



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월21일

(11) 등록번호 10-1600341

(24) 등록일자 2016년02월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 4/642 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01) C08K 5/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7000841

(22) 출원일자(국제) 2009년06월08일

심사청구일자 2014년05월29일

(85) 번역문제출일자 2011년01월12일

(65) 공개번호 10-2011-0025973

(43) 공개일자 2011년03월14일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/056995

(87) 국제공개번호 WO 2009/150111

국제공개일자 2009년12월17일

(30) 우선권주장

08158206.6 2008년06월13일

유럽특허청(EPO)(EP)

61/132,346 2008년06월18일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010072692 A\*

JP2004536912 A\*

KR100289267 B1

KR1020040082434 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘

이탈리아 아이-20127 밀라노 비아 소페르가 14/에이

(72) 발명자

후시미 마사키

독일 65760 에쉬보른 타우누스슈트라세 57

마이어 게르하르두스

독일 60320 프랑크푸르트 암 마인 아이헨도르프슈트라세 3

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 올레핀의 중합용 촉매계

(57) 요약

본 발명은 (A) Ti, Mg 및 할로젠을 포함하는 고체 촉매 성분, (B) 알루미늄 알킬 화합물 및 (C) 모노 또는 디할로젠화 탄화수소 화합물을 포함하는, 올레핀  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  (식 중, R 은 탄소수 1 내지 12 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임) 의 중합용 촉매계에 관한 것이다. 상기 촉매계는 향상된 중합 활성을 갖는다.

(72) 발명자

**에레라 살리나스 마크로비오**

독일 60486 프랑크푸르트 암 마인 아우구스트-오이  
러 슈트라썸 12

**슈나이더 마르틴**

독일 65239 호흐하임 알테나우어 슈트라썸 30

**모리니 잠피에로**

이탈리아 아이-35100 파도바 비아 조토 36

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(A) Ti, Mg, 할로젠을 포함하고, 수은 방법에 의해 측정되고  $1\ \mu\text{m}$  이하의 반경을 갖는 기공으로 인한  $0.3\ \text{cm}^3/\text{g}$  이상의 다공성 ( $P_F$ ) 을 갖는 고체 촉매 성분, (B) 알루미늄 알킬 화합물 및 (C) 탄소수 3 내지 6 의 모노할로젠 화 탄화수소 (이 때, 상기 할로젠은 2 차 탄소 원자에 연결되며, Cl 또는 Br 임) 를 포함하는, 올레핀의 기상 중합 방법을 위한 촉매계.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 화합물 (C) 가 i-프로필클로라이드, s-부틸클로라이드, 시클로펜틸클로라이드, 시클로헥실클로라이드, i-프로필브로마이드, s-부틸브로마이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 촉매계.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 촉매 성분 (A) 의, 수은 방법으로 측정된 다공성  $P_F$  가  $0.40\ \text{cm}^3/\text{g}$  초과인 촉매계.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 화합물 (C) 가 3 초과 (B)/(C) 몰비를 갖도록 하는 양으로 사용되는 촉매계.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 촉매계의 존재하에서 실시되는 에틸렌의 기상 (공)중합 방법.

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

삭제

#### 청구항 12

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 Ti, Mg, 할로젠을 포함하고 특정 범위의 다공성에 의해 표현되는 특이적 물리적 특성을 갖는 고체 촉

[0001]

매 성분, 알루미늄 알킬 화합물 및 특정의 특이적 할로젠화 알킬 화합물을 포함하는, 올레핀, 특히 에틸렌 및 올레핀  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  (식 중, R 은 탄소수 1 내지 12 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임) 과의 이의 혼합물의 중합용 촉매에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0002] 중합 활성은 어떠한 중합 방법에서도 매우 중요한 인자이다. 제공된 촉매계에 있어서, 이것은 온도, 압력 및 분자량 조절제 농도와 같은 중합 조건에 따라 다를 수 있다. 그러나, 일단 중합 조건이 고정되면 활성은 엄격하게 촉매계에 달려있고, 활성이 만족스럽지 않은 경우에는, 반응기에 공급되는 촉매의 양을 증가시키거나 또는 그 체류 시간을 연장시켜야만 한다. 두 해법은, 공급되는 촉매의 증가는 생산되는 중합체의 단위 당 비용 증가를 의미하고, 체류 시간 증가는 설비의 생산성을 저하시키는 것을 의미하므로 설비 작업성을 불리하게 한다.
- [0003] 상기 중요성의 관점에서, 촉매 활성 증가는 언제나 필요하게 느껴진다. 지글러-나타 촉매는 일반적으로 알루미늄 알킬 화합물을 하나 이상의 Ti-할로젠 결합을 함유하는, 마그네슘 할라이드 및 티타늄 화합물을 포함하는 고체 촉매 성분과 반응시킴으로써 수득된다. 촉매가 활성 및 중합체 특성을 모두 결정하므로, 산업적 생산을 위해 일단 촉매계가 선택되면, 새로운 촉매계가 중합체 특성을 근본적으로 변하지 않게 유지시키는 경우에만 더 높은 활성을 갖는 상이한 촉매계로 바뀐다. 이것이, 특정 특성을 갖는 중합체를 제조하기 위한 역량을 변화시키지 않으면서 특정 촉매계의 중합 활성을 변경할 필요성을 느끼는 이유이다.
- [0004] 특히, 에틸렌 중합 방법에서, 폴리프로필렌 촉매와 상이한 촉매계가 입체특이성을 증가시키기 위해 통상적으로 외부 주계 화합물을 포함하지 않는 경우, 활성을 증가시키려는 시도에는 보통 활성 향상제로서 할로젠화 탄화수소 화합물을 사용하는 것을 수반한다. 이러한 용도는 예를 들어 USP 5,863,995 호 및 EP 703246 A1 호에 기재되어 있다. W003/010211 호 및 W004/03783 호는 구체적으로, 지글러-나타 촉매 성분, 알루미늄 알킬 및 포화 할로젠화 탄화수소를 어떠한 특정 비율로 사용하는 기상 중합 방법에 관한 것이다. 상기 기재에 따르면, 지글러-나타 촉매와 관련하여 입계가 없고, 할로젠화 탄화수소는 매우 광범위한 목록 중에서 선택될 수 있다. W003/010211 호의 중합예에서 클로로포름이 사용되고, 결과는 표 1-3 에 제시된다. 기타 폴리할로젠화 화합물의 사용을 포함하는 실시예 5-21 의 모든 시험에 대해, 활성 증가를 단지 "예상되는" 으로 언급한 18 페이지의 9-10 줄의 단어에 의해 확인되었듯이 결과에 대한 정보는 제시되지 않았다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0005] 기상 중합 방법과 관련된 또다른 중요한 특징은 양호한 형태학적 안정성을 유지하는, 즉 중합 조건을 견뎌내고, 설비 작동 문제를 일으킬 수 있는 중합체 입자의 형성을 야기할 수 있는 너무 작은 입자로 분열되지 않을 수 있는 촉매의 역량이다. 이러한 파손되는 경향은 특히, 생성되는 에틸렌 중합체가 높은 값의 용융 흐름 지수로 표현되는 비교적 저 분자량을 갖는 경우에 관찰된다. 이러한 유형의 중합체는 통상적으로 넓은 분자량 분포 에틸렌 중합체의 제조를 위한 2 개 이상의 캐스케이드 방법 중 하나로 제조된다. 이러한 저분자량 중합체를 제조하기 위해, 촉매 활성에 대한 침체 효과를 갖는 보다 고 농도의 분자량 조절제가 사용된다 (통상적으로 수소). 상기 조건 하에서, 사용되는 중합 향상제는 수득된 촉매계가 중합체를 더 높은 수율로, 그러나 중합 활성 향상제의 부재하에서 수득가능한 것에 비해 동일한, 또는 증가된 벌크 밀도를 갖도록 생성할 수 있는 식으로 기타 촉매 성분과 상호작용해야만 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0006] 그러므로 본 출원인은 놀랍게도, 특정 유형의 촉매와 특정 유형의 활성 향상제의 조합이 향상된 기상 에틸렌 중합 방법을 초래한다는 것을 밝혔다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0007] 그러므로 본 발명의 목적은 (A) Ti, Mg, 할로젠을 포함하고, 수은 방법에 의해 측정되고  $1\ \mu\text{m}$  이하의 반경을 갖는 기공으로 인한  $0.3\ \text{cm}^3/\text{g}$  이상의 다공성 ( $P_f$ ) 을 갖는 고체 촉매 성분, (B) 알루미늄 알킬 화합물 및 (C) 모노 또는 디할로젠화 탄화수소를 포함하는, 올레핀의 중합을 위한 기상 방법에 특히 적합한 촉매계를 제공하는 것이다.

- [0008] 바람직하게는, 할로젠화 탄화수소는 모노할로젠화 탄화수소 중에서 선택된다. 더욱 바람직하게는, 할로젠화 탄화수소는 할로젠이 2 차 탄소 원자에 연결된 모노할로젠화 탄화수소 중에서 선택된다. 할로젠은 바람직하게는 클로라이드 및 브로마이드 중에서 선택된다.
- [0009] 비제한적인 예시 화합물 (C) 는 프로필클로라이드, i-프로필클로라이드, 부틸클로라이드, s-부틸클로라이드, t-부틸클로라이드 2-클로로부탄, 시클로펜틸클로라이드, 시클로헥실클로라이드, 1,2-디클로로에탄, 1,6-디클로로헥산, 프로필브로마이드, 및 i-프로필브로마이드, 부틸브로마이드, s-부틸브로마이드, t-부틸브로마이드, i-부틸브로마이드 i-펜틸브로마이드, t-펜틸브로마이드이다. 이 중에서, i-프로필클로라이드, 2-클로로부탄, 시클로펜틸클로라이드 및 2-브로모프로판이 특히 바람직하다.
- [0010] 활성 향상제는 3 초과, 바람직하게는 5 내지 20 범위, 더욱 바람직하게는 5 내지 13 범위의 (B)/(C) 물비를 갖도록 하는 양으로 사용된다.
- [0011] 바람직하게는, 성분 (A) 및 (C) 는 (C) 와, (A) 에 함유된 Ti 원자 사이의 물비가 2.5 초과, 바람직하게는 3 초과, 더욱 바람직하게는 3.5 초과가 되도록 하는 양으로 사용된다. 기상 중합에서 특히 바람직한 범위는 3 내지 10, 더욱 바람직하게는 3.5 초과 내지 7 이다.
- [0012] 알루미늄 알킬은 바람직하게는 예를 들어 트리메틸알루미늄 (TMA), 트리에틸알루미늄 (TEAL), 트리아이소부틸알루미늄 (TIBA), 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄과 같은 트리알킬 알루미늄 화합물로부터 선택될 수 있다. 또한 알킬알루미늄 할라이드, 특히 디에틸알루미늄 클로라이드 (DEAC), 디이소부틸알루미늄 클로라이드, Al-세스퀴클로라이드 및 디메틸알루미늄 클로라이드 (DMAC) 와 같은 알킬알루미늄 클로라이드가 사용될 수 있다. 알킬알루미늄 할라이드와의 트리알킬알루미늄의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하고, 일부 경우에는 바람직하다. 본 발명에 따르면, TEAL 과 TIBA 사이의 혼합물을 0.1 내지 10 의 범위, 바람직하게는 0.5 내지 2.5 의 범위의 물비로 사용하는 것이 특히 바람직하다. 알루미늄 알킬의 혼합물이 사용되는 경우, Al 의 총 몰 양은 비 (B)/(C) 를 결정하도록 사용된다.
- [0013] 바람직하게는 촉매 성분 (A) 는 수은 방법에 의해 측정되는 다공성  $P_F$  가  $0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$  초과, 더욱 바람직하게는  $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$  초과이고, 통상적으로는 0.50 내지  $0.80 \text{ cm}^3/\text{g}$  의 범위이다. 총 다공성  $P_T$  는 0.50 내지  $1.50 \text{ cm}^3/\text{g}$  의 범위, 특히 0.60 내지  $1.20 \text{ cm}^3/\text{g}$  의 범위일 수 있다.
- [0014] BET 법에 의해 측정되는 표면적은 바람직하게는  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  미만, 특히 10 내지  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  이다. BET 법에 의해 측정되는 다공성은 일반적으로 0.10 내지  $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 바람직하게는 0.10 내지  $0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$  이다.
- [0015] Ti 의 양은 전형적으로 1.5 중량% 초과, 바람직하게는 3 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 3.2 중량% 이상이다. 가장 바람직하게는 Ti 의 양은 3.5 내지 8 중량% 의 범위이다.
- [0016] 바람직한 양상에서, 본 발명의 촉매 성분은 바람직하게는 이염화마그네슘, 더욱 바람직하게는 활성 형태의 이염화마그네슘인 염화마그네슘 상에 지지된 하나 이상의 Ti-할로젠 결합을 갖는 Ti 화합물을 포함한다. 본 출원의 문맥에서, 염화마그네슘이라는 용어는 하나 이상의 염화마그네슘 결합을 갖는 마그네슘 화합물을 의미한다. 이전에 언급된 바와 같이, 촉매 성분은 또한 할로젠과 상이한 기를, 임의의 경우에 티타늄 1 몰당 0.5 몰 미만, 바람직하게는 0.3 몰 미만의 양으로 함유할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 촉매 성분에서,  $1 \mu\text{m}$  이하의 기공으로 인한 다공성에 대한 평균 기공 반경값은 600 내지  $1200 \text{ \AA}$  의 범위이다.
- [0018] 고체 성분 (A) 의 입자는 실질적으로 구형 형태학을 갖고, 평균 직경이 35 내지  $150 \mu\text{m}$ , 바람직하게는 40 내지  $130 \mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 50 내지  $130 \mu\text{m}$  이다. 실질적으로 구형 형태학을 갖는 입자는, 장축과 단축 사이의 비가 1.5 이하, 바람직하게는 1.3 미만인 것을 의미한다.
- [0019] 활성 형태의 이염화마그네슘은 비활성 클로라이드 ( $2.56 \text{ \AA}$  의 격자 거리) 의 스펙트럼에서 나타나는 가장 강한 회절선의 강도가 사라지고  $2.95 \text{ \AA}$  의 격자 거리 (d) 에 놓인 반사선과 전체적으로 또는 부분적으로 병합되게 되는 범위로 광범위하게 되는 X-선 스펙트럼을 특징으로 한다. 병합이 완료된 경우, 생성된 단일한 광범위 피크는 가장 강한 선의 각도 미만의 각도로 이동된 최대 강도를 갖는다.
- [0020] 상기 언급된 구형 성분의 제조에 적합한 방법은 화합물  $\text{MgCl}_2 \cdot m(\text{R}^{\text{III}}\text{OH})\text{tH}_2\text{O}$  (식 중,  $0.3 \leq m \leq 1.7$  이고, t 는 0.01 내지 0.6 이고,  $\text{R}^{\text{III}}$  은 탄소수 1 내지 12 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임) 를 화학식

$Ti(OR^{II})_nX_{y-n}$  (식 중, n, y, X 및  $R^{II}$  는 상기 정의된 동일한 의미를 가짐) 의 상기 티타늄 화합물과 반응시키는 제 1 단계 (a) 를 포함한다.

[0021] 이 경우  $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$  는 Mg 디할라이드의 전구체를 나타낸다. 상기 종류의 화합물은 일반적으로, 부가물의 용융 온도 (100-130℃) 에서의 교반 조건 하에서 작업하는, 부가물과 혼합되지 않는 비활성 탄화수소의 존재하에서 알코올과 염화마그네슘을 혼합하여 수득될 수 있다. 그 다음, 에멀전을 빠르게 켄칭하여, 구형 입자의 형태로 부가물을 고화시킨다. 상기 구형 부가물의 대표적인 제조 방법은 예를 들어 USP 4,469,648 호, USP 4,399,054 호, 및 W098/44009 호에 보고되어 있다. 또다른 사용가능한 구형화 (spherulization) 방법은 예를 들어 USP 5,100,849 호 및 4,829,034 호에 기재되어 있는 분사 냉각이다. 원하는 최종 알코올 함량을 가진 부가물은 선택된 양의 알코올을 부가물 제조 동안 직접 사용하여 직접 수득될 수 있다. 그러나, 다공성이 증가된 부가물이 수득되어야 한다면, 먼저  $MgCl_2$  1 몰 당 1.7 몰 초과인 알코올과의 부가물을 제조한 다음, 이것을 열적 및/또는 화학적 탈알코올화 공정에 적용하는 것이 편리하다. 열적 탈알코올화 공정은 50 내지 150℃ 의 온도, 질소 흐름에서 알코올 함량이 0.3 내지 1.7 의 범위의 값으로 감소될 때까지 수행된다. 상기 유형의 공정은 EP 395083 호에 기재되어 있다.

[0022] 일반적으로 상기 탈알코올화 부가물은 또한 0.1  $\mu m$  이하의 반경을 갖는 기공으로 인한 0.15 내지 2.5  $cm^3/g$ , 바람직하게는 0.25 내지 1.5  $cm^3/g$  의 범위의 다공성 (수은 방법에 의해 측정됨) 을 특징으로 한다.

[0023] 단계 (a) 의 반응에서, 몰비 Ti/Mg 는 화학량적 이상이고; 바람직하게는 이 비는 3 초과이다. 더욱 더 바람직하게는 과량의 티타늄 화합물이 사용된다. 바람직한 티타늄 화합물은 티타늄 테트라할라이드, 특히  $TiCl_4$  이다. Ti 화합물과의 반응은 저온  $TiCl_4$  (일반적으로 0℃) 에 부가물을 현탁시키고; 혼합물을 80 내지 140℃ 까지 가열하고, 상기 온도에서 0.5 내지 8 시간, 바람직하게는 0.5 내지 3 시간 동안 유지하여 실시될 수 있다. 과량의 티타늄 화합물은 여과 또는 침강 및 사이폰링 (siphoning) 에 의해 고온에서 분리될 수 있다.

[0024] 엄격하게 반드시 그럴 필요는 없지만, 고체 촉매 성분 (A) 는 또한 예를 들어 에테르, 에스테르, 아민 및 케톤 중에서 선택되는 전자 주개 화합물 (내부 주개) 을 포함할 수 있다. 특히, 내부 전자 주개 화합물은 알킬, 시클로알킬 및 아릴 에테르 및 폴리카르복실산의 에스테르, 예를 들어 아세트산, 프탈산, 벤조산 및 숙신산의 에스테르, 특히 n-부틸프탈레이트, 디이소부틸프탈레이트, 디-n-옥틸프탈레이트, 에틸 아세테이트, 에틸 벤조에이트로부터 선택될 수 있다.

[0025] 유리하게 사용되는 기타 전자 주개 화합물은 특히 EP 361494 호, EP361493 호, 및 EP728769 호에 기재된 테트라히드로푸란 및 1,3-디에테르와 같은 에테르이다.

[0026] 상기 언급된 성분 (A)-(C) 는 중합 조건 하에서 활성을 활용할 수 있는 반응기 내로 별도로 공급될 수 있다. 임의로 소량의 올레핀의 존재하에서 상기 성분의 예비-접촉을, 0.1 내지 120 분의 범위, 바람직하게는 1 내지 60 분의 범위의 시간 동안 실시하는 것이 유리할 수 있다. 예비-접촉은 0 내지 90℃ 의 범위, 바람직하게는 20 내지 70℃ 의 범위의 온도에서 액체 희석액 내에서 실시될 수 있다.

[0027] 이렇게 형성된 촉매계는 주 중합 공정에 직접 사용될 수 있고, 또는 대안적으로는 미리 예비-중합될 수 있다. 예비-중합 단계는 주 중합 공정이 기상에서 실시되는 경우 통상적으로 바람직하다. 예비-중합은 임의의 올레핀  $CH_2=CHR$  (식 중, R 은 H 또는 C1-C10 탄화수소기임) 로 실시될 수 있다. 특히, 에틸렌, 프로필렌 또는 하나 이상의  $\alpha$ -올레핀과의 그의 혼합물을 예비-중합하는 것이 특히 바람직하다 (상기 혼합물은 20 몰% 이하의  $\alpha$ -올레핀을 함유하고, 고체 성분 1 그램 당 약 0.1 g 으로부터 고체 촉매 성분 1 그램 당 약 1000 g 이하의 양의 중합체를 형성함). 예비-중합 단계는 0 내지 80℃, 바람직하게는 5 내지 70℃ 의 온도에서, 액상 또는 기상에서 실시될 수 있다. 예비-중합 단계는 연속 중합 공정의 일부로서 일련로 또는 배치식 공정으로 별도로 수행될 수 있다. 촉매 성분 1 그램 당 0.5 내지 20 g 의 범위의 양의 중합체를 제조하기 위해서는 본 발명의 촉매의 프로필렌과의 배치식 예비-중합 특히 바람직하다. 예비-중합된 촉매 성분은 또한 주 중합 단계에 사용되기 전 티타늄 화합물로의 추가 처리에 적용될 수 있다. 이 경우,  $TiCl_4$  의 사용이 특히 바람직하다. Ti 화합물과의 반응은 예비-중합된 촉매 성분을 액체 Ti 화합물에 임의로 액체 희석액과의 혼합물에 현탁시키고, 혼합물을 60 내지 120℃ 로 가열하고, 상기 온도에서 0.5 내지 2 시간 동안 유지하여 실시될 수 있다.

[0028] 기상 방법은 임의의 유형의 중합 반응기, 예컨대 진탕 또는 유동층 기상 반응기에서 본 발명의 촉매로 실시될

수 있다. 게다가, 이것은 또한 EP-A-782587 호 및 EP-A-1012195 호에 기재되어 있는 2 개 이상의 서로 연결된 중합 구역을 가진 기상 반응기 또는 교반 또는 유동층 반응기와 이의 조합에서 실시될 수 있다.

[0029] 본 발명의 방법은 또한 상이한 조건 하에서 작동하는 2 개 이상의 반응기에서 그리고 제 2 반응기에서 형성된 중합체를 제 1 반응기로, 적어도 부분적으로 임의로 재생시켜 수행될 수 있다. 통상적으로, 2 개 이상의 반응기는 상이한 농도의 분자량 조절제로 또는 상이한 중합 온도에서 또는 모두에서 작동한다. 바람직하게는, 중합은 상이한 농도의 분자량 조절제로 작동하는 2 개 이상의 단계에서 실시된다.

[0030] 이미 언급된 바와 같이, 본 발명의 촉매는 에틸렌의 (공)중합에서 높은 중합 활성을 나타낸다.

[0031] 또한, 상기 언급된 에틸렌 호모 및 공중합체 외에 본 발명의 촉매는 또한 에틸렌과 탄소수 3 내지 12 의 하나 이상의 알파-올레핀과의 공중합체 (에틸렌으로부터 유도된 단위의 몰 함량은 80% 초과임); 에틸렌과 프로필렌의 엘라스토머성 공중합체, 및 에틸렌과 프로필렌 및 보다 적은 비율의 디엔과의 엘라스토머성 삼원중합체 (에틸렌으로부터 유도된 단위의 중량 함량은 약 30 내지 70% 임) 로 이루어지는 초저밀도 (very-low-density) 및 극저밀도 (ultra-low-density) 폴리에틸렌 (ULDPE 및 ULDPE, 0.920 g/cm<sup>3</sup> 미만 내지 0.880 g/cm<sup>3</sup> 의 밀도를 가짐) 의 제조에 적합하다.

[0032] 하기 실시예는 제한 없이 본 발명을 추가로 설명하기 위해 제공된다.

### [0033] 특징분석

[0034] 특징을 하기 방법에 따라 측정한다:

[0035] 질소로의 다공성 및 표면적: B.E.T. 법에 따라 측정한다 (사용된 기기 SORPTOMATIC 1900, Carlo Erba).

[0036] 수은으로의 다공성 및 표면적:

[0037] "Porosimeter 2000 시리즈" (Carlo Erba) 를 사용하여 측정한다.

[0038] 다공성은 압력 하의 수은의 흡수에 의해 측정된다. 상기 측정을 위해 수은 저장소 및 고진공 펌프 ( $1 \cdot 10^{-2}$  mbar) 에 연결된 검정 dilatometer (직경 3 mm) CD<sub>3</sub> (Carlo Erba) 가 사용된다. 칭량된 양의 샘플을 dilatometer 에 둔다. 그 다음 기기를 고진공 하에 두고 (< 0.1 mmHg), 상기 조건에서 20 분 동안 유지한다. 그 다음 dilatometer 를 수은 저장소에 연결하고, 수은을 dilatometer 상에 표시된 레벨이 10 cm 의 높이에 도달할 때까지 천천히 흘려보낸다. dilatometer 를 진공 펌프에 연결하는 밸브를 잠금 다음, 수은압을 140 kg/cm<sup>2</sup> 까지 질소로 점차적으로 증가시킨다. 압력의 영향 하에서, 수은을 공극으로 넣고, 물질의 다공성에 따라 레벨이 하강한다.

[0039] 전체 및 1 μm 이하의 반경을 갖는 기공으로 인한 다공성 (cm<sup>3</sup>/g) 모두, 공극 분포 곡선, 및 평균 기공 크기를 수은의 부피 감소 및 적용된 압력 값의 함수인 통합 공극 분포 곡선으로부터 직접 계산한다 (모든 상기 데이터는 C. Erba 에 의한 "MILESTONE 200/2.04" 프로그램이 구비된 포로시미터 관련 컴퓨터에 의해 제공되고 상술된다).

[0040] MIE 흐름 지수: ASTM-D 1238 조건 E

[0041] MIF 흐름 지수: ASTM-D 1238 조건 F

[0042] MIP 흐름 지수: ASTM D 1238 조건 P

[0043] 벌크 밀도: DIN-53194

[0044] Mg, Ti<sub>(tot)</sub> 및 Al 의 측정: "I.C.P SPECTROMETER ARL Accuris" 에 대한 유도결합 플라즈마 방출 분광법 (ICP) 을 통해 실시되었다.

[0045] "플럭시 (fluxy)" 백금 도가니" 에서, 0.1÷03 g 의 촉매 및 3 gr 의 리튬 메타보레이트/테트라보레이트 1/1 혼합물을 분석적으로 칭량하여 샘플을 제조하였다. 연소 단계를 위해 도가니를 약한 분센 (Bunsen) 불꽃에 둔 다음, 완전한 연소를 위해 특별한 장치 "Claisse Fluxy" 내에 삽입된 KI 용액 몇 방울을 첨가하였다. 잔류물을 5% v/v HNO<sub>3</sub> 용액으로 수집한 다음, 하기 과정에서 ICP 를 통해 분석하였다: 마그네슘, 279.08 nm; 티타늄, 368.52 nm; 알루미늄, 394.40 nm.

[0046] Cl 의 측정: 전위차 적정을 통해 실시한다.



- [0047] OR 기의 측정: 기체-크로마토그래피 분석을 통해 실시한다
- [0048] HDPE 중합 시험에 대한 일반적인 절차
- [0049] 70℃ 에서 N<sub>2</sub> 스트림 하에서 탈기된 1.5 리터 스테인레스 스틸 오토클레이브에, 500 ml 의 무수 헥산, 촉매 성분, 1.8 몰의 트리에틸알루미늄 (TEA) 및 보고된 양의 할로젠화 탄화수소 화합물 (C) 를 도입하였다. 혼합물을 교반하고, 75℃ 로 가열하고, 이후 3 bar 의 H<sub>2</sub> 및 7 bar 의 에틸렌을 공급하였다. 중합을 2 시간 지속하였다. 압력을 일정하게 유지하도록 에틸렌을 공급하였다. 마지막에, 반응기를 갑압시키고, 그렇게 회수된 중합체를 70℃ 에서 진공하에 건조시켰다.
- [0050] 실시예 1-11 및 비교예 1
- [0051] 고체 성분 (A) 의 제조
- [0052] 염화마그네슘 및 약 3 몰의 알코올을 함유하는 알코올 부가물을 USP 4,399,054 호의 실시예 2 에 기재된 방법에 따라, 그러나 10000 RPM 대신 2000 RPM 에서 작업하여 제조하였다. 부가물을, 25% 의 알코올 중량 함량이 도달할 때까지 50 내지 150℃ 의 온도 범위에 걸쳐 질소 스트림 하에서 열 처리시켰다.
- [0053] 질소로 퍼지된 2 L 4 목 둥근 플라스크에, 1 L 의 TiCl<sub>4</sub> 를 0℃ 에서 도입하였다. 그 다음, 동일한 온도에서, 25 중량% 의 에탄올을 함유하고 상기 기재된 바와 같이 제조된 70 g 의 구형 MgCl<sub>2</sub>/EtOH 부가물을 교반하여 첨가하였다. 온도를 2 시간 내에 140℃ 로 올리고, 60 분 동안 유지하였다. 그 다음, 교반을 중단하고, 고체 생성물을 가라앉게 두고, 상청액을 사이폰 제거하였다. 그 다음 고체 잔류물을 80℃ 에서 헵탄으로 1 회, 25℃ 에서 헥산으로 5 회 세정하고, 30℃ 에서 진공 하에 건조시키고 분석하였다.
- [0054] 이렇게 수득된 고체 촉매 성분 (A) 를, 중합 결과와 함께 표 1 에 보고된 화합물 (C) 의 종류 및 양을 사용하여 일반 절차에 따라 에틸렌 중합에 사용하였다.
- [0055] 실시예 12-20 및 비교예 2
- [0056] 실시예 1 에 기재된 바와 같이 제조된 촉매 성분 (A) 를, 에틸렌 압력은 3 bar 이고, 수소 압력은 9 bar 이었다는 차이를 두고 일반 중합 절차에 따라 실시된 에틸렌의 중합에 사용하였다. 기타 구체적인 조건 및 결과는 표 2 에 보고한다.
- [0057] 실시예 21-23 및 비교예 3
- [0058] 교반기가 구비된 260 cm<sup>3</sup> 유리 반응기에, 20℃ 의 351.5 cm<sup>3</sup> 의 헥산 및 교반하면서 실시예 1 에 기재된 바와 같이 제조된 7 g 의 촉매 성분을 20℃ 에서 도입하였다. 내부 온도를 일정하게 유지하면서, 헥산 (약 370 g/l) 중의 5.6 cm<sup>3</sup> 의 트리-n-옥틸알루미늄 (TNOA) 을 반응기에 천천히 도입하고, 온도를 10℃ 로 만들었다. 10 분 교반 후, 10 g 의 프로필렌을 4 시간 동안 동일한 온도에서 반응기에 조심스럽게 도입하였다. 반응기 내의 프로필렌의 소모를 모니터링하고, 촉매 1 g 당 1 g 의 중합체의 이론적인 전환이 도달된 것으로 간주되었을 때 중합을 중단하였다. 그 다음, 전체 내용물을 여과하고, 20℃ 의 온도에서 헥산 (50 g/l) 으로 3 회 세정하였다. 건조 후 수득된 예비-중합 촉매 (A) 를 분석하고, 촉매 1 g 당 1.1 g 의 폴리프로필렌, 및 2.6 중량% 의 티타늄 원자를 함유하는 것을 발견하였다.
- [0059] 이렇게 수득된 예비-중합된 고체 촉매 성분 (A) 를 하기 절차에 따른 에틸렌 중합에 사용하였다. 기타 구체적인 조건 및 결과는 표 3 에 보고한다.
- [0060] 기체 순환 시스템, 사이클론, 열 교환기, 온도 및 압력 조절 시스템, 에틸렌, 프로판 및 수소에 대한 공급 라인이 구비된 내부 직경 200 mm 의 스테인레스 스틸 유동층 반응기를 사용하였다. 120℃ 에서 12 시간 동안 질소로 수세하여 기상 반응기를 정화하였다. 그 다음 반응기를 프로판으로 가압하고, 75℃ 까지 가열하였다. 그 다음 하기 기체 조성을 설정하였다: 13.6 bar 프로판, 1.9 bar 에틸렌, 9.5 bar 수소. 그 다음 예비-중합된 촉매 (1 g/hr), 표 3 에서 촉매 당 열거된 양의 TIBA/TEA (2:1 몰비의 혼합물) 및 표 3 에서 Ti 원자 당 열거된 양의 CPCL 을, 교반된 예비-접촉 용기를 통해 희석제로서 프로판을 사용하여 연속 방식으로 반응기로 공급하였다. 예비-접촉 용기 내의 체류 시간은 60 분이였다. 반응기 내에서 안정된 상태에 도달한 경우, 반응기에서 5 kg/h 의 폴리에틸렌이 배출되었다. 반응기 내 체류량 (hold-up) 을 15 kg 이 되도록 조절하여, 반응기에서 3 시간의 잔류 시간을 두었다. 배출된 중합체를 질소로의 수세에 의해 연속 방식으로 건조시켰다. 결과는 표 3 에 보고한다.



[0061]

**표 1**

실시예	화합물 C	AlR <sub>3</sub> /Hal (몰비)	활성 (g/g)	BD (g/L)	MIE
1	프로필클로라이드	10	20400	221	0.74
2	i- 프로필클로라이드	“	32000	190	0.50
3	부틸클로라이드	“	17200	199	0.56
4	s- 부틸클로라이드	“	18000	205	0.79
5	2- 클로로부탄	“	30000	215	0.91
6	시클로펜틸클로라이드	“	30400	239	0.46
7	시클로헥실클로라이드	“	21900	202	0.69
8	1,2- 디클로로에탄	“	19100	218	0.59
9	1,6- 디클로로헥산	“	22400	241	0.94
10	브로모프로판	“	24400	225	0.74
11	i- 프로필브로마이드	“	30200	208	0.86
비교예 1	-	“	14400	231	0.55

[0062]

[0063]

**표 2**

실시예	화합물 C	AlR <sub>3</sub> /(C) (몰비)	(C)/Ti (g/g)	활성 (g/g)	BD (g/L)	MIE
12	시클로펜틸클로라이드	20	33	5400	280	51.8
13	“	10	66	7100	260	36.6
14	“	7.5	99	7640	252	39.7
15	“	5	132	5600	258	37.9
16	i- 프로필클로라이드	10	66	5740	276	42.2
17	s- 부틸클로라이드	10	66	5900	272	39.9
18	t- 부틸클로라이드	10	66	5650	244	7.7
19	시클로헥실클로라이드	10	66	5200	274	35
20	1,2- 디클로로에탄	10	66	6900	259	40.4
비교예 2	-			3170	239	36.2

[0064]

[0065]

**표 3**

실시예	화합물 C	AlR <sub>3</sub> /(C) (몰비)	Al/Ctz (g/g)	(C)/Ti (g/g)	활성 (g/g)	BD (g/L)	MIE
21	CpCl	7.3	2.5	3.2	4400	458	206
22	“	7.3	2	3.0	4450	459	203
23	“	6.7	2.5	4.4	5650	474	192
비교예 3	-	-	2		2300	387	241

[0066]

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 3의 말미

【변경전】

측매

【변경후】

측매계

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2의 말미

【변경전】

측매

【변경후】

측매계