

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C08F 10/02

(45) 공고일자 1990년04월 12일  
(11) 공고번호 90-002359

(21) 출원번호	특 1982-0005665	(65) 공개번호	특 1984-0002857
(22) 출원일자	1982년 12월 17일	(43) 공개일자	1984년 07월 21일
(30) 우선권 주장	25840A/81 1981년 12월 24일 이탈리아 (IT)		
(71) 출원인	몬테디손 에스. 피이. 에이 루이지 코티		
	이탈리아공화국 밀라노시 포로 부오나파르테 31		

(72) 발명자 일라르고 쿠피아니  
이탈리아공화국 페라라 비아 바가로 33  
파올로 론지  
이탈리아공화국 밀라노시 비아 이나마 5  
움베르토 주치니  
이탈리아공화국 페라라 비아 지. 레오 파르디 11  
지아니 페니니  
이탈리아공화국 페라라 포로토 비아 라디노 190  
(74) 대리인 이준구, 백락신

**심사관 : 정순성 (특허공보 제1831호)**

**(54) 에틸렌 및 이들과 올레핀과의 혼합물의 중합 반응용 촉매성분**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

에틸렌 및 이들과 올레핀과의 혼합물의 중합 반응용 촉매성분

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 에틸렌 중합용 및 에틸렌과 올레핀과의 혼합물 중합용 신규의 촉매 성분 및 이로부터 얻어지는 촉매에 관한 것이다.

보다 구체적으로, 본 발명은 비활성 액체매질 중에서 에틸선 또는 분산액으로 사용되는 신규의 액체 촉매성분과 이로부터 유도되고 에틸렌 및 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀 및/또는 2개 이상의 2중 결합을 갖는 폴리엔과의 혼합물의 중합반응에 사용되는 촉매의 용도에 관한 것이다.

공업적 실시에 일반적으로 사용되는 배위촉매는 주기율표 I 족 내지 III 족 금속의 유기 금속 화합물과 전이 금속 화합물(일반적으로 Ti 할라이드)의 반응에 의해 수득되는 불균일계임은 공지되어 있다.

촉매 제조에 사용되는 전이 금속 화합물은 일반적으로 탄화수소 중합 매질에서 불용성인 고체이거나 상기 매질에서 용해성인 액체이다.

균일계 배위 촉매(중합이 일어나기 전에는 적어도 중합 매질 중에 용해됨)는 또한 공지되어 있다.

그러나, 이와같은 계는 활성이 초기에 아주 높고, 급속히 감소하여 높은 중합체 수율을 수득할 수가 없으므로 공업적 실시에 적합하지 않다.

불균일계 촉매의 분야에서, 지지 촉매는 이미 공업적 실용에 채택되어, 고효성을 부여해주므로써 촉매 잔사로부터 중합체의 값비싼 정화 처리를 피할 수 있다. 이와같은 촉매는 일반적으로 활성형의 마그네슘 할라이드 상에 지지된 티타늄 화합물을 함유하는 촉매 성분으로부터 수득된다.

고수율 지지 촉매를 사용하는 현대 산업적 공정에서는 조정된 형태 및 입자크기를 가지며, 촉매의 형태 및 입자크기를 재생산하는 입자 형태의 중합체를 수득할 수 있으며, 고유동성 및 용적 밀도가 부여된 입수 가능한 촉매가 요구된다.

상기 특성을 갖는 촉매는 중합 단계 동안에 유리하며 후속의 중합체 전환 및/또는 처리 조작을 용이하게 할뿐 아니라 중합체의 과립단계를 없애준다. 그러나 이 조작은 공지된 바와 같이 다량의 에너지를 필요로 한다. 조정된 형태 및/또는 입자크기를 갖는 촉매 제조용으로 현재까지 사용된 방법은 조정된 형태를 갖는 입자형태 촉매성분의 전구체를 예비 형성하고, 이어서 이들 입자를 변형시켜서

진정한 촉매 성분을 수득하거나, 매우 임계적인 조건하에서 촉매성분을 침전시키고, 이어서 고체를 분리, 세척 및 건조시키는 단계로 구성되는 고가의 조작에 근거를 두고 있다.

다른 방법에 따르면, 용융 상태의 촉매 성분의 전구체를 비활성 비혼화성 액체내에서 에멀션화한 다음, 이 에멀션을 급냉하여 분산액을 고체화하고, 이어서 그를 촉매 성분으로 변화시키기 위해 처리한다.

이와 같은 방법은 예를 들면 미합중국 특허 제3,953,414호 및 벨기에 왕국 특허 제878,347호에 서술되어 있다.

통상적인 중합 용매내에 혼화되지 않는 액체 형태의 전이 금속 화합물을 함유하는 성분이 상기 액체 매질중에서 에멀션 또는 분산액으로 사용되는 배위 촉매는 이제까지 공지된 바 없다.

노르말 지방족 탄화수소와 액체 상태에서 비혼화성인 주기율 표 IV족 내지 VI족의 전이 금속 화합물을 함유하는 화합물 또는 조성물로 구성된 액상이, 불활성 액체 매질 중에서의 또는 액체상 매질의 불활성 기체상중에서의 에멀션 또는 분산액 촉매로 중합시킴으로써 조정된 형태 및/또는 입자 크기를 갖는 입자 형태로 에틸렌 중합체 및 올레핀과 에틸렌의 공중합체를 수득할 수 있음을 뜻밖에도 발견되었다.

본 발명의 촉매 성분은 노르말 지방족 탄화수소(헥산, 헵탄 등)에 혼화되지 않는 Ti, V, Zr 및 Cr의 화합물 특히 Ti의 화합물을 함유하는 화합물 또는 조성물로 구성된 액상이 불활성 액체 매질 중에서도 불활성 기체상 매질중에서의 에멀션 또는 분산액을 특징으로 한다. 본 발명의 범주내에는 본 발명의 촉매 에멀션 또는 분산액의 후처리에 의해 수득되는 액체 또는 고체촉매 성분도 포함된다. 또한 액체 상태에서 노르말 지방족 탄화수소와 혼화되지 않는 촉매 성분의 전구체를 불활성 액체 매질 또는 불활성 기체상 매질에 혼합하여 진정한 촉매 성분의 에멀션 또는 분산액을 수득하기 위해 후처리 전환반응시켜서 수득된 고체 또는 액체 촉매 성분도 본 발명의 일부를 구성한다.

본 발명의 다른 국면에 따르면, 지방족 탄화수소에서 혼화되지 않는 전이 금속 화합물 또는 액체 전구체를 조정된 형태 및/또는 입자 크기를 갖는 고체 다공성 지지체 상에 흡착되도록 한후, 이 지지체를 흡착된 액상과 혼화되지 않는 불활성 액체매질 내에서 현탁액으로 사용하거나 기체상 매질 중에 분산시킨다. 고체 불활성 지지체의 예로는 조정된 형태 및/또는 크기를 갖는 다공 입자 형태의 실리카, 알루미늄 및 중합체를 들 수 있다.

이미 앞에서 언급되었듯이 액체 상태에서 지방족 탄화수소와 혼화되지 않는 임의의 주기율표 제 IV 내지 VI족의 전이 금속 화합물이 본 발명의 촉매 성분을 형성하는 에멀션 또는 분산액의 제조용으로 적합하다.

유사하게 액체 상태에서 지방족 탄화수소와 혼화되지 않는 임의의 촉매 성분의 전구체를 사용하여 방향족 탄화수소, 특히 톨루엔 중에서 할로겐화 탄화수소, 바람직하게는 1,2-디클로로 에탄의 존재 하에서 무수 마그네슘 할라이드, 특히 디알킬 마그네슘 또는 그리냐르 시약의  $\text{MgCl}_2$  과 무수의 알루미늄 할라이드, 특히  $\text{AlCl}_3$  와의 반응 생성물과 같은 본 발명의 촉매성분 제조용으로 유용한 에멀션 또는 분산액을 제조할 수 있다. 여기서 수득한 오일상 액체(동일한 방향족 탄화수소 중에서 혼화성)에 티타늄 화합물, 특히  $\text{TiCl}_4$  를 첨가한다. 이 결과, 노르말 지방족 탄화수소 중에서 비혼화성인 오일상 액체를 수득한다.

보다 구체적으로, Mg 및 Al 할라이드와 방향족 탄화수소는 1:3:12의 몰비를 갖는 Mg/Al/톨루엔 중에서 탄화수소 환류 온도에서 반응시키도록 한다.

이 현탁액에 할로겐화 탄화수소를 Mg 할라이드 1몰당 약 2몰의 비율로 첨가하여 오일상 액체가 형성될때까지 가열한다. 이어서 0.1 : 1 내지 1: 1비로 구성되는 Ti할라이드/ Mg 할라이드에 상기 Ti 화합물을 가한다.

상기 제조에서 할로겐화 탄화수소를 무수 염화수소로 또는 통상적으로 액상 할로겐화 전이 금속 화합물로 대체시킬 수 있다. 예로서  $\text{TiCl}_4$  가 본 목적에 특히 적합하다. 후자의 경우 촉매 성분을 제조하는데 더 이상은 전이 금속 화합물의 첨가를 필요로 하지 않는다.

본 발명의 다른 실시 태양에 따르면, 먼저  $\text{AlCl}_3$  과 톨루엔을 혼합시킨 후, 그 혼합물을 할로겐화 탄화수소 또는 가스상 HCl 또는  $\text{TiCl}_4$  로 처리하여 수득된 혼합물에 마지막으로 Mg 디할라이드를 가하여 용해시킬 수 있다.

Ti 화합물 첨가전에 수득된 오일상 액체는 그 자체로서 에멀션화될 수 있는 촉매 성분의 전구체이며, 그 에멀션을 그의 촉매 성분으로 전환시키기 위해 처리할 수 있다.

상기 언급한 제조에서, Al 트리할라이드는 알킬 Al-디할라이드로, 톨루엔은 벤젠, 크실렌 및 이와 유사한 방향족 탄화수소로 대체될 수 있고, 1,2-디클로로에탄은  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ,  $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ,  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  및 이와 유사한 알킬, 아릴 또는 아릴 알킬 할라이드로 대체될 수 있다.

또 다른 제조 방법은 Ti 테트라알코올레이트, 특히 Ti 테트라부틸레이트 중에 무수의 Mg 할라이드를 용해시키고 오일상이 분리될때까지 용액에 무수의 기체상 할로겐화 수소산을 유입시키는 것으로 구성된다. 상기 언급된 방법의 변형에 따르면, 할로겐화 수소산은 아실클로라이드, 특히 아세틸클로라이드로 대체될 수 있다. 형성되는 부틸 아세테이트는 오일상 액체가 형성될때까지 부분적으로 제거된다.

본 발명의 촉매 성분 제조용으로 적합한 다른 화합물은 액체 상태에서 지방족 탄화수소와 비혼화성

인 하기 일반식을 갖는 화합물로부터 선택될 수 있다.



상기식에서, X는 할로겐 원자이고, Y는 R이 탄소수 1 내지 18의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기인 유기이며, p는 1 내지 4의 수이고, q는 0 내지 3의 수이며, p+q=4이고, n은 3 내지 6의 수이며, ED는 특히 카르복실계 지방족 또는 방향족산의 에스테르로부터 선택된 전자 공여성 화합물이다.

이들의 화합물의 예는 :  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot 4\text{Ac}(\text{Ac}=\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot 4\text{EB}(\text{EB}=\text{에틸벤조에이트})$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot 5\text{POCl}_3$ 이다.

이들의 화합물은 공지의 방법, 즉 ED 화합물 중에 Mg 할라이드를 용해시키고, 그 용액에 화학 양론량의 Ti 화합물을 첨가한 다음 환류하에 반응을 수행하는 방법으로 제조할 수 있다. 과량의 ED 화합물은 마지막에 증발하여 제거한다.

이미 언급하였듯이, 본 발명의 에멀션 또는 분산액을 형성하는 전이 금속 화합물을 함유하는 화합물 또는 조성물은 이 에멀션 또는 분산액을 촉매 성분으로 사용하기전에 개질 또는 변형시킬 수 있다. 상기 반응은 전자 공여성 화합물, 특히 에스테르, Al-알킬 화합물 및 실리콘 화합물과의 반응을 포함한다.

이후 에멀션을 공지의 방법에 따라 활성 촉매 성분중의 부가물을 변형시킬 수 있는 시약과 반응시킨다.

촉매성분으로 변환시키는 공지의 반응은 부가물을  $\text{TiCl}_4$  또는 Al-알킬 화합물 또는  $\text{SiCl}_4$  및 할로 실란과 같은 할로겐화 실리콘 화합물과 반응시키는 것이다. 이와같은 반응의 예는 벨기에왕국 특허 제857,574호, 및 제878,347호에 서술되어 있다.

이미 언급하였듯이,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ , 톨루엔 및 디클로로에탄의 반응으로부터 수득한 오일상 액체는 전구체로서 사용할 수 있고 촉매 성분으로 전환시킬 수 있는 물질과 에멀션 또는 분산액 중에서 반응시킨다. 예로서, 이를 공지의 방법에 따라  $\text{TiCl}_4$  및 알킬히드로폴리실록산과 반응시킬 수 있다.

전구체뿐만 아니라 전이 금속액체 화합물은 에멀션화를 공지의 기술로 수행할 수 있다.

액체 화합물은 중합화에 사용되는 것과 동일한 탄화수소 매질중에서, 임의로 촉매 성분에 대해 불활성이거나 반응성이 약한 물질로부터 선택된 공지의 계면 활성제의 존재하에 분산될 수 있다. 기체상 공정에서 전이 금속 화합물은 공촉매를 포함하는 기체상에 직접 분산될 수 있다.

그러나, 전이 금속 화합물을 파라핀, 나프텐, 방향족 또는 실리콘계 오일속에 미리 분산시킨 다음, 생성되는 분산액 또는 에멀션을 공촉매를 포함하는 중합 반응기에 공급하는 것이 바람직하다.

이와같은 오일의 예로는 실리콘 오일 베이스론 M 100(Bayer), 바셀린 OB 55(RoI), 코르티스 M 100 오일(Total), 시르코솔 2XH 오일(Sunoco) 및 듀트렉스 R 55 오일(Shell)을 들 수 있다.

에멀션화 도중 전이 금속 화합물의 양을 기준으로 일반적으로 5 내지 50중량%양을 포함하는 전자 공여성 화합물 및/ 또는 공촉매의 첨가는 중합체의 형태적 특성에 유효하게 작용한다.

일부의 경우, 특히 에멀션이 공정중 불안정하거나 피딩문제(feeding problems)가 유발될 경우에, 소량의 에틸렌 또는 기타 올레핀을 초기 중합시키는 것이 유리함이 발견되었다. 초기 중합은 일반적으로 촉매 성분 1그램당 중합체 수그램이 형성될때까지 수행된다.

구형이고 규칙적인 입자크기를 갖는 고상의 안정한 초기 중합체를 수득하며, 이 초기 중합체는 이후에 중합반응 도중에 성장하며 따라서 또한 규칙적이고 구형인 중합체 입자를 생성시키면서 그 형상을 유지 또는 재생한다.

본 발명의 촉매 성분과 함께 사용될 수 있는 공촉매는 Al의 유기금속 화합물이고 예를들면,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$  과 같은 비할로겐화 화합물이 바람직하다.

이들 촉매를 사용하여 에틸렌 또는 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀과의 혼합물의 중합 반응은 탄화수소 매질의 존재 또는 부재하에, 액상 또는 기체상에서, 바람직하게는 0 내지 200°C의 온도에서, 일반적으로 수소와 같은 중합체 분자량 조절제의 존재하에 조작함으로써 공지의 기술에 따라 수행된다.

상기에서 언급하였듯이, 촉매는 에틸렌, 및 에틸렌과  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$   $\alpha$ -올레핀, 특히 부텐과의 혼합물의 중합반응에 사용되어, 탄성 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체, 특히 둘 이상의 이중 결합을 갖는 폴리엔으로부터 유도된 임의의 불포화 결합을 함유하는 에틸렌-프로필렌 공중합체를 수득할 뿐 아니라, 소량의 중합된  $\alpha$ -올레핀을 함유하는 에틸렌의 결정성 공중합체를 수득한다.

본 발명의 에멀션화되거나 분산된 촉매를 사용함에 있어서, 제조된대로의 에멀션 또는 분산액의 형태로 중합 반응기에 촉매성분을 도입하도록 주의를 기울여야 한다. 분산 또는 에멀션화된 액상의 탈혼합을 피하기 위한 방법은 당해 분야에 공지되어 있다. 예로서, 에멀션화 또는 분산된 촉매 성분을 가능한 빨리, 제조 후 즉시 중합화 조건하에 중합화반응기속에 도입하여야 한다.

서두에 언급하였듯이, 이와같은 촉매를 사용함으로써 얻어지는 잇점은 다양하다. 이들 촉매는 일반적으로(촉매 잔사로부터 수득된 중합체의 정제 처리를 요구하지 않을 정도로) 매우 높은 활성을 가질뿐 아니라, 탁월한 형태 특성, 고부피밀도 및 매우 제한된 입자크기 분포를 갖는 중합체 분말을 제공해 주는 장점을 나타낸다. 결론적으로 중합체는 고유동성과 고부피밀도를 갖기 때문에 이들은 비용이 드는 과립화 조작을 미리 행함이 없이 성형 및 압출의 통상적인 조작에 직접 이용할 수 있다.

다른 특기한 만한 잇점은 이들 촉매의 제조방법이 아주 간단하여, 다른 공지의 고도의 활성을 가진

촉매에 비하여 비용이 상당히 절감된다.

용융 지수 E 및 N은 각각 ASTM 방법 D-1238 조건에 따라 결정되고, E 및 N 각각은 190℃에서 측정되고 g/10분으로 표시된다.

굳힌 부피밀도(tamped bulk density)는 DIN 53194에 서술된 방법에 따라 측정된다.

입자크기는 ASTM D.1921-63에 따라 측정된다.

유동성과 다공 부피밀도는 ASTM D-1895-69에 따라 측정된다.

하기 실시예는 본 발명을 제한하지 않고 본 발명을 설명하기 위해 주어진 것이다.

[실시예 1-8]

[촉매성분 A의 제조]

실시예 1-8의 모든 시험에 사용된 촉매성분 A는 하기와 같은 방법 및 조건으로 제조하였다.

9.5g(0.1mol)의 무수 분말 염화마그네슘(수분 함량 1중량 % 이하), 39.9g(0.3mol)의 무수 3 염화알루미늄, 128cc의 무수 톨루엔을 기계적 교반기, 적하깔대기, 환류 응축기 및 온도계가 부착된 500cc 플라스크 속에 상기 순서로 넣고 질소로 미리 분출시킨다. 생성 톨루엔 현탁액을 110℃에서 가열시키고 2시간 동안 상기 온도에서 교반하에 방치시킨다. 이어서 혼합물을 45℃까지 냉각시키고 15.7cc의 1,2-디클로로에탄을 적하 깔대기를 사용하여 이 혼합물에 첨가한다.

100℃에서 1시간 가열후 적갈색 액체를 수득하였다. 이를 다시 45℃까지 냉각시킨 다음 0.1mol의  $TiCl_4$ 를 주입하였다.

15분간 더 45℃에서 교반시킨후 여기서 수득된 용액은 부피 178cc로서 하기와 같은 조성을 나타냈다.

Ti =2.35 중량 %

Al =4.5 중량 %

Cl =22.75 중량 %

Mg =1.2 중량 %

20℃에서의 점도는 3.5 센티 스톡크였다. 20℃에서의 밀도는 1.13g/cc이었다.

[촉매 성분 A의 분산]

모든 실시예에서 사용되는 촉매 성분의 분산 또는 에멀션화 장치는 50cc 눈금이 있는 적하깔대기 및 온도계가 부착된 150cc 켈러형 플라스크에 삽입된 12,000r.p.m.속도로 회전하는 소형 터보 교반기(Janke & Kunkel, IKA-WERK, STAUFEN에서 제조한 Ultra-Turax TP18/10)로 구성된 것을 사용한다. 온도의 조절은 메탄올/드라이아이스 냉각계에 플라스크를 침지시켜 수행한다. 사용 이전에 장치를 질소로 충전시킨다. 분산화시키기 위한 분산 오일, 임의의 상호 보조제를 순서대로 플라스크에 도입시키고 촉매 성분을 고속 교반시키면서 5분 내에 도입시키고 이와 동시에 냉각시켜 20℃ 온도로 유지시킨다. 교반을 10분간 더 계속한다.

분산 조작 말기에 교반속도를 50% 감소시킨후 수득한 에멀션을 표 1에 나타난 양으로 중합 오토클레이브에 주입시킨다.

[에틸렌 중합화]

모든 실시예의 중합화 시험은 600r.p.m.으로 회전하는 에리코이덜 블레이드 교반기와 자동 온도 조절기가 부착된 2.5l 스테인레스 스틸 오토클레이브내에서 수행된다. 촉매 분산액을 도입하는 순간에, 질소로 완전히 충전시킨 오토클레이브는, 교반하에 60℃로 유지시킨 7.5밀리몰의 Al-트리이소부틸과 1l의 무수 헥산을 이미 포함하고 있다. 헥산내의 촉매성분을 도입시킨 후 온도를 75℃까지 상승시키고 3기압의  $H_2$ (부분압)을 도입시킨 다음 14기압의 총 압력까지 에틸렌으로 오토클레이브를 가압시킨다. 다음에 오토클레이브에 에틸렌을 연속 주입시켜 일정 압력으로 유지하면서 2시간 동안 교반시킨다. 에틸렌의 주입을 중단하고, 반응기는 실온까지 냉각시키고, 중합체를 방출시킨 다음 여과시켜 헥산으로부터 분리한 후 8시간 동안 70℃에서 질소기류 중에서 건조시킨다.

서로 상이한 유형의 오일중에서 촉매 성분 분산액을 제조할 때 사용되는 반응물의 양과 중합반응결과를 표 1에 나타낸다. 표 1의 실시예 A에서는 (에멀션화시키지 않은)촉매 성분 A를 사용한 에틸렌의 중합반응결과를 나타낸다.

[실시예 9-15]

[촉매성분 B의 제조]

실시예 9-15에 사용되는 촉매성분 B는 하기와 같은 조건과 조작유형으로 제조하였다. 0.2mol의 무수 분말 염화마그네슘과 0.4몰의 티타늄 테트라부틸레이트를 기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 적하 깔대기가 부착된 1,000cc 플라스크에 도입하였다. 이 플라스크를 3시간 동안 140℃에서 가열하였다. 생성 용액을 60℃까지 냉각시키고, 640cc의 무수 n-헵탄으로 희석시킨 다음 기체상 무수 염산을 계의 온도가 약 30℃로 유지되도록 교반하면서 20℃의 액상에 직접 침지시킨 유리관을 통하여 도입시킨다. 처리 동안 용액의 제 1 혼탁이 일어난 다음, 헵탄내에서 비혼화성 붉은 오일상이 분리된다.

3시간 후 염산의 주입을 중지하고 오일상 현탁액을 30분간 60℃에서 교반하면서 가열한다. 상기 액

상 현탁액을 실온에서 적하깔대기까지 이송시킨 다음 오일상을 분리시킨다 ...하기 조성을 갖는 206cC의 오일상 액체를 수득한다.

Ti = 7.4%

Mg = 1.75%

Cl = 22.15

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH = 45.7%

20℃에서의 점도는 180cst이고 20℃에서의 밀도는 1.056g/cc이다. 서로 상이한 종류의 오일내의 촉매 성분 B의 분산 또는 에멀션화 및 중합화 시험을 포함한 실험을 행하기 위하여 촉매성분 A용으로 이미 언급된 동일한 조작유형을 채택하였다. 이의 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2의 실시예 B는 촉매성분 B(분산되지 않음)를 사용한 에틸렌 중합화의 결과를 나타낸다.

[표 1]

실시예 번호		A	1	2	3	4	5	6	7	8
촉매성분의 분산화	종 류	—	바이실론 M 100 오 일	바이실론 M 100 오 일	바이실론 M 100 오 일	바이실론 M 100 오 일	마 셀 렌 OB 55 오 일	코르티스 M 100 오 일	시트코슬 2XH 오 일	듀트렉스 R 55 오 일
	20℃에서 점도(cst)	—	140	140	140	140	55	500	91.5	175 (100℃)
	량(cc)	—	20	15	20	20	20	20	20(1)	20(1)
	종 류	—	—	—	n-부틸 에테르	4mM Al (이소부틸) + n 부틸에테르	—	—	—	—
	량(cc)	—	—	—	3	3	—	—	—	—
	촉매액 A(cc)	—	20	30	20	20	20	10	10(1)	10(1)
	사용된 분산 촉매(cc)	0.3	0.5	0.15	0.3	0.3	0.3	0.1	0.15	0.3
	수득된 중합체 증량(g)	239	135	198	205	183	121	185	270	104
	수율(g.pol./g. Ti) × 10 <sup>-3</sup>	30	20	75	55	49	30	209	203	39
	용융지수 E(g/10')	0.21	0.4	0.45	0.5	0.21	0.25	0.35	0.23	0.14
중합 결과	용융지수 N 용융지수 E	10.7	8.1	9.2	8	7.6	11.6	8.3	8.9	7.2
	균형 용적 밀도(g/cc)	0.25	0.39	0.27	0.41	0.43	0.27	0.35	0.23	0.18
	구형 중합체	×	○	○	○	○	○	○	×	○
	임자형 중합체	×	×	×	×	×	×	○	○	×
	분말형태의 불규칙 중합체	○	×	×	×	×	×	×	×	○

(1) 분산화는 50℃에서 수행된다.

[표 2]

실시예 번호		B	9	10	11	12	13	14	15	
촉매성분의 분산화	분산제	종 류	—	바이실론 M 100 오 일	바이실론 M 100 오 일	바세린 OB 55 오 일	코르티스 100 M 오 일	시르코솔 2XH 오 일	듀프렉스 R 55 오 일	n-헵탄
		20℃에서 점도(cst)	—	140	140	55	500	91.5	17.5 (100℃)	0.57
		량(cc)	—	20	10	20	20	20	20	50
	첨가제	종 류	—	—	Al(n-옥틸) <sub>3</sub>	—	—	—	—	제논물 10
		량(cc)	—	—	3.7 (m-물)	—	—	—	—	0.03(g)
	촉매액 B(cc)		—	20	20	10	10	10	10	10
	사용된 분산 촉매(cc)		0.01	0.01	0.02	0.05	0.03	0.05	0.05	0.02
	수득된 중합체 중량		154	91	178	123	234	268	91	103
	수율(g. pol./g. Ti) × 10 <sup>-3</sup>		197	233	171	95	299	206	70	396
	중합화	용융지수 E(g/10')		0.25	0.3	0.25	0.15	0.18	0.23	0.2
용융지수 N 용융지수 E		8	8.1	7.8	8.0	10	7.4	8	7.5	
균형 용적 밀도(g/cc)		0.35	0.33	0.35	0.22	0.24	0.28	0.23	0.21	
중합체 형상		구형 중합체	×	×	○	○	○	○	○	○
		입자형 중합체	×	○	×	○	○	×	○	○
	분말형태의 불규칙 중합체	○	○	×	×	×	○	×	×	

[실시예 16 및 17]

[촉매성분 C의 제조]

실시예 16 및 17에 사용된 촉매성분 C는 하기 방법으로 수득된다. 0.2몰의 무수 분말  $MgCl_2$ 와 0.16몰의 티타늄 테트라부틸레이트를 기계적 교반기, 환류 응축기 및 온도계가 부착된 250cc 플라스크속에 도입시킨다.

현탁액을 140℃에서 3시간동안 교반시키면서 플라스크를 가열시킨다. 밀크성 액을 수득한 후 이를 실온까지 냉각시켜 1.2몰의 염화아세틸을 30분 내에 첨가한다. 교반하에 수득된 현탁액을 2시간 동안 비점(73℃)에서 가열시킨다. 이어서 미반응 염화아세틸을 증류시켜 제거한 다음 플라스크 내의 온도를 125℃까지 상승시킨다. 이때 이 잔사는 오일상 적갈색으로 나타낸다. 이는 90cc에 달하며 20℃에서 1.25g/cc의 밀도를 갖는다. 중합체 시험결과는 표 3에 나타내었다. 시험 C는 분산되지 않은 촉매성분 C를 사용하여 수행한다.

[표 3]

실시예 번호			C	16	17
촉매성분의 분산	분산제	종 류	-	바이실론 M 100 오 일	코르티스 M 100 오 일
		20℃에서 점도	-	140	500
		량(cc)	-	20	20
	촉매액(cc)		-	10	10
중합	사용된 분산 촉매(cc)		0.2	0.3	0.2
	수득된 중합체 중량(g)		287	182	230
	수율(g. pol/g. Ti)		16,000	20,000	38,000
	용융지수(g/10')		0.07	0.07	0.07
	용융지수 $\frac{N}{E}$		10.2	9.7	9.3
	균한 용액 밀도(g/cc)		0.23	0.27	0.28
	중합체 형상	구형 중합체	×	○	○
입자형 중합체		×	○	○	
분말 형태의 불규칙 중합체		○	×	×	

[실시예 18]

하기 물질을 촉매성분의 분산액 제조용으로 사용하였다.

바이실론 M 100 오일 = 30cc

n-부틸 에테르 = 4.5cc

촉매성분 A=30cc

생성 분산액을 40℃ 온도에서 0.1mol의 알루미늄 트리이소부틸과 1.000cc의 무수 헥산을 포함하는 2.5l 반응기에 도입하고, 이어서 에틸렌을 0.6기압이 될 때까지 도입시켰다. 중합화가 즉시 시작되어 45℃까지 온도가 상승되었다. 이어서 상기 조건을 일정하게 유지시키면서 에틸렌을 30분간, 즉, 촉매성분 A 1g당 약 3g의 에틸렌이 중합될때까지 연속적으로 주입하였다. 초기 중합된 촉매 성분을 방출시키고, 여과시켜 용매를 제거한 후 이를 실온에서 무수헥산으로 2번 세척하였다.

이어서 헥산 현탁액내의 촉매성분을 에틸렌 중합 시험용으로 사용하여 시간에 대한 성능에 있어서의 가능한 변화(숙성, 에이징)를 측정하였다.

표 4에 상기시험(초기 중합된 촉매의 숙성 기간 : 0일 ; 5일 ; 13일)의 결과를 나타낸다. 또한 수득된 중합체의 형태적 특성(유동성 및 입자크기 분포)을 나타낸다.

모든 경우에서 수득된 분말은 완전히 구형입자로 구성되었다. 숙성된 촉매로 수득한 중합체의 경우에서, 촉매 잔사의 분석은 하기와 같은 결과를 제공한다.

Ti = 2ppm

Cl = 25ppm

Mg = 4.6ppm

회분 총량 = 0.095%

중합화 시험은 2시간 대신에 4시간을 경과시킨 실시예 1-8의 조건하에서 수행하였다.

[표 4]

예비 중합체 촉매의 속성		0일	5일	13일
수율(g중합체/g Ti)		313,000	340,000	315,000
용융지수 E(g/10')		0.23	0.14	0.2
용융지수 N 용융지수 E		8	8.3	8.3
균한 용적 밀도(g/cc)		0.4	0.41	0.4
유동성(sec.)		17.5	17	18
입자 크기 분포 (중량%)	1000 $\mu$ (및 2000 $\mu$ ) (%)	25.1	30.4	30.2
	500 $\mu$ (%)	53.3	52.1	54
	177 $\mu$ (%)	19.7	16.7	15
	105 $\mu$ (%)	1.6	0.5	0.5
	105 $\mu$ (%)	0.3	0.3	0.3

[실시예 19]

실시예 18(5일간 숙성)에 따라 수득한 300g의 폴리에틸렌을 앵거-형 교반기가 부착된 3 스테인레스 스틸오토클레이브 속에 도입한다. 질소 유동 및 간헐적 교반하에서 1시간 동안 80℃에서 가열시킨 후 중합체를 500g의 프로필렌에 희석시킨 0.5g의 알루미늄 트리이소부틸로 처리한다. 이 혼합물을 2시간 동안 70℃에서 교반하고 프로필렌을 서서히 모두 제거시킨다.

0.634g의 초기 중합된 촉매(실시예 18에서 수득함) 및 다음에 200cc 펜탄에 용해된 1g의 알루미늄 트리이소부틸을 60℃의 온도에서 반응기속에 충전시킨다.

이어서 반응기를 75℃로 가열시키고 교반을 유지하면서 1.8기압의 수소로 충전시킨 후 총 압력 9기압이 될 때까지 에틸렌으로 충전시킨다. 에틸렌을 연속 첨가하여 중합시키는 동안 압력을 일정하게 유지시킨다.

4시간 후 반응기의 가스를 제거시키고 건조 중합체를 수집하여 칭량하면 578g이다. 수율은 사용한 티타늄 1g당 231,000 중합체이다.

수득된 중합체의 형상은 전부 구형이다. 균한 용적 밀도는 0.38g/cc이고 유동성은 18초이었다. 입자 크기분포는 하기와 같다.

$\psi > 1,000 \mu$  ( 및  $< 2,000 \mu$  ) =33.5 중량%

$\psi > 500 \mu$  =59.4 중량%

$\psi > 177 \mu$  = 6.6 중량%

$\psi > 105 \mu$  = 0.4 중량%

$\psi < 105 \mu$  = 0.1 중량%

[실시예 20]

두 번의 중합화시험, 한번은 핵산에서 다른 한번은 이소부탄내에서 두 시험을 서로 상이한 량의 부텐 -1의 존재내에서 수행하였다. 상기 두 시험에서 90일간 숙성한 것을 제외하고는 표 4에 기재된 중합화용으로 사용된 것과 동일한 제조방법으로 제조된 예비 중합된 촉매를 사용하였다. 사용된 오토클레이브의 용량이 2.51 대신에 1.51인 것을 제외하고는 앞의 중합 반응시의 것과 완전히 유사하였다.

#### [핵산에서의 중합화]

Al-트리이소부틸과 중량 촉매를 함유하는 무수핵산을 질소로 충전된 오토클레이브속에 충전시켰다. 반응기를 70℃로 가열시킨 다음 수소를 유입시켜 3기압까지 가압시켰다. 이와 동시에 총 14 기압까지 되도록 18g의 부텐-1과 에틸렌을 도입시켰다. 에틸렌과 부텐을 연속적으로 도입시켜 압력을 일정하게 유지시키는데 에틸렌 30g당 0.6g의 량으로 부텐을 주입시켰다. 2시간 동안 중합화시킨 후 반응기를 탈기시킨 다음 스팀을 스트립핑시켜 냉각시킨다. 중합체를 슬러리로부터 회수한 다음 12시간 동안 질소 유동중 70℃에서 건조시켰다.

#### [이소부탄에서의 중합화]

촉매 및 Al-트리이소부틸을 포함하는 200cc핵산을 이소부탄류가 충전되어 있는 오토클레이브속에 채운 다음 액체상태의 이소부탄을 도입하였다. 반응기를 70℃로 가열하였다 (이소부탄 압력 =10기압). 4기압의 수소를 도입시킴과 동시에 총 압력이 29.5 기압이 되도록 180g의 부텐 -1과 에틸렌을 도입시켰다. 에틸렌 30g당 2.95g의 부텐-1을 첨가하여 2시간 동안 상기 조건에 중합반응을 계속하였다. 이어서 반응기를 탈기시킨 다음 실온으로 냉각하고 중합체를 회수하여 12시간 동안 질소 유동

중 70℃에서 건조시켰다

두 시험의 데이터와 결과는 표 5에 나타났다.

[표 5]

중 합		계 산	이소부탄
백산(cc)		700	20
이소부탄(g)		—	220
Al-트리이소부탄(g)		1	1
에비 중합된 촉매(g)		0.3	0.625
부덴-1(g)	초기 공급	18	180
	총 공급	19.2	194.75
수득된 중합체(g)		65	175
수율(g/g Ti)		114,000	147,000
용융지수 E(g/10')		0.17	1.6
N/E		10.6	7.6
F/E		31.2	25.6
결합된 부덴(중량%)		<2	4.5
밀도(g/cc)		0.9394	0.9262
용적밀도(균합)(g/cc)		0.31	0.33
중합체 유동성(sec.)		23	24.4
입 자 크 기	형 상	완전구형	완전구형
	>2000 $\mu$ (중량%)	0.9	1.4
	>1000 $\mu$ (중량%)	26.1	23
	>420 $\mu$ (중량%)	52.9	57.2
	>250 $\mu$ (중량%)	12.8	12.3
	>149 $\mu$ (중량%)	5.3	4.4
	>105 $\mu$ (중량%)	1.2	1.0
	<105 $\mu$ (중량%)	0.8	0.7

실리콘 오일을 제외하고는, 실시예 5 및 11,6 및 12,7 및 13, 8 및 14에서 사용된 분산 오일의 화학 구조내 탄소는 각각 하기과 같은 퍼센트로 분포되었다.

오 일	방향족 탄소	타프렌계 탄소	파라핀계 탄소
바셀린 OB 55	—	—	100
코르티스 100 M	7	28	65
시르코솔 2 XH	20	39	41
류트렉스 R 55	49	35.5	17.5

[실시예 21]

60cc의 바이실론 M 100 실리콘 오일 및 2.4g의 무수염화 마그네슘을 실시예 1-8에서 사용한 적하 깔대기가 있는 터버모 교반기가 부착된 200cc 켈러형 플라스크에 차례로 도입하였다. 이어서 4.35cc의 무수 에탄올을 혼합물에 서서히 첨가한 다음 현탁액을 80℃까지 서서히 가열시키고, 에탄올 증기의 증발을 정지시키기 위하여 켈러 플라스크상에 환류 응축기를 삽입시킨 후 125℃까지 가열시켰다. 형성된 부가물  $MgCl_2$  알코올의 에멀션화는 강렬히 교반시켜 수행한다. 300cc의 이소파르 G와 8.25cc의  $TiCl_4$ 는 온도 조절 액체 순환용 자켓, 기계적 교반기, 환류 응축기 및 온도계가 부착된 유리 용기속에 도입시킨다. 용액의 온도를 120℃까지 상승시키고 상기 온도에서 지침된 바대로 수득한 전 유제를 서서히(약 5분) 도입시킨다. 전 계는 1시간 이상 동안 120℃에 유지시킨다. 사이 편시켜 액체를 제거시킨 후 고체를 가온된 이소파르 G로 세척한다. 0.004g의 고체 촉매 성분을 함유하는 샘플을 최종 세척액의 현탁액으로부터 취하여 이를 실시예 1-8의 조건에서 수행되는 에틸렌의 중합화 시험에 사용한다. 50g의 중합체(12,500g/g 촉매 성분의 수율)가 조절된 입자크기(대부분의 입자는 500 내지 1,000 마이크론의 크기를 갖음)를 갖는 입자 형태로 수득되었다.

[실시예 22]

에탄올과  $MgCl_2$ 의 부가물의 에멀션을 120℃로 유지된 300cc의 이소파르 G중의 8.3cc의  $TiCl_4$  용액에 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 21을 반복하였다. 에멀션을 반쯤 첨가하였을 때 8.3cc의  $TiCl_4$ 를 더 첨가한 다음 에멀션의 첨가를 완결시킨다. 중합 시험은 실시예 21의 조건 및 0.005g의

촉매 성분을 사용하여 행하여 120g의 중합체를 주로 500 내지 1,000 미크론의 크기를 갖는 구형입자 형태로 수득한다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

하기의 성분 즉 a) 불활성 액체 매질 또는 액체상 매질의 불활성 기체상과 b) 마그네슘 화합물, 주기율표 제 IV~VI족의 전이 금속 화합물 또는 이들의 혼합물을 함유하면서 액체 탄화수소와 비혼화성인 액상을 혼합하여 분산액 또는 에멀션을 형성시키되 상기 분산액이나 에멀션이 전이 금속을 함유하지 않는 때에는 이 분산액이나 에멀션을 추가해서 전이 금속 화합물로 처리함을 특징으로 하여 수득되는, 지방족 탄화수소와 비혼화성이고 주기율표 제 IV~VI족의 전이 금속 화합물을 함유하는 화합물 또는 조성물로 구성되고 불활성 액체 매질중에서의 또는 액체상 매질의 불활성 기체상 중에서의 에멀션 또는 분산액의 형태를 갖는 에틸렌 중합용 및 에틸렌과 올레핀 중합용 촉매 성분.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 언급된 전이 금속 화합물이 Ti, V, Zr 및 Cr의 화합물로부터 선택된 것인 촉매 성분.

#### 청구항 3

제 1 또는 2 항에 있어서, 언급된 분산액상이 Ti 및 Mg의 화합물을 함유하는 촉매 성분.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서, Ti 및 Mg 화합물을 함유하는 언급된 분산액상이, 할로겐화 탄화수소의 존재하에서 액체 방향족 탄화수소 중의 알루미늄 할라이드 또는 알킬디할라이드와 Ti 및 Mg의 무수 할라이드를 반응시키거나 ; 무수 할로겐화 수소산의 존재하에서 Mg의 무수 할라이드와 Ti 알코올레이트를 반응시켜 수득되는 촉매 성분.

#### 청구항 5

제 3 항에 있어서, 언급된 Ti 및 Mg의 화합물이 하기 구조식을 갖는 촉매 성분.



[상기식에서, X 는 할로겐이고, Y는 OR기(여기서, R은 탄소수 1 내지 18의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기이다)이며, p는 1 내지 4 이고, q는 0내지 3 이며, p+q 는 4이고, n 은 3 내지 6이며, ED 는 전자 공여 화합물이다.]

#### 청구항 6

제 1 또는 2 항에 있어서, 에멀션 또는 분산액을 촉매 성분으로서 사용하기 전에 전이 금속 화합물을 함유하는 화합물 또는 조성물을 개질시키거나, 변형 처리하거나 또는 개질 및 변형 처리를 모두 행한 촉매 성분.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 개질 또는 변형 처리가 에멀션이나 분산액과 Al-알킬 화합물, 실리콘 화합물 및 전자 공여성 화합물로부터 선택된 1종 이상의 화합물과의 반응을 포함함을 특징으로 하는 촉매 성분.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 언급된 촉매 성분의 전구체가 Mg 화합물을 함유하는 화합물 또는 조성물인 촉매 성분.

#### 청구항 9

제 8 항에 있어서, 언급된 Mg 화합물이 Mg 할라이드와 전자공여성 화합물과의 부가물 중에서 선택되는 촉매 성분.

#### 청구항 10

제 8 또는 9 항에 있어서, 언급된 촉매 성분 전구체의 에멀션 또는 분산액을, Ti 할라이드, Al-알킬 화합물 및 할로겐화 Si 화합물 중에서 선택된 화합물과 반응시키는 촉매 성분.

#### 청구항 11

제 1항에 있어서, 언급된 전이 금속의 지방족 탄화수소-비혼화성 액체 화합물을 조정된 형태 또는 입자크기를 갖는 고체 다공성 지지체상에 흡착시킨 촉매성분.

#### 청구항 12

주기율표 제IV~VI족의 전이 금속 화합물을 함유하는 화합물 또는 조성물로 이루어지며, 지방족 탄화수소와 혼화되지 않는 액체상을 불활성 기체상, 또는 불활성 액체 매질 중에 혼합한 에멀션 또는 분산액 형태의 촉매 성분, 또는 촉매 성분의 전구체를 불활성 기체상 또는 불활성 액체 매질 중에 혼합한 에멀션 또는 분산액을 변형 반응시켜 촉매성분을 형성함으로써 수득되고, 지방족 탄화수소와

혼화되지 않는 촉매 성분과 Al의 유기 금속 화합물을 반응시킴을 특징으로하는, 에틸렌 중합용 및 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀 혼합물의 중합용 촉매를 제조하는 방법.

#### 청구항 13

제 7 항에 있어서, 에멀션이나 분산액과 Al-알킬 화합물, 실리콘 화합물 및 전자 공여성 화합물로 부터 선택된 1종 이상의 화합물과의 반응이 올레핀의 존재하에 수행됨을 특징으로 하는 촉매 성분.

#### 청구항 14

제 9 항에 있어서, 전자 공여 화합물이 지방족, 고리형 지방족 또는 알킬아릴알코올인 촉매 성분.