



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0095577
(43) 공개일자 2020년08월10일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B01J 4/00</i> (2017.01) <i>B01D 1/18</i> (2006.01) <i>B01J 2/02</i> (2015.01) <i>C08F 10/00</i> (2006.01) <i>C08F 110/06</i> (2006.01) <i>C08F 2/01</i> (2006.01) <i>C08F 210/16</i> (2006.01) <i>C08F 4/651</i> (2006.01) <i>C08F 4/654</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 <i>B01J 4/002</i> (2013.01) <i>B01D 1/18</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7021654 (22) 출원일자(국제) 2018년12월20일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2020년07월24일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/086242 (87) 국제공개번호 WO 2019/129650 국제공개일자 2019년07월04일</p> <p>(30) 우선권주장 17210884.7 2017년12월28일 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인 보레알리스 아게 오스트리아 비엔나 에이-1220 바그라머스트라체 17-19 아이지디 타워</p> <p>(72) 발명자 레즈니첸코 알렉산더 핀란드 06101 포르보 보레알리스 폴리머스 오위 루스케니미 야리-유시 핀란드 06101 포르보 보레알리스 폴리머스 오위 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 제일특허법인(유)</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **촉매 및 이의 제조**

(57) 요약

본 발명은, 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 촉매 담체의 제조 방법에 관한 것이며, 상기 방법은, 용매 중 촉매 또는 촉매 담체의 용액을 형성하고, 상기 용액을, 5 내지 100 μm 의 직경을 갖는 모세관 오리피스를 갖는 모세관 진동 분무 노즐을 통해 분무함으로써, 상기 용액을 분무화(atomization)시켜, 액체의 층류 제트(laminar jet)를 생성하고, 이를 분무-건조기로 도입되는 액적으로 분해시키는 단계; 상기 액적을 분무-건조기 내에서 기체의 보조 하에 고체 미립자 촉매 또는 담체로 전환시키는 단계; 및 0.7 이하의 부피 스펠(span)으로 정의되는 입자 크기 분포를 갖는 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체를 회수하는 단계를 포함한다. 본 발명은 또한, 상기 방법에 의해 생성된 촉매, 및 올레핀 중합 공정에서의 상기 촉매의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01J 2/02 (2013.01)
C08F 10/00 (2013.01)
C08F 110/06 (2013.01)
C08F 2/01 (2013.01)
C08F 210/16 (2013.01)
C08F 4/651 (2013.01)
C08F 4/6543 (2013.01)
C08F 2500/12 (2013.01)
C08F 2500/15 (2013.01)

(72) 발명자

토먼 조셉

미국 미네소타주 엠멘 56560 무어헤드 37번 애비뉴
에스 6

천 샤오 등

중국 지양수 215123 수저우 시티 통다 로드 1818
옌로드 페닌슐라 레지던스 30-1

수메린 빅토르

핀란드 06101 포르보 보레알리스 폴리머스 오위

명세서

청구범위

청구항 1

고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 촉매 담체를 제조하는 방법으로서,

- (i) 용매 중 상기 촉매 또는 촉매 담체의 용액을 형성하는 단계,
- (ii) 상기 용액을, 5 내지 100 μm 의 직경을 갖는 모세관 오리피스를 갖는 모세관 진동 분무 노즐을 통해 분무함으로써, 상기 용액을 분무화(atomization)시켜, 액체의 층류 제트(laminar jet)를 생성하고, 이를 분무-건조기로 도입되는 액적으로 분해시키는(disintegrate) 단계,
- (iii) 상기 액적을 분무-건조기 내에서 기체의 보조 하에 고체 미립자 촉매 또는 담체로 전환시키는 단계, 및
- (iv) 0.7 이하의 부피 스펜(volumetric span)으로 정의되는 입자 크기 분포를 갖는 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체를 회수하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체가 5 내지 150 μm 범위의 중간(medium) 입자 크기를 갖는, 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 단계 (iii)에서, 상기 기체가 비활성이고, 병류(co-current) 기체 흐름, 바람직하게는 병류 층류(laminar) 기체 흐름으로 사용되는, 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 미립자 올레핀 중합 촉매가 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매인, 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따라 제조된 촉매 담체가 전이 금속 화합물, 바람직하게는 티타늄 화합물, 및 임의적으로, 알루미늄 화합물, 및 임의적으로, 내부 전자 공여체로 처리되어, 고체 미립자 형태의 중합 촉매가 수득되는, 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 담체가, 구조식 $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{ROH}$ 의 부가물을 포함하는 MgCl_2 -기반 담체이고, 이때 R은 1 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬 기이고, m은 0 내지 6, 더욱 바람직하게는 1 내지 4인, 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체의 부피 스펜이 0.5 이하인, 방법.

청구항 8

0.5 이하의 부피 스펠 및 5 내지 150 μm 범위, 바람직하게는 5 내지 100 범위의 중간 입자 크기를 갖는, 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 촉매가, 1 내지 10 중량% 범위의 Ti, 5 내지 25 중량% 범위의 Mg, 0 내지 40 중량% 범위의 내부 전자 공여체 및 0 내지 10 중량% 범위의 Al을 함유하는 지글러-나타 촉매인, 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체.

청구항 10

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 촉매 담체.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매가 지글러-나타 촉매이거나, 상기 담체가 제 6 항에 정의된 바와 같은 MgCl_2 -기반 담체인, 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 촉매 담체.

청구항 12

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 및 13족 금속 화합물의 조촉매, 및 임의적으로, 외부 전자 공여체를 포함하는 촉매 시스템.

청구항 13

탄소수 2 내지 10의 α -올레핀, 바람직하게는 탄소수 2 내지 6의 α -올레핀, 또는 이와 에틸렌 및/또는 탄소수 3 내지 12의 다른 α -올레핀과의 (공)중합체를 중합시키기 위한, 제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 촉매 또는 제 12 항에 정의된 바와 같은 촉매 시스템의 용도.

청구항 14

에틸렌 또는 탄소수 3 내지 10의 α -올레핀 단량체의 중합체, 또는 이와 에틸렌 및/또는 탄소수 3 내지 12의 다른 α -올레핀 공단량체와의 (공)중합체를 제조하기 위한 중합 방법으로서,

(a1) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 방법에 의해 고체 미립자 올레핀 중합 촉매를 제조하는 단계, 또는

(a2) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 방법에 의해 고체 미립자 촉매 담체를 제조하고, 수득된 담체를 촉매 화합물로 처리하여, 고체 미립자 올레핀 중합 촉매를 형성하는 단계, 및

(b) 에틸렌 또는 상기 α -올레핀을, 하나 이상의 중합 반응기 내에서, 상기 단계 (a1) 또는 (a2)에서 제조된 촉매의 존재 하에, 또는 제 12 항에 정의된 바와 같은 촉매 시스템의 존재 하에, 임의적으로 상기 공중합체(들)와 함께, 중합시키는 단계

를 포함하는 중합 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 올레핀 중합체를 제조하기 위한 고체 미립자 촉매 담체 및 촉매의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 상기 방법에 의해 제조된 촉매; 및 상기 고체 촉매, 조촉매로서 또는 활성제로서의 13족 금속 화합물, 및 임의적으로, 외부 전자 공여체를 포함하는 촉매 시스템에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 올레핀 중합체, 특히 에틸렌 및 프로필렌 중합체를 제조하기 위한 상기 촉매의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 지글러-나타(Ziegler-Natta) 및 단일-부위 촉매와 같은 올레핀 중합 촉매는 당분야에 널리 공지되어 있다.
- [0003] 지글러-나타(ZN) 촉매는 올레핀 중합체, 예컨대 C₂ 내지 C₁₀ 올레핀 중합체 및 이와 탄소수 3 내지 12의 다른 α-올레핀과의 (공)중합체를 제조하는데 이미 수십 년 동안 사용되었다. 일반적으로, ZN 촉매는 주기율표(IUPAC, 무기 화학 명명법, 1989)의 4족 내지 10족 전이 금속 화합물, 란탄족 또는 악티늄족 화합물, 주기율표(IUPAC)의 1족 내지 3족 금속 화합물, 및 임의적으로, 주기율표(IUPAC)의 13족 금속 화합물, 및 임의적으로, 내부 전자 공여체를 포함한다. ZN 촉매 시스템은 또한 조촉매, 및 임의적으로, 외부 전자 공여체를 포함한다.
- [0004] 반응 특성 및 목적하는 물리적 및 기계적 성능의 올레핀 중합체 제조에서의 상이한 요구를 충족시키기 위해 매우 다양한 지글러-나타 촉매가 개발되었다. 전형적인 고체 지글러-나타 촉매는, 미립자 지지체 상에 지지된, 티타늄 화합물, 마그네슘 화합물, 및 임의적으로, 알루미늄 화합물을 함유한다. 통상적으로 사용되는 미립자 지지체는 Mg 다이알라이드, 바람직하게는 MgCl₂-기반 지지체; 또는 무기 옥사이드 유형 지지체, 예컨대 실리카, 알루미늄, 티타니아, 실리카-알루미늄 및 실리카-티타니아, 전형적으로 실리카이다.
- [0005] 무기 산화물 유형 지지체 상에 지지된 지글러-나타 촉매는, 예를 들어 유럽 특허 제 688794 호 및 국제 특허 출원 공개 제 WO 99/51646 호에 기술된 바와 같이, 무기 산화물 지지체를 전술된 화합물과 순차적으로 접촉시킴으로써 제조될 수 있다. 대안적으로, 국제 특허 출원 공개 제 WO 01/55230 호에 기술된 바와 같이, 상기 촉매는, 먼저, 상기 성분들로부터 용액을 제조하고, 이어서 이 용액을 지지체와 접촉시킴으로써 제조될 수 있다. 통상적으로 사용되는 무기 산화물 지지체는 실리카이다. 실리카 지지체의 평균 입자 크기는 전형적으로 5 내지 100 μm이다.
- [0006] 고체 ZN 촉매를 제조하는 또다른 방법은, 모든 촉매 성분을 용액 중에서 반응시키고 고체 촉매를 고화 또는 침전 방법에 의해 수득하는 방법에 기초한다. 이러한 제조 방법은, 예를 들어 국제 특허 출원 공개 제 WO2003/000757 호, 국제 특허 출원 공개 제 WO2003/000754 호, 국제 특허 출원 공개 제 WO2004/029112 호, 국제 특허 출원 공개 제 WO2007/137849 호, 국제 특허 출원 공개 제 WO2007/137853 호, 국제 특허 출원 공개 제 WO2012/007430 호, 국제 특허 출원 공개 제 WO2013/098149 호, 국제 특허 출원 공개 제 WO2013/098137 호 및 국제 특허 출원 공개 제 WO2013/098138 호에 기술되어 있다. 침전된 촉매는, 예를 들어 국제 특허 출원 공개 제 WO2005/118655 호에 기술되어 있다.
- [0007] 또다른 유형의 지글러-나타 촉매는 MgCl₂-기반 지지체 상에 지지되며, 티타늄 화합물, 및 임의적으로, 13족 화합물, 예를 들어 알루미늄 화합물을 함유한다. 이러한 촉매는, 예를 들어, MgCl₂-기반 지지체 물질을 제조하기 위한 분무-결정화 방법을 기술하는 유럽 특허 제 376936 호 및 유럽 특허 제 591224 호에 개시되어 있다.
- [0008] 실질적인 선형 기술 지식은 분무-형성된 폴리올레핀 촉매 및 담체의 영역 내에 존재한다. 국제 특허 출원 공개 제 WO92/21705 호는, 회전 분무기 분무-결정화 방법을 사용하여 미립자 형태의 MgCl₂·xEtOH 담체를 제조하는 것을 기술하고 있다. 상기 방법으로부터 수득된 미립자 물질은, 1.5 미만의 스펜으로 정의되는 입자 크기 분포를 갖는 것으로 개시되어 있다.
- [0009] 유럽 특허 출원 제 0424049 A 호는, 초음파 진동 노즐 및 냉각 보조제로서의 질소 기체 흐름을 사용하는 MgCl₂·3.5EtOH 용융물의 분무-결정화를 통해, MgCl₂·xEtOH 담체 입자를 제조하는 것을 교시하고 있다. 상기 담체는, 1.3의 스펜 및 30 내지 50 μm 범위의 평균 크기를 갖는 고체 입자 형태로 회수된다.
- [0010] 고체 단일-부위 촉매(SSC)는, 3족 내지 10족 전이 금속 또는 란탄족 또는 악티늄족, 전형적으로 4족 내지 6족 전이 금속의 유기금속 화합물을 포함한다. 전형적으로, SSC 촉매는 또한 13족 금속 화합물을 포함한다. 고체 단일-부위 촉매(SSC)는 전형적으로 무기 산화물 유형 지지체, 예컨대 실리카, 알루미늄, 티타니아, 실리카-알루미늄 및 실리카-티타니아, 전형적으로 실리카 상에 담지된다.
- [0011] 고체 SSC 촉매를 제조하는 또다른 방법은, 모든 촉매 성분을 용액 중에서 반응시키고, 예를 들어 국제 특허 출원 공개 제 WO2003/051934 호에 기술된 예멀전-고화 방법에 의해, 또는 침전 방법에 의해 고체 촉매를 수득하는 방법에 기초한다.
- [0012] 단일-부위 촉매 조성물의 분무-건조는, 예를 들어 유니온 카바이드(Union Carbide)의 미국 특허 공보 제 5,672,669 호 및 제 5,674,795 호에 기술되어 있다. 상기 특허 공보는, 촉매/조촉매 및 충전제의 현탁액의 분무-건조를 통해 지지체(예를 들어, 실리카) 또는 비활성 충전제(예를 들어, 폴리스타이렌) 상의 단일-부위 촉매

조성물을 제조하는 것을 개시하고 있다. 상기 촉매의 입자 크기는 5 내지 500 μm 인 것으로 청구되었다.

- [0013] 국제 특허 출원 공개 제 WO 2016145179 A1 호는, 지지된 단일-부위 촉매의 제조 방법을 기술하고 있으며, 여기서는 실리카가 지지체로서 사용되고, MAO가 활성제로서 사용되고, 회전 분무기가, 지지된 촉매의 현탁액을 분무 유닛에 분산시키기 위해 사용된다.
- [0014] 임의적으로, 다른 촉매 성분의 존재 하의 활성제의 분무-건조는 유니베이션(Univation)의 국제 특허 출원 공개 제 WO 2013/070601 호 또는 미국 특허 출원 공개 제 2007/0049711 호에 개시되어 있다.
- [0015] 진술된 ZN 및 SSC 촉매는 올레핀 중합, 예를 들어 탄소수 2 내지 10의 α -올레핀의 중합체, 특히 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐의 중합체, 또는 이와 에틸렌 및/또는 탄소수 3 내지 12의 다른 α -올레핀과의 (공)중합체의 제조에 적합한 것으로 개시되어 있다.
- [0016] 액체 형태의 촉매는, 예를 들어, 액체 촉매 조성물이 초음파 노즐을 통해 유동층 기상 중합 반응기에 공급되는 방법을 기술하고 있는 유럽 특허 출원 제 1051523 A1 호에 개시된 바와 같은 중합체에 사용될 수 있다.
- [0017] 분무-결정화 또는 분무-건조의 이점(예컨대, 저비용, 대규모화의 용이성 등)은, 폴리올레핀 촉매 및 전촉매(procatalyst)/담체 제조에 산업적으로 상당히 광범위하게 적용되었다. 그러나, 개시된 경로 중 어느 것도 촉매 또는 촉매 담체 입자의 형태 및 크기 및 입자 크기 분포를 정확히 제어하도록 하지 못한다.
- [0018] 따라서, 수득된 입자 크기 분포(PSD)는 고전적인 분무-결정화에 의해 수득된 배취에 따라 너무 넓거나 변동되거나, 또는 외부 담체의 PSD에 의해 제한되거나, 또는 제조 동안 제어될 수 없다.
- [0019] 촉매 입자 크기(PS) 및 입자 크기 분포(PSD)는 중합 공정에서 매우 중요하며, 적어도 합리적이고 균일한 입자 크기 분포가 바람직하다.
- [0020] 진술된 바와 같이, 지지된 촉매의 입자 형태는 지지체 물질의 형태에 매우 의존한다. 통상적인 분무-결정화 방법에 의해 제조된 MgCl_2 -기반 지지체 또는 촉매는, 제조 방법 동안 PSD 제어의 어려움으로 인해, 바람직하지 않고 너무 넓은 PSD를 갖는 미립자 물질을 용이하게 제공한다. 반면에, 외부 무기 옥사이드 지지체(예컨대, 실리카 지지체)에 기초한 촉매는 상기 외부 지지체 물질(이는 전형적으로, 적어도 합리적이고 넓은 입자 크기 분포를 가짐)에 매우 의존하는 결점을 갖는다. 또한, 에멀전-고화 방법에 의한 촉매 제조는 매우 민감하고, 촉매의 형태, 입자 크기 및 크기 분포가 제조 단계 동안(예컨대, 고화 단계 동안) 화학적 및 물리적 조건에 따라 넓은 범위 내에서 변할 수 있다. 침전 방법에 의한 촉매 제조도 제어하기 쉽지 않다. 명확함을 위해, 본원에서 지지체 및 담체는 동일한 의미를 가지며, 이들 용어는 교환가능하다.
- [0021] 목적하는 좁은 입자 크기 분포를 갖는 고체 미립자 촉매 물질(즉, 고체 촉매 및 촉매 담체)을 수득하기 위해, 상기 미립자 물질을, 통상적인 스크리닝 기술을 사용하여, 이의 제조 후 입자 크기 및 입자 크기 분포와 관련하여 분류할 수 있다. 이러한 별도의 스크리닝 단계를 사용하면, 더 균일한 입자 크기(즉, 더 좁은 입자 크기 분포)를 갖는 고체 입자 형태의 촉매 또는 담체를 제공할 수 있다. 입자를 스크리닝하기 위해 통상적으로 사용되는 하나의 방법은 체질(sieving)이다. 그러나, 체질 방법이 미립자 물질로부터 원치 않는 일부 분획이 제거되게 할 수 있더라도, 상기 미립자 물질은 여전히 비교적 넓은 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 촉매 또는 촉매 담체의 일부 미분(즉, 매우 작은 입자의 분획)이 또한 액체(예컨대, 세척액)와 함께 제거될 수 있다.
- [0022] 현저한 단점은, 임의의 스크리닝 단계가 촉매 제조에서 여분의 단계를 항상 의미한다는 것이다.
- [0023] 또한, 이는 원치 않는 촉매 입자의 단순한 제거뿐만 아니라, 상기 여분의 공정 단계로 인한 추가 비용 및 추가 작업을 야기한다. 제거된 촉매 부분(즉, 원치 않는 입자)은 엄격한 환경 요건 및 규칙에 따라 취급되어야 하는 폐기물이다. 반면에, 예를 들어, 촉매 미분이 제거되지 않으면, 이는 이후의 사용시 문제(예컨대, 반응기 및 공정 라인에서의 막힘(plugging))를 제공할 수 있다.
- [0024] 합리적인 좁은 입자 크기 분포(PSD)를 갖는 촉매가 특허 문헌에 개시되어 있지만, 바람직한 더 좁은 PSD를 갖는 촉매를 제공할 여지는 여전히 존재한다. 특히, 원치 않는 미립자 부분을 제거하기 위해 이의 형성 후 임의의 스크리닝 단계를 사용할 필요 없이, 바람직한 매우 좁은 입자 크기 분포(PSD)를 갖는 미립자 올레핀 촉매 또는 촉매 지지체의 제조 방법을 제공하는 것이 높이 평가될 것이다. 임의의 여분의 제거 단계를 생략한 또다른 이로인한 결과는, 제조시 촉매 물질의 수율 증가이다. 또한, 바람직한 입자 크기 및 입자 크기 분포를 갖는 미립자 올레핀 촉매 또는 촉매 담체를 수득하기 위해, 이의 제조 동안 고체 미립자 올레핀 촉매 또는 담체의 입자 크기 및 입자 크기 분포를 제어할 수 있는 방법을 찾는 것이 매우 바람직하다.

- [0025] 복제 효과로 인해, 중합체 입자는 촉매 입자의 형태를 따르지만(즉, 좁은 입자 크기 분포를 갖는 미립자 촉매는 유사한 입자 크기 분포를 갖는 중합체를 제공할 것임), 생성된 중합체는 자연적으로 더 큰 입자 크기일 것이다. 좁은 입자 크기 분포를 갖는 중합체는 반응기-후 공정(예컨대, 분말 운반 및 건조)에서 취급하기 더 쉽다. 또한, 매우 작은 입자(즉, 미분)의 존재는 중합 반응기 및 반응기-후 공정에서 문제를 야기한다.
 - [0026] 따라서, 목적하는 좁은 입자 크기 분포를 갖는 올레핀 촉매 또는 촉매 담체를 제공하기 위해 이의 제조 동안 이 미 입자 크기 및 입자 크기 분포를 효과적인 방식으로 제어할 수 있는 방식으로, 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 촉매 지지체의 제조 방법을 찾는 것이 매우 바람직하다. 이러한 개선된 제조 방법을 제공함으로써, 입자 분류 단계(예컨대, 스크리닝)를 피할 수 있으며, 이는 매우 바람직하다. 또한, 상기 방법은, 제조시 임의의 비용 증가 및 다른 문제점을 피하기에 충분히 신뢰성 있고 강건해야 한다.
 - [0027] 선행 기술에서는, 액적으로 봉해되는 액체의 층류 제트를 생성하는 모세관 오리피스를 갖는 노즐을 사용함으로써, 균일한 액적 크기를 갖는 액적을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 선행 기술에서 기술된 분무 노즐은, 예를 들어 회전 디스크 노즐 또는 진동 노즐, 예컨대 초음파 진동 노즐이다.
 - [0028] 중국 특허 출원 제 202844967U 호, 중국 특허 출원 제 204699418U 호 및 중국 특허 출원 제 104492108 호는, 미세유체 제트 분무-건조 방법으로도 공지된, 축압기(accumulator), 동일 직경 액적 생성기 및 분무 건조기를 포함하는 장치 내에서 균일한 입자를 형성하는 장치를 기술하고 있다. 기계적 섭동(perturbation)은, 예를 들어, 주파수 발생기에 연결된 압전-세라믹 소자를 통해 노즐에 적용된다.
 - [0029] 예를 들어, 다중 오리피스 개구를 갖는 진동 노즐 판을 사용하여 단일-분산된 액체 제트를 형성하는 것이 독일 특허 제 19617924 호, 독일 특허 제 19739747 호 및 중국 특허 제 103752431B 호에 기술되어 있다.
 - [0030] 액체의 층류 제트를 생성하는 노즐을 기술하는 상기 개시된 선행 기술 문헌은, 상기 공보에 기술된 장치 및 방법이 올레핀 중합 촉매 또는 촉매 담체의 제조에 사용될 것이라는 것을 기술하지 않고 있으며, 심지어 언급하고 있지 않다.
- 발명의 내용**
- [0031] 본 발명의 목적은, 0.7 이하의 부피 스펜으로 정의되는, 단일-모드 및 좁은 입자 크기 분포를 갖는 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체의 제조 방법을 제공하는 것이다. 상기 방법은, 특정 단일-모드 액체 분무화 방법과 분무-건조 방법의 조합을 포함한다. 단일-모드 액체 분무화 방법은, 균일한 크기의 액적으로 봉해되어 분무-건조기로 도입되는 액체의 층류 제트를 생성하는 5 내지 100 μm 의 직경을 갖는 모세관 오리피스를 갖는 진동 노즐을 포함한다.
 - [0032] 분무 노즐을 사용하는 분무기로 액체 분무화를 수행하여, 상기 액체를 분무 건조기 내로 분산시킨다.
 - [0033] 분무-건조는 일반적으로, 선택된 용매가 액적으로부터 증발하는 조건(예를 들어, 용매의 압력, 온도, 분압) 하에 액체 또는 슬러리를 건조함으로써 액체 또는 슬러리로부터 건조 분말을 제조하는 방법이다. 전형적으로, 상승된 온도를 갖는 기체가 건조에 사용된다. 상기 기체의 온도는 액적으로부터 증발될 용매에 의존한다. 일반적으로, 건조 기체는 병류로서(즉, 분무기로부터의 분무된 액체와 동일한 방향으로) 또는 역류로서(여기서 기체는 분무기로부터의 흐름에 대항하여 흐름) 통과할 수 있다. 역류 흐름의 경우, 입자는 상기 시스템에서 더 많은 시간을 보내고, 유체는 일반적으로 유동층 시스템과 짝을 이룬다. 병류 흐름은 흔히, 상기 시스템이 더 효율적으로 작동할 수 있게 하지만, 매우 작은 입자에는 적합하지 않다.
 - [0034] 본 발명은 또한, 미립자 올레핀 중합 담체 및 촉매를 제조하기 위한 분무-건조 방법과 조합된 단일-모드 액체 미립화 방법의 용도에 관한 것이다.
 - [0035] 또한, 본 발명의 목적은, 탄소수 2 내지 10의 α -올레핀의 올레핀 중합체, 또는 이와 에틸렌 및/또는 다른 탄소수 3 내지 12의 α -올레핀과의 공중합체를 제조하는데, 상기 정의된 바와 같은 촉매 또는 본 발명의 방법에 의해 제조된 촉매를 사용하는 것이다.
 - [0036] 또한, 본 발명은, 상기 정의된 바와 같은 올레핀 촉매 또는 본원에 기술된 방법으로 제조된 올레핀 촉매, 조촉매, 및 임의적으로, 외부 전자 공여체를 포함하는 촉매 시스템; 및 올레핀 중합 공정에서의 상기 촉매 시스템의 용도에 관한 것이다.
 - [0037] 놀랍게도, 0.7 이하의 부피 스펜을 갖는 고체 미립자 촉매 또는 촉매 담체가, 청구항 제 1 항 이의 및 종속항에 기술된 방법에 의해 제조될 수 있음이 밝혀졌다.

- [0038] 따라서, 본 발명은, 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체의 제조 방법에 관한 것이며, 상기 방법은,
- [0039] (i) 용매 중 상기 촉매 또는 촉매 담체의 용액을 형성하는 단계,
- [0040] (ii) 상기 용액을, 5 내지 100 μm 의 직경을 갖는 모세관 오리피스를 갖는 모세관 진동 분무 노즐을 통해 분무 함으로써, 상기 용액을 분무화(atomization)시켜, 액체의 층류 제트(laminar jet)를 생성하고, 이를 분무-건조기로 도입되는 액적으로 봉해시키는 단계,
- [0041] (iii) 상기 액적을 분무-건조기 내에서 기체의 보조 하에 고체 미립자 촉매 또는 담체로 전환시키는 단계, 및
- [0042] (iv) 0.7 이하의 부피 스펜으로 정의되는 입자 크기 분포를 갖는 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체를 회수하는 단계
- [0043] 를 포함한다.
- [0044] 상기 방법은, 분무-건조 방법 동안 촉매 성분이 존재하는 경우, 올레핀 중합 촉매의 형성을 허용한다. 분무-건조 방법 동안 촉매 담체 성분만 존재하는 경우, 수득된 미립자 물질은 촉매 담체이다. 수득된 담체를 다른 촉매 성분으로 추가 처리하여, 올레핀 중합 촉매를 수득할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 방법에 의해 촉매 또는 촉매 담체를 제조할 때, 건조 기체는 바람직하게는 비활성 기체이다.
- [0046] 본 발명에 따르면, 0.7 이하의 부피 스펜을 갖는 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 및 담체는, 상기 미립자 촉매 또는 담체 물질로부터 원치 않는 입자를 제거하기 위한 후처리 단계로서 임의의 분류 방법(예컨대, 스크리닝 방법)을 사용할 필요 없이 제조 공정으로부터 직접 수득가능하고, 바람직하게는 수득된다.
- [0047] 전술된 바와 같이, 균일하고, 좁은 입자 크기 분포를 갖는 촉매가 중합 공정에 사용될 때, 중합 공정 및 반응기-후 공정에서의 많은 문제점을 피할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0048] 도 1은, 병류 건조 기체 스트림을 사용하는 방법의 개략도를 개시하는 것이다.
- 도 2는, 본 발명에 사용된 장치의 모세관 노즐에서 층류 액체 제트의 분해(break-up)를 개시하는 것이다.
- 도 3은, 85 $^{\circ}\text{C}$, 100 $^{\circ}\text{C}$ 및 115 $^{\circ}\text{C}$ 의 건조 온도에서 본 발명의 실시예 1(IE1)에서의 본 발명의 촉매 담체의 직경 프로파일을 개시하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 본 발명에 따르면, 고체 미립자 올레핀 촉매 및 촉매 담체는, 특정 단일-모드 액체 분무화 방법과 분무-건조 방법의 조합을 사용하는 방법에 의해 제조된다.
- [0050] 본 발명의 방법에 따르면, 먼저, 상기 단계 (i)에서, 올레핀 중합 촉매 또는 담체의 용액이 제공된다. 이어서, 상기 단계 (ii)에서, 5 내지 100 μm 의 직경을 갖는 모세관 오리피스를 갖는 진동 분무 노즐을 통해 상기 용액을 분무함으로써, 상기 용액을 분무화 단계에 제공하여, 액체의 층류 제트를 생성하고, 이를 분무-건조기로 도입되는 단일-분산된 크기의 액적으로 봉해시킨다.
- [0051] 상기 액체의 층류 제트로부터 형성된 봉해된 액적의 크기는 상기 모세관 직경보다 더 크다. 실험 결과에 기초하여, 액적의 직경은 모세관 오리피스 직경의 약 2배까지 클 수 있다. 액적 크기는, 예를 들어 육안으로 또는 고속 카메라를 사용하여 감지할 수 있다. 이 방법은 실험 부분에서 더 자세히 기술된다.
- [0052] 또한, 제트의 모세관 현상에 대한 과학적 이론, 및 액적 크기의 이론적 계산이 존재한다. 상기 계산은 액적 형성에 대한 레일리(Rayleigh) 방정식으로 공지되어 있다.
- [0053] 상기 액적의 바람직한 크기 범위는, 노즐로부터 나올 때 10 내지 200 μm 범위이다. 상기 액적의 크기는 모세관 오리피스 직경에 의존한다. 또한, 상기 용액에 사용되는 용매의 특성(예컨대, 점도)은 액적 크기에 영향을 미친다.
- [0054] 분무화는 모세관 진동 분무 노즐을 사용하여 수행된다. 진동(예컨대, 초음파 진동 또는 압전 진동)을 생성하기 위해 몇몇 기술이 사용될 수 있다. 따라서, 하나의 바람직한 분무 노즐은 모세관 압전 진동 분무 노즐이다.
- [0055] 형성된 액적을 균일한 입자 크기의 고체 입자로 전환시키는 것은 분무-건조기(단계 (iii)) 내에서 기체

건조(즉, 고체 입자를 수득하기 위해 액적로부터 용매를 증발시킴)를 사용하여 수행된다.

- [0056] 미립자 촉매 또는 담체를 제조하기 위해, 상기 분무-건조기 내에서 사용되는 기체는 바람직하게는 비활성이고, 전형적으로 질소 기체이다. 상기 기체의 온도는, 액적으로부터 용매를 증발시킬 수 있도록 충분히 뜨겁지만, 액적 내의 촉매 물질이 분해되지 않도록 너무 뜨겁지 않아야 한다.
- [0057] 올레핀 중합 촉매 및 담체의 입자 크기는 몇몇 방식으로, 예를 들어, 모세관 분무 노즐에서 오리피스 직경을 선택함으로써 제어될 수 있다. 또한, 액체 제트 공급물 및/또는 기체 흐름의 온도를 조절함으로써, 상기 분무-건조기 내에서 고체 입자의 형성을 제어할 수 있다. 선택된 온도는, 용액을 형성하는데 사용되는 용매에 의존한다.
- [0058] 고체 입자는 상기 건조기 하부에서 상기 분무-건조기로부터 회수된다.
- [0059] 바람직한 실시양태에서, 수직 분무 탑 내에서, 촉매 또는 담체의 자유-낙하 액적 용액이, 병류 건조 기체 스트림(바람직하게는, 질소)을 사용하여 고체 올레핀 중합 촉매 또는 담체 입자로 전환된다. 더욱 바람직하게는 층류 기체 흐름이 사용된다. 고체 입자는 상기 건조기 하부의 수집 대역에서 수집된다.
- [0060] 도 1에 따르면, 고체 입자로 전환될 촉매 또는 담체의 용액은 모세관 진동 분무 노즐(3)을 통과하여 라인(2)을 통해 분무-건조기(1)로 공급된다. 비활성 기체는 라인(4)을 통해 공급되고, 라인(5)을 통해 제거되며, 고체 입자는 라인(6)을 통해 제거된다.
- [0061] 수집된 입자는, 0.7 이하의 부피 스펜으로 정의되는 높은 균일성 및 매우 좁은 입자 크기 분포를 특징으로 한다.
- [0062] 또다른 실시양태에서, 건조 기체의 병류 스트림 대신에 역류 스트림이 사용될 수 있지만, 바람직하게는 병류 흐름이 사용된다.
- [0063] 상기 고체 입자의 바람직한 크기는 5 내지 150 μm 범위, 더욱 바람직하게는 5 내지 100 μm 범위이다.
- [0064] 사용되는 화학 및 원료에 따라, 상기 분무-건조기의 하부에서 수집되는 미립자 물질은 올레핀의 중합에 직접 사용될 수 있거나; 또는 촉매 담체가 제조되는 경우, 상기 담체는, 미립자 형태의 목적하는 중합 촉매를 제조하기 위해 추가로 처리될 수 있다. 상기 공정으로부터 직접 수득되거나 상기 담체를 다른 촉매 성분으로 처리함으로써 수득된 생성된 촉매 입자는 매우 균일하고, 0.7 이하의 스펜을 갖는 좁은 입자 크기 분포를 갖는다.
- [0065] 바람직한 실시양태에서, 상기 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체는,
- [0066] (i) 용매 중 상기 촉매 또는 촉매 담체의 용액을 형성하는 단계,
- [0067] (ii) 상기 용액을, 5 내지 100 μm 의 직경을 갖는 모세관 오리피스를 갖는 모세관 진동 분무 노즐을 통해 분무함으로써, 상기 용액을 분무화시켜, 액체의 층류 제트를 생성하고, 이를 분무-건조기로 도입되는 액적으로 분해시키는 단계,
- [0068] (iii) 상기 액적을 분무-건조기 내에서 기체의 보조 하에 고체 미립자 촉매 또는 담체로 전환시키는 단계, 및
- [0069] (iv) 0.7 이하의 부피 스펜으로 정의되는 입자 크기 분포를 갖는 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체를 회수하는 단계
- [0070] 를 포함하는 방법에 의해 제조된다.
- [0071] 본원에서, 촉매 입자 크기 및 입자 크기 분포에 대한 하기 지표가 사용된다:
- [0072] 입자 크기 분포(PSD)
- [0073] PSD는, 입자의 부피량에 기초한 입자의 상대적 분포로서 스펜을 사용함으로써(즉, 부피 스펜(스펜_{부피})으로서) 정의된다:
- [0074] 스펜_{부피} = $(D90_{부피} - D10_{부피})/D50_{부피}$, 이때
- [0075] $D90_{부피}$ = 90% 누적 부피에서의 입자 직경,
- [0076] $D10_{부피}$ = 10% 누적 부피에서의 입자 직경,

- [0077] D50_{부피} = 50% 누적 부피에서의 입자 직경(중간 입자 크기, 부피).
- [0078] 스펙_{부피}, D90_{부피}, D10_{부피} 및 D50_{부피}은 흔히, 아래에 첨자 "부피" 없이 당분야에서 개시된다(예컨대, 각각, 스펙, D90, D10 및 D50). 본원에서, 첨자가 사용되지 않으면, 스펙, D90, D10 및 D50은 모두 부피 값이다.
- [0079] 목적하는 좁은 입자 크기 분포를 갖는 고체 촉매 또는 담체 입자는, 원치 않는 입자 크기의 입자를 제거할 임의의 필요 없이 수득된다. 따라서, 목적하는 중간 입자 크기 및 입자 크기 분포를 갖는 최종 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체는 임의의 스크리닝 단계를 사용하지 않고 본 발명의 제조 방법으로부터 직접 수득된다.
- [0080] 본 발명의 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체 입자 및/또는 본 발명의 방법으로 제조된 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체 입자의 입자는 0.70 이하, 바람직하게는 0.60 이하, 더욱 바람직하게는 0.50 이하의 스펙을 가진다. 특히 바람직한 실시양태에서, 상기 스펙은 심지어 0.3 이하일 수 있다.
- [0081] 본 발명의 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체 입자 및/또는 본 발명의 방법으로 제조된 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체 입자의 입자는 5 내지 150 μm 범위, 바람직하게는 5 내지 100 μm 범위의 중간 입자 크기(D50_{부피})를 가진다.
- [0082] 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 담체는 0.6 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 이하의 부피 스펙, 및 5 내지 150 μm 범위, 바람직하게는 5 내지 100 μm 범위의 중간 입자 크기를 가진다.
- [0083] 본 발명에 따른 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 촉매 담체 또는 본 발명의 방법에 따라 제조된 고체 미립자 올레핀 중합 촉매 또는 촉매 담체는 바람직하게는 지글러-나타 촉매이다.
- [0084] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 지글러-나타 촉매는 2족 금속 화합물, 4족 내지 10족 전이 금속 화합물, 탄족 또는 악티늄족 화합물, 임의적으로, 13족 금속 화합물, 및 임의적으로, 내부 전자 공여체를 포함한다.
- [0085] 2족 금속 화합물은 바람직하게는 마그네슘 화합물, 예컨대 마그네슘 할라이드, 특히 마그네슘 다이클로라이드이다.
- [0086] 본 발명의 미립자 담체 또는 본 발명의 방법에 의해 제조된 미립자 담체는, 하기 정의되는 바와 같은 구조식 MgCl₂·mROH의 부가물을 포함하는 Mg 다이할라이드-기반 담체이다.
- [0087] 마그네슘 다이할라이드는 담체를 제조하기 위한 출발 물질로서 사용된다. 본 발명에 사용되는 고체 담체는, 알코올이 Mg 다이할라이드(바람직하게는, MgCl₂)와 배위된 담체이다. Mg 다이할라이드, 바람직하게는 MgCl₂는 알코올(ROH)과 혼합되고, 구조식 MgCl₂·mROH의 고체 담체가 본 발명의 방법에 따라 형성된다. MgCl₂·mROH 담체 물질을 생성하는데 있어서의 알코올은 알코올 ROH이고, 여기서 R은 1 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자, 예컨대 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬 기이다. 에탄올이 전형적으로 사용된다. MgCl₂·mROH에서, m은 0 내지 6, 더욱 바람직하게는 1 내지 4, 특히 2.5 내지 3.6이다. 상기 부가물은 또한 루이스 염기, 예컨대 에터, 에스터, 케톤, 실란, 아민 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0088] 상기 전이 금속 화합물은 바람직하게는 4족 내지 6족 화합물, 더욱 바람직하게는 4족 전이 금속 화합물 또는 바나듐 화합물이며, 더더욱 바람직하게는 티타늄 화합물이다. 특히 바람직하게는, 상기 티타늄 화합물은 구조식 X_yTi(OR^δ)_{4-y}의 할로젠-함유 티타늄 화합물이고, 이때 R^δ은 C₁₋₂₀ 알킬, 바람직하게는 C₂₋₁₀ 알킬, 더욱 바람직하게는 C₂₋₈ 알킬 기이고, X는 할로젠, 바람직하게는 염소이고, y는 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 3 또는 4, 더욱 바람직하게는 4이다.
- [0089] 적합한 티타늄 화합물은 트라이알콕시 티타늄 모노클로라이드, 다이알콕시 티타늄 다이클로라이드, 알콕시 티타늄 트라이클로라이드 및 티타늄 테트라클로라이드를 포함하며, 가장 바람직하게는 티타늄 테트라클로라이드이다.
- [0090] 상기 내부 전자 공여체는, 촉매에 포함되는 경우, 특히, 카복실산(카복실 이산)의 (다이)에스터, 예컨대 프탈레이트, 비-프탈산 카복실산(카복실 이산)의 (다이)에스터, 에터, 다이에터, 또는 산소- 또는 질소-함유 규소 화합물, 또는 이들의 혼합물이 적합하다.

- [0091] 고체 지글러-나타 촉매는 또한 13족 금속 화합물, 바람직하게는 구조식 $AlR_{3-m}R'_mX_n$ 의 알루미늄 알킬 화합물을 함유할 수 있으며, 이때 R은 알킬이고, R'는 탄소수 1 내지 20, , 바람직하게는 탄소수 1 내지 10의 알콕시 기이고, X는 할로젠, 바람직하게는 클로라이드이고, m은 0, 1 또는 2이고, n은 0, 1 또는 2이되, 단, m + n의 합은 2 이하이다.
- [0092] 전형적으로, 본 발명의 지글러-나타 촉매 또는 본 발명의 방법에 의해 제조된 지글러-나타 촉매에서, Ti의 양은 1 내지 10 중량% 범위이고, Mg의 양은 5 내지 25 중량% 범위이고, 내부 전자 공여체의 양은 0 내지 40 중량% 범위이고, Al의 양은 0 내지 10 중량%의 범위이다.
- [0093] 본 발명의 촉매 시스템은, 상기 정의된 고체 촉매에 더하여, 활성제로도 공지된 조촉매, 및 임의적으로, 외부 전자 공여체를 포함한다. 조촉매 및 임의적 외부 전자 공여체는 상기 중합 공정에 개별적으로 공급된다(즉, 이들은 고체 지글러-나타 촉매의 일부가 아니다).
- [0094] 상기 조촉매는 바람직하게는 13족 금속의 유기금속 화합물, 전형적으로 알루미늄 화합물이다. 상기 화합물은 알루미늄 알킬 및 알킬 알루미늄 할라이드를 포함한다. 바람직하게는, 상기 알킬 기는 C₁-C₈ 알킬 기, 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬 기이고, 상기 할라이드는 클로라이드이다. 바람직하게는, 상기 조촉매(Co)는 트라이(C₁-C₄)알킬알루미늄, 다이(C₁-C₄)알킬알루미늄 클로라이드, (C₁-C₄)알킬알루미늄 다이클로라이드 또는 이들의 혼합물이다. 가장 바람직하게는, 상기 알킬 기는 에틸이다. 하나의 특정 실시양태에서, 상기 조촉매(Co)는 트라이에틸알루미늄(TEAL)이다.
- [0095] 외부 전자 공여체는 전형적으로 프로필렌 중합에 사용되지만, 에틸렌 중합에도 사용되는 것으로 공지되어 있다.
- [0096] 적합한 외부 공여체(ED)는 특정 실란, 에터, 에스터, 아민, 케톤, 헤테로환형 화합물 및 이들의 블렌드를 포함한다. 하기 화학식 A의 실란 및 하기 화학식 B의 실란으로부터 선택되는 실란을 사용하는 것이 특히 바람직하다:
- [0097] [화학식 A]
- [0098] $R^a_p R^b_q Si(OR^c)_{(4-p-q)}$
- [0099] (상기 식에서, R^a, R^b 및 R^c는 독립적으로 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 내지 12의 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소 기, 특히 알킬 또는 사이클로알킬 기이며, p 및 q는 0 내지 3 범위의 수이고, 이들의 합 p + q는 3 이하임);
- [0100] [화학식 B]
- [0101] $Si(OCH_2CH_3)_3(NR^3R^4)$
- [0102] (상기 식에서, R³ 및 R⁴는 동일하거나 상이할 수 있고, 탄소수 1 내지 12의 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소 기를 나타냄).
- [0103] 가장 바람직하게는, 상기 외부 공여체는, 사용되는 경우, 화학식 A의 실란, 특히 (CH₃)₂Si(OCH₃)₂, (3급-부틸)₂Si(OCH₃)₂, (사이클로헥실)(메틸)Si(OCH₃)₂, (사이클로펜틸)₂Si(OCH₃)₂ 및 (페닐)₂Si(OCH₃)₂로부터 선택된다.
- [0104] 본 발명의 촉매는, C₂ 내지 C₁₀ 올레핀, 바람직하게는 C₂ 내지 C₆ 올레핀을, 임의적으로, C₂ 내지 C₁₂ 올레핀의 하나 이상의 공단량체와 중합하는데 사용된다. 가장 통상적으로 제조되는 올레핀 중합체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 공중합체이다. 통상적으로 사용되는 공단량체는, C₂-C₁₂-알파-올레핀, 바람직하게는 C₂-C₁₀-알파-올레핀, 예컨대 에틸렌(프로필렌 공중합체의 경우), 1-부텐, 이소부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨 및 1-데센뿐만 아니라, 다이엔, 예컨대 부타다이엔, 1,7-옥타다이엔 및 1,4-헥사다이엔, 또는 환형 올레핀, 예컨대 노보넨, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 알파-올레핀 공단량체이다. 가장 바람직하게는, 상기 공단량체는 1-부텐 및/또는 1-헥센이다. 프로필렌 공중합체의 경우, 에틸렌 및/또는 1-부텐이 통상적으로 사용되는 공단량체이다.
- [0105] 본 발명은 또한, 에틸렌 또는 탄소수 3 내지 10의 α-올레핀 단량체의 중합체, 또는 이와 에틸렌 및/또는 탄소수 3 내지 12의 다른 α-올레핀 공단량체와의 공중합체를 제조하기 위한 중합 방법에 관한 것이며, 상기

방법은,

- [0106] (a1) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 방법에 의해 고체 미립자 올레핀 중합 촉매를 제조하는 단계, 또는
- [0107] (a2) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 방법에 의해 고체 미립자 촉매 담체를 제조하고, 수득된 담체를 촉매 화합물로 처리하여, 고체 미립자 올레핀 중합 촉매를 형성하는 단계, 및
- [0108] (b) 에틸렌 또는 상기 α -올레핀을, 하나 이상의 중합 반응기 내에서, 상기 단계 (a1) 또는 (a2)에서 제조된 촉매의 존재 하에, 또는 제 12 항에 정의된 바와 같은 촉매 시스템의 존재 하에, 임의적으로 상기 공중합체(들)와 중합시키는 단계
- [0109] 를 포함한다.
- [0110] 본 발명의 제조 방법은, 상기 정의된 바와 같은 $MgCl_2$ -기반 촉매 담체를 제조하는데 특히 적합하며, 이어서 이를 티타늄 화합물(예컨대, $TiCl_4$), 및 임의적으로, 알루미늄 화합물, 및 임의적으로, 내부 전자 공여체로 처리하여, 고체 미립자 형태의 목적하는 올레핀 중합 촉매를 수득할 수 있다.
- [0111] **중합**
- [0112] 본 발명의 촉매는 폴리올레핀을 제조하기 위한 임의의 통상적으로 사용되는 단일-모드 및 다중-모드 공정에 사용될 수 있다. 상기 중합은 슬러리, 용액 또는 기상 조건 또는 이들의 조합에서 조작될 수 있다. 전형적으로, 에틸렌 및 프로필렌 (공)중합체는 다중-모드 공정 구성에서 상업적 규모로 생산된다. 당분야에 공지된 이러한 다중-모드 중합 공정은 2개 이상의 중합 단계를 포함한다. 중합 단계들을 다단계 모드로 작동시키는 것이 바람직하다. 다단계 슬러리 및 기상 중합 단계를 포함하는 적합한 방법은, 특히, 국제 특허 출원 공개 제 W092/12182 호, 제 W096/18662 호 및 제 W098/58975 호에 개시되어 있다.
- [0113] 다중-모드 중합 구성에서, 상기 중합 단계는, 슬러리 및 기상 반응기로부터 선택되는 중합 반응기를 포함한다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 다중-모드 중합 구성은 하나 이상의 슬러리 반응기, 및 이어서 하나 이상의 기상 반응기를 포함한다.
- [0114] 상기 촉매를 당분야에 공지된 임의의 수단에 의해 상기 중합 공정으로 옮길 수 있다. 따라서, 상기 촉매를 회석제에 현탁시키고, 균질한 슬러리로서 유지하는 것이 가능하다. 국제 특허 출원 공개 제 W02006/063771 호에 개시된 바와 같이, 20 내지 1500mPa·s의 점도를 갖는 오일을 회석제로서 사용하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 상기 촉매를, 그리스와 오일의 점성 혼합물과 혼합하고, 생성된 페이스트를 중합 대역에 공급하는 것도 가능하다. 또한, 예를 들어, 유럽 특허 출원 제 428054 호에 개시된 방식으로, 상기 촉매를 침전시키고, 이렇게 수득된 촉매 머드의 일부를 중합 대역에 도입하는 것도 가능하다.
- [0115] 슬러리에서의 중합은 비활성 회석제, 전형적으로 탄화수소 회석제, 예컨대 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄, 이소부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 또는 이들의 혼합물 중에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 회석제는 탄소수 1 내지 4의 저비점 탄화수소, 예컨대 프로판, 또는 상기 탄화수소의 혼합물이다. 프로필렌 중합에서, 상기 단량체는 일반적으로 반응 매질로서 사용된다.
- [0116] 슬러리 중합에서의 온도는 전형적으로 40 내지 115°C, 바람직하게는 60 내지 110°C, 특히 70 내지 100°C이다. 압력은 1 내지 150 bar, 바람직하게는 10 내지 100 bar이다.
- [0117] 슬러리 중합은, 슬러리 중합에 사용되는 임의의 공지된 반응기 내에서 수행될 수 있다. 상기 반응기는 연속 교반 탱크 반응기 및 루프 반응기를 포함한다. 루프 반응기 내에서 중합을 수행하는 것이 특히 바람직하다. 수소가 임의적으로 상기 반응기에 공급되어, 당분야에 공지된 바와 같이 중합체의 분자량을 제어한다. 또한, 하나 이상의 알파-올레핀 공단량체가 상기 반응기에 첨가될 수 있다. 이러한 수소 및 공단량체 공급물의 실제 양은, 생성 중합체의 목적하는 용융 지수(또는 분자량), 밀도 또는 공단량체 함량에 의존한다.
- [0118] 기상에서의 중합은 유동층 반응기, 고속 유동층 반응기 또는 침강층 반응기 또는 이들의 임의의 조합에서 수행될 수 있다.
- [0119] 전형적으로, 유동층 또는 침강층 중합 반응기는 50 내지 100°C, 바람직하게는 65 내지 90°C 범위의 온도에서 조작된다. 압력은 적합하게는 10 내지 40 bar, 바람직하게는 15 내지 30 bar이다.
- [0120] 또한, 정전기 방지제(들)가, 필요할 경우, 슬러리 및/또는 기상 반응기에 도입될 수 있다. 상기 방법은 사전-

반응기 및 후-반응기를 추가로 포함할 수 있다.

[0121] 상기 중합 단계에 예비 중합 단계가 선행될 수 있다. 상기 예비 중합 단계는 슬러리에서 또는 기상에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 예비 중합은 슬러리에서, 특히 루프 반응기 내에서 수행된다. 예비 중합 단계에서의 온도는 전형적으로 0 내지 90℃, 바람직하게는 20 내지 80℃, 더욱 바람직하게는 30 내지 70℃이다.

[0122] 압력은 중요하지 않으며, 전형적으로 1 내지 150 bar, 바람직하게는 10 내지 100 bar이다.

[0123] 상기 중합은 연속적으로 또는 회분식으로 진행될 수 있으며, 바람직하게는 상기 중합은 연속적으로 수행된다.

[0124] **실험 파트**

[0125] **측정 방법**

[0126] **ICP 분석(Al, Mg, Ti)**

[0127] 대표적인 시험 부분을 취할 수 있도록, 건조 촉매 분말로 이루어진 샘플을 혼합하였다. 약 20 내지 50 mg의 샘플을 비활성 분위기 내에서 20 mL 부피의 크립프 캡(crimp cap) 바이알에 샘플링하고, 분말의 정확한 중량을 기록하였다.

[0128] 공지된 부피(V)의 시험 용액을 부피 플라스크에 제조하였다. 소량의 새로운 증류수(5%의 V) 및 이어서 질산(HNO₃, 65%, 5%의 V)을 가함으로써, 냉각된 바이알에서 샘플 소화를 수행하였다. 이 혼합물을 부피 플라스크로 옮겼다. 이 용액을 최종 부피(V)까지 증류수로 희석하고, 2시간 동안 안정화시켰다.

[0129] 수성 샘플의 원소 분석은 열 원소 iCAP 6300 유도 결합 플라즈마-광학 방출 분광계(ICP-OES)를 사용하여 실온에서 수행하였다. 상기 장치를 블랭크(5% HNO₃의 용액), 및 탈이온수 중 5% HNO₃ 용액 중의 0.5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm 및 300 ppm의 Al, Ti 및 Mg의 6개의 표준물을 사용하여, Al, Ti 및 Mg에 대해 교정하였다. 교정 곡선에는 곡선-선형(Curve-linear) 피팅 및 1/농도 가중치를 사용하였다.

[0130] 분석 직전에, 블랭크와 300 ppm Al, 100 ppm의 Ti 및 Mg 표준물을 사용하여 상기 교정을 검증하고, 조절하였다(장치 기능은 '리슬로프(reslope)'로 지칭됨). 리슬로프를 확인하기 위해, 품질 제어 샘플(QC; 탈이온수 중 5% HNO₃의 용액 중의 20 ppm의 Al 및 Ti, 50 ppm의 Mg)을 시험하였다. 5번째 샘플 이후마다 및 예정된 분석 세트의 끝에서 QC 샘플을 시험하였다.

[0131] 마그네슘 함량은 285.213 nm 라인을 사용하여 모니터링하고, 티타늄 함량은 336.121 nm 라인을 사용하여 모니터링하였다. 시험 부분의 Al 농도가 0 내지 10 중량%일 때, 알루미늄의 함량을 167.079 nm 라인을 통해 모니터링하였으며, Al 농도가 10 중량% 초과인 경우에는 396.152 nm 라인을 통해 모니터링하였다.

[0132] 보고된 값은, 동일한 샘플로부터 취한 3개의 연속적인 분취량의 평균이며, 시험 부분의 원래 중량 및 희석 부피의 소프트웨어 입력값에 기초하여 원래 촉매 샘플과 다시 관련된다.

[0133] **GC 분석(에탄올 함량)**

[0134] 건조 전촉매 분말로 이루어진 샘플을 혼합하여, 대표적인 시험 부분을 취했다. 약 70 내지 150 mg을 비활성 분위기 내에서 20 mL 유리 바이알에 샘플링하고, 총 중량을 기록하였다. 상기 바이알을 격막 캡으로 캡핑하고, 글로브 박스로부터 제거하였다. 상기 격막을 압력 릴리프(pressure relief) 바늘로 뚫고, 10.0 mL의 증류수 및 60.0 mg의 n-프로판올(내부 표준물)을 가했다. 상기 샘플은 물에 완전히 용해시켰으며, 완전한 용해가 달성되지 않으면 초음파 욕을 사용하였다.

[0135] 분석은, 분할 루프 주입기, G1888 헤드 스페이스 자동-샘플링 유닛 및 불꽃 이온화 검출기가 장착된 애질런트(Agilent) 6890 기체 크로마토 그래피 상에서 수행하였다. 컬럼은, 0.25 mm의 내경 및 1 μm의 상 두께를 갖는 30 m 길이의 DB-1이었다. 헤드 스페이스 오븐 온도는 60℃였다. 공지된 양의 에탄올 및 n-프로판올을 함유하는 기준 샘플을 각각의 측정 시리즈의 시작시 분석하여, 상기 성분 및 내부 표준물 인자를 결정하였다. 결과는 하기와 같은 방식으로 계산하였다.

[0136]
$$\text{에탄올 중량 \%} = \frac{A(Et) \times Rf(Et) \times N}{A(Int) \times Rf(Int) \times M} \times 100$$

[0137] 상기 식에서,

- [0138] A(Et) = 에탄올 성분 면적,
- [0139] F(Et) = 성분 인자,
- [0140] N = 내부 표준물(n-프로판올)의 질량(mg),
- [0141] A(Int) = 내부 표준물(n-프로판올)의 면적,
- [0142] F(Int) = 내부 표준물(n-프로판올) 인자,
- [0143] M = 샘플의 질량(mg)
- [0144] **용융 유속**
- [0145] 용융 유속은 ISO 1133에 따라 측정하였으며, g/10분으로 제시한다.
- [0146] MFR₂: 190℃, 2.16 kg 하중; 폴리에틸렌의 경우.
- [0147] MFR₂: 230℃, 2.16 kg 하중; 폴리프로필렌의 경우.
- [0148] **용융 온도**
- [0149] 용융 온도는, 메틀러(Mettler) DSC2 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 ISO 11357에 따라 시차 주사 열량계(DSC)로 5 내지 10 mg 샘플에 대해 측정하였다.
- [0150] **FTIR 분광법에 의한 PE 중 공단량체 함량**
- [0151] 공단량체 함량은, 오푸스(OPUS) 소프트웨어와 함께 브루커 텐서(Bruker Tensor) 37 분광기를 사용하여 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR)에 기초하여 결정하였다.
- [0152] 약 0.3 g의 샘플을 250 μm의 두께를 갖는 필름으로 압축-성형하였다. 실리콘 종이를 상기 필름의 양면에 사용하였다. 오염을 피하기 위해, 상기 필름을 맨손으로 만지지 않았다. 폰테이너 프레스(Fontijne Press) 모델 랩에콘(LabEcon) 300을 사용하여 상기 필름을 프레스하였다. 160℃에서 2분의 예열 + 2분의 가벼운 프레스 + 1분의 완전 프레스로 성형을 수행하였다. 냉각은 완전 프레스 힘 하에 4분 동안 수행하였다.
- [0153] 1-부텐 공단량체 함량은, 약 1378 cm⁻¹의 파수(wave number)에서의 흡광도(absorbance)로부터 결정하였으며, 기준 피크는 2019 cm⁻¹였다. 2 cm⁻¹의 해상도, 4000 내지 400 cm⁻¹의 파수 범위 및 128의 스윕 횟수를 사용하여 분석을 수행하였다. 각각의 필름으로부터 적어도 두개의 스펙트럼을 획득하였다.
- [0154] 공단량체 함량은, 1400 cm⁻¹ 내지 1330 cm⁻¹의 파수 범위의 스펙트럼으로부터 결정하였다. 하기 방법을 사용하여 기준선을 결정하였다: 설정된 파수 범위 내에서 최고 피크가 위치하며, 상기 최고 피크의 좌우에 최소값이 위치한다. 기준선은 이들 최소값을 연결한다. 최고 피크에서의 흡광도 값을 기준 피크의 면적으로 나눈다.
- [0155] 상기 방법에 대한 교정 플롯을 각각의 공단량체 유형에 대해 별도로 생성하였다. 미지의 샘플의 공단량체 함량은 교정 샘플의 공단량체 함량 범위 내에 있어야 한다. 교정 샘플 물질 중 공단량체 함량은 NMR-분광 분석법으로 사전-결정하였다.
- [0156] 공단량체 함량은 교정 곡선 및 하기 수학적식을 사용하여 자동으로 계산된다.
- [0157] $W_E = C_1 \times A_0 + C_0$
- [0158] 상기 식에서,
- [0159] W_E = 결과(중량%),
- [0160] A₀ = 기준 피크(AR)의 영역에 대한 측정된 피크(AQ)의 흡광도,
- [0161] C₁ = 교정 곡선의 기울기,
- [0162] C₀ = 교정 곡선의 오프셋.
- [0163] 공단량체 함량은, 획득된 스펙트럼 둘 다로부터 결정하였으며, 상기 값은 이 결과의 평균으로서 계산되었다.

[0164] **자일렌 가용성 XS**

[0165] 자일렌에 가용성인 중합체의 함량은 ISO 16152(제 5판; 2005-07-01)에 따라 25℃에서 결정하였다.

[0166] **입자 크기 분포 - 자동화된 이미지 분석**

[0167] 대표적인 시험 부분을 취할 수 있도록, 건조 촉매 분말로 이루어진 샘플을 혼합하였다. 약 50 mg의 샘플을 비활성 대기 내에서 20 mL 부피의 크립트 캡 바이알에 샘플링하고, 분말의 정확한 중량을 기록하였다. 상기 분말에 백색 광유를 가하여, 이 혼합물이 약 0.5 내지 0.7 중량%의 농도를 유지하도록, 시험 용액을 제조하였다. 이 시험 용액을 조심스럽게 혼합한 후, 이의 일부를 취하여, 장치에 적합한 측정 셀에 넣었다. 상기 측정 셀은, 두개의 광학적으로 깨끗한 유리 사이의 거리가 200 μm 이상이 되도록 하는 것이어야 한다.

[0168] 맬번 모폴로지(Malvern Morphologi) 3G 시스템 상에서 실온에서 이미지 분석을 실행하였다. 상기 측정 셀을, 모든 방향으로의 고정밀 이동을 갖는 현미경 스테이지 상에 놓았다. 이 시스템의 물리적 크기 측정은 내부 격자에 대해 또는 외부 고정 판을 사용하여 표준화하였다. 입자의 분포가 시험 용액을 대표하도록, 측정 셀의 영역을 선택하였다. 상기 영역을, CCD 카메라에 의해 부분적으로 겹치는 이미지, 및 객관적인 충분한 작업 거리와 5배의 배율을 갖는 현미경을 통해 시스템 특정 소프트웨어 상에 저장된 이미지로 기록하였다. 압시(diascopic) 광원을 사용하였으며, 각각의 실행 전에 조명 강도를 조정하였다. 선택된 영역에 걸쳐 4개의 초점면을 사용하여, 모든 이미지를 기록하였다. 사전-정의된 회색톤(grey scale) 설정을 갖는 물질을 사용하여 배경과 비교함으로써 입자를 개별적으로 식별하는 소프트웨어로, 수집된 이미지를 분석하였다. 수집된 입자 집단이 물리적 샘플에 속하는 것으로 식별될 수 있도록, 분류 체계를 개별적으로 식별된 입자에 적용하였다. 상기 분류 체계를 통한 선택에 기초하여, 추가의 매개변수가 상기 샘플에 기인할 수 있다.

[0169] 입자 직경은 원 등가(CE) 직경으로서 계산하였다. 상기 분포 내에 포함된 입자의 크기 범위는 6.8 내지 200 μm였다. 상기 분포는, 수치 모멘트-비(ratio) 밀도 함수 분포로서 및 상기 수치 분포에 기초하여 계산된 통계적 기술자로서 계산된다. 각각의 빈(bin) 크기에 대해, 부피 전환된 분포의 추정치에 대해 상기 수치 분포를 재계산할 수 있다.

[0170] 모든 그래픽 표현은, 11 포인트에 기초한 스모더링(smothering) 함수에 기초한 것이며, 상기 집단의 통계적 기술자는 비-스모더링된(unsmothered) 곡선에 기초한다. 스팬은, (CE D[x, 0.9] - CE D[x, 0.1])/ CE D[x, 0.5]로서 계산된다.

[0171] 하기 입자 크기 및 입자 크기 분포 지표가 시험에 사용되었다.

[0172] $D90_{\text{부피}} = 90\%$ 누적 부피에서의 입자 직경,

[0173] $D10_{\text{부피}} = 10\%$ 누적 부피에서의 입자 직경,

[0174] $D50_{\text{부피}} = 50\%$ 누적 부피에서의 입자 직경(중간 입자 크기, 부피)

[0175] $\text{스팬}_{\text{부피}} = (D90_{\text{부피}} - D10_{\text{부피}})/D50_{\text{부피}}$.

[0176] **단일 액적 건조 실험**

[0177] 약 3 μL의, 무수(absolute) 에탄올 중 MgCl₂ 용액(6%)의 단일 액적을, 기체 챔버에 침지되고 고해상도 비디오 카메라에 인접한 유리 필라멘트 상에 놓았다. 이어서, 다양한 온도(85 내지 115℃)에서 N₂ 기체의 층류 상류 흐름을 적용하고, 액적 온도 및 직경의 진화를 각각 열전대 및 비디오 카메라로 기록하였다. 건조시 도달한 말단 입자 직경은 원래 액적 직경의 약 50%였다(도 2 참조).

[0178] **실시예**

[0179] **담체 제조**

[0180] **본 발명의 실시예 1 및 2(IE1 및 IE2)**

[0181] 올레핀 중합 촉매 용 미립자 MgCl₂·EtOH 촉매 담체를, 75 μm 오리피스 직경을 갖는 모세관 압전 분무 노즐을 갖는 실험실 분무-건조기를 사용하여 제조하였다. 가열된 N₂를 사용하여 액적을 건조시켜, 고체 MgCl₂·EtOH 담체 입자를 형성하였다. 질소 기체는 아래로 흐를 때 냉각되었다. 건조 에탄올 중 6 중량%의 무수 MgCl₂ 용액

을 담체 용액으로 사용하였다.

[0182] 담체를 제조하기 위한 실험 조건을 하기 표 1에 개시하며, 생성된 $MgCl_2 \cdot EtOH$ 입자의 조성 및 특성을 하기 표 2에 개시한다.

[0183] IE1의 본 발명의 담체의 실험적으로 측정된 PSD를 도 3의 곡선으로 개시한다.

[0184] 표 1. 본 발명에 따른 분무-건조된 $MgCl_2$ -에탄올 입자의 제조 조건

| 시험 조건 | N_2 주입구 온도 [°C] | N_2 배출구 온도 [°C] | N_2 흐름 [dm ³ /분] | 액체 공급 속도 [mL/분] | 압전 세라믹 주파수 [kHz] |
|-------|----------------------|----------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------|
| IE 1 | 183 | 87 | 249 | 1.20 | 8.0 |
| IE2 | 162 | 75 | 180 | 1.10 | 8.0 |

[0185]

[0186] **비교예 1 및 2(CE1 및 CE2)**

[0187] 비교예로서, 국제 특허 출원 공개 제 W09/221705 호에 따라 회전 분무기를 사용하는 분무-결정화 기술을 통해 제조된 2개의 상이한 $MgCl_2 \cdot EtOH$ 담체 샘플을 사용하였다. 분무-결정화 공정에 이어서, 체질을 통해 입자를 분별하여, 비교적 좁은 크기 분포를 갖는 상이한 크기 분획을 수득하였다.

[0188] 표 2. $MgCl_2 \cdot EtOH$ 담체 샘플의 조성 및 특성

| 샘플 | Mg(중량%) | EtOH(중량%) | D50 (μm) | 스팬 | 형태 |
|-----|---------|-----------|--------------------|------|----|
| IE1 | 12.3 | 48.2 | 70 | 0.29 | 구형 |
| IE2 | 14.1 | 55.2 | 72 | 0.13 | 구형 |
| CE1 | 10.0 | 59.3 | 64 | 0.75 | 구형 |
| CE2 | 10.1 | 59.0 | 40 | 0.73 | 구형 |

[0189]

[0190] **촉매 제조**

[0191] **본 발명의 실시예 3(IE3)**

[0192] 국제 특허 출원 공개 제 W02016/097193 A1 호의 본 발명의 실시예 1에 기술된 방법에 따라 촉매를 제조하였으나, 본원의 IE1에서 제조된 70 μm 의 D50을 갖는 $MgCl_2 \cdot EtOH$ 담체를 사용하였다. 제조물에 DTHFP(비스-다이테트라하이드로퓨릴)프로판올을 내부 전자 공여체로 사용하였다.

[0193] **본 발명의 실시예 4(IE4)**

[0194] 국제 특허 출원 공개 제 W02016/097193 A1 호의 본 발명의 실시예 1에 기술된 방법에 따라 촉매를 제조하였으나, 본원의 IE2에서 제조된 72 μm 의 D50을 갖는 $MgCl_2 \cdot EtOH$ 담체를 사용하였다. 제조물에 DTHFP(비스-다이테트라하이드로퓨릴)프로판올을 내부 전자 공여체로 사용하였다.

[0195] **비교예 3(CE3)**

[0196] IE3에 기술된 바와 같은 제조물을 사용하여 촉매를 제조하였으나, CE1에 따라 통상적인 분무-결정화 및 후속적인 체질을 통해 구형 $MgCl_2$ -에탄올 담체를 담체로서 사용하였다.

[0197] **본 발명의 실시예 5(IE5)**

[0198] IE2의 구형 담체를 사용하여 프로필렌 중합 촉매를 제조하였다. 오버헤드 교반기가 장착된 100 mL 유리 반응기에 티타늄 테트라클로라이드(41 mL)를 부가하였다. 여기에 비스(2-에틸헥실)시트라코네이트(0.57 g)를 실온에서 교반 하에 가했다. 이 혼합물을 -10°C로 냉각시켰다. 생성된 용액에, -10°C에서 교반 하에 헵탄(10 mL) 증고체 담체(3.36 g)의 현탁액을 5분에 걸쳐 적가하였다. -10°C에서 10분 동안 추가로 교반한 후, 이 혼합물을 교반 하에 90분에 걸쳐 110°C까지 가열하였다. 110°C에서 추가로 30분 후, 교반을 멈추고, 고체 물질을 침전시켰다. 상청액을 사이펀으로 제거하고(siphoned off), 버렸다. 여기에 티타늄 테트라클로라이드(41 mL)를 가하고, 이어서 이 혼합물을 100°C에서 30분 동안 교반하였다. 이를 침전시키고, 상청액을 사이펀으로 제거한 후, $TiCl_4$ 세척을 한번 더 반복하고, 이어서 80°C에서 n-헵탄(60 mL)으로 3회 세척하였다. 이어서, 고체 촉매를 N_2

흐름 하에 60℃에서 건조시키고, 이어서 갈색 자유-유동 분말 형태로 수집하였다.

[0199] **비교예 4(CE4)**

[0200] IE5에 기술된 바와 같은 제조물을 사용하여 촉매를 제조하였으나, CE1에 따라 통상적인 분무-결정화 및 후속적인 체질을 통해 수득된 구형 MgCl₂-에탄을 담체를 담체로서 사용하였다.

[0201] 실시예 IE3 내지 IE5 및 비교예 CE3 및 CE4의 촉매 특성을 하기 표 3 및 4에 개시한다

[0202] **중합**

[0203] **벤치-규모의 에틸렌 1-부텐의 공중합**

[0204] **본 발명의 실시예 p-IE6 및 p-IE7 및 비교예 p-CE5**

[0205] 촉매(8.5 mg)를 1-부텐과의 공중합에서 시험하였다. 트라이에틸알루미늄(TEA)을, 15의 Al/Ti 몰비를 갖는 조촉매로 사용하였다. 중합 반응을 하기 절차에 따라 3 L 벤치-규모 반응기 내에서 수행하였다:

[0206] 빈 3L 벤치-스케일 반응기에, 20℃에서 55 mL의 1-부텐을 투입하고, 200 rpm에서 교반하였다. 이어서, 상기 반응기에, 1250 mL의 프로판올을 중합 매질로서 반응기에 가하고, 이어서 수소 기체(0.75 bar)를 가했다. 상기 반응기를 85℃로 가열하고, 에틸렌(3.7 bar)을 회분식으로 첨가하였다. 상기 반응기 압력을 0.2 bar의 과압으로 유지하고, 교반 속도를 550 rpm으로 증가시켰다. 상기 반응기에, 촉매 및 조촉매를 추가의 100 mL의 프로판올과 함께 가했다(촉매와 TEA 사이에 수 초의 사전 접촉). 연속적인 에틸렌 공급에 의해, 전체 반응기 압력을 38.3 bar로 유지하였다. 단량체 및 H₂를 배기시킴으로써, 60분 후에 중합을 중지시켰다. 수득된 중합체를 가스배출 후드(fume hood)에서 밤새 건조시킨 후, 칭량하였다.

[0207] 촉매 및 중합 결과를 하기 표 3에 제시한다.

[0208] **벤치-규모 프로필렌의 단독 중합**

[0209] **본 발명의 실시예 p-IE8 및 비교예 p-CE6**

[0210] 촉매(10.8 mg)를 프로필렌 단독 중합에서 시험하였다. 트라이에틸알루미늄(TEA)을 250의 Al/Ti 몰비를 갖는 조촉매로 사용하였다. 다이메톡시다이사이클로펜틸실란을 25의 공여체/Ti 몰비를 갖는 외부 공여체로 사용하였다. 하기 절차에 따라, 5 L 교반 오토 클레이브 반응기 내에서 중합 반응을 수행하였다:

[0211] 조촉매로서의 약 0.9 mL의 트라이에틸알루미늄(TEA)(위트코(Witco)로부터, 입수한 그대로 사용), 외부 공여체로서의 약 0.13 mL의 다이사이클로펜틸 다이메톡시실란(DCDS)(와커(Wacker)로부터)(분자체로 건조됨) 및 30 mL의 n-펜탄을 혼합하고, 5분 동안 반응시켰다. 이어서, 이 혼합물의 절반을 중합 반응기에 가하고, 나머지 절반을 약 20 mg의 촉매와 혼합하였다. 추가로 5분 후, 촉매/TEA 외부 공여체/n-펜탄 혼합물을 상기 반응기에 가했다. 수소(200 mmol) 및 1400 g의 프로필렌을 상기 반응기에 도입하고, 온도를 약 15분 내에 중합 온도(80℃)로 올렸다. 중합 온도에 도달한 이후의 중합 시간은 60분이었고, 이후 형성된 중합체를 반응기로부터 꺼내고, 밤새 후드에서 건조시킨 후, 칭량하였다.

[0212] 촉매 및 중합 결과를 하기 표 4에 제시한다.

[0213] **표 3. 에틸렌 중합 촉매 및 중합 결과**

| 중합 실시예 | 담체 실시예 | 담체 스펙 | 촉매 실시예 | 촉매 특성 | | | 중합체 특성 | | |
|--------|--------|-------|--------|----------|----------|-----------|--------------------------|--------|----------|
| | | | | Ti (중량%) | Mg (중량%) | 공여체 (중량%) | MFR ₂ (g/10분) | Tm (℃) | C4 (중량%) |
| p-CE5 | CE1 | 0.75 | CE3 | 7.0 | 14.2 | 8.9 | 0.7 | 123.8 | 3.7 |
| p-IE6 | IE1 | 0.29 | IE3 | 7.1 | 11.3 | 3.0 | 1.47 | 124.5 | 4.6 |
| p-IE7 | IE2 | 0.13 | IE4 | 7.5 | 12.1 | 6.6 | 1.26 | 125.4 | 4.9 |

[0214]

[0215] 표 4. 프로필렌 중합 촉매 및 중합 결과

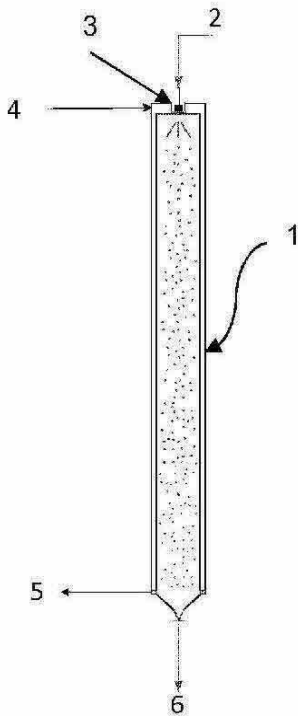
| 중합 실시예 | 담체 실시예 | 담체 스핀 | 촉매 실시예 | 촉매 특성 | | | 중합체 특성 | | |
|--------|--------|-------|--------|----------|----------|-----------|--------------------------|-------------------------|----------|
| | | | | Ti (중량%) | Mg (중량%) | 공여체 (중량%) | MFR ₂ (g/10분) | BD (kg/m ³) | XS (중량%) |
| p-CE6 | CE1 | 0.75 | CE4 | 4.7 | 17.9 | 7.1 | 17.5 | 410 | 2.4 |
| p-IE8 | IE2 | 0.13 | IE5 | 2.5 | 13.6 | 10.1 | na | na | na |

[0216]

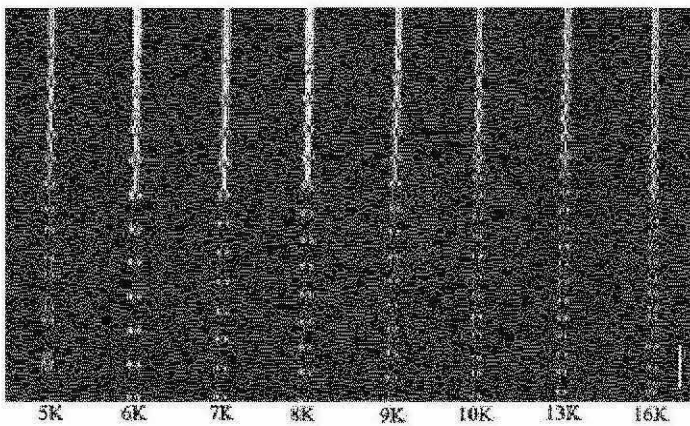
[0217] (주) na - 이용가능하지 않음.

도면

도면1



도면2



도면3

