(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 10/00

(45) 공고일자 1999년05월15일
(11) 등록번호 10-0179374
(24) 등록일자 1998년11월27일

(21) 출원번호	10-1992-0703044	(65) 공개번호	특1993-0701496
(22) 출원일자	1992년11월30일	(43) 공개일자	1993년06월11일
번역문제출일자	1992년11월30일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP 91/00966	(87) 국제공개번호	WO 91/18934
(86) 국제출원일자	1991년05월24일	(87) 국제공개일자	1991년12월12일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 이탈리아 룩셈부르크 네덜란드 스웨덴 그리스 국내특허 : 오스트레일리아 브라질 일본 대한민국 미국		
(30) 우선권주장	P40 17 661.4 1990년06월01일 독일(DE)		
(73) 특허권자	헥스트 아크티엔게젤샤프트 엥겔하르트 라피체 독일연방공화국 데-6230 프랑크푸르트 암 마인 80 포스트파흐 80 03 20		
(72) 발명자	루드비크 뵘 독일연방공화국 데-6234 핫터스하임 암 마인 레온하르트슈트라쎄 36		
(74) 대리인	이병호, 최달용		

심사관 : 조성신

(54) 폴리-1-올레핀의 제조방법

요약

폴릴-1-올레핀, 특히 폴리에틸렌은 티탄, 지르코늄, 바나듐 또는 크롬의 전이 금속 화합물과 마그네슘 알콜레이트의 겔형 분산액을 반응시켜 제조한 전이 금속 성분을 포함하는 지글러 촉매를 사용하여 제조된다. 사용된 조촉매는 유기 알루미늄 화합물이다. 중합체는 높은 수율 내지 매우 높은 수율로 수득되고, 중합체의 입자 크기 분포를 조절하는 것이 가능하다.

명세서

[발명의 명칭]

폴리-1-올레핀의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 겔형 마그네슘 알콜레이트 분산액을 기본으로 하는 촉매를 사용하여 폴리-1-올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

고체는 티탄, 지르코늄, 바나듐 또는 크롬과의 반응에 의해 마그네슘 알콜레이트 $Mg(OR^1)(OR^2)$ 또는 착체 마그네슘 알콜레이트로부터 제조될 수 있고, 이들 고체는 주기율표의 1족 내지 3족의 유기 금속 화합물과 함께 올레핀 중합용의 탁월한 촉매를 생성시킨다.

혼합 촉매의 존재하에서 α-올레핀을 중합시키는 방법은 공지되어 있고, 여기에서 성분 A은 마그네슘 알콜레이트와 4가 할로겐-함유 티탄 화합물을 반응시켜 제조된다[참조:US 제3,644,318호]. 마그네슘 알콜레이트는 이들을 시판용으로 구입가능한 형태로 사용된다. 이 방법으로 수득될 수 있는 중합체는 분자량 분포가 좁다.

지글러(Ziegler) 촉매를 제조하는 방법이 또한 공지되어 있고, 여기에서 용해된 마그네슘 알콜레이트를 할로겐-함유 Ti 또는 V 화합물 및 전이 금속 알콜레이트와 반응시킨다[참조:EP 제319,173호]. 이렇게 하여 형성된 촉매 입자는 구형이고, 평균 입자 크기는 10 내지 70㎛이다.

최종적으로, 전이 금속 성분으로서, 4가 할로겐-함유 티탄 화합물과 직경이 63㎛ 미만인 입자 40중량% 이상을 함유하는 마그네슘 알콜레이트와의 반응으로부터의 생성물을 사용하는 것이 공지되어 있다[참조:EP 제223,011호]. 상기한 입자 크기를 갖는 마그네슘 알콜레이트는, 특히 볼밀(ball mill)에서 시판용의 생성물을 분쇄함으로써 수득된다. 마그네슘 알콜레이트는 불활성 탄화수소중의 현탁액의 형태로 사용된다. 그러나, 공지된 촉매는 여전히 만족스럽지 않다.

높은 활성 내지 매우 높은 활성을 갖고 중합체의 입자 크기 분포를 조절할 수 있게 하는 촉매는 마그네슘 알콜레이트를 겔형 분산액의 형태로 사용할 경우에 수득된다.

그러므로, 본 발명은 일반식 $R^4CH=CH_2$[여기에서, R^4는 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 라디칼이다]의

1-올레핀을 20 내지 200℃에서, 0.5 내지 50bar에서, 마그네슘 알콜레이트와 전이 금속 화합물과의 반응 생성물(성분 a) 및 주기율표 I, II 또는 III족의 금속의 유기 금속 화합물(성분 b)로 이루어진 촉매의 존재중에서 현탁, 용액 또는 기상 중합시켜 폴리-1-올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이며, 이 방법은 티탄, 지르코늄, 바나듐 또는 크롬의 전이 금속 화합물을, 고속 분산기를 사용하여 마그네슘 알콜레이트 현탁액을 처리함으로써 수득가능한, 불활성, 포화 탄화수소중의 마그네슘 알콜레이트의 겔형 분산액과 반응시켜 제조된 성분 a를 포함하는 촉매의 존재하에서 중합을 수행함을 특징으로 한다.

본 발명은 또한 이 방법에 사용되는 촉매에 관한 것이다.

시판용으로 구입가능한 마그네슘 알콜레이트를 성분 a의 제조를 위해 사용한다.

이 마그네슘 알콜레이트는 일반식 $MG(OR^1)(OR^2)$[여기에서, R^1 및 R^2는 동일하거나 상이하고 각각 탄소수 1 내지 6의 알킬 라디칼이다]의 단순 마그네슘 알콜레이트일 수 있다. 예로는 $Mg(OC_2H_5)_2$, $Mg(OiC_3H_7)_2$, $Mg(OnC_4H_9)_2$, $Mg(OCH_3)(OC_2H_5)$ 및 $Mg(OC_2H_5)(OnC_3H_7)$이 있다. 또한, 일반식 Mg(OR)nXm(여기에서, X는 할로겐, $(SO_4)_{1/2}$, OH, $(CO_3)_{1/2}$, $(PO_4)_{1/3}$ 또는 Cl이고, R은 R^1 또는 R^2에 대해 상기한 의미를 지니며, n+m은 2이다)의 단순 마그네슘 알콜레이트를 사용할 수 있다.

그러나, 착체 마그네슘 알콜레이트를 사용할 수도 있다. 착체 마그네슘 알콜레이트는 마그네슘 뿐만 아니라, 주기율표의 1 내지 4족의 금속 1개 이상을 함유하는 마그네슘 알콜레이트를 의미한다. 하기는 이러한 유형의 착체 마그네슘 알콜레이트의 예이다:$[Mg(OiC_3H_7)_4]Li_2$; $[Al_2(OiC_3H_7)_8]Mg$; $[Si(OC_2H_5)_6Mg$; $[Mg(OC_2H_5)_3]Na$; $[Al_2(OiC_4H_9)_8]Mg$; $[Al_2(O\text{-}secC_4H_9)_6(OC_2H_5)_2]Mg$. 착체 마그네슘 알콜레이트(알콕소 염)의 제조는 공지된 방법으로 행한다. 하기의 제조예를 언급할 수 있다:

1. 2개의 금속 알콜레이트를 적합한 용매중에서 서로 작용하도록 하거나, 예를 들어 $2Al(OR)_3+Mg(OR)_2 \rightarrow 2Al_2(OR)_8]Mg$.

2. 마그네슘을 금속 알콜레이트의 알콜성 용액중에서 용해시키거나

$2LiOR+Mg+2ROH \rightarrow [Mg(OR)_4]Li_2+H_2$

3. 2개의 금속을 알콜중에 동시에 용해시킨다.

$8ROH+Mg+2Al \rightarrow [Al_2(OR)_8]Mg+4H_2$

단순 마그네슘 알콜레이트, 특히 $Mg(OC_2H_5)_2$, $Mg(OnC_3H_7)_2$ 또는 $Mg(OiC_3H_7)_2$를 사용하는 것이 바람직하다. 마그네슘 알콜레이트 순수한 형태로 사용된다.

일반적으로, 시판용으로 구입가능한 $Mg(OC_2H_5)_2$는 하기의 특성을 지닌다:

Mg 함량	21 내지 22중량%
$Mg(OH)_2$ 및 $MgCO_3$의 총량	≤ 1중량%
C_2H_5OH 함량	< 0.3중량%

평균 입자 직경은 500㎛이다. 입자의 90%의 입자 직경은 200 내지 1200㎛의 범위내이다.

마그네슘 알콜레이트를 불활성, 포화 탄화수소 중에서 현탁시킨다. 현탁액을 보호 기체(Ar 또는 N_2)하에서 고속 분산기(예를 들어, 울트라-투락스(Ultra-Turrax) 또는 디스팍스(Dispax), IKA-Maschinenbau Janke Kunkel GmbH)를 사용하여 반응기내에서 겔형 마그네슘 알콜레이트 분산액으로 전환시킨다.

이 분산액은 두 가지의 본질적인 특성면에서 현탁액과는 상이하다. 이 분산액은 사실상 현탁액보다는 더 점성이며, 겔-형이고, 현탁된 마그네슘 알콜레이트에 비해, 분산된 마그네슘 알콜레이트는 매우 훨씬 더 천천히 훨씬 적은 정도로 가라 앉는다(수시간후, 상등액중의 탄화수소의 용적은, 동등한 함량(131g/1dm_3)에서 현탁된 마그네슘 알콜레이트의 경우에 약 80용적%이고, 분산된 마그네슘 알콜레이트의 경우에 약 10용적%이다).

분산된 마그네슘 알콜레이트는 환저 플라스크내에서 유리구(ø1cm)를 사용하여 기계적 분쇄하여 또한 제조할 수 있고, 플라스크의 내용물은 2중-날 교반기를 사용하여 교반한다. 그러나, 이 공정은 매우 시간-소모적이다.

적합한 불활성, 포화 탄화수소는 지방족 또는 지환족 탄화수소, 예를 들어 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄, 사이클로헥산 또는 메틸사이클로헥산, 또한 방향족 탄화수소, 예를 들어 톨루엔 또는 크실렌이고; 주의깊게 산소, 황 화합물 및 수분을 제거한 수소화된 디젤 오일 또는 벤지닌 분획을 사용할 수도 있다.

이어서, 겔형 분산액을 Ti 화합물($TiCl_4$, $Ti(OR)_4$ 및 기타), Zr 화합물($Zr(OR)_4$ 및 기타), V 화합물(VCl_4, $VOCl_3$ 및 기타) 또는 Cr 화합물(CrO_2Cl_2 및 기타)과, 1단계로 또는 여러 단계로 반응시킨다.

이 반응에서, 마그네슘 알콜레이트를 50 내지 100℃, 바람직하게는 60 내지 90℃에서, 불활성 탄화수소

의 존재하에서 교반하면서 전이 금속 화합물과 반응시킨다. 마그네슘 알콜레이트 1mol당 전이 금속 화합물 0.9 내지 5mol, 바람직하게는 마그네슘 알콜레이트 1mol당 전이 금속 화합물 1.4 내지 3.5mol을 사용한다.

반응 시간은 0.5 내지 8시간, 바람직하게는 2 내지 6시간이다.

이로 인해, 탄화수소중에는 불용성이고, 마그네슘 및 전이금속을 함유하는 고체(이는 성분 a로서 공지된다)가 수득된다.

본 발명에 따라 사용되는 중합 촉매는 성분 a와 주기율표의 I, II 또는 III족 금속의 유기 금속 화합물을 혼합시킴으로써 제조된다.

현탁액 형태의 성분 a는 추가로 처리하지 않고 성분 b와 반응시킬 수 있으나; 고체로서 우선 분리시켜, 이후에 사용하기 위해 저장하고 재현탁시킬 수 있다.

성분 b로서 유기 알루미늄 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 적합한 유기 알루미늄 화합물은 염소-함유 유기 알루미늄 화합물, 일반식 R^3_2AlCl의 디알킬알루미늄 1염화물 또는 일반식 $R^3_3Al_2Cl_2$의 알킬알루미늄 1.5염화물이고, 상기식에서, R^3는 탄소수 1 내지 16의 알킬 라디칼이다. $(C_2H_5)_2AlCl$, $(iC_4H_9)_2AlCl$ 및 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$를 예로서 언급할 수 있다. 이들 화합물의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

유기 알루미늄 화합물로서 염소-비함유 화합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 한편으로, 이러한 목적을 위해 적합한 화합물은 탄소수 1 내지 6의 탄화수소 라디칼을 갖는 알루미늄 트리알킬 또는 알루미늄 디알킬하이드라이드, 바람직하게는 $Al(iC_4H_9)_3$ 또는 $Al(iC_4H_9)_2H$와, 탄소수 4 내지 20의 디올레핀, 바람직하게는 이소프렌과의 반응 생성물이다. 이소프레닐알루미늄을 예로서 언급할 수 있다.

다른 한편으로는, 이러한 유형의 적합한 염소-비함유 유기 알루미늄 화합물은 알루미늄 트리알킬 AlR^3_3 또는 일반식 AlR^3_2H의 알루미늄 디알킬하이드라이드이고, 상기식에서, R^3는 탄소수 1 내지 16의 알킬 라디칼이다. $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2H$, $Al(C_3H_7)_3$, $Al(C_3H_7)_2H$, $Al(iC_4H_9)_3$, $Al(iC_4H_9)_2H$, $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_{12}H_{25})_3$, $Al(C_2H_5)(C_{12}H_{25})_2$, $Al(iC_4H_9)(C_{12}H_{25})_2$가 예이다.

주기율표의 I, II 또는 III족의 금속의 유기 금속 화합물의 화합물, 특히 상이한 유기 알루미늄 화합물의 혼합물을 또한 사용할 수 있다.

하기의 혼합물을 예로서 언급할 수 있다. $Al(C_2H_5)_3$와 $Al(iC_4H_9)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$와 $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_2H_5)_3$와 $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_4H_9)_2H$와 $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(iC_4H_9)_3$와 $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_2H_5)_3$와 $Al(C_{12}H_{25})_3$, $Al(iC_4H_9)_3$와 $Al(C_{12}H_{25})_3$, $Al(C_2H_5)_3$와 $Al(C_{16}H_{33})_3$, $Al(C_3H_7)_3$와 $Al(C_{18}H_{37})_2(iC_4H_9)$, $Al(C_2H_5)_3$와 이소프레닐 알루미늄(이소프렌과 $Al(iC_4H_9)_3$ 또는 $Al(iC_4H_9)_2H$와의 반응 생성물).

성분 a와 성분 b는 중합 전에, 교반 용기에서 -30 내지 150℃, 바람직하게는 -10 내지 120℃에서 혼합시킬 수 있다. 두 성분을 추가로 처리하지 않고 중합 용기에서 약 20 내지 200℃에서 또한 혼합시킬 수 있다. 그러나, 성분 b는 2단계로 가할 수 있으며, 즉 중합반응 전에 성분 a를 성분 b의 부분과 함께 -30 내지 150℃에서 예비활성화시키고, 성분 b의 잔류 부분을 20 내지 200℃에서 중합 반응기에 가한다.

본 발명에 따라 사용되는 중합 촉매는 일반식 $R^4-CH=CH_2$(여기에서, R^4는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 라디칼이다)의 1-올레핀, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 부트-1-엔, 헥스-1-엔, 4-메틸펜트-1-엔 또는 옥트-1-엔의 중합을 위해 사용된다.

에틸렌은 그 자체로 또는 에틸렌 50중량% 이상과 상기한 일반식의 또 다른 1-올레핀 50중량% 이하와의 혼합물로서 중합시키는 것이 바람직하다.

특히, 에틸렌은 그 자체가 또는 에틸렌 90중량% 이상과 상기한 일반식의 또다른 1-올레핀 10중량% 이하와의 혼합물이 중합된다.

중합은 용액으로, 현탁액으로 또는 기상으로, 연속적으로 또는 배치식으로, 1개 이상의 단계로, 20 내지 200℃, 바람직하게는 50 내지 150℃에서 공지된 방식으로 수행시킨다. 압력은 0.5 내지 50bar이다. 중합은 특히 공업적으로 중요한 5 내지 30bar의 압력 범위에서 수행한다.

이 반응에서, 성분 a는 전이 금속에 관하여, 분산제 $1dm^3$ 당 전이 금속 0.0001 내지 1mmol, mW직하게는 0.001 내지 0.5mmol의 농도로 사용한다. 유기 금속 화합물은 분산제 $1dm^3$당 0.1 내지 5mmol, 바람직하게는 0.5 내지 4mmol의 농도로 사용한다. 그러나, 원리상, 보다 높은 농도가 또한 가능하다.

현탁 중합은 지글러 저압 공정의 경우에 통상적인 불활성 분산제, 예를 들어 지방족 또는 지환족 탄화수소중에서 수행하며; 언급할 수 있는 이의 예는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄, 사이클로헥산 또는 메틸사이클로헥산이다. 또한, 산소, 황 화합물 및 수분을 주의깊게 제거한 가솔린 분획 또는 수소화된 디젤 오일 분획을 사용할 수 있다.

기상 중합은 추가의 처리 없이, 또는 현탁 공정에서 촉매를 예비중합시킨 후에 수행할 수 있다.

중합체의 분자량은 공지된 방식으로 조절되고, 이러한 목적을 위해 수소를 사용하는 것이 바람직하다.

사용된 촉매의 높은 활성의 결과로, 본 발명에 따른 방법은 매우 낮은 함량의 전이 금속 및 할로겐을 갖

고 이로 인해 색채 안정성 및 부식 시험에서 극히 우수한 값을 갖는 중합체를 제공한다.

본 발명에 따른 방법으로 인해, 형성된 중합체 분말의 입자 크기 분포 및, 어느 정도로는 입자 형태를 조절할 수 있도록 하는 방식으로 촉매를 제조할 수 있다.

일반적으로, 개선된 입자 형태학, 높은 평균 입자 직경(d_{50}값), 좁은 입자 크기 분포, 조악하고 미세한 분획의 비존재 및 높은 촉매 생산성이 얻어진다. 벌크 밀도는 본 분야의 상태의 벌크 밀도에 필적한다.

이렇게 하여, 마그네슘 알콜레이트의 겔형 분산액을 사용할 때 중합체 분말의 형태학적 특성에 영향을 미칠 수 있으며, 이는 공업적 공정에 잇점을 제공한다(중합체 분말의 여과는 보다 간단하고, 잔류 분산제 함량은 보다 낮고, 이 결과로, 건조시에 소모되는 에너지가 보다 낮고, 플랜트에서의 중합체 분말의 수송이 보다 간단하고, 이의 유동적성은 보다 우수하고, 건조기의 사이클론에서의 미분입자의 비율이 보다 낮다). 높은 촉매 생산성으로 인해 생성물에서의 잔류 촉매 함량이 낮아진다.

하기의 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이다.

실시예에서 촉매의 제조 및 중합을 위해 비점 범위가 130 내지 170℃인 수소화된 디젤 오일 분획을 사용한다.

촉매를 특성화하기 위해 사용된 Mg:Ti:Cl 비를 통상의 분석방법으로 측정한다.

촉매의 생산성(CP, 표 참조)을 계산하기 위해 사용된 촉매의 티탄 함량(중량%)을 하기와 같이 측정한다:

일정한 용적의 촉매 현탁액을 피펫으로 꺼낸다. 촉매를 황산으로 가수분해시키고 티탄 함량을 공지된 방법으로 측정한다.

결과:단위용적(cm^3)당 티탄 함량(mmol).

현탁액의 두번째 샘플을 피펫으로 꺼내고, 현탁제를 진공중에서 제거하고, 고체를 평량한다.

결과:단위용적(cm^3)당 고체(g).

이들의 비로 촉매 1g당 Ti mmol을 계산한다.

[실시예 1]

$Mg(OC_2H_5)_2$ 1.2mol(dir 137g)을 디젤 오일 1.0dm^3(1)에 현탁시킨다. 현탁액을 고속 분산기를 사용하여 실린더형 유리용기 중에서, 수분 및 공기(O_2)를 배제시키기 위해 보호 기체(Ar 또는 N_2)하에서 분산액으로 전환시킨다(시간:약 3시간). 분산액은 겔형 조밀도를 갖는다. 현탁액과 분산액 사이의 차이는 어려움 없이 관찰가능하다.

[비교실시예 A]

($Mg(OC_2H_5)_2$ 현탁액을 사용한 촉매 성분 a의 제조]

$Mg(OC_2H_5)_2$ 57g을 환류 냉각기, 2중-날 패들 교반기가 설치되고 보호기체(Ar)로 채운 2dm^2 교반 용기 중에서 디젤 오일(비점 범위가 120 내지 140℃인 수소화된 가솔린 분획) 0.5dm^3(1)에 현탁시킨다. 현탁액의 온도를 85℃로 되게 한다. 교반기 속도는 350r.p.m(현탁된 Mg 알콜레이트를 사용할 때의 최적 교반기 속도; 교반기 속도를 보다 낮게 설정할 경우, 불균질, 불안정한 촉매가 형성된다)으로 설정한다. 디젤 오일 350cm^3 중의 $TiCl_4$ 0.15mol을 4시간 동안 가한다. 이어서, 생성된 현탁액을 110℃에서 1시간 동안 가열한다. 이어서, 디젤 오일 400cm^3중의 $Al(C_2H_5)Cl_2$ 0.2mol 및 $Al(C_2H_5)Cl$ 0.2mol의 혼합물을 2시간 동안 가한다. 이어서, 온도를 110℃에서 추가로 2시간 동안 유지시킨다. 이로 인해 촉매 성분 a가 제조된다. 고체의 현탁액을 실온으로 냉각시킨다. 몰 비 Mg:Ti:Cl은 약 1:0.3:2.4이다. 이 촉매 성분 a는 공정번호 2.1로 주어진다.

[실시예 2]

촉매는 실시예 1에 따라 제조한 $Mg(OC_2H_5)_2$의 겔형 분산액(이 경우에 입자 크기 분포가 없고; 평균 입자 직경은 1㎛이하이다)을 사용하여, 비교실시예 A의 방법으로 제조한다. 몰 비 Mg:Ti:Cl은 약 1:0.3:2.4이다. 이 촉매 성분은 공정 번호 2.2로 주어진다.

[실시예 3]

$Mg(OC_2H_5)_2$ 57g을 환류 냉각기, 교반기가 설치되고, 보호기체(Ar)로 채워진 2dm^3 교반 용기중에서 디젤 오일 0.5dm^3에 분산시킨다. 겔형 분산액을 85℃가 되게 한다. 교반기 속도를 150rpm으로 조정하고, 디젤 오일 350cm^3중의 $TiCl_4$ 0.15mol을 4시간 동안 가한다.

이어서, 생성된 현탁액을 비교실시예 A에 기술된 바와 같이 $Al(C_2H_5)Cl_2$ 및 $Al(C_2H_5)_2Cl$과 반응시킨다.

몰 비 Mg:Ti:Cl은 약 1:0.3:2.4이다. 이 촉매 성분은 공정 번호 2.3으로 주어진다.

[실시예 4]

반응을 85℃에서, 교반기 속도 75rpm에서 수행시키는 점을 제외하고는 실시예 3에서와 같이 제조한다.

몰 비는 Mg:Ti:Cl=1:0.3:2이다. 이 촉매 성분 a는 공정 번호 2.4로 주어진다.

비교실시예 A에서와 같은 마그네슘 알콜레이트 현탁액을 사용하고, 교반기 속도를 변경시킬 경우(참조, 실시예 2 내지 4), 현탁된 마그네슘 알콜레이트가 균일하지 않게 반응하여 불균질한 촉매 현탁액이 형성되므로 불안정한 촉매가 수득된다. 교반기 속도를 증가(350r.p.m.)시킬 경우, 균질한 촉매가 수득되나, 이들은 매우 미세한 중합체 분말을 형성시키므로 이도 또한 최적의 상태가 아니다.

[비교실시예 B]

미분된 $Mg(OC_2H_5)_2$(d_{50} ≈ 6㎛)로부터 수득된 $Mg(OC_2H_5)_2$ 현탁액을 사용하여 비교실시예 A를 반복한다. 몰 비 Mg:Ti:Cl은 약 1:0.3:2.4이다. 이 촉매 성분 a는 공정 번호 2.5로 주어진다.

현탁액은 유백색의 혼탁도를 지니는 반면, $Mg(OC_2H_5)_2$ 분산액은 단지 약간의 혼탁도만을 지닌다(틴달(Tyndall)현상).

[실시예 5]

[공정 번호 2.1 내지 2.4 및 2.5의 촉매를 사용한 중합 시험]

중합 시험을 200dm_3 반응기중에서 배치식으로 수행한다. 이 반응기에 임펠러(impeller) 교반기 및 유속 차단기를 설치한다. 반응기의 온도를 측정하고 자동 장치에 의해 일정하게 유지시킨다. 중합 온도는 85±1℃이다. 중합 반응은 하기의 방식으로 수행한다:

디젤 오일 100dm^3을, N_2로 채워지고 85℃로 가열된 반응기내로 도입시킨다. 이어서, 조촉매($Al(C_2H_5)_3$)를 반응기내의 조촉매의 농도가 0.14mmol/dm^3가 되도록 하는 속도로 N_2하에서 가한다. 이어서, 촉매 성분 a를 가하고, 이때 디젤 오일 중의 촉매 함량은 약 1mmol/dm^3이다. 촉매 함량은 티탄의 g 원자로 인용된다. 고체 현탁액중의 티탄 함량은 비색계 법으로 측정한다.

반응기내의 압력을 H_2(수소)를 사용하여 8bar로 반복하여 가압하고, 감압시켜 질소를 반응기로부터 완전히 제거한다(이 과정은 반응기의 기체 영역에서의 H_2 농도(이는 최종적으로 95용적%로 지시된다)를 측정함으로써 조사한다). 중합은 에틸렌 유입구를 개방시킴으로써 개시한다. 전체 중합 시간 동안에, 에틸렌을 7.0kg/h의 속도로 공급한다. 반응기의 기체 영역중의 에틸렌 및 수소의 함량을 연속적으로 측정하고, 용적비를 수소를 적절하게 계량함으로써 일정하게 유지시킨다(H_2 용적%=50; C_2H_4용적%=45).

총 압력이 9.5bar에 이르면 중합을 종결시킨다. 반응기의 내용물을 여과기로 이동시킨다. 디젤 오일을 함유하는 중합체를 질소 스트림하에서 수시간 동안 건조시킨다. 중합 결과는 표 1에 기재되어 있다.

표 2에 기재된 중합체 분말의 입자 크기 분포(DIN 제66 144호에 특정된 바와 같은)는 곡선을 평행 이동시켰을때 d_{50} 값에서 큰 증가를 나타낸다. 이는 입자 크기 분포가 동일하게 유지되며, 평균 입자 직경만이 증가됨을 의미한다. 그러므로, 미세 입자 분획(100㎛)은 상당히 감소하고, 이는 특히 이롭다.

촉매 생산성은 반응기의 기체 영역에서 동일한 수소 함량에서 용융 유동 지수값이 동시에 증가함에 따라 상당히 증가한다.

수득된 모든 생성물은 GPC에 의해 측정될 때 좁은 분자량 분포를 지닌다. Mw/Mn 값은 5 내지 6이다. 그러므로 이는 사출 성형품이다.

[비교실시예 C]

$Mg(OC_2H_5)_2$ 57g을 환류 냉각기, 2중-날 패들 교반기가 설치되고 보호 기체(Ar)로 채워진 2dm^3 교반 용기중의 디젤 오일(120 내지 140℃의 비점 범위를 갖는 수소화된 가솔린 분획) 0.5dm^3(1)에 현탁시킨다. 현탁액을 85℃가 되게 한다. 교반기 속도는 350r.p.m.이다. $TiCl_4$(희석되지 않은) 1.0mol을 4시간 동안 적가한다. $TiCl_4$를 가한 후에, 배치를 상기한 조건하에서 추가로 1시간 동안 반응시킨다. 형성된 고체 현탁액을, 현탁제 중의 티탄 함량이 10mmol 미만이 될때까지 60℃에서 갓 제조된 디젤 오일로 수회 세척한다. 이러한 조작이 끝나면 고체의 현탁액을 실온으로 냉각시킨다.

몰 비 Mg:Ti:Cl은 약 1:0.085:2.1이다. 이 촉매 성분 a는 공정 번호 3.1로 주어진다.

[실시예 6]

겔형 $Mg(OC_2H_5)_2$ 분산액을 사용하여, 비교실시예 C와 유사하게 촉매 성분 a를 제조하되, 단 교반기 속도를 75r.p.m으로 한다. 몰 비 Mg:Ti:Cl은 약 1:0.17:2.4이다. 이 촉매 성분 a는 공정 번호 3.2로 주어진다.

[실시예 7]

공정 번호 3.1 및 3.2의 촉매를 사용하여 실시예 5에 기술한 바와 같이 중합 시험을 수행한다. 촉매 및 조촉매의 양 및 반응기의 기체 영역내의 조성(H_2의 용적%=36; C_2H_4의 용적%=60)은 상이하다. 결과는 표 3에 기재되어 있다. 체 분석 데이타는 표 4에 기재되어 있다.

[비교실시예 D]

$Mg(OC_2H_5)_2$ 57g을, 환류 냉각기, 2중-날 패들 교반기가 설치되고 보호 기체(Ar)로 채워진 2dm^3 교반 용기

중에서 디젤 오일(140 내지 170℃의 비등 범위를 갖는 수소화된 가솔린 분획) 0.5dm^3 중에 현탁시킨다. 현탁액을 120℃가 되게 한다. 교반기 속도를 350r.p.m.으로 조절한다. $TiCl_4$(희석되지 않은 $TiCl_4$) 0.65mol을 5시간 동안 불균일하게 가한다. 이어서 배치를 120℃에서 60시간 동안 교반한다. 이어서 70℃로 냉각시키고, 디젤 오일내의 티탄 함량(용해된 티탄 화합물)이 5mmol/dm^3 미만이 될때까지 갓 제조된 디젤 오일로 세척한다. 이 방법에서 에틸 클로라이드를 120℃에서 분리시킨다. 이 촉매 성분 a는 공정 번호 4.1로 주어진다. Mg:Ti:Cl=1:1.3:3.6.

[비교실시예 E]

$Mg(OC_2H_5)_3$의 미분된 현탁액($d_{50} \approx 6\mu m$)을 사용하여 비교실시예 D를 반복한다. 이 촉매 성분 a는 공정 번호 4.2로 주어진다. Mg:Ti:Cl ≈ 1:1.3:3.6.

[실시예 8]

[촉매 성분 a의 제조]

$Mg(OC_2H_5)_2$의 분산액을 사용하여 비교실시예 D를 반복한다. 촉매 성분 a는 고엉 번호 4.3으로 주어진다. Mg:Ti:Cl ≈ 1:1.3:4.

[실시예 9]

공정 번호 4.1 내지 4.3의 촉매 성분 a를 사용하여 중합 시험을 행한다.조촉매는 상이하다. 이 경우에는 이소프레닐 알루미늄(시판용 제품)을 사용한다. 촉매 성분 a 및 조촉매의 양, 및 또한 반응기의 기체 영역내의 조성(H_2 용적%=55; C_2H_4용적%=40)을 변경시킬 필요가 있다. 결과는 표 4에 대조되어 있다. 수득된 모든 생성물은 GPC로 측정할때 넓은 분자량 분포를 갖는다. Mw/Mn 값은 10 내지 15이다. 그러므로, 이는 압출 등급이다.

겔형 분산액으로부터 제조된 촉매 성분 a는 조악하거나 미분된 마그네슘 알콜레이트의 현탁액으로부터 제조된 촉매 성분 a보다 평균 입자 크기(d_{50} 값) 및 촉매 생산성면에서 이롭다는 것이 밝혀졌다.

[비교실시예 F]

$Mg(OC_2H_5)_2$ 57g을 환류 냉각기, 2중-날 패들 교반기가 설치되고, 보호 기체(Ar)로 채워진 2dm^3 교반 용기 중에서, 디젤 오일 0.5dm^3 중에 350r.p.m.의 교반 속도로 현탁시킨다. 현탁액을 85℃가 되게 한다. $TiCl_4$ 1.25mol을 5.5시간 동안 적가한다. $TiCl_4$의 첨가가 완료되면, 배치를 85℃에서 1시간 동안 교반한다. 고체를, 디젤 오일중의 Ti 함량이 5mmol/dm^3 미만이 될때까지 65℃에서 디젤 오일로 세척한다. 교반 용기의 초기의 충전 수준까지 이르게 하기에 충분한 양의 디젤 오일을 가한다. 이어서, 교반하면서, $Ti(OC_2H_5)_4$ 60mmol을 가하고, 온도를 20시간 동안 상승시킨다. 이 촉매 성분 a는 공정 번호 5.1로 주어진다. Mg:Ti:Cl 비는 약 1:0.135:2.15이다.

[비교실시예 G]

$Mg(OC_2H_5)_2$의 미분된 현탁액($d_{50} \approx 6\mu m$)을 사용하여, 비교실시예 F를 반복한다.

이 촉매성분 a는 공정 번호 5.2로 주어진다. Mg:Ti:Cl 비는 약 1:0.14:2.15이다.

[실시예 10]

$Mg(OC_2H_5)_2$의 분산액을 사용하여 비교실시예 F에 따라 촉매를 제조한다. 교반기 속도는 350r.p.m.이다. 이 촉매 성분 a는 공정 번호 5.3으로 주어진다. Mg:Ti:Cl 비는 약 1:0.20:2.3이다.

[실시예 11]

$Mg(OC_2H_5)_2$의 분산액을 사용하여 실시예 10을 반복한다. 그러나, 교반기 속도는 75r.p.m.이다. 이 촉매 성분 a는 공정 번호 5.4로 주어진다. Mg:Ti:Cl 비는 약 1:0.28:2.4이다.

[실시예 12]

촉매 성분 a 5.1 내지 5.4를 사용하여 실시예 5에 따라 중합 시험을 수행한다. 트리이소부틸알루미늄(시판용 제품)을 조촉매로서 사용한다. 촉매 성분 a 및 조촉매의 양, 및 또한 반응기의 기체 영역내의 조성(H_2 용적%=40; C_2H_4용적%=55)을 변경시킬 필요가 있다. 결과는 표 4에 대조되어 있다. 이 촉매는 GPC로 측정하였을때, Mw/Mn 값이 7 내지 10인 분자량 분포를 지닌다.

[실시예 13]

촉매 성분 a 4.3을 사용하여 200dm^3 반응기에서 공중합 시험을 배치식으로 수행한다. 이 반응기에 임펠러 교반기 및 유속 차단기를 설치한다. 온도를 자동적으로 조절한다. 시험 온도는 85℃±1℃이다. 중합은 실시예 5에 따라 수행한다. 초기 충전물:디젤 오일 100dm^3; 조촉매:이소프레닐알루미늄; 조촉매 농도 1.2mmol/dm^3. 기체 영역내의 H_2의 용적%를 기체 크로마토그래피로 측정한다:40용적%. 에틸렌 공급 속도:5kg/h, 반응시간:4시간.

에틸렌 유입구를 개방시킴으로써 중합을 개시시킨다. 공단량체를 5분 후에 가한다(표 5 참조). 기체 영역내의 공단량체 함량(기체 크로마토그래피로 측정)을 일정하게 유지시키기 위해, 공단량체를 연속적으로 계량한다(표 5 참조). 반응 진행시에 반응기내의 압력은 증가한다. 4시간 후의 압력이 또한 표 5에 기재되어 있다. 표는 촉매 생산성(CP), DIN 제53 735호에 특정된 바와 같은 용융 유동 지수[MFI) 및 DIN 제53 479호에 특정된 바와 같은 밀도(d)에 관하여 추가의 데이타를 포함한다.

[표 1]

중합 시험; 200 dm^3 반응기
85 °C, 디젤 오일 100 dm^3, 에틸렌 7 kg/h, 압력(최대) 9.5 bar, 기체 영역에서 수소 50 용적 %

촉매	n_c 1) [mmol]	n_{AlR_3} 2) [mmol]	CP 3) [kg/g]	MFI 190/5 4) [g/10′]	BD 5) [g/cm³]	d_{50} 6) [μm]
공정 번호 2.1	1	14	22 7)	9.5	0.37	150
공정 번호 2.5	1.1	14	18 7)	10.0	0.36	140
공정 번호 2.2	0.9	14	50 8)	16	0.37	260
공정 번호 2.3	0.9	14	55 8)	17	0.34	440
공정 번호 2.4	0.9	14	50 8)	16	0.31	480

1) 촉매중의 전이 금속 (Ti) 화합물의 양 (mmol)
2) 조촉매 ($Al(C_2H_5)_3$)의 양
3) 촉매 생산성 (PE kg/촉매 g)
4) DIN 제 53 735호에 특정화된 용융 유동지수
5) DIN 제 53 468호에 특정화된 벌크 밀도
6) DIN 제 66 144호에 특정화된 대수 표준 분포로 부터의 d_{50}값
7) 촉매중 Ti 함량 : 1.47 mmol/g
8) 촉매중 Ti 함량 : 1.93 mmol/g

[표 2]

PE 분말의 입자 크기 분포 분석
초기 중량 : 100 g; 지시된 체상에서의 최종 중량 (g)

성분 a
공정 번호

체	2.1	2.5	2.2	2.3	2.4
1000 μm	-	-	-	4.0	10.3
800 μm	-	-	-	4.6	8.8
600 μm	-	-	1.0	4.8	10.4
500 μm	-	-	3.5	16.4	15.9
400 μm	-	-	4.3	29.5	24.4
300 μm	2.6	2.9	21.5	22.5	19.5
250 μm	5.1	4.3	21.4	8.3	5.3
200 μm	13.4	15.2	20.1	8.2	4.0
150 μm	29.2	28.8	15.1	1.5	1.0
100 μm	34.8	34.2	4.8	0.3	0.2
63 μm	13.5	12.5	-	-	-
< 63 μm	1.5	2.0	0.2	-	-
d_{50}/μm	150	140	260	440	480
< 100 μm/ 중량 %	15	14.5	0.2	< 0.1	< 0.1

[표 3]

200 dm^3 반응기에서의 중합 시험 ;
85°C, 디젤 오일 100 dm^3, 에틸렌 7 kg/h
압력 (최대) 9.5 bar, 기체 영역에서 수소 36 용적 %

촉매	n_c 1) [mmol]	n_{AlR_3} 2) [mmol]	CP 3) [kg/g]	MFI 190/5 4) [g/10′]	BD 5) [g/cm³]	d_{50} 6) [μm]
공정번호 3.1	2	40	25 7)	6.0	0.38	160
공정번호 3.2	2	40	45 8)	6.0	0.38	290

각주, 표 1L 참조
7) 촉매중 Ti 함량 : 0.85 mmol/g
8) 촉매중 Ti함량 : 1.7 mmol/g

입자 크기 분포, 표 2 참조
겔 투과 측정에 따라 이들은 좁은 분자량 분포 및 4.5 내지 5.5의 M_w/M_n 값을 갖는 생성물임이 나타난다

[표 4]

200 dm^3 반응기에서의 중합 시험
85 °C, 디젤 오일 100 dm^3, 에틸렌 7 kg/h
압력 (최대) 9.5 bar, 기체 영역에서 수소 55 용적 %

촉매	n_c 1) [mmol]	n_{AlR_3} 9) [mmol]	CP 3) [kg/g]	MFI 190/5 4) [g/10′]	BD 5) [g/cm³]	d_{50} 6) [μm]
공정번호 4.1	9	100	10	2.8	0.37	190
공정번호 4.2	9	100	11	3.0	0.38	210
공정번호 4.3	9	100	25	4.0	0.35	350

각주, II 1 참조

차이점 :

g) 조촉매 : 이소프레닐알루미늄

[표 5]

200 dm^3반응기에서의 중합 시험
85 °C, 디젤 오일 100 dm^3, 에틸렌 7 kg/h
압력 (최대) 9.5 bar, 기체 영역에서 수소 55 용적 %

촉매	-	n_c 1) [mmol]	n_{AlR_3} 10) [mmol]	CP 3) [kg/g]	MFI 190/5 4) [g/10']	BD 5) [g/cm³]	d_{50} 6) [μm]
공정번호	5.1	1.5	25	30	3.0	0.34	150
공정번호	5.2	1.5	25	30	3.5	0.32	160
공정번호	5.3	1.0	20	50	4.0	0.30	280
공정번호	5.4	1.0	20	50	4.5	0.30	290

각주, 표 1 참조
차이점 :
10) 조촉매 : 트리이소부틸알루미늄

[표 6]

200 dm^3 반응기 중에서의 중합 시험 ;
85°C, 디젤 오일 100 dm^3, 에틸렌 5kg/h
기체 영역내에서의 수소 40 용적 %
촉매 공정 번호 4.3

공단량체	5분후의 공단량체의 용적 [dm^3]	후속적으로 가한 공단량체의 용적 [dm^3]	n_c [mmol]	n_{AlR_3} [mmol]	p [bar]	CP [kg/g]	MFI/190/5 [g/10']	d [g/cm³]	BD [g/cm³]	d_{50} [μm]
프로펜	0.5	2.9	0.15	120	4	35	1.4	0.935	0.37	390
1-부텐	0.45	1.3	0.15	120	4	33	1.2	0.940	0.35	370
1-헥센	0.8	4.2	0.20	150	5	36	1.1	0.941	0.35	390
1-옥텐	1.1	8.9	0.25	300	6	32	1.2	0.941	0.34	380

(57) 청구의 범위

청구항 1

마그네슘 알콜레이트와 전이 금속 화합물과의 반응 생성물(성분 a)이 티탄, 지르코늄, 바나듐 또는 크롬의 전이 금속 화합물을, 고속 분산기를 사용하여 마그네슘 알콜레이트 현탁액을 처리함으로써 수득가능한, 불활성, 포화 탄화수소중의 마그네슘 알콜레이트의 분산액과 반응시킴으로써 제조된 촉매의 존재하에 중합을 수행함을 특징으로 하여, 성분 a 및 주기율표의 I, II 또는 III족 금속의 유기 금속 화합물(성분 b)로 이루어진 촉매의 존재하에서, 20 내지 200℃에서, 0.5 내지 50bar에서, 일반식 $R^4CH=CH_2$(여기에서, R^4는 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 라디칼이다)의 1-올레핀을 현탁, 용액 또는 기상 중합시킴으로써 폴리 1-올레핀을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 일반식 $Mg(OR^1)(OR^2)$(여기에서, R^1 및 R^2는 동일하거나 상이하며, 각각 탄소수 1 내지 6의 알킬 라디칼이다)의 단순 마그네슘 알콜레이트를 사용하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 사용되는 마그네슘 알콜레이트가 $Mg(OC_2H_5)_2$, $Mg(OnC_3H_7)_2$또는 $Mg(OiC_3H_7)_2$인 방법.