다:

Ti	11.5 중량%
Mg	15.5 중량%
Cl	60.8 중량%
Solv.	2.90 중량%
L.A. 인자	2.2

실시예에서 제조된 촉매의 X 선 회절 패턴 (상기 본문에 기술된 방법에 따라 기록됨) 은 각각 48.3° 및 50.0° 의 2θ 값에서 2 개의 상이한 피크 및 25.3° 의 2θ 값에서 1 개의 피크를 보였다.

[0097] 본문에 기술된 방법론에 따라 공극률 측정을 수행했고, 결과가 아래 보고되어 있다:

B.E.T. (SORPTOMATIC 1900)		포로시미터 2000 시리즈 (Hg)			
공극률	표면적	총 공극률	총 표면적	1 이하의	1 이하의
cc/g	m ² /g	Cc/g	m ² /g	공극률 cc/g	표면적 m ² /g
0.32	72.9	0.78	29.9	0.67	29.9

[0098]

[0099] 이렇게 수득된 촉매를 일반적 슬러리 절차에 따른 HDPE 중합에서 하기 특성을 갖는 100 g 의 중합체를 수득하여 평가했다:

[0100] MIF = 1.3 g/10'

[0101] Bdp = 0.381 (구형태)

[0102] 또한, 상기 촉매를 일반적 기상 중합에서 사용하여 하기 특성을 갖는 135 g 의 중합체를 수득하였다:

[0103] 중합체 벌크 밀도 = 0.490 g/cc (구형태)

[0104] MIE = 0.86 g/10'

[0105] MIP = 3.6 g/10'

[0106] MIF = 48.5 g/10'

[0107] 스웰 (So@1025 1/sec) = 345

[0108] 용융 강도 (G*=2kPa 에서의 ETA*) = 1.1E+05 포와즈

[0109] 실시예 2

[0110] 구형 MgCl₂-H₂O 부가생성물의 제조

[0111] MgCl₂ 및 물로 이루어지는 구형 지지체를 실시예 1 에서 기술한 절차에 따라 제조했다.

[0112] 고체 성분의 제조

[0113] 교반기를 갖춘 40 L 스틸 오토클레이브 내로, 0 °C 의 온도에서 상술된 바와 같이 제조된 구형 지지체 1750 g 과 함께 35 L 의 TiCl₄ 를 도입했다.

[0114] 슬러리를 가열하고, 4.5 h 동안 135 °C 에서 교반 하에 유지했다. 그 후, 교반 하에 온도를 90 °C 까지 하강시키고 추가로 30' 동안 일정하게 유지했다.

[0115] 그 후 교반을 중단하고, 사이펀으로 반응기로부터 액체를 빨아들였다. 헥산 세척을 6 회 (60 °C 에서 2 회 + 25 °C 에서 4 회) 실시했다.

[0116] 구형 고체 성분을 방출하고, 약 50 °C 에서 진공 하에 건조시켰다 (1.670 g 의 깨끗한 촉매를 회수했다).

[0117] 고체의 조성은 다음과 같았다:

[0118] Ti 11.2 중량%

[0119] Mg 15.2 중량%

[0120] Cl 58.3 중량%

[0121] Solv. 3.10 중량%

[0122] L.A. 인자 2.3

[0123] 실시예에서 제조된 촉매의 X 선 회절 패턴은 각각 48.3° 및 50.0° 의 2θ 값에서 2 개의 상이한 피크 및 25.3

° 의 2θ 값에서 1 개의 피크를 보였다.

[0124] 이렇게 수득된 촉매를 일반적 슬러리 절차에 따른 HDPE 중합에서 하기 특성을 갖는 170 g 의 중합체를 수득하여 평가했다:

[0125] MIF = 1.3 g/10'

[0126] MIP = 0.13 g/10'

[0127] Bdp = 0.346 (구형태)

[0128] 또한, 상기 촉매를 일반적 기상 중합에서 100 mL 3 목 유리 플라스크에 20 mL 의 무수 헥산, 0.75 g 의 TIBA, 및 0.18 g 의 촉매를 이 순서로 도입한 점만 다르게 하여 사용하였다. 이들을 함께 혼합하고, 실온에서 5 분 동안 교반한 후, 프로판 흐름 중에 유지되는 1-L 반응기 내에 도입했다.

[0129] 프로판 초과압력을 사용하여, 활성화된 촉매를 기상 반응기 내로 주입했다. 최종 압력은 약 23 bar 였고, 120 분 동안 95 °C 에서 중합하는 동안 에틸렌을 공급함으로써 이 압력을 일정하게 유지했다.

[0130] 끝으로, 반응기를 감압하고, 온도를 30 °C 로 하강시켰다. 수집된 중합체는 질소 흐름 하에 70 °C 에서 건조되었고 (140 g 수득됨), 하기 특성을 보였다:

[0131] 중합체 벌크 밀도 = 0.456 g/cc (구형태)

[0132] MIE = 0.36 g/10'

[0133] MIP = 1.4 g/10'

[0134] MIF = 24.8 g/10'

[0135] 다이 스웰 (So@1025 1/sec) = 336

[0136] 용융 강도 (G*=2kPa 에서의 ETA*) = 2.90E+05 포와즈

[0137] 실시예 3

[0138] 구형 MgCl₂-H₂O 부가생성물의 제조

[0139] MgCl₂ 및 물로 이루어지는 구형 지지체를 실시예 1 에서 기술한 절차에 따라 제조했다.

[0140] 고체 성분의 제조

[0141] 교반기를 갖춘 40 L 스틸 오토클레이브 내로, 0 °C 의 온도에서 상술된 바와 같이 제조된 구형 지지체 1200 g 과 함께 35 L 의 TiCl₄ 를 도입했다.

[0142] 슬러리를 가열하고, 4.5 h 동안 135 °C 에서 교반 하에 유지했다. 그 후, 교반 하에 온도를 90 °C 까지 하강시키고 추가로 30' 동안 일정하게 유지했다.

[0143] 그 후 교반을 중단하고, 사이펀으로 반응기로부터 액체를 빨아들였다. 헥산 세척을 6 회 (60 °C 에서 2 회 + 25 °C 에서 4 회) 실시했다.

[0144] 구형 고체 성분을 방출하고, 약 50 °C 에서 진공 하에 건조시켰다 (1.670 g 의 깨끗한 촉매를 회수했다).

[0145] 고체의 조성은 다음과 같았다:

[0146] Ti 6.7 중량%

[0147] Mg 18.6 중량%

[0148] Cl 64.0 중량%

[0149] Solv. 1.8 중량%

[0150] L.A. 인자 2.0

[0151] 실시예에서 제조된 촉매의 X 선 회절 패턴은 각각 48.3° 및 50.0° 의 2 θ 값에서 2 개의 상이한 피크를 보였다.

[0152] 이렇게 수득된 촉매를 일반적 슬러리 절차에 따른 HDPE 중합에서 하기 특성을 갖는 170 g 의 중합체를 수득하여 평가했다:

[0153] MIF = 3.4 g/10'

[0154] MIP = 0.22 g/10'

[0155] Bdp = 0.346 (구형태)

[0156] 실시예 4

[0157] 고체 성분의 제조

[0158] 평균 입자 크기가 약 46 μm 인 식 $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ 의 구형 지지체를 N_2 스트림 하에 50-150 °C 의 온도 범위에서 열 처리하여, 잔류 알코올 함량이 약 24 % (MgCl_2 1 mole 당 알코올 0.7 mole) 인 구형 입자를 수득했다.

[0159] 교반기를 갖춘 2 ℓ 유리 반응기 내로, 0.9 L 의 TiCl_4 (0 °C), 60 g 의 지지체 및 45 cc 의 $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ 를 조심스럽게 도입했다.

[0160] 전체를 150 분에 걸쳐 135 °C 로 가열하고, 이들 조건을 추가로 5 h 동안 유지했다. 교반을 중단하고 30 분 후 액상을 고체로부터 분리했다. 그 후 무수 헥산 (0.9 ℓ) 에 의한 세척을 6 회 (60 °C 에서 2 회 및 실온에서 4 회) 실시했다.

[0161] 약 50 °C 에서 진공 하에 건조시킨 후, 103 g 의 자유 유동 입자를 회수했다.

[0162] 고체는 하기 특성을 보였다:

[0163] - Ti 18.5 중량%

[0164] - Mg 10.3 중량%

[0165] - Cl 53.7 중량%

[0166] - OEt 0.9 중량%

[0167] - Oi-Pr <0.1 중량%

[0168] 실시예에서 제조된 촉매의 X 선 회절 패턴은 각각 48.3° 및 50.0° 의 2 θ 값에서 2 개의 상이한 피크를 보였다.

[0169] 본문에 기술된 방법론에 따라 공극률 측정을 수행하였고, 결과가 아래 보고되어 있다:

B.E.T. (SORPTOMATIC 1900)		포로시미터 2000 시리즈 (Hg)			
공극률	표면적	총 공극률	총 표면적	1 이하의	1 이하의
cc/g	m ² /g	Cc/g	m ² /g	공극률 cc/g	표면적 m ² /g
0.25	70.8	0.65	34.8	0.478	34.7

[0170]

[0171] 이렇게 수득된 촉매를 아래 보고된 시험에 따른 HDPE 중합 실행에서 평가했다.

[0172] 에틸렌 중합 (HDPE)

[0173] 일반적 절차에 따라 시험을 수행하여 하기 특성을 갖는 120 g 의 중합체를 수득했다:

- [0174] MIF = 3.3 g/10'
- [0175] MIP = 0.16 g/10'
- [0176] Bdp = 0.314 (구형태)
- [0177] **실시예 5**
- [0178] **구형 $MgCl_2-H_2O$ 부가생성물의 제조**
- [0179] $MgCl_2$ 및 물로 이루어지는 구형 지지체를 실시예 1 에서 기술한 절차에 따라 제조했다.
- [0180] **고체 성분의 제조**
- [0181] 교반기를 갖춘 40 L 스틸 오토클레이브 내로, 0 °C 의 온도에서 상술된 바와 같이 제조된 구형 지지체 1750 g 과 함께 35 L 의 $TiCl_4$ 를 도입했다. 그 후, 동일한 온도를 유지하면서, 210 g 의 사염화 하프늄을 반응기 내에 도입했다. 슬러리를 가열하고, 4.5 h 동안 135 °C 에서 교반 하에 유지했다.
- [0182] 그 후 교반을 중단하고, 사이펀으로 반응기로부터 액체를 빨아들였다. 헥산 세척을 6 회 (60 °C 에서 2 회 + 25 °C 에서 4 회) 실시했다.
- [0183] 구형 고체 성분을 방출하고, 약 50 °C 에서 진공 하에 건조시켰다 (1.670 g 의 깨끗한 촉매를 회수했다).
- [0184] 고체의 조성은 다음과 같았다:
- | | | |
|--------|---------|----------|
| [0185] | Ti | 4.5 중량% |
| [0186] | Hf | 5.9 중량% |
| [0187] | Mg | 17.5 중량% |
| [0188] | Cl | 60.0 중량% |
| [0189] | Solv. | 1.4 중량% |
| [0190] | L.A. 인자 | 2.1 |
- [0191] 실시예에서 제조된 촉매의 X 선 회절 패턴 (상기 본문에 기술된 방법에 따라 기록됨) 은 각각 48.3° 및 50.0° 의 2θ 값에서 2 개의 상이한 피크를 보였다.
- [0192] 일반적 절차에 따라 슬러리 중합 시험을 수행하여 하기 특성을 갖는 130 g 의 중합체를 수득했다:
- [0193] MIF = 2.8 g/10'
- [0194] Bdp = 0.423 (구형태)
- [0195] **기상 에틸렌 중합 (HDPE)**
- [0196] 일반적 절차에 따라 시험을 수행하여 하기 특성을 갖는 140 g 의 중합체를 수득했다:
- [0197] 중합체 벌크 밀도 = 0.472 g/cc (구형태)
- [0198] MIE = 0.29 g/10'
- [0199] MIP = 1.5 g/10'
- [0200] MIF = 23.8 g/10'
- [0201] 스웰 (So@1025 1/sec) = 287
- [0202] 용융 강도 ($G^*=2kPa$ 에서의 ETA^*) = 2.30E+05 포와즈
- [0203] **실시예 6**
- [0204] **연속 중합 공정에서의 넓은 MWD PE 의 제조**

촉매 성분이 혼합되어 촉매계를 형성하는 소형 반응기 (예비-접촉 포트), 혼합 수단을 또한 갖춘 이전 단계에서 형성된 촉매계를 수령하는 제 2 용기, 및 프로판에 의한 유동화 조건 하에 유지되는 2 개의 유동층 반응기 (중합 반응기) 가 기본적으로 설치된 연속 가동되는 공장에서 중합 공정을 수행했다.

하기 반응물들을 예비-접촉 포트에 공급했다:

■ 실시예 3 에서 기술된 바와 같이 제조된 고체 촉매 성분

■ 희석제로서의 액체 프로판

■ 알루미늄 알킬 화합물의 용액

온도는 10-60 °C 범위이고, 체류 시간 (제 1 및 제 2 용기) 은 15 분 ~ 2 시간 범위이다. 실시예 3 에서 제조한 촉매를 시험하는데 사용한 특이적 실험 조건이 표 1 에 요약되어 있다.

이렇게 수득된 촉매계를 예비-접촉 구역 (제 1 및 제 2 용기) 으로부터 표 2 에 보고된 조건 하에 작동되는 제 1 기상 유동층 반응기로 직접 공급했다. 그 후 제 1 기상 반응기에서 생산된 중합체를 표 3 에 보고된 조건 하에 작동되는 제 2 기상 반응기로 옮겼다.

최종 반응기로부터 방출된 중합체를 먼저 증열 구역으로 옮긴 후, 70 °C 에서 질소 흐름 하에 건조시킨 후, 계량했다. 중합체 특성이 표 4 에 보고되어 있다.

표 1

예비-접촉						
제 1 용기					제 2 용기	
촉매 (g/h)	AlR ₃ 유형	AlR ₃ / 촉매 (g/g)	시간 (min)	T (°C)	시간 (min)	T (°C)
16	Tiba	5	40	50	27	50

표 2

제 1 유동층 반응기					
C ₂ ⁻ (mol%)	H ₂ /C ₂ ⁻ (mol)	시간 (hr)	P barg	T (°C)	생산량 (kg/h)
15	1.4	1.5	24	75	30.1

표 3 (계속됨)

제 2 유동층 반응기						
시간 (hr)	T (°C)	P barg	C ₂ H ₄ (mol%)	H ₂ / C ₂ ⁻ (mol)	C ₆ - (g/h)	생산량 (kg/h)
2.3	95	24	23	0.072	150	60.9

[0219] 표 4 - 최종 중합체

MIF (g/10')	6.8
MIF/MIP	30.0
벌크 밀도 (kg/d m')	0.489
Hdpe AVRg 크기 마이크로	1033
미립자 < 180 마이크로 중량%	0.2
유효 밀도 g/cc	0.9551
스웰 (So@1025 1/sec)	270
용융 강도 (G*=2kPa 에서의 ETA*)	2.0E+06

[0220]