(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0178
(43) 공개일자 2012년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 10/02 (2006.01) *C08F 4/654* (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7016379
(22) 출원일자(국제) 2010년12월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년06월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/070010
(87) 국제공개번호 WO 2011/076669
국제공개일자 2011년06월30일
(30) 우선권주장
10150409.0 2010년01월11일
유럽특허청(EPO)(EP)
61/284,680 2009년12월23일 미국(US)

(71) 출원인
바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘
이탈리아 20124 밀라노 비아 페르골레시 25
(72) 발명자
에반젤리스티 다니엘레
이탈리아 아이-44123 페라라 비아 마팔다 파베로 56
자디 베네데타
이탈리아 아이-44100 페라라 비아 아르지노네 넘버 319
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **이염화마그네슘-물 부가물 및 그로부터 수득되는 촉매 성분**

(57) 요 약

$MgCl_2$ 및 물 및 임의로, 하나 이상의 히드록시기를 함유하는 탄화수소 구조로부터 선택된 유기 히드록시 화합물 (A) 를 포함하는 고체 부가물로서, 상기 화합물은 하기 화학식 $MgCl_2?(H_2O)_n(A)_p$ (식 중, n 은 0.6 내지 6 이고, p 는 0 내지 3 의 범위임) 에 의해 정의된 몰비로 존재하고, 상기 부가물은 수은 방법에 의해 측정되고 1㎛ 이하의 반경을 갖는 공극으로 인해 0.15 ㎤/g 이상의 다공성 (P_F) 을 갖고, 단, p 가 0 인 경우, (P_F) 는 0.3 ㎤/g 이상인, 고체 부가물.

(72) 발명자

브리타 디에고

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 에리조 마리 61 /비

콜리나 잔니

이탈리아 아이-44044 페라라 로크 카사나 비아 21 아프릴레 1945 넘버3

파이트 안나

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 팔레스트로 101

특허청구의 범위

청구항 1

$MgCl_2$ 및 물 및 임의로, 하나 이상의 히드록시기를 함유하는 탄화수소 구조로부터 선택된 유기 히드록시 화합물 (A) 를 포함하는 고체 부가물로서, 상기 화합물은 하기 화학식 $MgCl_2?(H_2O)_n(A)_p$ (식 중, n 은 0.6 내지 6 이고, p 는 0 내지 3 의 범위임) 에 의해 정의된 몰비로 존재하고, 상기 부가물은 수은 방법에 의해 측정되고 1㎛ 이하의 반경을 갖는 공극으로 인해 0.15 ㎤/g 이상의 다공성 (P_F) 을 갖고, 단, p 가 0 인 경우, (P_F) 는 0.3 ㎤/g 이상인, 고체 부가물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, p 가 0 이고, n 이 0.7 내지 5 의 범위인 고체 부가물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 다공성이 0.35 내지 1.5 ㎤/g 의 범위인 고체 부가물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, p 가 0.1 내지 2.5 의 범위이고, n 이 0.6 내지 2 의 범위인 고체 부가물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성이 0.15 내지 0.6 ㎤/g 의 범위인 고체 부가물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 가 화학식 $R^{II}OH$ (식 중, R^{II} 는 1-12 개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임) 의 알코올로부터 선택되는 고체 부가물.

청구항 7

제 6 항에 있어서, R^{II} 가 에틸인 고체 부가물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 비 n/p 가 0.4 이상인 고체 부가물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 부가물을 주기율표의 IV 내지 VI 족 중 하나의 전이 금속 화합물과 반응시켜 수득가능한 올레핀의 중합용 촉매 성분.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 전이 금속 화합물이 화학식 $Ti(OR)_nX_{y-n}$ (식 중, n 은 0 내지 y 이고; y 는 티탄의 원자가이고; X 는 할로겐이고, R 은 1-8 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼임) 의 티탄 화합물로부터 선택되는 촉매 성분.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 티탄 원자의 양이 4.5% 초과인 촉매 성분.

청구항 12

제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, "LA" 인자가 0.5 초과로서, 상기 LA 는 고체 촉매 성분에 존재하는 음이온의 총 몰 당량에 의해 충족되지 않은 고체 촉매 성분 내 존재하는 양이온의 모든 몰 당량을 충족시

키기 위해 결핍된 음이온 종의 몰 당량이고, 음이온 및 양이온의 모든 몰 당량은 Ti 몰량에 대한 것인 촉매 성분.

청구항 13

제 9 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 촉매 성분을 유기-Al 화합물과 반응시켜 수득되는 생성물을 포함하는 촉매계.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 유기-Al 화합물이 상기 화학식 $AlR_{3-z}X_z$ (식 중, R 은 C1-C15 탄화수소 알킬 또는 알케닐 라디칼이고, X 는 할로겐, 바람직하게는 염소이고, z 는 $0 \leq z < 3$ 의 수임) 의 히드로카르빌 화합물로부터 선택되는 촉매계.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 따른 촉매계의 존재하에서 실시되는 올레핀의 중합 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가능하게는 특정 양의 유기 히드록시 화합물을 함유하는 다공성 이염화마그네슘/물 부가물에 관한 것이다. 본 발명의 부가물은 특히 넓은 분자량 분포 (MWD) 를 갖는 에틸렌의 단일중합체 및 공중합체의 제조에 적합한 촉매 성분 및 이로부터 수득된 촉매에 대한 촉매 성분의 전구체로서 유용하다.

배 경 기 술

[0002] 특히 가능하게는 특정 양의 유기 히드록시 화합물을 함유하는 다공성 이염화마그네슘/물 부가물은 이들을 블로우 성형 적용에 특히 적합하게 만드는 일련의 특성을 갖는 에틸렌 중합체를 제조하는데 적합한 특정 화학 조성물을 특징으로 하는, 티탄, 마그네슘 및 할로겐을 포함하는 고체 촉매 성분을 제조하는 것을 가능하게 한다.

[0003] 상기 특정 적용 분야는 상기 용도에 적합하기 위해, 넓은 분자량 분포 (MWD), 적합한 용융 강도/팽창 균형 및 ESCR 과 같은 특성을 나타내는 것이 필요한 에틸렌 중합체가 매우 요망된다.

[0004] 에틸렌 중합체의 분자량 분포 (MWD) 의 폭은 ASTM D-1238 에 따라 190℃ 에서 측정된, 21.6 Kg 로딩량으로 측정된 용융 지수 (용융 지수 F) 와 2.16 Kg 로딩량으로 측정된 용융 지수 (용융 지수 E) 사이의 비인, 높은 용융 흐름비 (F/E) 값에 의해 표현될 수 있다. MWD 는 유동학적 거동, 용융물의 가공성 및 또한 최종 ESCR 특성에 영향을 준다. 특히 비교적 높은 평균 분자량과 함께 넓은 MWD를 갖는 폴리올레핀은, 적합하지 않은 MWD 를 갖는 중합체가 용융 균열 및 최종 물품의 높은 수축/뒤틀림을 여기할 수 있는 고속 압출 공정에서 바람직하다. 그러나, 적합한 용융 강도/팽창 균형과 넓은 MWD 를 겸비한 중합체를 수득하는 것은 매우 어려운 과제라는 것이 입증되었다. 이것은 MWD 가 또한 상이한 방식으로 용융 강도 및 팽창에도 영향을 주기 때문이다.

[0005] 상기 종류의 기술이 최근 가장 효과적이고, 유리하고, 신뢰성있는 기술이므로, 촉매가 기상 중합 조건 하에서 성공적으로 작용할 수 있는 것이 또한 바람직하다. 이것은 촉매가 부적합한 파열 및 핫 스팟, 반응기 판금화, 폐색 등과 같은 설비 조작 문제를 일으키는 미세 입자의 결과적 형성을 방지하는 양호한 형태학적 안정성을 가질 것을 필요로 한다는 것을 의미한다.

[0006] $MgCl_2$?알코올 부가물 및 올레핀의 중합을 위한 촉매 성분의 제조에서의 이들의 용도는 당업계에 잘 알려져 있다.

[0007] $MgCl_2$?nEtOH 부가물과 할로겐화 전이 금속 화합물과의 반응에 의해 수득된 올레핀 중합용 촉매 성분은, 예를 들어 USP 4,399,054 에 기재되어 있다. 부가물은 비혼화성 분산 매질에 용융된 부가물을 유화시키고 구형 입자 형태의 부가물을 수집하기 위해 냉각 유체에 에멀젼을 켄칭함으로써 제조된다. 촉매적 성분을 제조하기 위해, 전이 금속 화합물은 지지체 상에 고정되어야만 한다. 알코올의 제거 및 Ti 원소의 지지를 야기하는 다량의 티탄 화합물, 특히 $TiCl_4$ 와 지지체를 접촉시킴으로써 수득된다. 이렇게 수득된 촉매는 매우 높은 활성을 나타내나, 중합 조건 하에서, 이것은 종종 중합 설비의 작업에 부정적인 영향을 주는 미세한 중합체 입자를 생성하는데 기여하는 무시할 수 없는 양의 파손된 중합체 입자를 발생시키기 때문에 이들의 형태학적 안정

성이 항상 만족스럽지는 않다.

[0008] US 3,953,414 에는 (i) 일반적으로 1 내지 300 마이크론, 바람직하게는 30 내지 180 마이크론의 크기를 갖는 용융 상태의 또는 물에 용해된 수화된 Mg 디할라이드, 더욱 특히 용융된 $MgCl_2?6H_2O$ 를 분무하는 단계; (ii) 이어서 Mg 디할라이드의 가수분해는 피하면서 결정화 물 함량을 Mg 디할라이드 1 몰 당 H_2O 4 몰 미만의 값으로 맞추기 위해 상기 입자를 통제된 부분적 탈수에 적용하는 단계; 이후 (iii) 일반적으로 100℃ 초과의 온도로 가열된, 할로겐화 Ti 화합물, 더욱 특히 $TiCl_4$ 를 포함하는 액체 매질에서 부분적으로 탈수된 Mg 디할라이드 입자를 반응시키는 단계, 및 (iv) 최종적으로 고온 $TiCl_4$ 와의 추가 반응에 의해 Mg 디할라이드 입자로부터 미반응된 Ti 화합물을 제거하는 단계에 의해 수득된 양호한 형태학적 안정성을 갖는 촉매 성분이 기재되어 있다. 상기 문헌에는 촉매가 넓은 MWD 중합체를 제조하는데 적합한지 또는 이러한 중합체가 블로우 성형에 적합한지의 여부는 나와있지 않다. 그러나, 중합 활성이 충분하지 않다는 것은 명백하다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0009] 이제 본 출원인은 가능하게는 부가적인 양의 유기 히드록시 화합물을 함유하는 특정 다공성 염화마그네슘/물 기재 부가물이, 특히 이들을 블로우 성형 적용에 적합하게 하는 일련의 특성을 갖는 에틸렌 중합체의 제조에 적합한 높은 중합 활성 및 향상된 형태학적 안정성을 갖는 촉매 성분을 제조할 수 있다는 것을 발견하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 그러므로 본 발명은 $MgCl_2$ 및 물 및 임의로, 하나 이상의 히드록시기를 함유하는 탄화수소 구조로부터 선택된 유기 히드록시 화합물 (A) 를 포함하는 고체 부가물로서, 상기 화합물은 하기 화학식 $MgCl_2?(H_2O)_n(A)_p$ (식 중, n 은 0.6 내지 6 이고, p 는 0 내지 3 의 범위임) 에 의해 정의된 몰비로 존재하고, 상기 부가물은 수은 방법에 의해 측정되고 1㎛ 이하의 반경을 갖는 공극으로 인해 0.15 ㎤/g 이상의 다공성 (P_F) 을 갖고, 단, p 가 0 인 경우, (P_F) 는 0.3 ㎤/g 이상인, 고체 부가물에 관한 것이다.

[0011] p 가 0 인 경우, n 은 바람직하게는 0.7 내지 5.5, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 4, 특히 1 내지 3.5 의 범위이며, 1 내지 3 의 범위가 가장 바람직하다. 다공성은 바람직하게는 0.35 내지 1.5, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 1 ㎤/g 의 범위이다.

[0012] p 가 0 초과인 경우, 이것은 바람직하게는 0.1 내지 2.5, 바람직하게는 0.3 내지 2 ㎤/g 의 범위인 반면, n 은 0.6 내지 2, 바람직하게는 0.8 내지 1.5 의 범위이고, 다공성은 바람직하게는 0.15 내지 0.6 ㎤/g 의 범위이다.

[0013] 화합물 (A) 는 또한 2 개 이상의 히드록시기를 함유할 수 있다. 이것은 포화 또는 불포화 탄화수소 구조로부터 선택될 수 있다. 이러한 폴리히드록시 화합물의 예는 글리콜, 폴리히드록시벤젠, 폴리히드록시 나프탈렌이다.

[0014] 바람직하게는, 화합물 (A) 는, 바람직하게는 R^{II} 가 1-12 개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼인 것으로부터 선택되는 화학식 $R^{II}OH$ 의 알코올로부터 선택된다. 이 중에서, 메틸, 에틸, 이소프로필 및 시클로헥실이 바람직하다. 에틸이 특히 바람직하다. 특히 화합물 (A) 가 알코올로부터 선택되는 경우, 비 n/p 는 바람직하게는 0.4 이상이다. 더욱 바람직하게는, 상기 비는 합 n+p 가 1 이상, 더욱 더 바람직하게는 1.5 초과인 것과 함께한다.

[0015] 본 발명의 부가물은 $MgCl_2nEtOH$ 부가물 (식 중, n 은 1 내지 6 임) 을 열적으로 탈알코올화시켜 수득된 다공성 $MgCl_2$ 의 수화에 의해 수득될 수 있다.

[0016] 상기 유형의 부가물은 일반적으로 부가물의 용융 온도 (100-130℃) 에서의 교반 조건 하에 작동하는, 부가물과 비혼화성인 비활성 탄화수소의 존재하에 알코올과 염화마그네슘을 혼합함으로써 수득될 수 있다. 이후, 에멀전을 빠르게 켄칭하여, 구형 입자 형태의 부가물의 고화를 야기한다. 상기 구형 부가물의 제조를 위한 대표 방법은 예를 들어 USP 4,469,648, USP 4,399,054, 및 WO98/44009 에 보고되어 있다. 구형화 (spherulization) 를 위한 또다른 이용가능한 방법은 예를 들어 USP 5,100,849 및 4,829,034 에 기재된 분무

냉각이다. 이렇게 수득된 부가물을 이후 열적 및/또는 화학적 탈알코올화 공정에 적용한다. 열적 탈알코올화 공정은 알코올이 전체적으로 제거되거나 충분히 낮은 값으로 감소될 때까지 50 내지 150℃ 의 온도에서 질소 흐름 하에 실시된다. 상기 유형의 공정은 EP 395083 에 기재되고, 잔류량의 알코올을 임의로 함유하는 다공성 $MgCl_2$ 의 성립을 야기한다. 본 발명의 바람직한 방법에 따르면, 다공성 $MgCl_2$ 를 원하는 양의 물을 점차적으로 부가물에 첨가하는 수화 공정에 적용한다.

[0017] 수화는 여러 방식으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 다공성 $MgCl_2$ 를 물을 함유하는 비활성 액체 탄화수소에 현탁시키고, 원하는 물/Mg 비가 수득될 때까지 유동상태로 유지할 수 있다. 이후, 액상을 제거하고, 고체 부가물을 적당한 진공 하에서 건조시킬 수 있다.

[0018] 또다른 방법에 따르면 물은 다공성 $MgCl_2$ 가, 기계적 교반 또는 비활성 기체 유동화를 통해 연속 유동상태로 유지되는 챔버 또는 루프 반응기 내로 분무될 수 있다. 물 첨가 종료시 수화된 부가물은 통상의 수단을 통해 회수된다.

[0019] 상기 방법에 의해, 구형 또는 타원형 형태의 최종 수화된 부가물 입자를 수득하는 것이 가능하다. 이러한 구형 입자는 1.5 미만, 바람직하게는 1.3 미만의 최대와 최소 직경 사이의 비를 갖는다.

[0020] 본 발명의 부가물은 넓은 범위, 즉, 5 내지 150 마이크론, 바람직하게는 10 내지 100 마이크론, 더욱 바람직하게는 15 내지 80 마이크론 범위의 입자 크기로 수득될 수 있다. 놀랍게도 상기 부가물이, 물이 상응하는 양의 또다른 주게, 특히 알코올로 대체된 부가물보다 큰 다공성을 갖는다는 것을 발견하였다.

[0021] 본 발명의 부가물은 원소주기율표의 IV 내지 VI 족 중 하나의 전이 금속 화합물과 반응시킴으로써 올레핀 중합을 위한 촉매 성분으로 전환된다.

[0022] 전이 금속 화합물 중에서 특히 바람직한 것은 화학식 $Ti(OR)_nX_{y-n}$ (식 중, n 은 0 내지 y 이고; y 는 티탄의 원자가이고; X 는 할로겐이고, R 은 1-8 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼 또는 COR 기임) 의 티탄 화합물이다. 이중에서, 특히 바람직한 것은 티탄 테트라할라이드 또는 할로겐알코올화물과 같은 하나 이상의 Ti-할로겐 결합을 갖는 티탄 화합물이다. 바람직한 구체적 티탄 화합물은 $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OBu)_3Cl$ 이다. 바람직하게는 반응은 냉 $TiCl_4$ (일반적으로 0℃) 에 부가물을 현탁하고; 이후 이렇게 수득된 혼합물을 80-130℃ 까지 가열시키고 상기 온도에서 0.5-2 시간 동안 유지함으로써 실시된다. 이후 과량의 $TiCl_4$ 를 제거하고, 고체 성분을 회수한다. $TiCl_4$ 로의 처리는 1 회 이상 수행될 수 있다. 반응의 결과로서, Ti 원자의 부분은 $TiOCl_2$ 로서 촉매 상에 고정되어 남을 수 있다.

[0023] 전이 금속 화합물과 부가물 사이의 반응은 또한, 특히 올레핀의 중합을 위한 입체 특이적 촉매가 제조되어야 하는 경우 전자 주게 화합물 (내부 주게) 의 존재 하에 수행될 수 있다. 상기 전자 주게 화합물은 에스테르, 에테르, 아민, 실란 및 케톤으로부터 선택될 수 있다. 특히, 예를 들어 벤조산, 프탈산, 말론산 및 숙신산의 에스테르와 같은 모노 또는 폴리카르복실산의 알킬 및 아릴 에스테르가 바람직하다.

[0024] 전자 주게 화합물은 일반적으로 1:4 내지 1:20 의 마그네슘에 대한 몰비로 존재한다.

[0025] 바람직하게는, 고체 촉매 성분의 입자는 일반적으로 5 내지 150 ㎛ 인 본 발명의 부가물과 실질적으로 동일한 크기 및 형태학을 갖는다.

[0026] 본 발명에 따른 고체 촉매 성분은 일반적으로 10 내지 500 ㎡/g, 바람직하게는 20 내지 350 ㎡/g 의 표면적 (B.E.T. 방법에 의한), 및 0.15 ㎤/g 초과, 바람직하게는 0.2 내지 0.6 ㎤/g 의 총 다공성 (B.E.T. 방법에 의한) 을 보인다.

[0027] 티탄 원자의 양은 바람직하게는 4.5wt% 초과, 더욱 바람직하게는 5.5wt% 초과, 특히 7wt% 초과이다. 바람직한 구현예에 따르면, 티탄 원자의 80% 초과는 +4 원자가 상태로 있고, 더욱 바람직하게는, 실질적으로 모든 티탄 원자가 상기 원자가 상태로 있다. 본 출원을 통틀어, "실질적으로 모든 티탄 원자가 4 의 원자가 상태에 있다" 는 말은 Ti 원자의 95% 이상이 4 의 원자가 상태를 갖는다는 것을 의미한다.

[0028] 본 발명의 촉매는 또한 또다른 부가적인 흥미로운 특징을 보일 수 있다. 이하 보고되는 방법에 따라 검출되는, 고체 촉매 성분에 대한 총 음이온의 양은 통상적으로, 심지어 가능한 OR 기의 존재를 고려하고도 Mg, Ti 를 포함하나 이에 제한되지 않는 양이온으로부터 유도된 총 양성 원자가를 충족하기에 충분하지 않다. 다른 말로는, 모든 양이온의 원자가가 충족되도록 본 발명의 촉매 중의 특정 양의 음이온이 종종 결핍되어야한다는 것

이 명시된다. 본 발명에 따르면, 상기 결핍 양은 "LA" 인자로서 정의되며, 상기 "LA" 인자 는 고체 촉매 성분에 존재하는 음이온의 총 몰 당량에 의해 충족되지 않은 고체 촉매 성분 내 존재하는 양이온의 모든 몰 당량을 충족시키기 위해 결핍된 음이온 종의 몰 당량이고, 음이온 및 양이온의 모든 몰 당량은 Ti 몰량에 대한 것이다.

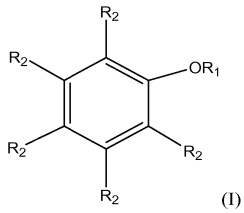
[0029] 먼저 분석에 의해 검출된 모든 음이온 및 양이온의 몰 함량을 측정함으로써 LA 인자를 측정한다. 이후, 모든 음이온 (Cl^- 및 -OR 을 포함하나 이에 제한되지 않음) 및 양이온 (Mg, 및 Ti 를 포함하나 이에 제한되지 않음) 에 대한 몰 함량은, 몰 통합으로서 고려되는 Ti 몰량으로 나눔으로써 Ti 에 대해 참조된다. 결국, 충족되는 양이온의 몰 당량의 총 수는 예를 들어 Mg^{++} 의 몰량 (Ti 로 언급됨) 에 2 를 곱하고 Ti^{+4} 의 몰량 (몰 통합) 에 4 를 곱하여 계산된다. 이렇게 수득된 총 값을 이후 항상 티탄에 대해 참조되는, 음이온 (예를 들어 Cl 및 OR 기) 으로부터 유도된 몰 당량의 합과 비교한다. 상기 비교로부터 산출된 차이, 특히 음이온 몰 당량 측면에서 수득된 음성 균형이 LA 인자를 나타낸다.

[0030] "LA" 인자는 통상적으로 0.5 초과, 바람직하게는 1 초과, 더욱 바람직하게는 1.5-6 의 범위이다.

[0031] 본 발명의 촉매 성분은 유기-Al 화합물과의 반응에 의해 알파-올레핀 CH_2=CHR (식 중, R 은 수소 또는 1-12 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼임) 의 중합을 위한 촉매를 형성한다. 이중에서 바람직한 것은 상기 화학식 $AlR_{3-z}X_z$ (식 중, R 은 C1-C15 탄화수소 알킬 또는 알케닐 라디칼이고, X 는 할로겐, 바람직하게는 염소이고, z 는 $0 \leq z < 3$ 의 수임) 의 히드로카르빌 화합물이다. 유기-Al 화합물은 바람직하게는 트리알킬 알루미늄 및 트리알케닐 화합물, 예컨대 예를 들어 트리메틸알루미늄 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 트리이소프레닐알루미늄 중에서 선택된다. 또한 알킬알루미늄 할라이드, 알킬알루미늄 히드라이드 또는 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드, 예컨대 $AlEt_2Cl$ 및 $Al_2Et_3Cl_3$ 을 임의로 상기 트리알킬 알루미늄 화합물과 혼합물로 사용하는 것이 가능하다.

[0032] Al/Ti 비는 1 초과이고, 일반적으로 20 내지 2000, 바람직하게는 20 내지 800 이다.

[0033] 중합계 내에, 상기 기술된 내부 주게로서 사용될 수 있는 화합물과 동일 또는 상이할 수 있는 전자 주게 화합물 (외부 주게) 을 사용하는 것이 가능하다. 외부 주게는 바람직하게는 하기 화학식의 화합물로부터 선택된다:

[0034] 

(I)

[0035] (식 중:

[0036] 서로 동일 또는 상이한 R_2 는 수소 원자 또는 원자 주기율표 13-17 족에 속한 헤테로원자를 임의로 함유하는 C_1-C_{20} 탄화수소 라디칼 또는 화학식 $-OR_1$ 의 알콕시기이고, R_2 기 중 2 개 이상은 함께 연결되어 사이클을 형성할 수 있고; R_1 은 원자 주기율표 13-17 족에 속한 헤테로원자를 임의로 함유하는 C_1-C_{20} 탄화수소 라디칼임).

[0037] 바람직하게는, R_2 중 하나 이상은 $-OR_1$ 이다.

[0038] 일반적으로, 2 개의 $-OR_1$ 기가 서로 오르토 위치에 있는 것이 바람직하다. 따라서, 1,2-디알콕시벤젠, 2,3-알킬디알콕시벤젠 또는 3,4-알킬디알콕시벤젠이 바람직하다. 다른 R_2 기는 바람직하게는 수소, C1-C5 알킬기 및 OR_1 기로부터 선택된다. 2 개의 R_2 가 알콕시기 OR_1 인 경우, 트리알콕시벤젠 유도체가 수득되고 이 경우, 세번째 알콕시는 다른 2 개의 알콕시에 대해 인접 (오르토) 하거나 가장 가까운 알콕시기에 대해 메타 위치에 있을 수 있다. 바람직하게는, R_1 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.

[0039] R_2 중 하나 이상이 C1-C5 선형 또는 분지형 알킬기인 경우, 알킬-알콕시벤젠이 수득된다. 바람직하게는, R_2

는 메틸 또는 에틸로부터 선택된다. 바람직한 구현예에 따르면, R_2 중 하나는 메틸이다.

[0040] 바람직한 하위계열 중 하나는 디알콕시톨루엔 계열이고, 상기 계열 중에서 바람직한 것은 2,3-디메톡시톨루엔, 3,4-디메톡시톨루엔, 3,4-디에톡시톨루엔, 3,4,5-트리메톡시톨루엔이다.

[0041] 종래 기술의 수화된 부가물에 비해, 본 발명의 부가물은 동일한 수준의 형태학적 안정성에서 높은 중합 활성을 나타내는 촉매 성분을 제공할 수 있다는 것이 명시된다.

[0042] 이전에 나타내진 바와 같이, 본 발명의 화합물 및 이로부터 수득된 촉매는 화학식 CH_2=CHR (식 중, R 은 수소 또는 1-12 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼임) 의 올레핀의 (공)중합을 위한 방법에서 용도가 발견된다.

[0043] 본 발명의 구형 성분 및 이로부터 수득된 촉매는 여러 유형의 올레핀 중합체의 제조를 위한 방법에서 용도가 발견된다.

[0044] 예를 들어 하기가 제조될 수 있다: 에틸렌 단일중합체 및 에틸렌과 3-12 개의 탄소 원자를 갖는 알파-올레핀의 공중합체를 포함하는 고밀도 에틸렌 중합체 (0.940 g/㎤ 초과의 밀도를 갖는 HDPE); 에틸렌과 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알파-올레핀과의 공중합체로 이루어진, 선형 저밀도 폴리에틸렌 (0.940 g/㎤ 미만의 밀도를 갖는 LLDPE) 및 극 저밀도 및 초 저밀도 (0.920 g/㎤ 미만 내지 0.880 g/㎤ cc 의 밀도를 갖는 VLDPE 및 ULDPE), 80% 초과의 에틸렌 유도 단위의 몰 함량을 가짐; 약 30 내지 70% 의 에틸렌으로부터 유도된 단위의 중량부 함량을 갖는, 에틸렌과 프로필렌의 엘라스토머성 공중합체 및 에틸렌 및 프로필렌과 소량의 디엔과의 엘라스토머성 삼중합체, 85중량% 초과의 프로필렌으로부터 유도된 단위의 함량을 갖는, 이소택틱 폴리프로필렌 및 프로필렌 및 에틸렌 및/또는 기타 알파-올레핀의 결정성 공중합체; 30중량% 이하의 에틸렌을 함유하는, 프로필렌 및 프로필렌과 에틸렌의 혼합물의 순차 중합에 의해 수득된 프로필렌의 내쇼크성 중합체; 10 내지 40 중량% 의 1-부텐으로부터 유도된 다수의 단위를 갖는 프로필렌과 1-부텐의 공중합체.

[0045] 그러나, 이전에 명시된 바와 같이, 이들은 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐과 같은 고급 α-올레핀을 20몰% 이하로 함유하는, 넓은 MWD 중합체, 특히 넓은 MWD 에틸렌 단일중합체 및 공중합체의 제조에 특히 적합하다.

[0046] 특히 본 발명의 촉매는 단일 중합 단계에서, 상기 언급된 바와 같은 높은 비의 F/E 비를 증거로 하는 넓은 분자량 분포를 갖고, 또한 블로우 성형 적용을 위한 일련의 특징에 적합한 것으로 여겨지는 에틸렌 중합체를 제공할 수 있다.

[0047] 본 발명의 촉매는 액상 및 기상 공정에서 모두 임의의 종류의 중합 방법에서 사용될 수 있다. 고체 촉매 성분이 작은 평균 입자 크기, 예컨대 30 ㎛ 미만, 바람직하게는 5 내지 20 ㎛ 의 범위를 갖는 촉매가, 연속 교반 탱크 반응기 또는 루프 반응기에서 실시될 수 있는 비활성 매질 중의 슬러리 중합에 특히 적합하다. 바람직한 구현예에서, 기재된 바와 같은 작은 평균 입자 크기를 갖는 고체 촉매 성분은 각각의 반응기에서 상이한 분자량 및/또는 상이한 조성을 갖는 중합체를 제조하는 2 개 이상의 캐스케이드 루프 또는 교반 탱크 반응기에 사용하기에 특히 적합하다. 고체 촉매 성분이 중간/큰 평균 입자 크기, 예컨대 30 ㎛ 이상, 바람직하게는 50 내지 100 ㎛ 의 범위를 갖는 촉매가 진탕 또는 유동층 기상 반응기에서 실시될 수 있는 기상 중합 공정에 특히 적합하다.

[0048] 하기 실시예는 본 발명을 임의의 제한 없이 추가로 설명하기 위해 제공된다.

[0049] **특징분석**

[0050] 하기 보고된 특성은 하기 방법에 따라 측정하였다:

[0051] 질소로의 다공성 및 표면적: B.E.T. 방법 (사용된 장치 Carlo Erba 사의 SORPTOMATIC 1900) 에 따라 측정한다.

[0052] - 수은으로의 다공성 및 표면적:

[0053] Carlo Erba 사의 "Porosimeter 2000 series" 를 사용하여 측정을 실시한다.

[0054] 다공성을 압력 하 수은의 흡착에 의해 측정한다. 상기 측정을 위해, 수은 저장소 및 고진공 펌프 (1?10^{-2} mbar) 에 연결된 보정된 팽창계 (직경 3 mm) CD_3 (Carlo Erba) 을 사용한다. 칭량된 양의 샘플을 팽창계에 둔다. 이후 장치를 고진공 (<0.1 mm Hg) 하에 두고, 상기 조건에서 20 분 동안 유지한다. 이후 팽창계를 수은 저장소와 연결하고, 10 cm 의 높이로 팽창계 상에 표시된 레벨에 도달할 때까지 수은을 천천히 흘려보

낸다. 팽창계를 진공 펌프에 연결시키는 밸브를 잠근 후, 수은 압력을 140 kg/㎠ 까지 질소로 점차 증가시킨다. 압력의 영향 하에, 수은이 공극으로 유입되고, 물질의 다공성에 따라 레벨이 내려간다.

[0055] 다공성 (㎤/g) (총 및 1 ㎛ 이하의 공극으로 인한 것 모두), 공극 분포 곡선, 및 평균 공극 크기는 수은의 부피 감소 및 적용된 압력 값의 함수인 내재 공극 분포 곡선으로부터 직접 계산된다 (모든 상기 데이터는 C. Erba 의 "MILESTONE 200/2.04" 프로그램이 구비된 컴퓨터와 연관된 세공측정기에 의해 제공되고 검토됨).

[0056] - MIE 흐름 지수: ASTM-D 1238

[0057] - MIF 흐름 지수: ASTM-D 1238

[0058] - 벌크 저밀도: DIN-53194

[0059] - 효과적인 저밀도: ASTM-D 792

[0060] **실시예**

[0061] **실시예 1 - $MgCl_2$ 비-히드레이트 착물**

[0062] 구형 염화마그네슘 비-히드레이트 착물 샘플을 하기 방법에 따라 제조하였다. 시험을 위해, WO98/44009 의 실시예 2 에 기재되나, 69.5 ㎛ 의 평균 크기를 갖도록 교반 조건 하에서 큰 규모로 실시되는 방법에 따라 제조된 출발 마이크로타원형 $MgCl_2$?2.8C_2H_5OH 를 사용하였다. 이후 상기 부가물을 30 내지 130℃ 의 증가하는 온도에서 열적 탈알코올화에 적용하고, 45,1wt%. 에탄올, 1,7wt%. 물, 53,2% 염화마그네슘의 화학 조성에 도달할 때까지 질소 흐름에서 실시하였다. 일단 수득된, 5949 g 의 상기 물질을 유동화 질소 및 반응기 주 몸체 모두에 대한 전용 가열 시스템이 구비된 150 mm 직경 유리 자켓 유동층 반응기 내에 로딩하고, 질소 흐름 속도를 양호한 유동화를 제공하는 1200 l/h 로 유지하여 가공한 이후, 60℃ 에서 110℃ 까지 3 hr 내에 가온시키고, 110℃ 에서 추가 1 시간 동안 유지하였다. 이 시간 후 (약 40중량% 에탄올의 신규 조성에서) 약 100 ml/h 의 공급 속도로 작동하는 부피측정 연동 펌프에 의해 보정된 양의 물 (1198 g) 을 반응기에 첨가하였다. 물을 유동화 (재킷) 질소 라인 내로 직접 공급하고, 104-106℃ 이하로 가온시킨 다음 유동화 반응기에 도입하였다. 습윤 질소 스트림 온도를 85℃ 내지 94℃ 에서 작동하는 유동화 그리드 바로 아래에서 측정하고 기록하였다. 반응기 내로의 약 11.5 시간의 연속 물 공급 후에 총 원하는 양의 물을 공급한 반면, 에탄올을 질소 유동화에 의해 반응기 외부로 제거하였다. 반응기 후 질소 라인의 사이클론 섹션에서 축합 에탄올 (520 ml) 의 일부를 수집하고 회수하였다 (선택된 유동화 조건에서 사이클론 내에 미분 또는 고체가 발견되지 않음). 물 첨가 완료 후, 지지체를 실온으로 냉각시키고 배출시켰다 (4212 그램, 이론적 예상 중량에 비해 96.9% 의 마그네슘 중 수율/회수율에 상응함). 화학 분석은 잔류 0,3중량% 에탄올 함량, 27,3중량% 의 물, 18% 의 원소 마그네슘을 나타냈다. 최종 부가물은 0.83 ㎤/g 의 다공성을 나타냈다.

[0063] **실시예 2 - 0.48EtOH?1.15H_2O?$MgCl_2$ 착물 제조**

[0064] 구형의 혼합된 $MgCl_2$0.48*EtOH?1.15H_2O?착물의 마이크로 샘플을 하기 방법에 따라 제조하였다. 시험을 위해, 45,6 ㎛ 의 평균 크기를 갖는 고체 부가물을 수득하도록 교반 조건을 조정한 것만 차이가 있고 실시예 1 에 기재된 바와 같이 제조된 출발 마이크로타원형 $MgCl_2$?2.8C_2H_5OH 를 사용하였다. 이후 상기 부가물을 30 내지 130℃ 의 증가하는 온도에서 열적 탈알코올화에 적용하고, EtOH=24,2wt%, H2O=3.2wt%. 염화마그네슘 = 72,6wt% 의 화학 조성에 도달할 때까지 질소 흐름에서 실시하였다. 수득된 지지체 (500 g) 를 유동화 질소 및 반응기 주 몸체 모두에 대한 전용 가열 시스템이 구비된 65 mm 직경 유리 자켓 유동층 반응기 내에 로딩하고, 양호한 유동화를 제공하는 1300 l/h 의 질소로 유동화하고, 실온에서 40℃ 까지 수 분 내에 가온시킨 이후, 40℃ 에서 9 시간의 총 반응 시간 동안 유지하였다. 워밍업 시간 후, 약 0.14 ml/분의 공급 속도로 작동하는 정확한 부피측정 연동 펌프에 의해 보정된 양의 물 (75 g) 을 반응기에 천천히 첨가하였다. 물을 유동화 (재킷) 질소 라인 내로 직접 공급하고, 46-48℃ 이하로 가온한 다음 수증기로서 유동화 반응기에 도입하였다. 습윤 질소 스트림 온도를 40-41℃ 에서 작동하는 유동화 그리드 바로 아래에서 측정하고 기록하였다. 반응기 내로의 약 9 시간의 연속 물 공급 후에 총 원하는 양의 물을 공급하였다. 질량 손실을 방지하기 위해 질소 흐름을 1300 에서 700 l/h 로 점진적으로 감소시켰다. 물 첨가 완료 후, 지지체를 실온으로 냉각시키고 배출시켰다 (490 g). 화학 분석은 17.4% Mg, 14.8% 물, 15.7%EtOH 및 하기 조성의 착물에 상응함을

나타냈다: 0.48 EtOH?1.15H_2O?$MgCl_2$. 최종 부가물은 0.52 ㎤/g 의 다공성을 나타냈다.

[0065] **실시예 3 - 1.17EtOH?1.02H_2O?$MgCl_2$ 착물 제조**

[0066] 구형의 혼합된 1.17*EtOH?1.02*H2O?$MgCl_2$ 착물의 샘플을 하기 방법에 따라 제조하였다. 시험을 위해, 73,4 ㎛ 의 평균 크기를 갖는 고체 부가물을 수득하도록 교반 조건을 조정한 것만 차이가 있고 실시예 1 에 기재된 바와 같이 제조된 출발 마이크로타원형 $MgCl_2$?2.8C_2H_5OH 를 사용하였다. 이렇게 수득된 부가물을 이후 30 내지 130℃ 의 증가하는 온도에서 열적 탈알코올화에 적용하고, EtOH=45.6wt%, H_2O=1.3wt%. 염화마그네슘 = 53wt% 의 화학 조성에 도달할 때까지 질소에서 실시하였다. 일단 수득된, 500 g 의 상기 물질을 유동화 질소 및 반응기 주 몸체 모두에 대한 전용 가열 시스템이 구비된 65 mm 직경 유리 자켓 유동층 반응기 내에 로딩하고, 양호한 유동화를 제공하는 1080 l/h 에서 유동화하고, 실온에서 45℃ 까지 수 분 내에 가온시켰다. 워밍업 시간 후, 약 0.14 ml/분 (8,5 ml/h) 의 공급 속도로 작동되는, 정확한 부피측정 연동 펌프에 의해 보정된 양의 물 (58 g) 을 반응기에 천천히 첨가하고, 약 7 시간의 총 반응 시간 동안 45℃ 에서 유지하였다. 물을 유동화 (재킷) 질소 라인 내로 직접 공급하고, 52-53℃ 이하로 가온한 다음 수증기로서 유동화 반응기에 도입하였다. 습윤 질소 스트림 온도를 45℃ 에서 작동하는 유동화 그리드 바로 아래에서 측정하고 기록하였다. 반응기 내로의 약 7 시간의 연속 물 공급 후에 총 원하는 양의 물을 공급하였다. 전체 시험 기간 동안 질소 흐름을 1080 l/h 로 유지하였다. 물 첨가 완료 후, 지지체를 실온으로 냉각시키고 배출시켰다 (440 g). 화학 분석은 14.3% Mg, 10.8% 물, 31.7% 에탄올로, 식 1.17EtOH?1.02H_2O?$MgCl_2$ 의 착물에 상응함을 나타냈다. 최종 부가물은 0.32 ㎤/g 의 다공성을 나타냈다.

[0067] **실시예 4 - 1.07H_2O?$MgCl_2$ 착물 제조**

[0068] 구형 1.07H_2O?$MgCl_2$ 착물의 샘플을 하기 방법에 따라 제조하였다. 시험을 위해, 44 ㎛ 의 평균 크기를 갖는 고체 부가물을 수득하도록 교반 조건을 조정한 것만 차이가 있고 실시예 1 에 기재된 바와 같이 제조된 출발 마이크로타원형 $MgCl_2$?2.8C_2H_5OH 를 사용하였다. 이후 이렇게 수득된 부가물을 30 내지 130℃ 의 증가하는 온도에서 열적 탈알코올화에 적용하고, EtOH=24,2wt%, H_2O=1.6wt%., 염화마그네슘 74.2wt% 의 화학 조성에 도달할 때까지 질소 흐름에서 실시하였다. 일단 수득된, 500 g 의 상기 물질을 실시예 2 에 기재된 바와 같은 65 mm 유리 자켓유동층 반응기 내에 로딩하고, 항상 양호한 유동화를 제공하는, 600 l/h 의 공급 속도의 질소를 사용하여 먼저 유동화한 다음 제조의 제 2 부분에서는 360 l/h 로 점차 저하시켰고; 구형 지지체를 실온에서 120℃ 까지 30 분 내에 가온시킨 다음 120℃ 에서 2 시간 동안, 이후 130℃ 에서 2 시간 동안, 마지막으로 135℃ 에서 4 시간 동안 유지하면서, 반응기 그리드 하에서 기체를 72-78℃ 로 가온시키는 것을 달성하는, 동일한 온도에서 작동된, 가열 시스템에 의해 질소를 가온시켰다. 워밍업 시간 후, 약 0.19 ml/분의 공급 속도로 6 시간 동안 작동되는, 정확한 부피측정 연동 펌프에 의해 보정된 양의 물 (68 g) 을 반응기에 천천히 첨가하였다. 물을 유동화 (재킷) 질소 라인 내로 직접 공급하고, 72-78℃ 이하로 가온한 다음 수증기로서 유동화 반응기에 도입하였다. 반응기 내로의 약 6 시간의 연속 물 공급과 2 시간의 추가 평형 공정 (물 공급 없이) 후에, 총 원하는 양의 물을 공급하였다. 물 첨가 완료 후, 지지체를 실온으로 냉각시키고 배출시켰다 (406 g). 화학 분석은 21.7% Mg, 17.2% 물로, 식 1.07H_2O?$MgCl_2$ 의 착물에 상응함을 나타냈고, 이것은 또한 0.746 ㎤/g 의 다공성을 나타냈다.

[0069] **실시예 5 - 5.91H_2O ? $MgCl_2$ 착물 제조**

[0070] 구형 5.91*H_2O?$MgCl_2$ 착물 샘플을, 유동/롤링층 반응기로서 사용된 회전농축증발기에서 제조하였다. 플라스크에 실시예 1 에 기재된 바와 같이 제조된 100 g 의 비-히드레이트 $MgCl_2$ 착물을 로딩하였다. 이후 플라스크를 회전농축증발기에 부착시켜 지지체가 플라스크 내로 롤링되도록 하면서, 외부 습윤 공기를 소량의 수증기를 함께 가지는, 롤릴 지지체의 플라스크 내로 연속으로 순환시켰다. 그러므로 물이 연속 방식으로 공급되어, 플라스크 & 지지체 총 중량의 점진적 중량 증가를 야기한다. 120 시간의 롤링 후, 5.91H_2O?$MgCl_2$ 의 조성 및 0.369 ㎤/g 의 다공성을 갖는 156 g 의 구형 물질을 수집하였다.

[0071] **실시예 6 - 3.57H_2O?$MgCl_2$ 착물 제조.**

[0072] 구형 3.57H_2O?$MgCl_2$ 착물 샘플을, 상기와 같은 유동/롤링층 반응기로서 사용된 회전농축증발기에서 제조하였다.

[0073] 수화 후 상기와 같은 중량 증가를 측정하였다. 12 시간 롤링 후, 실시예 1 에 기재된 바와 같이 제조된 100 g 의 비-히드레이트 $MgCl_2$ 착물을 $3.6H_2O?MgCl_2$ 의 조성 및 0.533 ㎤/g 의 다공성을 갖는 113.2 g 의 구형 지지체로 변형시켰다.

[0074] **비교예 7**

[0075] 구형 $2*H_2O?MgCl_2$ 착물 샘플을 USP3,953,414 의 실시예 1 에 따라 제조된 부가물 $MgCl_2.6H_2O$ 의 오븐 내 탈수에 의해 제조하였다. 다공성 측정으로 0.21 ㎤/g 의 결과를 산출하였다.

[0076] **비교예 8**

[0077] 염화마그네슘 및 알코올 부가물을 USP 4,399,054 의 실시예 2 에 기재된 방법에 따르나, 10000 RPM 대신 2000 RPM 에서 작업하여 제조하였다. 약 3 몰의 알코올 및 3.1wt% 의 H_2O 를 함유하는 부가물은 약 70 ㎛ 의 평균 크기를 가졌다. 화학식 $0.8*EtOH?0.2*H_2O?MgCl_2$ 를 갖는 부가물에 도달할 때까지 50-150℃ 의 온도 범위에 걸쳐, 질소 스트림 하에서 부가물을 열 처리에 적용하였다.

[0078] **실시예 8**

[0079] **고체 성분의 제조**

[0080] 촉매를 하기 일반적 절차에 따라 실시예 1-6 및 비교예 8 에서 수득된 바와 같은 상이한 $MgCl_2$ 기재 착물로부터 출발하여 제조하였다.

[0081] 교반기가 제공된 2 l 유리그릇 반응기 내에, 0℃ 에서 1.0 L 의 $TiCl_4$ 및 0.8 mol/L 의 총 루이스 염기 농도가 되는데 필요한 구형 지지체의 양을 천천히 도입하였다. 전체를 135℃ 로 150 분에 걸쳐 가열하고, 상기 조건을 추가 4.5h 동안 유지시켰다. 교반을 중단하고 30 분 후 액상을 고체로부터 분리하였다. 이후 무수 헥산 (1.0l) 으로의 6 회 세정을 수행하였고, 이중 2 회는 60℃ 에서, 4 회는 실온에서 실시하였다. 약 50℃ 에서의 진공 하에 건조 후, 자유 유동적인 고체를 회수하고 분석하였다. 촉매 특징을 표 1 에 보고한다.

[0082] **실시예 9**

[0083] **고체 성분의 제조**

[0084] 촉매를 하기 일반적 절차에 따라 실시예 1-6 및 비교예 8 에서 수득된 바와 같은 상이한 $MgCl_2$ 기재 착물로부터 출발하여 제조하였다.

[0085] 교반기가 제공된 2 l 유리그릇 반응기 내에, 0℃ 에서 1.0 L 의 $TiCl_4$ 및 0.8 mol/L 의 총 루이스 염기 농도가 되는데 필요한 구형 지지체의 양을 천천히 도입하였다. 전체를 135℃ 로 150 분에 걸쳐 가열하고, 상기 조건을 추가 4.5h 동안 유지시켰다. 교반을 중단하고 30 분 후 액상을 고체로부터 분리하였다.

[0086] 신선한 $TiCl_4$ (1.0L) 를 반응기 내로 로딩하고, 산출된 슬러리를 130℃ 로 1 시간 동안 가온시켰다. 이후, 교반을 중단하고, 30 분 후에, 액상을 배출시켰다. 이후 무수 헥산 (1.0L) 으로의 6 회 세정을 수행하였고, 이중 2 회는 60℃ 에서, 4 회는 실온에서 실시하였다. 약 50℃ 에서의 진공 하에 건조 후, 자유 유동적인 고체를 회수하고 분석하였다. 촉매 특징을 표 1 에 보고한다.

[0087] 표 1 ? 촉매 제조 및 조성

제조된 지지체	제조된 촉매	Ti	Mg	Cl	EtOH	용매
실시예# 에 기재된 대로	실시예# 에 기재된 대로	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%
1	8	10.8	16.6	63.4	<0.1	1.7
1	9	4.9	20.3	70.1	<0.1	1.3
2	8	11.0	15.4	61.2	<0.1	3.5
2	9	5.9	18.9	70.4	<0.1	1.9
3	8	12.6	13.3	59.9	<0.1	7.8
3	9	7.4	16.4	65.0	<0.1	5.7
4	8	6.4	20.6	67.7	<0.1	0.6
4	9	2.6	22.8	71.2	<0.1	0.4
5	8	18.8	10.1	55.8	<0.1	3.9
5	9	7.0	17.9	65.4	<0.1	3.3
6	8	15.8	12.3	59.6	<0.1	3.7
비교예 8	8	7.6	17.7	66.6	<0.1	1.9

[0088]

[0089] **실시예 11**

[0090] 저 용융 지수 슬러리 상 에틸렌 중합 (HDPE): 일반적 절차

[0091] 이전 실시예에 기재된 바와 같이 수득된 촉매의 전체 세트를 하기 절차에 따라 에틸렌 중합 실험에서 시험하였다.

[0092] 70℃ 에서 N_2 스트림 하에 탈기된 4 리터 스테인레스 스틸 오토클레이브 내에, 1600 cc 의 무수 헥산, 0.08 g 의 구형 촉매 및 0.3 g 의 트리이소부틸알루미늄 (Tiba) 을 도입하였다. 전체를 교반하고, 75℃ 로 가열한 후, 7 bar 의 H_2 및 7 bar 의 C_2H_4 를 공급하였다. 중합은 압력을 일정하게 유지시키기 위해 에틸렌 공급을 2 시간 지속하였다. 종료시에, 반응기를 감압시키고, 온도를 30℃ 로 강하시켰다. 수집된 중합체를 질소 흐름 하 70℃ 에서 건조시켰다.

[0093] 수득된 결과를 표 2 에 제시한다.

[0094] **실시예 12**

[0095] 고 용융 지수 슬러리 상 에틸렌 중합 (HDPE): 일반적 절차

[0096] 이전 실시예에 기재된 바와 같이 수득된 촉매의 전체 세트를 하기 절차에 따라 에틸렌 중합 실험에서 시험하였다.

[0097] 70℃ 에서 N_2 스트림 하에 탈기된 4 리터 스테인레스 스틸 오토클레이브 내에, 1600 cc 의 무수 헥산, 0.1g 의 구형 촉매 및 0.5 g 의 트리에틸알루미늄 (Tea) 을 도입하였다. 전체를 교반하고, 85℃ 로 가열한 후, 9 bar 의 H_2 및 3 bar 의 C_2H_4 를 공급하였다. 중합은 압력을 일정하게 유지시키기 위해 에틸렌 공급을 2 시간 지속하였다. 종료시에, 반응기를 감압시키고, 온도를 30℃ 로 강하시켰다. 수집된 중합체를 질소 흐름 하 70℃ 에서 건조시켰다.

[0098] 수득된 결과를 표 2 에 보고한다.

[0099] 표 2 중합 결과

제조된 지지체	제조된 촉매	시험된 중합체	소비율	MIE	MIP	MIF	BDP
실시예# 에 기재된 대로	실시예# 에 기재된 대로	실시예# 에 기재된 대로	g/g	g/10’	g/10’	g/10’	g/cc
1	8	11	4800	0.27	1.5	22.5	0.340
		12	2900	39.0	--	--	0.387
1	9	11	9100	0.30	1.6	23.0	0.325
		12	3000	64.0	--	--	0.394
2	8	11	9000	0.2	1.1	23.2	0.408
		12	3300	43.0	--	--	0.345
2	9	11	10600	0.50	2.3	45.7	0.374
		12	5600	48.0	--	--	0.276
3	8	11	4900	0.55	2.5	46.1	0.336
		12	1700	55.0	--	--	0.329
3	9	11	7300	1.0	4.2	69.4	0.318
		12	1400	111.0	--	--	0.332
4	8	11	8500	0.23	1.4	22.9	0.374
		12	2500	53	--	--	0.318
4	9	11	9600	0.10	0.40	7.8	0.396
		12	2400	70.0	--	--	0.289
5	8	11	800	<0.1	<0.1	1.1	0.330
		12	700	16.0	--	--	0.371
5	9	11	20600	<0.1	0.36	6.8	0.382
		12	3500	45.0	--	--	0.323
6	8	11	1500	<0.1	<0.1	1.0	0.396
		12	1000	52.0	--	--	0.386
비교예 8	8	12	5500	71.0	--	--	파손됨

[0100]