



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0101192
(43) 공개일자 2009년09월24일

(51) Int. Cl.

C08F 4/655 (2006.01) C08F 4/65 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01) C08F 4/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7012886

(22) 출원일자 2007년12월11일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년06월19일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/063707

(87) 국제공개번호 WO 2008/077770

국제공개일자 2008년07월03일

(30) 우선권주장

06127075.7 2006년12월22일

유럽특허청(EPO)(EP)

60/876,737 2006년12월22일 미국(US)

(71) 출원인

바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘
이탈리아 20124 밀라노 비아 페르골레시 25

(72) 발명자

모리니 잠피에로

이탈리아 아이-35100 파도바 비아 조토 36 바셀
폴리올레핀 이탈리아 에스.피.에이.

달로코 티치아노

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 이. 파롤피 3
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 올레핀 중합용 촉매 성분 및 그로부터 수득된 촉매

(57) 요 약

Ti, Mg, Al, Cl 를 함유하고, 임의로는 OR^I 기 (식 중, R^I 는 헤테로원자를 임의 함유하는 C_1-C_{20} 탄화수소기임) 를, 예를 들어, OR^I/Ti 몰비가 0.5 미만이 되는 양까지로 함유하는 촉매 성분으로서, 실질적으로 모든 티타늄 원자의 원자가 상태가 4 이고, $1\mu m$ 이하의 반지름을 갖는 기공에 기인한 다공도 (P_F)(수은법에 의해 측정) 가 0.3 cm^3/g 이상이고, C_1/Ti 몰비가 29 미만인 것을 특징으로 하는 촉매 성분. 상기 촉매는 저 분자량 에틸렌 중합 조건 하에서 높은 형태학적 안정성을 가지면서, 동시에 높은 활성도 특징을 유지하는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

리구오리 다리오

이탈리아 아이-83020 포리노 비콜로 타란티노 2/에
이

파터 요아힘 티.엠.

이탈리아 아이-44020 코코마로 디 포코모르토 비아
텔라 지네스트라 168-11

비탈레 잔니

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 풀비오 테스티

22

특허청구의 범위

청구항 1

Ti, Mg, Al, Cl 를 함유하고, 임의로는 OR^I 기 (식 중, R^I 는 해테로원자를 임의 함유하는 C_1-C_{20} 탄화수소기임) 를 OR^I/Ti 몰비가 0.5 미만이 되는 양까지로 함유하는 올레핀 중합용 촉매 성분으로서, 실질적으로 모든 티타늄 원자의 원자가 상태가 4 이고, $1\mu m$ 이하의 반지름을 갖는 기공에 기인한 다공도 (P_F) (수은법에 의해 측정) 가 $0.3\text{ cm}^3/g$ 이상이고, Cl/Ti 몰비가 29 미만인 것을 특징으로 하는 촉매 성분.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 다공도 (P_F) 가 $0.40\text{ cm}^3/g$ 초과인 고체 촉매 성분.

청구항 3

제 1 항에 있어서, Cl/Ti 몰비가 28 미만인 고체 촉매 성분.

청구항 4

제 1 항에 있어서, Al 의 양이 Ti 의 양 미만인 고체 촉매 성분.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 0.5 초과의 "LA" 인자 (여기서, "LA" 인자는, 고체 촉매 성분 내에 존재하는 음이온의 총 몰당량이 충족되지 못한 고체 촉매 성분 내에 존재하는 양이온의 모든 몰당량을 충족시키기에 필요한 음이온성 종의 몰당량임 (음이온 및 양이온의 몰당량 모두는 Ti 몰량을 기준으로 함)) 를 추가의 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 6

제 1 항에 있어서, $LA/Al+Ti$ 비율 (여기서, Al 및 Ti 는 Ti 의 몰량을 기준으로 하는 몰량으로 기록됨) 이 0.4 초과인 것을 추가의 특징으로 하는 고체 촉매 성분.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 화학식 $AlClL_2$ (식 중, L 은 독립적으로 제 1 항에서 정의된 OR^I 기 또는 염소일 수 있음) 의 알루미늄 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 염화 알루미늄을 함유하는 고체 촉매 성분.

청구항 8

제 1 항에 따른 촉매 성분의 제조 방법으로서, 화학식 AlL_3 (식 중, L 은 독립적으로 OR^I 기 (식 중, R^I 는 C_1-C_{20} 탄화수소기임) 또는 할로겐일 수 있음) 의 알루미늄 화합물의 존재 하에서, 화합물 $MgCl_2.mR^{II}OHtH_2O$ (식 중, $0.3 \leq m \leq 1.7$ 이고, t 는 0.01 내지 0.6 이고, R^{II} 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임) 을 화학식 $Ti(OR^I)_nX_{y-n}$ (식 중, n 은 0 내지 0.5 에 포함되고, y 는 티타늄의 원자가이고, X 는 할로겐이고, R^I 는 제 1 항에서 정의된 바와 같음) 의 티타늄 화합물과 반응시키는 단계 (a) 를 포함하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 단계 (a) 에서 회수한 고체 생성물을 $50^\circ C$ 초과의 온도에서 수행되는 열 처리에 적용시키는 제 2 단계 (b) 를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제 1 항에 따른 촉매 성분의 제조 방법으로서, 화합물 $MgCl_2 \cdot mR^{II}OHtH_2O$ (식 중, $0.3 \leq m \leq 1.7$ 이고, t 는 0.01 내지 0.6 이고, R^{II} 은 탄소수 1 ~ 12 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임) 을 화학식 $Ti(OR^I)_nX_{y-n}$ (식 중, n 은 0 내지 0.5 에 포함되고, y 는 티타늄의 원자가이고, X 는 할로겐이고, R^I 는 제 1 항에서 정의된 바와 같음) 의 티타늄 화합물과 반응시키는 단계 (a), 및, 화학식 AlL_3 (식 중, L 은 독립적으로 OR^I 기 (식 중, R^I 는 C_1-C_{20} 탄화수소기임) 또는 할로겐일 수 있음) 의 알루미늄 화합물의 존재 하에서, 단계 (a)로부터의 고체 생성물을 상기 티타늄 화합물과 다시 반응시키는 제 2 단계 (b) 를 포함하는 방법.

청구항 11

제 1 항에 따른 촉매 성분의 제조 방법으로서, 화합물 $MgCl_2 \cdot mR^{II}OHtH_2O$ (식 중, $0.3 \leq m \leq 1.7$ 이고, t 는 0.01 내지 0.6 이고, R^{II} 은 탄소수 1 ~ 12 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임) 을 화학식 $Ti(OR^I)_nX_{y-n}$ (식 중, n 은 0 내지 0.5 에 포함되고, y 는 티타늄의 원자가이고, X 는 할로겐이고, R^I 는 제 1 항에서 정의된 바와 같음) 의 티타늄 화합물과 반응시키는 단계 (a), 및, 화학식 AlL_3 (식 중, L 은 독립적으로 OR^I 기 (식 중, R^I 는 C_1-C_{20} 탄화수소기임) 또는 할로겐일 수 있음) 의 알루미늄 화합물의 존재 하에서, 단계 (a)로부터의 고체 생성물을 열 처리에 적용시키는 제 2 단계 (b) 를 포함하는 방법.

청구항 12

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 상기 고체 촉매 성분을 전자 공여자 화합물 (바람직하게는 에테르, 케톤, 에스테르 및 규소 화합물로부터 선택되는 전자 공여자 화합물) 과 접촉시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 고체 촉매 성분 및 알킬알루미늄 화합물의 반응 생성물을 함유하는 촉매 시스템의 존재 하에서 수행되는 올레핀의 중합 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 기체-상으로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상이한 농도의 분자량 조절제 하에서 작업되는 둘 이상의 반응기 내에서 수행되는 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 올레핀 $CH_2=CHR$ (식 중, R 은 수소 또는 탄소수 1 ~ 12 의 탄화수소 라디칼임) 중합용 촉매 성분에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 에틸렌의 동종중합체 및 공중합체의 제조에 적절한 촉매 성분, 및 그로부터 수득된 촉매에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 또한 용융 상태에서 높은 유동성 및 양호한 형태학적 특성을 갖는 에틸렌 동종 또는 공중합체, 및 구형 및 양호한 형태를 갖는 광범위 분자량 에틸렌 중합체에 관한 것이다.

<2> 특히, 본 발명은 물리적 및 화학적 특성의 특정 조합을 갖는, 티타늄 마그네슘 및 할로겐 함유 고체 촉매 성분에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 에틸렌 동종중합체 및 공중합체의 제조 방법으로서, 높은 용융 흐름 비율 (F/P) 값 (이는 190 °C 에서 ASTM D-1238 에 따라 측정된, 21.6 Kg 하중으로 측정된 용융 지수 (용융 지수 F) 및 5 Kg 하중으로 측정된 용융 지수 (용융 지수 P) 사이의 비율임) 을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다. 상기 비율 F/P 는 일반적으로 분자량 분포 (MWD) 의 폭을 나타내는 지표로서 간주된다.

<3> MWD 는 유연학적 거동 및 이에 따른 용융물의 가공성, 및 최종 기계적 특성에 모두 영향을 준다는 점에서 에틸렌 (공)중합체에 있어서 특히 중요한 특징이다. 광범위 MWD (특히 상대적으로 높은 평균 분자량과 결부)를 갖는 폴리올레핀이 블로우 성형 및 고속 압출 가공 (예를 들어, 파이프 제조용)에서 바람직하다. 실제로, 광범위 MWD 를 특징으로 하는 생성물은 높은 응력 내성이 요구되는 적용분야에의 이용을 가능하게 하는 우수한 기계적 특성을 갖는다. 이들 중합체의 가공 조건은 특수하며, 실제로 이러한 조건 하에서는 좁은 MWD 생성물이 가공될 수 없는데, 이는 용융 파단에 기인하는 실패가 나타나기 때문이다.

배경기술

<4> 적절한 패턴의 분자량 분포 및 평균 분자량을 제공하는 입수 가능한 촉매를 얻기가 어려우므로, 광범위 MWD 중합체를 제조하는 가장 통상적 방법 중 하나는 각 단계에서 상이한 분자량 중합체 분획을 제조하고, 이어서 상이한 길이를 갖는 거대분자를 형성하는 것을 기초로 하는 다단계 공정이다. 각 단계에서 얻어지는 분자량의 조절은 상이한 방법에 따라, 예를 들어, 각 단계에서의 중합 조건 또는 촉매 시스템을 변화시킴으로써, 또는 분자량 조절제를 이용함으로써 수행할 수 있다. 수소를 이용한 조절이 혼탁액 중에서의 작업 또는 기체상 작업에서 바람직한 방법이다. 최근에는 기체상 작업류의 공정이 매우 바람직한데, 이는 수득되는 생성물의 고품질 및 이에 수반되는 저렴한 작업 비용에 기인한다.

<5> 이러한 공정에서 사용되는 촉매에 있어서, 중요한 단계는 저 분자량 분획이 제조되는 단계이다. 실제로, 촉매가 가져야 하는 중요한 특징 중 하나는 소위 "수소 감응 (response)" 으로서, 이는 증가하는 수소 농도에 따라 생성 중합체의 분자량을 감소시키는 능력의 정도이다. 수소 감응이 더 높다는 것은 특정 분자량의 중합체의 제조에 있어서 더 적은 양의 수소가 필요함을 의미한다. 즉, 이는 또한 대개 더 높은 중합 활성도를 수반하는데, 촉매 활성도에 대해 저하 효과를 갖는 수소의 양이 상대적으로 더 낮을 수 있기 때문이다.

<6> 더욱이, 이 단계에서 생성되는 중합체의 특징 (본질적으로 더 높은 취성) 및 중합 조건으로 인하여, 촉매/중합체 시스템은 종종 매우 작은 입자로 단편화되는데, 이러한 입자는 중합체 별크 밀도를 낮추고, 다량의 미분(微粉) 을 생성시켜, 플랜트, 특히 기체-상 중합의 플랜트에서의 작업을 어렵게 한다. 이러한 문제를 미연에 방지하는 방식 중 하나는, 고 분자량 분획이 제조되는 제 1 단계 이후, 저 분자량 분획의 제조 단계를 수행하는 것이다. 이러한 선택은 플랜트 작업성을 원활히 하는데 도움이 될 수 있지만, 이는 생성물의 최종 특성의 열화를 틀림없이 야기하고, 결국 균질성이 떨어지게 나타난다. 따라서, 저 분자량 기체-상 중합 조건 하에서 적절한 형태 내성을 갖는 것은 촉매의 또다른 중요한 특징이다.

<7> EP-A-601525 에서는, 일부 경우, 광범위 MWD 를 갖는 에틸렌 중합체 (120 의 F/E 비율이 기록됨, 여기서, F/E 는 21.6 Kg 하중으로 측정된 용융 지수 (용융 지수 F) 및 2.16 Kg 하중으로 측정된 용융 지수 (용융 지수 E) 사이의 비율을 의미함, 190 °C 에서 ASTM D-1238 에 따라 측정됨) 를 제공할 수 있는 촉매를 개시한다. 이러한 촉매는, $MgCl_2 \cdot EtOH$ 부가물 (일차적으로 물리적 탈알콜화, 및 이후 알루미늄 알킬 화합물로 수행되는 화학적 탈알콜화를 거친 것임) 및 Ti 화합물 사이의 반응에 의해 수득된다. 그 결과, Al-알킬 잔기의 예방적 탈활성화 처리가 수행되지 않는 경우, 최종 촉매 성분에 고정되는 실질적 양의 Ti 화합물은 4 미만의 산화 상태를 갖는다. 예방적 탈활성화 처리가 수행되는 경우, 촉매에 고정되는 Ti 가 더 저감되어, 상기 촉매는 티타늄 잔기보다 더 많은 Al 및 매우 높은 Cl/Ti 몰비를 갖는다. 상기 특허 출원은 통상적 슬러리 중합 조건 하에서 형태학적 내성 (별크 밀도로서 표시) 면에서의 양호한 성능을 보고했지만, 이는 다량의 분자량 조절제 (수소) 가 사용될 때 저 분자량 중합 조건 하에서의 거동의 예표가 되지 못한다. 상기 출원인은 실제로 상기 까다로운 조건으로 중합 시험을 수행했는데, 초기 중합 단계에서 손실된 실질적 양의 촉매가 중합체 미분 및 /또는 불규칙한 형태를 야기하여, 매우 낮은 최종 별크 밀도가 얻어진다는 것이 판명되었다.

<8> WO 00/78820 에서는, 총 다공도 (수은법) 가 바람직하게는 $0.38 \sim 0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 범위이고, 표면적 (BET 법) 이 바람직하게는 $30 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위인 것을 특징으로 하는 광범위 MWD 를 갖는 에틸렌 중합체를 제공할 수 있는 촉매가 개시된다. 기공 분포 또한 특이적이며; 특히, 실시예에 기술된 모든 촉매에서 다공도의 45% 이상이 $0.1 \mu\text{m}$ 이하의 반지름을 갖는 기공에 기인한다. 촉매 성분은 (a) Ti 화합물 및 $MgCl_2 \cdot EtOH$ 부가물 (이는 물리적 탈알콜화시킨 것임) 사이의 제 1 반응, (b) 알루미늄 알킬 화합물을 이용한 중간 처리 및 (c) 티타늄 화합물과의 제 2 반응에 의해 수득된다. 또한, 이 경우, 촉매는 감소된 산화 상태를 갖는 티타늄의 실질적 양을 함유하며, 이에 더하여 최종 촉매에서 오히려 적은 양의 잔류 Al 을 나타낸다. 통상적 중합 조건 하에서의 양호한 성능에도 불구하고, 출원인에 의해 이용된 까다로운 시험 조건 하에서는 불만족스러운 거동을 나타낸다. 이는 또한 상기 문헌에서 광범위 MWD 폴리에틸렌이 일련의 두 중합 단계로 제조되는 경우, 저 분자량

분획이 항상 제 2 중합 단계에서 제조된다는 사실에 의해 확인된다. 그러므로, 저 분자량 에틸렌 중합 조건 하에서 높은 형태학적 안정성을 가지면서, 동시에 높은 활성도 특징을 유지하는 촉매에 대한 요구가 여전히 존재한다.

발명의 상세한 설명

- <9> 본 출원인은 놀랍게도 하기의 특징의 조합을 나타내는 촉매가 상기 요구를 만족시킬 수 있음을 발견했다. 따라서, 본 발명의 목적은 Ti, Mg, Al, Cl 를 함유하고, 임의로는 OR^I 기 (식 중, R^I 는 헤테로원자를 임의 함유하는 C₁-C₂₀ 탄화수소기임) 를 OR^I/Ti 몰비가 0.5 미만이 되는 양까지로 함유하는 촉매 성분으로서, 실질적으로 모든 티타늄 원자의 원자가 상태가 4 이고, 1 μm 이하의 반지름을 갖는 기공에 기인한 다공도 (P_F) (수은법에 의해 측정) 가 0.3 cm³/g 이상이고, Cl/Ti 몰비가 29 미만인 것을 특징으로 하는 촉매 성분이다.
- <10> 바람직하게는, 본 발명의 촉매에서 Cl/Ti 몰비가 28 미만, 더욱 바람직하게는 25 미만, 가장 바람직하게는 13 ~ 23 의 범위이다. Mg/Al 몰비는 1 내지 35, 바람직하게는 3 내지 30, 더욱 바람직하게는 4 내지 20, 가장 바람직하게는 4 내지 16 의 범위일 수 있다. 본 명세서에 걸쳐, "실질적으로 모든 티타늄 원자의 원자가 상태가 4 이고" 라는 표현은 Ti 원자의 95 % 이상의 원자가 상태가 4 임을 의미한다. 바람직하게는, 원자가 상태가 4 미만인 Ti 원자의 함량이 0.1% 미만이고, 더욱 바람직하게는, 이들이 부재하다 (특성 분석 부분에 개술된 적용 방법으로 검출 불가능함). Ti 의 양은 전형적으로 1.5 중량% 초과이고, 바람직하게는 3 중량% 초과이고, 더욱 바람직하게는 3.2 중량% 이상이다. 가장 바람직하게는, 3.5 내지 8 중량% 의 범위이다. Al 의 양은 전형적으로 0.5 중량% 초과이고, 바람직하게는 1 중량% 초과이고, 더욱 바람직하게는 1.2 ~ 3.5 중량% 의 범위이다. 바람직하게는, Al 의 양이 Ti 의 양보다 적다. 본 발명의 촉매는 또한 또 다른 특이한 특징을 나타낸다. 고체 촉매 성분에 있어서, 특성 분석 부분에 기술된 방법에 따라 검출된 모든 음이온의 양은, 심지어 OR 기의 존재 가능성을 고려하는 경우에도, Mg, Ti 및 Al 을 비제한적으로 포함하는 양이온으로부터 유래되는 양성 원자가의 전부를 만족시키기에 통상 부족하다. 즉, 본 발명의 촉매에서 특정 양의 음이온은 종종 양이온의 모든 원자가를 만족시키기에는 부족하다는 것이 주목되었다. 본 발명에 따르면, 이렇게 부족한 양은 "LA 인자" 로서 정의되는데, 여기서, "LA" 인자는, 고체 촉매 성분 내에 존재하는 음이온의 총 몰당량이 충족되지 못한 고체 촉매 성분 내에 존재하는 양이온의 모든 몰당량을 충족시키기에 필요한 음이온성 종의 몰당량이다 (음이온 및 양이온의 몰당량 모두는 Ti 몰량을 기준으로 함).
- <11> "LA 인자" 는 분석에 의해 검출된 모든 음이온 및 양이온의 몰 함량을 먼저 계산함으로써 측정한다. 이후, 모든 음이온 (Cl⁻ 및 OR 을 비제한적으로 포함함) 및 양이온 (Mg, Ti 및 Al 을 비제한적으로 포함함) 에 대한 몰 함량은, 이를 Ti 몰량으로 나눔으로써 Ti 를 기준으로 한다 (따라서, Ti 몰량을 몰 단위로서 간주함). 이후, 만족되어야 할 양이온의 몰당량의 총수는, 예를 들어, Mg⁺⁺ 의 몰량 (Ti 기준) 에 2 를 곱하여 계산하고, Ti⁺ 의 몰량 (몰 단위) 은 4 를 곱하고, Al³⁺ 의 몰량은 3 을 곱하여 각각 계산한다. 이후, 이렇게 얻어진 총 값을 음이온, 예를 들어, Cl 및 OR 기 유래의 몰당량 (항상 티타늄 기준) 의 합과 비교한다. 이러한 비교로부터 얻어지는 차이, 특히 음이온 몰당량 면에서 얻어지는 음성 균형은 "LA 인자" 를 나타낸다.
- <12> "LA 인자" 는 통상 0.5 초과, 바람직하게는 1 초과, 더욱 바람직하게는 1.5~6 의 범위이다. 이러한 경향에 서 벗어나는 예도 가능하지만, 일반적으로 Al 몰 함량이 높을수록 "LA 인자" 가 높다는 것이 관찰되었다. 또한 "LA/Al+Ti" 비율 (여기서, Al 은 Ti 에 대한 Al 의 몰량이고, Ti 는 몰 단위임) 이 0.5 초과, 바람직하게는 0.7 초과, 가장 바람직하게는 0.9 내지 2 임을 알아내었다. 본 발명의 제한적 해석으로서 간주됨 없이, LA 인자는 둘 이상의 금속 원자가 [-0-] 다리에 의해 커플링된 화합물의 형성에 관계되는 것이 가능하다.
- <13> 상기 특징에 더하여, 본 발명의 촉매는 바람직하게는 수은법에 의해 측정되는 이의 다공도 P_F 가 0.40 cm³/g 초과, 더욱 바람직하게는 0.50 cm³/g 초과이고, 통상 0.50 ~ 0.80 cm³/g 의 범위이다. 총 다공도 P_T 는 0.50 ~ 1.50 cm³/g 의 범위, 특히 0.60 내지 1.20 cm³/g 의 범위일 수 있고, (P_T -P_F) 차이는 0.10 초과일 수 있고, 바람직하게는 0.15 ~ 0.50 의 범위이다.
- <14> BET 법에 의해 측정되는 표면적은 바람직하게는 80 미만이고, 특히 10 내지 70 m²/g 을 포함한다. BET 법에

의해 측정되는 다공도는 일반적으로 0.10 내지 0.50 cm^3/g , 바람직하게는 0.10 내지 0.40 cm^3/g 을 포함한다.

- <15> 바람직한 양태에서, 본 발명의 촉매 성분은 하나 이상의 Ti-할로겐 결합을 갖는 Ti 화합물, 염화 마그네슘 및 염화 알루미늄, 또는 더욱 일반적으로는, 알루미늄 할라이드를 함유한다. 앞서 언급된 바와 같이, 촉매 성분은 또한 할로겐이 아닌 기를, 어떠한 경우에도 티타늄의 각 물에 대해 0.5 몰 미만, 바람직하게는 0.3 미만의 양으로 함유할 수 있다. 본 명세서에 걸쳐, 용어 염화 마그네슘은 적어도 Mg-Cl 결합을 갖는 마그네슘 화합물을 의미하고, 용어 염화 알루미늄은 적어도 Al-Cl 결합을 갖는 알루미늄 화합물을 의미하고, 용어 알루미늄 할라이드는 적어도 Al-X 결합 (식 중, X 는 Cl, Br 또는 I 임) 을 함유하는 알루미늄 화합물을 의미한다.
- <16> 본 발명의 촉매 성분에서, 1 μm 이하의 기공에 기인한 다공도에 있어서 평균 기공 반지름 값은 650 내지 1200 \AA 의 범위이다.
- <17> 고체 성분의 입자는 실질적 구 형태를 갖고, 평균 지름은 5 내지 150 μm , 바람직하게는 20 내지 100 μm , 더욱 바람직하게는 30 내지 90 μm 를 포함한다. 실질적 구 형태를 갖는 입자란 장축 및 단축 사이의 비율이 1.5 이하, 바람직하게는 1.3 미만인 것을 의미한다.
- <18> 염화 마그네슘은 바람직하게는 마그네슘 디클로라이드이고, 더욱 바람직하게는 활성 형태인 것으로서, 이는 하기와 같은 X-선 스펙트럼을 특징으로 하는 것을 의미한다: 비활성 클로라이드의 스펙트럼에서 나타나는 가장 강한 희절선 (격자 거리: 2.56 \AA) 이 강도 면에서 감쇄되고, 격자 거리 (d) 2.95 \AA 에서의 반사선과 완전히 또는 부분적으로 병합될 정도로 넓혀진다. 병합의 완료시 생성되는 단일 광범위 피크는, 가장 강한 선의 것보다 낮은 각도를 향해 이동한 위치에서 최대 강도를 갖는다.
- <19> 본 발명의 성분은 또한 전자 공여자 화합물 (내부 공여자) (예를 들어, 에테르, 에스테르, 아민 및 케톤으로부터 선택됨) 을 함유할 수 있다. 상기 화합물은 상기 성분이 올레핀 예컨대 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-펜텐-1 의 입체규칙성 (공)중합에 사용되는 경우 필수적이다. 특히, 내부 전자 공여자 화합물은 알킬, 시클로알킬 및 아릴 에테르, 및 폴리카르복실산의 에스테르, 예를 들어, 프탈산 및 말레산의 에스테르, 특히 n-부틸프탈레이트, 디-이소부틸프탈레이트, 디-n-옥틸프탈레이트로부터 선택될 수 있다.
- <20> 유리하게 사용되는 기타 전자 공여자 화합물은 특히 EP 361494, EP361493, 및 EP728769 에 개시되어 있는 1,3-디에테르이다.
- <21> 존재하는 경우, 전자 공여자 화합물은 마그네슘에 대하여 1 : 4 내지 1 : 20 에 포함되는 몰비로 존재한다.
- <22> 바람직한 티타늄 화합물은 화학식 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_n\text{X}_{y-n}$ (식 중, n 이 0 내지 0.5 에 포함되는 수이고, y 는 티타늄의 원자가이고, R^1 는 앞서 제공된 바와 같은 의미를 갖고, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이고, X 는 할로겐임) 을 갖는다. 특히, R^1 는 메틸, 에틸, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, 2-에틸헥실, n-옥틸 및 페닐일 수 있고; X 는 바람직하게는 염소이다.
- <23> 알루미늄 할라이드는 화학식 AlXL_2 (식 중, X 는 앞서 정의된 바와 같은 할로겐이고, L 은 독립적으로 앞서 정의된 바와 같은 OR^1 기 또는 할로겐일 수 있음) 의 화합물 중 선택될 수 있다. 바람직하게는, 알루미늄 할라이드가 화학식 AlClL_2 (식 중, L 은 독립적으로 앞서 정의된 바와 같은 OR^1 기 또는 염소일 수 있음) 의 염화 알루미늄이다. 바람직하게는, L 이 염소이다. 그러나, 앞서 언급된 바와 같이, 화학식 $-\text{[ML}_{v-2}\text{O-]}_{p-}$ (식 중, M 이 독립적으로 Al 또는 Ti 이고, v 는 M 의 원자가이고, p 는 2 이상이고, L 은 앞서 개시된 바와 같은 의미를 갖고, 바람직하게는 염소임) 의 반복 단위를 포함하는 환형 종의 존재, 및 화학식 $\text{ML}_{v-1}\text{O-}[\text{ML}_{v-2}\text{O-}]_n\text{ML}_{v-1}$ (식 중, M, L 및 v 가 앞서 개시된 바와 같은 의미를 갖고, n 이 0 내지 10 임) 의 선형 종의 존재가 또한 가능하다. 바람직하게는, 화학식 $\text{ML}_{v-1}\text{O-}[\text{ML}_{v-2}\text{O-}]_n\text{ML}_{v-1}$ 에서, M 이 Al 이고, L 이 Cl 이다. 화학식 $\text{ROAlCl-[AlClO-]}_{\text{AlCl}_2}$ 가 또한 바람직하다.
- <24> 본 발명의 촉매는 여러 방법에 따라 제조할 수 있다. 바람직한 방법 중 하나는 화학식 AlL_3 (식 중, L 은 독립적으로 앞서 정의된 바와 같은 OR^1 기 또는 할로겐일 수 있음) 의 알루미늄 화합물의 존재 하에서, 화합물 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{mR}^{\text{II}}\text{OHtH}_2\text{O}$ (식 중, $0.3 \leq \text{m} \leq 1.7$ 이고, t 는 0.01 내지 0.6 이고, R^{II} 은 탄소수 1 ~ 12 의 알킬, 시

클로알킬 또는 아릴 라디칼임) 을 화학식 $Ti(OR^I)_{n}X_{y-n}$ (식 중, n 은 0 내지 0.5 에 포함되고, y 는 티타늄의 원자개이고, X 는 할로겐이고, R^I 는 앞서 제공된 의미를 갖고, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8 의 알킬 라디칼임) 의 티타늄 화합물과 반응시키는 단계 (a) 를 포함한다. 바람직하게는, 하나 이상의 L 이 염소이고, 더욱 바람직하게는 두 L 이 염소이고, 가장 바람직하게는 모든 L 이 염소이다.

<25> 이 경우, $MgCl_2 \cdot mR^{II}OHtH_2O$ 은 Mg 디할라이드의 전구체를 나타낸다. 이러한 종류의 화합물은 일반적으로, 부가물과 혼화되지 않는 비활성 탄화수소의 존재 하에서 알코올 및 염화 마그네슘을 혼합하고, 부가물의 용융 온도에서 (100~130 °C) 교반 조건 하에 작업함으로써 수득할 수 있다. 이후, 유화액을 신속히 켄칭시킴으로써, 부가물이 구형 입자 형태가 되도록 한다. 이러한 구형 부가물의 제조를 위한 대표적 방법이, 예를 들어, USP 4,469,648, USP 4,399,054 및 WO 98/44009 에 보고되어 있다. 구형화를 위해 이용할 수 있는 또 다른 방법은, 예를 들어, USP 5,100,849 및 4,829,034 에 기술된 분무 냉각이다. 선택된 양의 알콜을 바로 부가물의 제조 동안 직접적으로 사용함으로써 원하는 최종 알코올 함량을 갖는 부가물을 수득할 수 있다. 그러나, 다공도가 증가된 부가물이 수득될 경우, $MgCl_2$ 의 몰 당 1.7 몰 초과의 알코올을 갖는 부가물을 부가물을 먼저 제조하고, 이후, 이들을 열적 및/또는 화학적 탈알콜화 공정에 적용시키는 것이 편리하다. 열적 탈알콜화 공정은, 알코올 함량이 0.3 내지 1.7 범위의 값으로 떨어질 때까지, 질소 흐름에서 50 내지 150 °C 에 포함되는 온도에서 수행된다. 이러한 유형의 공정이 EP 395083 에 기술되어 있다.

<26> 일반적으로, 이들 탈알콜화된 부가물은 또한 0.1 μm 이하의 반지름을 갖는 기공에 기인한 다공도 (수은법에 의해 측정) 가 0.15 내지 2.5 cm^3/g , 바람직하게는 0.25 내지 1.5 cm^3/g 범위인 것을 특징으로 한다.

<27> 단계 (a) 의 반응에서, 몰비 Ti/Mg 는 화학양론적 또는 그 이상이고; 바람직하게는, 3 을 초과하는 비율이다. 더욱 바람직하게는 매우 과량의 티타늄 화합물이 사용된다. 바람직한 티타늄 화합물은 티타늄 테트라 할라이드, 특히 $TiCl_4$ 이다. Ti 화합물과의 반응은 차가운 $TiCl_4$ (일반적으로 0 °C) 중에 부가물을 혼탁시킨다; 혼합물을 80 ~ 140 °C 까지 가열하고, 이 온도에서 0.5 ~ 5 시간 동안 유지시킴으로써 수행할 수 있다. 바람직하게는, 상기 범위 중 상한의 반응 시간은 상기 범위 중 하한의 반응 온도에 대응시키는 것이 적절하다. 과량의 티타늄 화합물은 고온에서 여과 또는 침강 및 사이펀에 의해 분리시킬 수 있다. 앞서 언급된 바와 같이, 반응은 앞서 언급된 바와 같은 알루미늄 화합물, 바람직하게는 $AlCl_3$ (이는, 예컨대 Mg/Al 몰비가 1 내지 35, 바람직하게는 3 내지 30, 더욱 바람직하게는 4 내지 20, 가장 바람직하게는 4 내지 16 의 범위일 수 있도록 하는 양으로 사용됨) 의 존재 하에서 수행된다. 통상적 기술에 따라 수거 및 세정된 촉매 성분은 앞서 개시된 양호한 성능을 이미 나타낼 수 있다. 그러나, 단계 (a)로부터의 고체 생성물을 방법의 제 2 단계 (b) 에서 50 °C 초과, 바람직하게는 70 °C 초과, 더욱 바람직하게는 100 °C 초과, 특히 120 °C 초과, 가장 바람직하게는 130 °C 초과의 온도에서 열처리시켰을 때 더욱 개선된 성능이 얻어짐을 발견했다. 상기 범위 하한의 온도는 R 이 분지형 알킬기인 $AlCl_2OR$ 화합물이 사용될 경우 특히 바람직하다.

<28> 열 처리는 다수의 방식으로 수행될 수 있다. 이들 중 하나에 따르면, 단계 (a)로부터의 고체를 탄화수소와 같은 비활성 회석제에 혼탁시킨 후, 상기 시스템을 교반하면서 가열한다.

<29> 대안적 기술에 따르면, 자켓화 가열벽을 갖는 장치 내에 고체를 삽입함으로써 이를 건조 상태에서 가열할 수 있다. 상기 장치 내에 위치하는 기계적 교반기를 이용해 교반을 수행할 수도 있지만, 회전 장치를 이용함으로써 교반하는 것이 바람직하다.

<30> 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (a)로부터 나오는 고체를 고온 비활성 기체, 예컨대 질소의 흐름에 적용시킴으로써, 바람직하게는, 상기 고체를 유동화 조건 하에서 유지시키면서, 가열할 수 있다.

<31> 추가적 구현예에 따르면, 가열은 상기 고온에서 수행되는 과량의 티타늄 화합물과의 추가적 반응을 통해 제공된다.

<32> 가열 시간은 정해진 것이 아니며, 도달되는 최대 온도와 같은 기타 조건에 따라 또한 가변적일 수 있다. 일 반적으로 0.1 내지 10 시간, 더욱 상세하게는 0.5 내지 6 시간의 범위일 수 있다. 통상, 온도가 높을수록 가열 시간이 짧고, 또한, 반대로, 온도가 낮을수록 더욱 긴 반응 시간이 필요할 수 있다.

<33> 또 다른 구현예에 따르면, 본 발명의 촉매는 화합물 $MgCl_2 \cdot mR^{II}OHtH_2O$ (식 중, $0.3 \leq m \leq 1.7$ 이고, t 는 0.01

내지 0.6 이고, R^{II} 은 탄소수 1 ~ 12 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임) 을 화학식 $Ti(OR^I)_nX_{y-n}$ (식 중, n 은 0 내지 0.5 에 포함되고, y 는 티타늄의 원자가이고, X 는 할로겐이고, R^I 는 앞서 제공된 의미를 가짐) 의 티타늄 화합물과 반응시키는 제 1 단계 (a), 및 화학식 AlL_3 (식 중, L 은 독립적으로 앞서 정의된 바와 같은 OR^I 기 또는 할로겐 또는 염소일 수 있음) 의 알루미늄 화합물, 바람직하게는 $AlClL_2$ 의 존재 하에서, 단계 (a)로부터의 고체 생성물을 상기 티타늄 화합물과 다시 반응시키는 제 2 단계 (b)에 의해 제조할 수 있다.

<34> 원하는 경우, 이러한 단계 (b) 이후, 고체 생성물을 앞서 기술한 공정 및 조건 중 어느 하나에 따라 열처리할 수 있다.

<35> 최종적으로, 또다른 방법에 따르면, 고체 촉매 성분은, 화합물 $MgCl_2 \cdot mR^{II}OHtH_2O$ (식 중, $0.3 \leq m \leq 1.7$ 이고, t 는 0.01 내지 0.6 이고, R^{II} 은 탄소수 1 ~ 12 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임) 을 화학식 $Ti(OR^I)_nX_{y-n}$ (식 중, n 은 0 내지 0.5 에 포함되고, y 는 티타늄의 원자가이고, X 는 할로겐이고, R^I 는 앞서 제공된 의미를 가짐) 의 티타늄 화합물과 반응시키는 단계 (a); 및 화학식 AlL_3 (식 중, L 은 독립적으로 앞서 정의된 바와 같은 OR^I 기 또는 할로겐일 수 있음) 의 알루미늄 화합물의 존재 하에서, 상기 (a)로부터의 고체 생성물을 열처리하는 제 2 단계 (b)를 포함하는 방법에 의해 수득한다. 바람직하게는 하나 이상의 L 이 화학식, 바람직하게는 $AlClL_2$ 에 따라 염소이다. 상기 열 처리는 앞서 기술한 공정 및 조건 중 어느 하나에 따라 수행할 수 있다.

<36> 본 발명의 고체 촉매 성분의 제조에 사용되는 방법이 무엇이든, 상기 고체 촉매 성분을 전자 공여자 화합물, 바람직하게는 에테르, 케톤, 에스테르 및 규소 화합물 중으로부터 선택되는 전자 공여자 화합물과 접촉시키는 것을 포함하는 촉매의 최종 처리를 수행하는 것이 유리하다는 것을 알아내었다. 바람직하게는, 상기 전자 공여자 화합물이 디에테르 및 디케톤 중으로부터, 더욱 바람직하게는 1,3 디에테르 중으로부터 선택된다.

<37> 바람직한 디에테르는 EP 728769 에 언급된 1,3 디에테르 및 9,9 디메톡시 플루오렌이고, 이중 9,9-비스(메톡시 메틸)플루오렌이 바람직하다. 디케톤 중, 지방족 디케톤이 바람직하고, 이중, 아세틸아세톤이 가장 바람직하다. 접촉은 바람직하게는 실온 내지 공여자의 비등점 범위의 온도에서, 일반적으로 40 °C 내지 150 °C, 바람직하게는 50 °C 내지 140 °C 에서 희석제로서의 비활성 탄화수소 중에서 수행한다. 전자 공여자 화합물은 단계 (b)로부터의 고체 촉매 성분에서 Ti 화합물과 5 내지 0.01, 바람직하게는 1 내지 0.1, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 0.1 범위의 몰비로 사용될 수 있다. 공여자는 촉매 성분 상에서 가변적 양으로 고정되는데, 이는 형태학적 안정성에 대한 효과, 즉, 출원인에 의해 이용되는 까다로운 시험 조건 하에서 조차 높은 벌크 밀도 중합체를 생성시키는 촉매의 능력과 연관되지 않는 것으로 보인다. 실제로, 고정된 공여자의 양이 매우 낮거나 또는 가능하게는 부재한 경우에서 조차 형태학적 안정성을 갖도록 하는데, 이는 높은 벌크 밀도를 갖는 중합체가 또한 다양한 수소의 존재 하에서의 에틸렌의 중합에 의해, 그리고, 극히 까다로운 조건으로서 알려진 공촉매로서의 트리에틸알루미늄을 이용하는 것에 의해 수득 가능하다는 사실에 의해 증명된다.

<38> 본 발명의 촉매 성분은, 이의 제조 방법이 무엇이든, Al -알킬 화합물과의 반응에 의해, 알파-올레핀 $CH_2=CHR^{III}$ (식 중, R^{III} 은 수소 또는 탄소수 1 ~ 12 의 탄화수소 라디칼임) 의 중합을 위한 촉매를 형성한다. 특히 Al -트리알킬 화합물, 예를 들어, Al -트리메틸, Al -트리에틸, Al -트리-n-부틸, Al -트리이소부틸이 바람직하다. Al/Ti 비율은 1 을 초과하고, 일반적으로 5 내지 800 에 포함된다.

<39> α -올레핀, 예를 들어, 프로필렌 및 1-부텐의 입체규칙성 중합의 경우, 내부 공여자로서 사용되는 화합물과 동일 또는 상이할 수 있는 전자 공여자 화합물 (외부 공여자) 이 또한 일반적으로 촉매의 제조에 사용된다.

<40> 내부 공여자가 폴리카르복실산의 에스테르, 특히 프탈레이트인 경우, 외부 공여자는 바람직하게는 화학식 $R^{IX}_4 \cdot nSi(OR^X)_n$, (식 중, R^{IX} 는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬, 시클로알킬, 아릴 라디칼이고, R^X 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬 라디칼이고, n 은 1 ~ 3 에 포함되는 수임) 을 갖는, 하나 이상의 Si-OR 연결을 포함하는 실란 화합물로부터 선택된다. 이들 실란의 예는 메틸-시클로헥실-디메톡시실란, 디페닐-디메톡시실란,

메틸-t-부틸-디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란이다.

<41> 유리하게는 또한 앞서 기술된 화학식을 갖는 1,3 디에테르를 사용하는 것이 가능하다. 내부 공여자 이들 디에테르 중 하나인 경우, 촉매의 입체특이성이 이미 충분히 높기 때문에, 외부 공여자를 이용하지 않을 수 있다.

<42> 본 발명의 구형 성분 및 이로부터 수득되는 촉매는 여러 유형의 올레핀 중합체의 제조 공정에서 이용될 수 있다.

<43> 앞서 언급된 바와 같이, 본 발명의 촉매는 저 분자 에틸렌 (공)중합체의 제조에 있어서 높은 수소 농도 하에 특히 높은 형태학적 안정성을 갖는다. 따라서, 이들은 슬러리 및 기체-상의 둘 다에서 광범위 분자량 에틸렌 중합체의 제조를 위한 케스케이드, 또는 순차적 중합 공정에서 특히 적절히 사용된다. 일반적으로, 촉매는 하기의 제조에 사용될 수 있다: 에틸렌 동종중합체 및 에틸렌과 탄소수 3 ~ 12의 알파-올레핀의 공중합체를 포함하는 고밀도 에틸렌 중합체 (HDPE, 0.940 g/cm³ 초과의 밀도를 가짐); 에틸렌과 탄소수 3 ~ 12의 하나 이상의 알파-올레핀의 공중합체로 이루어지고, 에틸렌 유래 단위의 몰 함량이 80% 초과인 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE, 0.940 g/cm³ 미만의 밀도를 가짐) 및 극저밀도 및 초저밀도 (VLDPE 및 ULDPE, 각각 0.920 g/cm³ 미만, 0.880 g/cm³ 까지의 밀도를 가짐); 에틸렌 유래 단위의 중량 함량이 약 30 내지 70%인 에틸렌 및 프로필렌의 엘라스토머성 공중합체 및 에틸렌 및 프로필렌과 더 적은 비율의 디엔의 엘라스토머성 삼원중합체, 프로필렌 유래 단위의 함량이 85 중량% 초과인 이소택틱 폴리프로필렌 및 프로필렌 및 에틸렌 및/또는 기타 알파-올레핀의 결정성 공중합체; 30 중량% 이하의 에틸렌을 함유하는 프로필렌과 에틸렌의 혼합물 및 프로필렌의 순차 중합에 의해 수득되는 폴로필렌의 내쇼크성 중합체; 1-부텐 유래의 다수의 단위를 10 내지 40 중량% 함유하는 프로필렌 및 1-부텐의 공중합체.

<44> 그러나, 앞서 지시된 바와 같이, 이는 광범위 MWD 중합체 및 특히 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥тен과 같은 고차 α -올레핀을 20 몰% 까지 함유하는 광범위 MWD 에틸렌 동종중합체 및 공중합체의 제조에 특히 적절하다.

<45> 본 출원에 기술되는 촉매의 추가적 장점은 이를 예비 중합시킬 필요없이 반응기에 직접 도입함으로써 그 자체로서 중합 공정에서 이용할 수 있다는 것이다. 이는 플랜트 셋업의 단순화 및 더욱 간단한 촉매 제조 공정을 가능하게 한다.

<46> 본 발명의 촉매적 성분으로부터 수득되는 촉매의 존재 하에서의 주요 중합 공정은 공지된 기술에 따라 액체 또는 기체상으로, 예를 들어, 유동층의 공기 기술을 이용하거나 또는 중합체가 기계적으로 교반되는 조건 하에서 수행할 수 있다. 그러나, 바람직한 공정은 기체상 유동층 반응기 내에서 수행된다. 이용된 공정이 무엇이든, 양호한 형태학적 입자 안정성의 관점에서의 상기 촉매는 표준보다 높은 중합 온도, 즉, 80 °C 초과, 특히 85 ~ 100 °C 범위를 견딜 수 있다. 중합 온도가 높을수록 중합 온도 및 냉동 유체 사이의 더 큰 차이에 기인하여 더 높은 수율 및 더 효율적인 열 제거가 동시에 얻어지므로, 본 발명의 촉매의 이용시 중합 플랜트의 생산성이 크게 향상되는 결과가 야기된다.

<47> 본 발명의 구형 성분의 이용이 가능한 기체-상 공정의 예가 WO 92/21706, USP 5,733,987 및 WO 93/03078에 기재되어 있다. 이 공정에서는, 일련의 유동층 또는 기계적 교반층의 하나 이상의 반응기 내에서의 촉매 성분의 예비-접촉 단계, 예비-중합 단계 및 기체상 중합 단계가, 앞서 언급된 바와 같이, 본 발명의 촉매와 함께 염밀히 요구되지 않는 경우에서 조차 포함된다.

<48> 그러므로, 중합이 기체-상에서 일어나는 경우, 본 발명의 공정은 바람직하게는 하기 단계에 따라 수행된다:

<49> (a) 중합가능한 올레핀의 부재 하에서, 또는 임의로는 고체 성분 (A)의 그램 당 20 g을 초과하지 않는 양의 상기 올레핀의 존재 하에서 촉매 성분을 접촉시키는 단계;

<50> (b) 상기 (a)로부터의 촉매 시스템을 이용하여 하나 이상의 유동층 또는 기계적 교반층 반응기 내에서 에틸렌, 또는 α -올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$, (식 중, R은 탄소수 1 ~ 10의 탄화수소 라디칼임)과 에틸렌의 혼합물을 기체-상 중합시키는 단계.

<51> 앞서 언급된 바와 같이, 생성물의 MWD를 더욱 광범위화하기 위해, 본 발명의 방법은 상이한 조건 하에서 작업되는 둘 이상의 반응기에서, 및 임의로는 제 2 반응기에서 형성된 중합체를 적어도 부분적으로 제 1 반응기로 순환시킴으로써 수행할 수 있다. 통상, 둘 이상의 반응기는 상이한 농도의 분자량 조절제로 또는 상이한 중합 온도에서 또는 둘 다에서 작업된다. 바람직하게는, 중합이 상이한 농도의 분자량 조절제로 작업되는 둘 이상의 단계로 수행된다.

<52> 이미 설명된 바와 같이, 상기 촉매의 가장 주목되는 특징 중 하나는 높은 용융 지수 "E" 값으로 나타나는 저 분자량 및 높은 벌크 밀도 값으로 나타나는 양호한 형태학적 특성을 갖는 에틸렌 중합체를 생성시키는 능력이다. 특히, 상기 에틸렌 중합체는 이의 용융 지수 E 가 50 을 초과하고, 벌크 밀도가 0.35 를 초과한다. 특히 바람직한 것은 MI"E" 가 70 을 초과하고, 벌크 밀도가 0.37 을 초과하는 것들이고, 가장 바람직하게는 MI"E" 가 80 ~ 400 의 범위이고, 벌크 밀도가 0.4 ~ 0.6 의 범위인 것들이다. 이러한 종류의 중합체가 다단계 공정의 저 분자량 중합 단계에서 생성되는 경우, 이들은 통상 용융 흐름 비율 (F/P)(이는 190 °C 에서 ASTM D-1238 에 따라 측정된, 21.6 Kg 하중으로 측정된 용융 지수 (용융 지수 F) 및 5 Kg 하중으로 측정된 용융 지수 (용융 지수 P) 사이의 비율임) 의 값이 20 초과, 바람직하게는 25 초과, 더욱 바람직하게는 35 초과인 것으로 나타나는 광범위 MWD, 및 0.44 초과, 바람직하게는 0.46 초과의 벌크 밀도, 바람직하게는, 0.2 mm 초과의 지름을 갖는 젤의 수 (하기 개시되는 방법에 의해 측정됨) 가 70 미만, 바람직하게는 60 미만인 것으로 나타나는 양호한 균질성을 동시에 갖는 에틸렌 중합체의 수득을 가능하게 한다. 더욱이, 바람직하게는 필름이 0.5 mm 초과의 지름을 갖는 젤을 함유하지 않는다. 상기 중합체는, 일단 실제로 필름 또는 파이프의 제조에서 사용되었을 때, 매우 양호한 가공성을 나타내며, 압출된 물품은 매우 적은 수의 젤을 보인다. 중합체는 구형 입자의 형태로 수득되는데, 이는 장축 및 단축 사이의 비율이 1.5 이하, 바람직하게는 1.3 미만인 것을 의미한다.

<53> 하기 실시예는 본 발명을 한정하지 않으면서 추가로 설명하기 위한 것으로서 제공된다.

실시예

<54> 특성은 하기 방법에 따라 측정되었다:

<55> 질소를 이용한 다공도 및 표면적: 이는 B.E.T. 방법에 따라 측정했다 (기기로서 Carlo Erba 사의 SORPTOMATIC 1900 을 이용함).

<56> 수은을 이용한 다공도 및 표면적:

<57> 측정은 Carlo Erba 사의 "기공도측정기 2000 시리즈" 을 이용하여 수행했다.

<58> 다공도는 가압 하에서의 수은의 흡수에 의해 측정했다. 이러한 측정을 위해, 수은 저장기 및 고진공 펌프 ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar) 에 연결된 검량된 팽창계 (지름 3 mm) CD₃ (Carlo Erba) 을 이용했다. 칭량된 양의 샘플을 팽창계 내에 두었다. 이후, 기기를 고진공 하에 두고 (<0.1 mm Hg), 이러한 조건에서 20 분 동안 유지시켰다. 이후, 팽창계를 수은 저장기에 연결하고, 수은이 팽창계 상에서 높이 10 cm 지점으로 포시된 레벨에 도달할 때까지, 수은을 팽창계에 서서히 흘려보냈다. 팽창계를 진공 펌프에 연결시키는 밸브를 닫고, 이후, 140 kg/cm² 이하의 질소를 이용해 수은 압력을 점차적으로 증가시켰다. 압력 효과 하에서, 수은이 기공으로 들어가고, 재료의 다공도에 따라 상기 레벨이 내려갔다.

<59> 다공도 (cm³/g) (1 μm 이하의 기공에 기인에 한 것 및 전체의 둘 다), 기공 분포 곡선 및 평균 기공 크기를 적용된 압력 값 및 수은의 부피 감소의 함수인 적분 기공 분포 곡선으로부터 직접 계산했다 (이들 모든 데이터는, C. Erba 사의 "MILESTONE 200/2.04" 프로그램이 구비된 컴퓨터와 연합된 기공도측정기에 의해 제공 및 검토됨).

<60> MIE 흐름 지수: ASTM-D 1238 조건 E

<61> MIF 흐름 지수: ASTM-D 1238 조건 F

<62> MIP 흐름 지수: ASTM D 1238 조건 P

<63> 벌크 밀도: DIN-53194

<64> Ti^(red) 의 측정

<65> 0.5 g 의 파우더 형태 샘플을 고체 CO₂ 의 존재 하에서 100 mL 의 HCl 2.7M 중에 용해시켰다. 이렇게 얻어진 용액을 이후 고체 CO₂ 의 존재 하에서 당량점 NH₄SCN (25% 수용액) 을 지시약으로서 이용하여 FeNH₄(SO₄)₂ · 12H₂O 0.1N 의 용액으로 부피 적정시켰다. 소비된 적정제의 부피를 기준으로 화학양론적 계산을 수행하여 샘플 내 Ti³⁺ 의 중량을 얻었다.

<66> Mg, Ti_(tot) 및 Al 의 측정: 이는 "I.C.P SPECTROMETER ARL Accuris" 상에서 유도 결합 플라즈마 방출 분광법

(ICP) 을 통해 수행했다.

<67> "플럭시(Fluxy)" 백금 도가니" 내에서, 0.1~0.3 g 의 촉매 및 3 g 의 리튬 메타보레이트/테트라보레이트 1/1 혼합물을 분석적으로 칭량함으로써 샘플을 준비했다. 연소 단계를 위해 도가니를 약한 Bunsen 화염 상에 둔 후, 몇 방울의 KI 용액을 첨가한 다음, 완전한 연소를 위해 특별한 기기 "Claisse Fluxy" 내에 넣었다. 5 v/v% HNO_3 용액을 이용해 잔류물을 수거한 후, ICP 를 통해 하기의 파장에서 분석했다: 마그네슘, 279.08 nm; 티타늄, 368.52 nm; 알루미늄, 394.40 nm.

<68> C1 의 측정: 이는 전위차 측정을 통해 수행했다.

<69> OR 기의 측정: 기체 크로마토그래피 분석을 통해 수행했다.

<70> 겔 수의 측정: 45 Kg 의 중합체에 Irgafox 168 (0.15 중량%), ZnO (0.15 중량%), 아연 스테아레이트 (0.05 중량%), PPA-VITOW Z100 (0.03 중량%) 를 첨가하고, 이축 압출기 WP (Werner & Pfleiderer) ZSK 40 과 기어 펌프 및 Under Water Pelletizer 에 의해 펠릿화시켰는데, 이때 모든 구역에서 38 Kg/h 산출량에서 230 °C 의 온도를 유지시켰다. 이후, 생성물을 그루브형 공급 기반의 압출기 Dolci KRC 40 을 이용하여, 다이 영역에서 220-225-225-220 °C 및 230-230 °C 의 배럴 온도 프로파일로 블로운 (blown) 필름으로 압출했다. 산출량은 50 rpm 에서 28 Kg/h 였다. 필름을 20 마이크론 두께에서 7.5:1 의 목 길이 (neck length) 및 4:1 의 블로우업 비율 (BUR) 로 압출했다. m^2 당 겔 수의 측정은 배율 척도를 갖는 월-차트 (wall-chart) 상에 프로젝터 (projector) 에 의해 투영된 압출 필름의 조각 ($25 \times 7.5 \text{ cm}$ 크기) 에 있어서 0.2 mm 초과의 장축 크기를 갖는 겔의 수를 시각적으로 탐지하여 수행하였다. 동일한 필름에 있어서의 5 개의 다른 조각에 대해 계수하였고, 최종 수는 식 $No = A/S$ (식 중, No 는 m^2 당 겔 수이고, A 는 5 개의 필름 조각에 대하여 계수된 겔의 수이고, S 는 조사한 5 개의 필름 조각의 m^2 당 전체 표면임) 에 의해 주어졌다.

<71> 에틸렌 중합: 일반적 절차 A.

<72> 자석 교반기, 온도 및 압력 지시계, 헥산, 에틸렌 및 수소용의 공급 라인이 장착된 4.5 리터 스테인레스강 오토클레이브를 사용했고, 70 °C 에서 60 분 동안 순수 질소를 흘려주어 이를 정제했다. 이후, 7.7 cm^3 의 10 중량/부피% TiBAL/헥산을 함유하는 1550 cm^3 의 헥산 용액을 30 °C 의 온도에서 질소 흐름 하에서 도입했다. 별도의 200 cm^3 동근 바닥 유리병에 50 cm^3 의 무수 헥산, 1 cm^3 의 10 중량/부피%, TiBAL/헥산 용액 및 0.040~0.070 g 의 표 1 의 고체 촉매를 순차적으로 도입시켰다. 이들을 함께 혼합하고, 10 분 동안 실온에서 에이징하고, 질소 흐름 하에서 반응기에 도입시켰다. 오토클레이브를 닫은 후, 온도를 85 °C 로 상승시키고, 수소 (9 bar 부분 압력) 및 에틸렌 (3.0 bar 부분 압력) 을 첨가했다.

<73> 연속적 교반 하에서, 에틸렌을 공급함으로써 총 압력을 85 °C 에서 120 분 동안 유지시켰다. 마지막에 반응 기의 압력을 내리고, 온도를 30 °C 로 떨어뜨렸다. 회수된 중합체를 70 °C 에서 질소 흐름 하에서 건조시키고, 분석했다. 얻어진 결과를 표 2 에 보고했다.

<74> 일반적 에틸렌 중합 절차 (절차 B)

<75> 트리이소부틸알루미늄 대신 트리에틸알루미늄을 사용한 것을 제외하고는, 절차 (A) 에 개시된 것과 동일한 조건 하에서 본 절차를 수행했다.

<76> 실시예

<77> 구형 지지체의 제조 (부가물 $\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$)

<78> USP 4,399,054 의 실시예 2 에 기술된 방법에 따라, 그러나 10000 RPM 대신 2000 RPM 에서 작업하여, 염화 마그네슘 및 알코올 부가물을 제조했다. 약 3 몰의 알코올 및 3.1 중량% 의 H_2O 를 함유하는 부가물은 약 70 μm 의 평균 크기를 가졌다.

<79> 25% 알코올의 중량 함량에 도달될 때까지 부가물을 질소 스트림 하에서 50 ~ 150 °C 의 온도 범위에 걸쳐 열 처리했다.

<80> 실시예 1

<81> 고체 성분의 제조

<82> 질소로 페징된 450 mL 4-구 등근 플라스크에 300 mL 의 $TiCl_4$ 및 1.34 g 의 무수 $AlCl_3$ 을 25 °C 에서 도입시키고, 0 °C 에서 냉각시켰다. 이후, 동일한 온도에서, 앞서 기술된 바와 같이 제조된 25 중량% 의 에탄올을 함유하는 구형 $MgCl_2/EtOH$ 부가물의 20.9 g 을 교반 하에 첨가했다. 온도를 100 분 내에 135 °C 로 상승시키고, 120 분 동안 유지시켰다. 이후, 온도를 130 °C 로 떨어뜨리고, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 30 분 동안 정치시키고, 상청액을 사이펀으로 제거했다. 이후, 고체 잔류물을 60 °C 에서 헥산으로 5 회, 실온에서 1 회 세정하고, 진공 하 30 °C 에서 건조시켰다.

<83> 질소로 페징된 250 cm^3 4-구 등근 플라스크에 120 cm^3 의 Isopar-L 및 12.0 g 의 앞서 제조된 고체 성분을 25 °C 에서 도입시켰다. 교반 하에서, 온도를 45 분 내에 130 °C 로 상승시키고, 5 시간 동안 유지시켰다. 이후, 온도를 80 °C 로 떨어뜨리고, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 30 분 동안 정치시키고, 상청액을 사이펀으로 제거했다. 고체를 25 °C 에서 각각 100 cm^3 의 무수 헥산으로 2 회 세정했다. 마지막으로, 고체를 진공 하에서 건조시키고, 분석했다. 결과를 표 1 에 보고했다.

<84> 실시예 2

<85> a) 질소로 페징된 1 L 4-구 등근 플라스크에, 715 mL 의 $TiCl_4$ 및 6.30 g 의 무수 $AlCl_3$ 을 25 °C 에서 도입시키고, 0 °C 에서 냉각시켰다. 이후, 동일한 온도에서, 앞서 기술된 바와 같이 제조된 25 중량% 의 에탄올을 함유하는 구형 $MgCl_2/EtOH$ 부가물의 56.5 g 을 교반 하에 첨가했다. 온도를 120 분 내에 135 °C 로 상승시키고, 120 분 동안 유지시켰다. 이후, 온도를 130 °C 로 떨어뜨리고, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 30 분 동안 정치시키고, 상청액을 사이펀으로 제거했다. 이후, 고체 잔류물을 60 °C 에서 헥산으로 5 회, 실온에서 1 회 세정하고, 진공 하 30 °C 에서 건조시켰다.

<86> b) 질소로 페징된 300 cm^3 4-구 등근 플라스크에 100 cm^3 의 무수 헥탄 및 10.9 g 의 앞서 제조된 고체 성분을 25 °C 에서 도입시켰다. 교반 하에서, 온도를 20 분 내에 98 °C 로 상승시키고, 3 시간 동안 유지시켰다. 이후, 온도를 90 °C 로 떨어뜨리고, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 30 분 동안 정치시키고, 상청액을 사이펀으로 제거했다. 고체를 25 °C 에서 100 cm^3 의 무수 헥산으로 1 회 세정하고, 마지막으로, 진공 하에서 건조시키고, 분석했다. 결과를 표 1 에 보고했다.

<87> 실시예 3

<88> 질소로 페징된 250 cm^3 4-구 등근 플라스크에 92 cm^3 의 무수 헥탄 및 9.2 g 의 실시예 2a) 의 고체 성분을 25 °C 에서 도입시켰다. 교반 하에서, 온도를 20 분 내에 90 °C 로 상승시키고, 5 시간 동안 유지시켰다. 이후, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 30 분 동안 정치시키고, 상청액을 사이펀으로 제거했다. 고체를 25 °C 에서 100 cm^3 의 각각의 무수 헥산으로 1 회 세정하고, 마지막으로, 진공 하에서 건조시키고, 분석했다. 결과를 표 1 에 보고했다.

<89> 실시예 4

<90> 질소로 페징된 450 mL 4-구 등근 플라스크에, 310 mL 의 $TiCl_4$ 및 2.35 g 의 무수 $AlCl_3$ 을 25 °C 에서 도입시키고, 0 °C 에서 냉각시켰다. 이후, 동일한 온도에서, 앞서 기술된 바와 같이 제조된 25 중량% 의 에탄올을 함유하는 구형 $MgCl_2/EtOH$ 부가물의 21.7 g 을 교반 하에 첨가했다. 온도를 100 분 내에 135 °C 로 상승시키고, 120 분 동안 유지시켰다. 이후, 온도를 130 °C 로 떨어뜨리고, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 30 분 동안 정치시키고, 상청액을 사이펀으로 제거했다. 이후, 고체 잔류물을 60 °C 에서 헥산으로 5 회, 실온에서 1 회 세정하고, 진공 하 30 °C 에서 건조시켰다.

<91> 질소로 페징된 250 cm^3 4-구 등근 플라스크에 130 cm^3 의 Isopar-L 및 13.5 g 의 앞서 제조된 고체 성분을 25 °C 에서 도입시켰다. 교반 하에서, 온도를 45 분 내에 170 °C 로 상승시키고, 1 시간 동안 유지시켰다. 이후, 온도를 80 °C 로 떨어뜨리고, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 30 분 동안 정치시키고, 상청액을 사이펀으로 제거했다. 고체를 25 °C 에서 각각 100 cm^3 의 무수 헥산으로 2 회 세정하고, 마지막으로, 진공 하에서 건조시키고, 분석했다. 결과를 표 1 에 보고했다. 결과를 표 1 에 보고했다.

<92>

실시예 5

<93>

a) 질소로 페징된 1.5 L 4-구 등근 플라스크에, 950 mL 의 $TiCl_4$ 및 7.07 g 의 무수 $AlCl_3$ 을 25 °C 에서 도입시키고, 0 °C 에서 냉각시켰다. 이후, 동일한 온도에서, 앞서 기술된 바와 같이 제조된 25 중량% 의 에탄올을 함유하는 구형 $MgCl_2/EtOH$ 부가물의 66.8 g 을 교반 하에 첨가했다. 온도를 100 분 내에 135 °C 로 상승시키고, 120 분 동안 유지시켰다. 이후, 온도를 130 °C 로 떨어뜨리고, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 30 분 동안 정치시켰다. 상청액을 사이펀으로 제거했다. 이후, 고체 잔류물을 60 °C 에서 헥산으로 5 회, 실온에서 1 회 세정하고, 진공 하 30 °C 에서 건조시켰다.

<94>

b) 질소로 페징된 200 cm^3 4-구 등근 플라스크에 110 cm^3 의 무수 Isopar-L 및 11.1 g 의 앞서 제조된 고체 성분 a) 를 25 °C 에서 도입시켰다. 교반 하에서, 온도를 30 분 내에 130 °C 로 상승시키고, 5 시간 동안 유지시켰다. 이후, 온도를 80 °C 로 떨어뜨리고, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 30 분 동안 정치시켰다. 상청액을 사이펀으로 제거했다. 고체를 25 °C 에서 각각 100 cm^3 의 무수 헥산으로 3 회 세정하고, 마지막으로, 진공 하에서 건조시키고, 분석했다. 결과를 표 1 에 보고했다.

<95>

실시예 6

<96>

a) 질소로 페징된 1.5 L 4-구 등근 플라스크에, 1 L 의 $TiCl_4$ 을 25 °C 에서 도입시키고, 0 °C 에서 냉각시켰다. 이후, 동일한 온도에서, 앞서 기술된 바와 같이 제조된 25 중량% 의 에탄올을 함유하는 구형 $MgCl_2/EtOH$ 부가물의 100 g 및 12.5 g 의 무수 $AlCl_3$ 을 교반 하에 첨가했다. 온도를 120 분 내에 135 °C 로 상승시키고, 120 분 동안 유지시켰다. 이후, 온도를 130 °C 로 떨어뜨리고, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 60 분 동안 정치시켰다. 상청액을 사이펀으로 제거했다. 이후, 고체 잔류물을 60 °C 에서 헥산으로 7 회 세정하고, 진공 하 30 °C 에서 건조시켰다.

<97>

b) 이렇게 얻어진 고체 생성물을, 질소 분위기 하에 유지되는 "회전농축기" 시스템에 연결된, 질소로 페징된 1000 cm^3 4-구 등근 플라스크에 도입시켰다. 오일-바스의 온도를 145 °C 로 설정하고, 회전농축기의 회전 속도를 70 rpm 으로 설정했다. 이후, 플라스크의 회전을 유지하면서, 오일-바스에 침지시켰다. 약 20 분 내에, 내부 온도를 140 °C 로 상승시키고, 2 시간 동안 유지시켰다. 마지막에, 온도를 25 °C 로 떨어뜨리고, 고체를 분석했다. 결과를 표 1 에 보고했다.

<98>

실시예 7

<99>

질소로 페징된 1.5 L 4-구 유리 반응기애, 1 L 의 $TiCl_4$ 을 25 °C 에서 도입시키고, 0 °C 에서 냉각시켰다. 이후, 동일한 온도에서, 앞서 기술된 바와 같이 제조된 25 중량% 의 에탄올을 함유하는 구형 $MgCl_2/EtOH$ 부가물의 100 g 을 교반 하에 첨가했다. 온도를 90 분 내에 130 °C 로 상승시킨 후, 80 °C 로 떨어뜨렸다. 온도를 80 °C 에서 유지시키면서, 12.5 g 의 무수 $AlCl_3$ 을 교반 하에 첨가했다. 온도를 40 분 내에 다시 135 °C 로 상승시키고, 5 시간 동안 연속적 교반 하에 유지시켰다. 이후, 온도를 90 °C 로 떨어뜨리고, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 30 분 동안 정치시켰다. 상청액을 사이펀으로 제거했다. 이후, 고체 잔류물을 60 °C 에서 헥산으로 7 회 세정하고, 진공 하 30 °C 에서 건조시키고, 분석했다. 결과를 표 1 에 보고했다.

<100>

실시예 8

<101>

질소로 페징된 500 cm^3 4-구 유리 반응기애, 300 cm^3 의 $TiCl_4$ 을 25 °C 에서 도입시키고, 0 °C 에서 냉각시켰다. 동일한 온도에서, 앞서 기술된 바와 같이 제조된 25 중량% 의 에탄올을 함유하는 구형 $MgCl_2/EtOH$ 부가물의 20.8 g 및 무수 $AlCl_3$ 의 2.6 g 을 교반 하에 첨가했다. 온도를 110 분 내에 135 °C 로 상승시키고, 2 시간 동안 연속적 교반 하에 유지시켰다. 이후, 온도를 130 °C 로 떨어뜨리고, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 30 분 동안 정치시켰다. 상청액을 사이펀으로 제거하고, 고체 잔류물을 90 °C 에서 헵탄으로 4 회 세정했다. 마지막에, 200 cm^3 의 헵탄을 도입시키고, 온도를 97 °C 로 상승시키고, 5 시간 동안 연속적 교반 하에 유지시켰다. 이후, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 30 분 동안 정치시켰다. 상청액을 사이펀으로 제거했다. 고체 잔류물을 60 °C 에서 헥산으로 4 회 세정한 후, 진공 하

30 °C에서 건조시키고, 분석했다. 결과를 표 1에 보고했다.

실시예 9

a) 질소로 페징된 2 L 4-구 등근 플라스크에, 1 L의 $TiCl_4$ 을 0 °C에서 도입시켰다. 이후, 동일한 온도에서, 앞서 기술된 바와 같이 제조된 25 중량%의 에탄올을 함유하는 구형 $MgCl_2/EtOH$ 부가물의 70 g을 교반 하에 첨가했다. 온도를 2 시간 내에 140 °C로 상승시키고, 60 분 동안 유지시켰다. 이후, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 정치시키고, 상청액을 사이펀으로 제거했다. 고체 잔류물을 80 °C에서 헵탄으로 1 회, 및 25 °C에서 헥산으로 5 회 세정하고, 진공 하 30 °C에서 건조시켰다.

b) 질소로 페징된 350 cm^3 4-구 등근 플라스크에, 220 cm^3 의 $TiCl_4$ 및 2.29 g의 무수 $AlCl_3$ 을 25 °C에서 도입시켰다. 이후, 동일한 온도에서, 앞서 제조된 고체 성분 a)의 21.5 g을 교반 하에 첨가했다. 온도를 45 분 내에 135 °C로 상승시키고, 5 시간 동안 유지시켰다. 이후, 온도를 80 °C로 떨어뜨리고, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 30 분 동안 정치시키고, 상청액을 사이펀으로 제거했다. 고체 잔류물을 60 °C에서 헥산으로 5 회, 및 25 °C에서 1 회 세정했다. 마지막으로, 고체를 진공 하에서 건조시키고, 분석했다. 결과를 표 1에 보고했다.

실시예 10

질소로 페징된 200 cm^3 4-구 등근 플라스크에 75 cm^3 의 무수 Isopar-L, 1.9 g의 무수 $AlCl_3$ 및 15.0 g의 앞서 제조된 실시예 9a)의 고체 성분을 25 °C에서 도입시켰다. 교반 하에서, 온도를 30 분 내에 150 °C로 상승시키고, 1 시간 동안 유지시켰다. 이후, 고체 생성물이 가라앉도록 30 분 동안 정치시키고, 상청액을 사이펀으로 제거했다. 고체를 90 °C에서 100 cm^3 의 헵탄으로, 그리고 25 °C에서 무수 헥산으로 3 회 세정하고, 마지막으로, 진공 하에서 건조시키고, 분석했다. 결과를 표 1에 보고했다.

실시예 11

a) 질소로 페징된 1.5 L 4-구 유리 반응기에, 1 L의 $TiCl_4$ 을 25 °C에서 도입시켰다. 이후, 동일한 온도에서, 10.9 g의 무수 $AlCl_3$, 및 앞서 기술된 바와 같이 제조된 25 중량%의 에탄올을 함유하는 구형 $MgCl_2/EtOH$ 부가물의 100 g을 교반 하에 첨가했다. 온도를 120 분 내에 135 °C로 상승시키고, 120 분 동안 유지시켰다. 이후, 온도를 130 °C로 떨어뜨리고, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 60 분 동안 정치시키고, 상청액을 사이펀으로 제거했다. 이후, 고체 잔류물을 60 °C에서 헥산으로 7 회 세정하고, 이후, 진공 하 30 °C에서 건조시켰다.

b) 이렇게 얻어진 고체 생성물의 10 g 및 100 mL의 헥산을, 질소로 페징된 250 cm^3 4-구 유리 오토클레이브에 실온에서 도입시켰다. 이후, 오토클레이브를 닫고, 내부 온도를 100 °C로 상승시키고, 5.5 시간 동안 유지시켰다. 마지막에, 온도를 55 °C로 떨어뜨리고, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 10 분 동안 정치시키고, 상청액을 사이펀으로 제거했다. 고체를 헥산으로 25 °C에서 세정한 후, 진공 하 30 °C에서 건조시키고, 분석했다. 결과를 표 1에 보고했다.

실시예 12

질소로 페징된 200 cm^3 4-구 등근 플라스크에 75 cm^3 의 무수 헵탄, 17.2 mL의, 14.2 mmol의 무수 $AlCl_2OiPr$ 함유 헵탄 용액 및 15.2 g의 앞서 제조된 실시예 9a)의 고체 성분을 25 °C에서 도입시켰다. 교반 하에서, 온도를 20 분 내에 80 °C로 상승시키고, 3 시간 동안 유지시켰다. 이후, 고체 생성물이 가라앉도록 30 분 동안 정치시키고, 상청액을 사이펀으로 제거했다. 고체를 80 °C에서 100 cm^3 의 헵탄으로 그리고 25 °C에서 무수 헥산으로 3 회 세정하고, 마지막으로, 진공 하에서 건조시키고, 분석했다. 결과를 표 1에 보고했다.

실시예 13

$AlCl_3$ 대신 AlI_3 을 Mg/Al 몰비 7.3으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 7에 개시된 것과 동일한 절차에 따라 촉매 성분을 제조했다. 분석 결과를 표 1에 보고했다.

<114> 실시예 14

기계적 교반기가 장착된, 질소로 페징된 500 mL 4-구 둥근 플라스크에 200 mL 의 무수 헵탄 및 2 g 의 실시예 7에 기술된 바와 같이 수득된 고체 촉매 성분을 실온에서 충전했다. 동일한 온도에서, 교반 하에 아세틸아세톤을 ED/Ti 몰비가 0.5 가 되는 양으로 적가했다. 온도를 50 °C 로 상승시키고, 혼합물을 3 시간 동안 교반했다. 이후, 교반을 중단하고, 고체 생성물이 가라앉도록 정치시키고, 상청액을 사이펀으로 제거했다.

<116> 고체를 25 °C 에서 무수 헥산 (3 × 100 mL) 으로 3 회 세정하고, 회수하고, 진공 하에서 건조시키고, 분석했다. 공여자의 최종 함량은 0.1 % 였다. 이를 상기 에틸렌 중합 절차 A 및 B 에 적용하여 얻은 중합 결과를 표 2 에 보고했다.

<117> 실시예 15

<118> 처리 온도가 100 °C 였다는 것을 제외하고는, 실시예 14 에 개시된 바와 같이 촉매 성분을 제조했다. 최종 고체 촉매 성분에서 공여자가 발견되지 않았다. 이를 상기 에틸렌 중합 절차 B 에 적용하여 얻은 중합 결과를 표 2 에 보고했다.

<119> 실시예 16

<120> 아세틸아세톤 대신 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14 에 개시된 바와 같이 촉매 성분을 제조했다. 공여자의 최종 함량은 1.2 % 였다. 이를 상기 에틸렌 중합 절차 A 및 B 에 적용하여 얻은 중합 결과를 표 2 에 보고했다.

<121> 실시예 17

<122> 처리 온도가 100 °C 였다는 것을 제외하고는, 실시예 16 에 개시된 바와 같이 촉매 성분을 제조했다. 공여자의 최종 함량은 1.2 % 였다. 이를 상기 에틸렌 중합 절차 A 및 B 에 적용하여 얻은 중합 결과를 표 2 에 보고했다.

<123> 실시예 18

<124> 아세틸아세톤 대신 9,9-디메톡시플루오렌을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14 에 개시된 바와 같이 촉매 성분을 제조했다. 공여자의 최종 함량은 0.1 % 였다. 이를 상기 에틸렌 중합 절차 A 에 적용하여 얻은 중합 결과를 표 2 에 보고했다.

<125> 비교예 1

<126> AlCl_3 을 사용하지 않은채 실시예 1 에 개시된 바와 같이 촉매를 제조했다. 결과를 표 1 에 보고했다.

<127> 실시예 19

<128> 케스케이드 중합 공정에서의 광범위 MWD PE 의 제조

<129> 촉매 성분이 혼합되어 촉매적 시스템이 형성되는 소형 반응기 (예비-접촉 포트), 이전 단계에서 형성된 촉매적 시스템을 수용하며 또한 혼합 수단이 구비된 두번째 용기, 및 프로판을 갖는 유동화 조건 하에 유지되는 두 유동층 반응기 (중합 반응기) 가 기본적으로 구비된, 연속적으로 작동하는 플랜트에서 중합 공정을 수행했다. 하기 시약을 예비-접촉 포트에 공급했다:

<130> * 실시예 7 에 기술된 바와 같이 제조된 고체 촉매 성분

<131> * 회석제로서의 액체 프로판

<132> * 알루미늄 알킬 화합물의 용액

<133> 온도는 10 ~ 60 °C 의 범위였고, 체류 시간 (제 1 및 제 2 용기) 은 15 분 내지 2 시간의 범위였다. 이렇게 얻어진 촉매적 시스템을 예비-접촉 영역 (제 1 및 제 2 용기) 으로부터 표 1 에 보고된 조건 하에서 작동되는 제 1 기체-상 유동층 반응기로 바로 공급했다. 이후, 제 1 기체-상 반응기에서 생성된 중합체를 표 3 에 보고된 조건 하에 작동되는 제 2 기체-상 반응기로 이송시켰다.

<134> 최종 반응기에서 배출된 중합체를 우선 스티밍 (steaming) 영역으로 이송시키고, 이후, 70 °C 에서 질소 흐름 하에서 건조시키고, 칭량했다. 중합체 특성을 표 4 에 보고했다.

<135>

실시예 20

<136>

실시예 17 의 개시에 따라 제조한 측매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 19 에 개시된 바에 따라 종합을 수행 했다. 결과 및 조건을 표 3 및 4 에 보고했다.

표 1

실시예	Mg 증량%	Ti 증량%	Al 증량%	Cl 증량%	OR ^I 증량%	LA 인자 증량%	LA/(Al+Ti)	P _f cm ³ /g	다공도 (Hg 방법)
									다공도 (Hg 방법)
1	18.5	5.2	1.3	67.1	0.3	1.84	1.28	0.611	
2	17.5	5.7	2.1	65.8	1.4	2.21	1.33	0.534	
3	17.7	5.7	2.2	67.1	1.8	2.08	1.23	0.559	
4	18.3	4.7	2.1	65.9	<0.1	2.77	1.53	0.566	
5	17.7	5.0	2.0	65.3	0.3	2.41	1.41	0.558	
6	17.4	6.4	2.3	65.0	0.4	2.83	1.72	0.555	
7	17.4	6.2	2.2	66.3	0.5	2.45	1.49	0.544	
8	17.1	5.5	2.5	65.5	0.9	2.37	1.31	0.526	
9	18.4	4.2	2.1	68.9	<0.1	1.77	0.94	0.515	
10	17.7	4.0	2.5	63.0	1.0	3.27	1.63	0.502	
11	18.2	4.9	2.1	65.4	2.5	2.39	1.35	0.532	
12	17.9	5.1	2.1	64.7	--			0.530	
13	16.6	5.4	2.8	66.9	--	1.79	0.94	0.526	
비교예 1	19.0	6.4	66.7-			1.43		0.643	

<137>

표 2

실험 예	증합 철차	수용량	MIE		BDP	증합 철 험 티
			KgPE/g _{총-폐}	dg/cm ³		
1	A	5.5	114	0.378	구형	구형
2	A	9.2		0.355	구형	구형
3	A	7.6		0.342	구형	구형
4	A	5.0	70	0.405	구형	구형
5	A	5.2	70	0.392	구형	구형
6	A	4.1	41	0.406	구형	구형
7	A	5.7	162	0.376	구형	구형
8	A	7.6		0.380	구형	구형
9	A	5.1	106	0.346	구형	구형
10	A	4.3		0.364	구형	구형
11	A	6.8	139	0.347	구형	구형
12	A	4.1	84	0.356	구형	구형
13	A	8.8	110	0.365	구형	구형
14	A	4.1	74	0.402	구형	구형
	B	3.2	95	0.3	구형 / 부서짐	
15	B	2.9		0.34	일부가 부서진 구형	
16	A	5.2	122	0.4	구형	
	B	3.6	122	0.26	구형 / 부서짐	
17	A	4.4	115	0.399	구형	
	B	5.4	135	0.345	구형	
18	A	5.8	108	0.393	구형	
19	A	13.6	113	0.269	부서짐	

표 3

예비-접촉						
제 1용기					제 2용기	
촉매 (g/h)	AlR ₃ 유형	AlR ₃ / 촉매 (g/g)	시간 (분)	T (°C)	시간 (분)	T° (°C)
10	TiBA	5	14	50	60	50
10	TiBA	4	14	50	60	50

제 1 유동층 반응기					
C ₂ ⁻ (몰 %)	H ₂ /C ₂ ⁻ (몰)	시간 (시간)	P barg	T (°C)	수율 (Kg/h)
9.3	3.8	1.6	24	75	70
7.8	3.9	2.0	24	75	66

제 2 유동층 반응기						
시간 (시간)	T (°C)	P barg	C ₂ H ₄ (몰 %)	H ₂ / C ₂ ⁻ (몰)	C6-/C2+C6- (몰)	수율 (Kg/h)
1.6	75	24	4.4	0.061	0.070	153
1.8	85	24	6.0	0.065	0.068	145

표 4

최종 종합체

	19	20
MIP (g/10')	0.29	0.28
MIF/MIP	37.9	29.7
밸크 밀도 (Kg/dm ³)	0.463	0.487
겔 수		
< 0.2	170	120
0.5 ~ 0.7	3	8
0.7 ~ 1.5	0	0
> 1.5	0	0

<139>

<140>