

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C10B 33/40

(45) 공고일자 1999년04월 15일

(11) 등록번호 특0181518

(24) 등록일자 1998년12월08일

(21) 출원번호	특1992-020608	(65) 공개번호	특1993-012836
(22) 출원일자	1992년11월04일	(43) 공개일자	1993년07월21일
(30) 우선권주장	7/803,857 1991년12월09일 미국(US)		
(73) 특허권자	휘립프스 피트로오리암 캄파니	제이 이이 휘립프스	
	미합중국 오크라호우마주 바아틀즈빌시		
(72) 발명자	조오지프 사무엘 슈베이마		
	미합중국 오크라호우마주 바아틀즈빌시 제퍼슨 플레이스 1776		
(74) 대리인	차윤근		

심사관 : 박용순

(54) 기둥모양의 쇠상 실리케이트 점토의 제조방법 및 중합체 제조에 있어서 그의 용도

### 요약

기둥 모양의 크롬 리본형 실리케이트 점토  $\alpha$ -올레핀 촉매를 제조하는 방법이 공개된다. 이 방법은 팔리고르스키트 및 해포석 점토를 이용한다. 상기 점토의 기둥 모양화는 하기 단계로 구성된다: (a) 물 내에 크롬염 및 염기를 용해시켜 가수분해된 첫 번째 용액을 제조하고, 상기 첫 번째 용액이 약 1.5 내지 약 2.5 범위의 pH에 도달할 때까지 계속해서 교반하면서, 약 20℃ 내지 약 100℃ 범위의 온도로 상기 첫 번째 용액을 가열하고, 이로써 마스터 배치를 생산하는 단계; (b) 물로 상기 마스터 배치를 희석하여 희석된 두 번째 용액을 생산하고, 상기 희석된 두 번째 용액을 가열하여 가열된 두 번째 용액을 생산하는 단계; (c) 해포석 및 팔리고르스키트로 구성되는 군으로부터 선택되는 고체 점토를 상기 가열된 두 번째 용액에 첨가하고 계속해서 가열하는 단계; (d) 상기 기둥 모양의 쇠상 실리케이트 점토를 회수하는 단계; (e) 상기 기둥 모양의 쇠상 실리케이트 점토를 건조시켜 첫 번째 생성물을 회수하는 단계.

상기 점토의 활성화는 하기 단계로 구성된다: (a) 불활성 분위기에서 약 150℃ 내지 약 500℃ 범위의 온도에서, 약 30분 내지 약 10시간 범위의 기간 동안 상기 첫 번째 생성물을 가열하는 단계; (b) 그 후에 산화 분위기에서 약 500℃ 내지 약 900℃ 범위의 온도에서, 약 1시간 내지 약 50 시간 범위의 기간 동안 상기 첫 번째 생성물을 다시 가열하고, 상기 촉매 조성물을 회수하는 단계. 이는  $\alpha$ -올레핀을 중합하는 점토 촉매를 초래한다.

### 명세서

#### [발명의 명칭]

기둥모양의 쇠상 실리케이트 점토의 제조방법 및 중합체 제조에 있어서 그의 용도

#### [발명의 상세한 설명]

본 발명은  $\alpha$ -올레핀의 중합을 위한 촉매 시스템에서 사용할 수 있는 점토 촉매(clay)를 생성하는 방법에 관한 것이다. 한 측면에서, 본 발명은 신규한 중합 촉매에 관한 것이다. 다른 측면에서, 본 발명은  $\alpha$ -올레핀을 중합하는 방법에 관한 것이다. 또 다른 면에서, 본 발명은 신규한  $\alpha$ -올레핀 중합체에 관한 것이다.

미국 특허 제4,665,045 호, 제 4,742,033호에서 설명되는 바와 같이, 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 및 크롬 같은 금속의 적합한 중합 양이온 히드록시 금속 복합체의 수용액과 스멕타이트(smectite)형 점토를 반응시킴으로써 기둥 모양의 중간층 점토 조성물을 제조하는 것은 공지되어 있다.

더욱이, 미국 특허 제 4,665,045호, Pinnavaia 일동은 크롬을 이용하여 제조된 기둥 모양의 중간층 점토 조성물이 올레핀 중합에 사용될 수 있다는 것을 공개한다.

그러나, 지금까지 상이한 촉매를 생성하는 새로운 방법으로 기둥 모양의 중간층 점토를 개발하는 것에 대해 요구되고 있다. 상업적 규모로 효과적인 점토 촉매를 생산하는 방법을 개선하는 것에 대한 요구가 동등하게 중요하다. 더욱이, 생산된 중합체의 형태의 특이 또는 독특한 특성에 대하여 연구될 수 있도록 이 점토 그룹 내의 상당한 다양성을 보다 잘 이해하는 것이 필요하다.

본 발명에 따라서, 하기 (a)-(e)의 단계로 구성되는, 기둥 모양의 쇠상 실리케이트 점토를 제조함으로써  $\alpha$ -올레핀의 중합에서 사용하는데 효과적인 새로운 촉매 조성물을 재조하는 신규한 방법이 제공된다: (a) 물에 크롬염 및 염기를 용해시켜 가수분해된 첫 번째 용액을 제조하고, 상기 첫 번째 용액이 약 1.5 내지 약 2.5 범위의 pH에 도달할 때까지 계속해서 교반하면서 약 20℃ 내지 약 100℃ 범위의 온도로 상기 첫 번째 용액을 가열함으로써, 마스터 배치를 생산하는 단계; (b) 상기 마스터 배치를 물로 희석하여 희석된 두 번째 용액을 생산하고 상기 희석된 두 번째 용액을 가열하여 가열된 두 번째 용액을 생산하는 단계; (c) 해포석 및 팔리고르스키트(Palygorskite)로 구성되는 군으로부터 선택되는 고체 리본형 실리

케이트 점토를 상기 가열된 두 번째 용액에 첨가하고 계속해서 가열하는 단계; (d)상기 기둥 모양의 쇄상 실리케이트 점토를 회수하는 단계; 및 (e)상기 기둥 모양의 쇄상 실리케이트 점토를 건조시켜 첫 번째 생성물을 형성하는 단계; 부가적인 실시 양태에서, 하기 단계로 구성되는 상기 점토의 활성화를 제공한다: (a) 불활성 분위기에서 약 150℃ 내지 약 500℃ 범위의 온도에서, 약 30분 내지 약 10시간의 기간 동안 상기 첫 번째 생성물을 가열하는 단계 (b) 그 후에, 산화 분위기에서 약 500℃ 내지 약 900℃ 범위의 온도에서, 약 1시간 내지 약 50시간 범위의 기간 동안 상기 첫 번째 생성물을 다시 가열하고 상기 촉매 조성물을 회수하는 단계.

또한, 본 발명에 따라, 신규한 중합체 조성물을 초래하는 개선된  $\alpha$ -올레핀의 중합 방법이 제공되고 이는 하기로 구성된다: 분자당 2내지 8탄소 원자를 가지는 적어도 하나의 모노-1-올레핀을 상기 촉매와 접촉시키고; 분자당 약 3내지 약 8탄소 원자를 가지는 공단량체를 임의로 공중합하고; 및 유기 금속 조촉매와 상기 촉매를 임의로 결합시킨다.

(크롬-기둥 모양의 점토의 일반적 제조)

본 발명에 사용되는 점토는 과거에 기둥 모양이었던 점토와 형태학적으로 다른 팔리고르스키트 및 해포석이다. 팔리고르스키트 및 해포석은 모두 실리카의 두 사면체 배열 사이에 샌드위치된 팔면체 층을 가지는 3층 단위를 함유하는 쇄상 점토이다. 그러나, 팔면체 사이트가 불연속인 반면, 실리카 사면체 층은 연속적이며 역 사면체의 교호 조각을 함유한다. 팔면체 불연속은 각 연접점에서 일어난다. 이러한 이례적인 배치는 그들의 리본형 형태에 반영된다. 게다가, 점토의 자연적 풍부함 및 상업적 유용성은 그들을 올레핀 중합을 위해 현재 사용되는 보다 값비싼 합성 실리카에 대한 값싼 대용품이 되게 한다. 사용되는 방법은 미국 특허 제 4,665,045 호의 Pinnavaia 일행에서 공개된 방법에 대한 상당한 수정으로 구성된다. 하나의 구별되는 요소는 Pinnavaia가...스멕타이트, 함수규산염, 및 플루로헥토라이트(flurohectorite)로 구성되는 군으로부터 선택되는 총 라텍스 점토의 수성 슬러리...로 제한된다는 것이다. 본 발명은 그들의 독특한 구조때문에 기둥 모양이라고 알려지지 않은 점토인, 팔리고르스키트 및 해포석을 이용한다. 해포석 및 팔리고르스키트는 점토로 분류되고, 실리카의 두 사면체 배열 사이에 샌드위치된 팔면체 층을 가지는 3층 단위를 함유한다. 그러나, 팔면체 사이트가 불연속인 반면, 실리카 사면체 층은 연속적이며 역 사면체의 교호 조각을 함유한다. 팔면체 불연속은 각 연접점에서 일어난다. 이러한 이례적인 배치는 그들의 리본형 형태에 반영된다. 그들은 섬유광물이다. 스멕타이트와 달리, 팔리고르스키트 및 해포석은 표면 흡수된 물 이외에 불연속성에 의해 만들어진 채널 내에 분자 또는 제올라이트성 물을 함유한다.

앞서 기둥 모양이라고 알려지지 않은 점토를 이용하는 것과 함께, 본 발명은 기둥 모양의 쇄상 실리케이트 점토를 제조하는 신규한 방법을 제공한다; 그의 첫 번째 단계는 물에 크롬 염 및 염기를 용해시켜 가수분해된 첫 번째 용액을 제조하고, 상기 첫 번째 용액이 약 1.5내지 약 2.5범위의 pH에 도달할 때까지 계속해서 교반하면서 약 20℃ 내지 약 100℃ 범위의 온도로 상기 첫 번째 용액을 가열하고 이로써 마스터 배치를 생산하는 것이다. 가열이 적당한 시간 내로 크롬의 가수분해성 올리고머화를 촉진시키는 한편, pH는 매우 다가의 크롬 올리고머의 농도를 최적화하기 위해 가열을 멈출 때를 지시한다. 가열이 충분한 때를 결정하기 위해, 상기 첫 번째 용액의 pH를 사용하는 것은 선행 특허에서 속성으로 언급되는 것을 성취하는 신규한 방법이다. 바람직하게, 가열은 상기 첫 번째 용액이 pH 약 2.3에 도달할 때까지 계속해서 교반하면서 약 90℃ 온도에서 행해진다.

상기 염기는 탄산나트륨, 탄산암모늄, 수산화나트륨 및 수산화암모늄으로 구성된 군으로부터 선택되고 탄산나트륨이 바람직하다. 상기 염은 질산크롬, 염화크롬 및 초산크롬으로 구성된 군으로부터 선택되고 질산크롬이 바람직하다.

두 번째 단계는 상기 마스터 배치를 물로 희석하여 희석된 두 번째 용액을 생산하고, 상기 희석된 두 번째 용액을 가열하여 가열된 두 번째 용액을 생산하는 것이다. 상기 마스터 배치를 희석함으로써 상업적 규모로 상기 기둥 모양의 쇄상 실리케이트 점토를 생산하고자 하는 목표를 성취한다는 것을 발견했다.

Pinnavaia는 크롬 용액과 접촉되는 점토 슬러리의 제조방법을 공개한다. 본 발명에 따라, 용액 내 크롬을 함유하는 상기 마스터 배치를 희석하고 건조 (즉, 분말 또는 자유 유동성의) 점토를 첨가한다. 상기 기둥 모양의 쇄상 실리케이트 점토를 대규모로 제조할 때는, 상기 양을 슬러리화하는데 필요한 액체 부피가 지나치게 커서 실행 가능하지 않다. 상기 점토를 슬러리화하는 것의 대신으로 상기 마스터 배치를 희석함으로써 필요한 액체 부피가 4분의 1 이하로 감소된다는 것은 예기치 못한 일이다.

또한 희석 단계는 최종 촉매의 크롬 함량을 조절할 수 있는 수단을 제공한다. 공지된 기둥 모양의 실리케이트 점토 제조방법을 사용할 때, 최종 건조 생성물의 크롬 함량은 높고; 생성물을 중합촉매로 사용할 때, 허용 불가능하게 높은 양의 Cr(VI)이 존재한다. 초기 크롬 함량이 본 발명의 방법에 의해 조절될 때, Cr(VI)에 관련된 가능한 건강 상의 위험이 사라진다.

상기 희석은, 상기 첫 번째 용액을 약 0.5ml H<sub>2</sub>O 대 약 10ml H<sub>2</sub>O 대 약 1 ml 마스터 배치의 비율로, 및 바람직하게 약 4ml H<sub>2</sub>O 대 약 1ml 마스터 배치의 비율로 희석시키도록 수행된다. 상기 두 번째 용액을 약 20℃ 내지 약 100℃의 범위, 바람직하게 약 90℃의 온도로 가열한다.

세 번째 단계는 해포석 및 팔리고르스키트로 구성된 군으로부터 선택된 고체 점토를 상기 가열된 두 번째 용액에 첨가하는 것으로 구성된다. 앞서 나열된 이유 때문에 고체 형태로 첨가한다. 상기 두 번째 용액의 액체 부피는 점토 g 당 약 0.5ml 내지 약 20ml의 범위이고 상기 두 번째 용액 ml 당 약 0.001g 내지 약 0.01g 범위의 크롬을 함유하며, 상기 두 번째 용액의 바람직한 부피는 점토 g 당 약 9ml이고 상기 두 번째 용액의 ml 당 크롬 0.002g을 함유한다.

신규한 기둥 모양의 쇄상 실리케이트 점토는 당업자들에게 널리 공지된 통상적인 방법에 의해 회수할 수 있다. 그러나, 상기 기둥 모양의 쇄상 실리케이트 점토를 세척하고 원심분리하며, H<sub>2</sub>O로 초기 일련의 세

척을 수행하고 최종건조 단계 전에 과량의  $H_2O$ 를 제거하기 위해 알코올로 두 번째 일련의 세척을 수행하는 것이 바람직하다. 이는 후에 오븐 또는 진공 건조와 같은 당업자에게 공지된 임의 방법을 사용하여 건조되는 첫 번째 생성물을 생산한다. 물을 제거하는 그 밖의 방법은 공비 혼합물 건조, 분무 건조 또는 동결 건조를 포함하나 이에 제한되지 않는다.

#### (크롬-기동 모양 점토의 일반적인 활성화)

하기로 구성되는 단계들을 수행함으로써 촉매 시스템을 얻도록 건조 크롬 기동 모양 점토를 활성화할 수 있다: (a)상기 첫 번째 생성물을 불활성 분위기에서 약  $150^{\circ}C$  내지 약  $500^{\circ}C$ 의 범위의 온도에서 및 약 30분 내지 약 10시간의 범위의 기간 동안, 바람직하게 약  $500^{\circ}C$ 의 온도에서 약 1시간의 기간 동안 가열하는 단계; (b) 그 후에 상기 첫 번째 생성물을 산화 분위기에서 약  $500^{\circ}C$  내지 약  $900^{\circ}C$  범위의 온도에서 및 약 1시간 내지 약 50시간 범위의 기간 동안 바람직하게  $650^{\circ}C$  온도에서, 약 3시간의 기간 동안 재가열하고, 두 번째 생성물을 회수하는 단계.

임의로, 활성화는 부가적으로 상기 두 번째 생성물을 환원 분위기에서 약  $300^{\circ}C$  내지 약  $500^{\circ}C$  범위의 온도에서 약 1분 내지 약 5시간의 범위의 기간 동안, 바람직하게 약  $350^{\circ}C$  온도에서 약 30분의 기간 동안 냉각하는 것을 포함한다. 이러한 두-단계 가열 공정은 한-단계 연속 가열 공정에 의하여 제조된 것보다 더 생산적인 올레핀 중합 촉매를 제공한다.

#### (신규한 촉매 시스템을 사용하는 일반적인 중합 방법)

본 발명의 중합 방법은 분자 당 2내지 8탄소 원자를 가지는 적어도 하나의 올레핀이 상기 신규한 촉매 시스템과 접촉될 것을 요한다. 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 1-펜텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 구성되는 군으로부터 선택된다. 바람직하게 상기 올레핀은 주로 에틸렌이다.

공단량체는 에틸렌과 공중합되어 에틸렌 공중합체를 형성할 수 있다. 상기 공단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 및 1-옥텐으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게 공중합체는 에틸렌 및  $C_4-C_{12}$  모노-1-올레핀으로부터 선택된 공단량체 0.4내지 1중량%의 것이고, 가장 바람직하게는 헥센이다.

부가적으로, 상기 신규한 촉매 시스템은 트리에틸알루미늄 트리에틸보론, 및 디에틸실란으로 구성된 군으로부터 선택된 유기-금속 조촉매와 조합될 수 있다. 바람직한 조촉매는 트리에틸알루미늄이다.

#### (리본형 실리케이트 기동 모양 점토의 제조)

##### [실시예 1]

일련의 크롬 함유 해포석 점토 촉매를 스페인 Vallecas로부터 얻은 점토로부터 제조했다. 판매인에 의해 공급된 분석으로, 점토가 산화물 형태로 계산된 하기 화합물로 구성된다는 것을 알았다: 54.89 중량%  $SiO_2$ ; 22.03 중량%  $MgO$ ; 2.41중량%  $Al_2O_3$ ; 0.62중량%  $FeO$ ; 0.15 중량%  $CaO$ ; 1.32 중량%  $K_2O+Na_2O$ ; 0.07 중량%  $TiO$ ; 및 11.19 중량%  $H_2O$ . 양이온 교환 용량은 8.3 meq/100g이었다. 질소 기공 크기 분포 측정은  $137m^2/g$ 의 표면적 및 0.52cc/g의 기공 부피를 보였다.

마스터 배치의 제조: 13.3 리터의 탈이온수에 1333g (3.33 몰)의  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 을 용해시키고, 여기에 6.7 리터의 탈이온수에 353 g(3.33몰)의  $Na_2CO_3$ 을 용해시켜 제조한 용액을 교반시키면서 서서히 첨가시킨다. 계속해서 교반시키면서, 증발로 인한 임의의 물 손실을 보충하면서 혼합물을 90내지  $95^{\circ}C$ 에서 15내지 24시간 동안 가열했다. 혼합물을 냉각시키고 주위 온도에서 저장했다. 1리터의 마스터 배치에, 2.0 리터의 탈이온수를 첨가하고 나서, 90내지  $95^{\circ}C$ 로 가열했다. 이를 15분 기간에 걸쳐 계속해서 교반시키면서 454 g의 Pangei 점토를 첨가했다. 점토의 첨가 후에, 용액을 교반시키고 증발로 인한 임의의 물 손실을 보충하면서 3시간 동안 가열했다. 점토 액체 혼합물을 4내지 8 리터 원심분리기 병에 나누었다. 각 배치를 원심분리하고 600ml 분량의 탈이온수로 6회, 이어서 600ml 분량의 메탄올로 4회 세척했다. 각각의 배치를 다시 합하고 질소 퍼어지와 함께 밤새 50 내지  $100^{\circ}C$ 에서 진공 오븐 내에서 건조시켰다. 그리고 나서, 건조 기동 모양의 점토를 Wiley 분쇄기를 사용하여 분쇄하고 50-메쉬 스크린을 통하여 쳐서 생성물 A를 얻었다.

#### 활 성 화

##### [실시예 2]

고온에서 실험실 크기 유동상 (48분 O.D. 석영관)에서의 중합을 위해  $400^{\circ}C$ 에서 1시간 동안 건조 질소의 스트림, 이어서  $650^{\circ}C$ 에서 3시간 동안 건조 공기의 스트림으로 연속적으로 처리함으로써, 20 내지 25g의 생성물A를 활성화시켰다. 활성화 후에 촉매 (A1)를 건조 질소의 스트림 하에 주위 온도로 냉각시키고, 회수하고, 사용을 위해 준비될 때 까지 건조 질소 내에 저장하였다.

##### [실시예 3]

활성화된 생성물 A를, 공기 산화 후, 촉매를 질소 하에  $350^{\circ}C$ 로 냉각시키고 이 도에서 건조  $CO$ 의 스트림을 30내지 45분 동안 촉매 상을 통해 통과시키는 것을 제외하고, A1의 것과 유사한 방식으로 수행하였다. 그리고 나서,  $CO$ 를 주위 온도로 냉각시키면서 건조 질소로 퍼어지시켰다. 촉매를 회수하고 상기와 같이 저장하여 촉매를 A2로 표현하였다. 분석: 중량% 크롬(1.9), 마그네슘 (17.0)

#### 중합

##### [실시예 4]

단독으로 또는 헥센-1-공단량체와의 혼합물로 에틸렌의 중합을 2.6리터 스테인레스 스틸을 입힌 반응

기를 사용하여 입자 형성 방법으로 수행했다. 깨끗한 반응기를 건조 질소 및 건조 이소부탄 WMD기로 플러싱한 후에, 1 리터의 건조, 액체, 이소부탄을 희석제로서 첨가했다. 봉한 반응기를 규정 온도로 가열한 후, 촉매 0.03 내지 1 g 및, 사용된다면, 0.5 중량% 유기금속 화합물, 예컨대 트리에틸알루미늄 트리 에틸보론 및 디에틸실란 및 그의 혼합물, 약 1.0 내지 2.0ml에 달하는 조촉매의 용액으로 채웠다. 그리고 나서, 반응기를 에틸렌으로 550 psig까지 가압하고, 반응 동안 이 압력을 유지시켰다. 이때, 에틸렌 흐름은 중합 속도에 의해 조절되었다. 중합 시간은 정상적으로 1시간이었다. 건조 반응기 생성물의 중량을 1시간 실험 동안 촉매의 중량으로 나누어 생산성을 계산하고, 시간 당 그램 촉매 당 그램 중합체로 표현하였다. 60분으로부터 벗어난 중합 시간은 여러 가지 중합 조건 하에 이들 점토를 기재로 한 올레핀 촉매에 의해 나타난 관찰된 일정한 중합 속도를 기준으로 하여 60분으로 표준화하였다. 이와 같이 하여, 보정되지 않은 생산성 값은 그것을 60으로 곱하고 그 결과를 실제 중합 시간, 분으로 나누어 보정하였다.

촉매, 중합조건, 결과 및 얻어진 폴리에틸렌의 선택된 특성을 표 1에 나타내었다.

[표 1]

중합 결과 및 폴리에틸렌 특성

촉매 번호	온도 ℃	헥센-1 (중량%)	보조제 (ppm)	생산성 g/g/hr	HIMI	밀도 g/cc
A1	88		TEA (5)	2020		
A1	88		TEA (5)	1560		
A1	95			3170		
A1	105			2580	0.3	
A1	105	1.1		2070	0.7	0.944
A1	105		TEA (5)	2480*	2.8	0.951
A1	105			2050	1.4	
A1	105	1.1		1100	0.7	0.946
A1	105		TEA (5)	3560*	2.9	0.953
A2	105			1920	0.1	
A2	105		TEA (3)	2300*	6.1	0.948
A2	95			1600		
A2	95	1.1	TEA(5)	1500*	8.0	

\* 반응기는 5몰% 수소를 함유한다.

[실시에 5]

(기둥 모양의 팔리고르스키트 점토의 제조)

이팔면체 점토와 같은 사용된 팔리고르스키트는 미국 Georgia의 생산물이었다. 분석에 의해, 그것이 126 m/g의 표면적, 0.64 cc/g의 기공 부피 및 100g 당 16.7 meq의 CEC를 가지는 것을 알았다. 그것은 산화물 형태로 계산된 하기 성분으로 구성된다: 62.0 중량% SiO<sub>2</sub>; 10.3 중량% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9.8 중량% MgO; 1.9 중량% CaO; 3.5중량% FeO; 1.1 중량% K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O; 및 10.0 중량% H<sub>2</sub>O.

160 ml의 마스터 배치 용액을 90내지 95℃로 가열하였다. 그것을 계속하여 교반하면서, 6.5g의 팔리고르스키트 점토 (Georgia)를 첨가하고 1시간 동안 가열하였다. 주위 온도로 냉각한 후에 혼합물을 1리터 원심분리기 병에 옮겼다. 혼합물을 원심분리시키고 600ml 분량의 탈이온수로 6번, 이어서 600ml 분량의 메탄올로 4번 세척하였다. 기둥 모양의 점토를 24시간 동안 질소 퍼어지와 함께 100내지 110 °C에서 진공 오븐 내에 건조시켰다. 표본을 실험 실용 분쇄기에서 분쇄시키고 50번 체를 통과시켜 생성물을 A'로 표현했다.

[실시에 6]

18ml의 마스터 배치에, 52ml의 탈이온수를 첨가하였다. 이 용액을 90내지 95℃로 가열하였다. 계속하여 교반하면서, 7.0g의 팔리고르스키트 점토를 첨가하였다. 점토의 첨가 후에, 1시간 동안 교반하면서 혼합물을 가열하였다. 크롬 기둥 모양의 팔리고르스키트 점토를 분리하고, 세척하고, 건조시키고, 실시예 5에서 기술한 바와 같이 분쇄시켜 생성물을 B'로 표현하였다.

[실시에 7]

생성물 A' 및 B'를 실시예 2에 기재한 바와 같이 활성화시켜 생성물을 A'1 및 B'1으로 표현하였다.

[실시에8]

촉매 A'1 또는 B'1을 사용하여 에틸렌의 중합을 2.6 리터 스테인레스 스틸을 입힌 반응기를 사용하여 입자 형성 방법으로 수행하였다. 건조 질소 및 건조 이소부탄 증기로 깨끗한 반응기를 플러싱한 후에, 1리터의 건조, 액체 이소부탄을 희석제로서 첨가하였다. 봉한 반응기를 규정 온도로 가열한 후, 촉매 0.03 내지 1g 및, 사용된다면, 0.5 중량% 유기금속 화합물, 예컨대 트리에틸알루미늄 트리에틸보론 및 디에틸실란 및 그의 혼합물, 약 1.0 내지 2.0ml에 달하는 조촉매 용액을 채웠다. 그리고 나서, 반응기를 에틸렌으로 550psig까지 가압하고 반응 동안 이 압력을 유지시켰다. 이때, 에틸렌 흐름은 중합 속도에 의해 조절되었다. 중합 시간은 정상적으로 1시간이었다. 건조 반응기 생성물 중량을 1시간 실행 동안 촉매 중량으로 나누어 계산하고, 시간 당 그램 촉매당 그램 중합체로 표현하였다. 60분으로부터 벗어난 중합 시간은 여러 가지 중합 조건하에 이들 점도-기재 올레핀 촉매에 의해 나타난 관찰된 일정한 중합 속도를 기준으로 하여 60분으로 표준화시켰다. 이와 같이 하여, 보정되지 않은 생산성 값은 그것을 60으로 곱하고, 그 결과를 실제 중합시간, 분으로 나누어서 60분으로 보정시켰다. 촉매, 중합 조건, 결과 및 얻어진 폴리에틸렌의 선택된 특성은 표 2에 나타내었다.

[표 2]

중합 결과 및 폴리에틸렌 특성

촉매 번호	온도 °C	보조제 (ppm)	생산성 g/g/hr
A'1	95	TEA (5)	3600
B'1	95	TEA (5)	2450

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

하기 (a) 내지 (e)로 구성되는, 올레핀 중합에 활성인 촉매 제조에 사용되는 기둥 모양 쇠상 실리케이트 점토를 제조하는 방법: (a) 물 내에 크롬염 및 염기를 용해시켜 가수분해된 첫 번째 용액을 제조하고, 첫 번째 용액이 1.5 내지 2.5 범위의 pH에 도달할 때까지 계속해서 교반하면서 20°C 내지 100°C 범위의 온도로 첫 번째 용액을 가열함으로써, 마스터 배치를 생산하는 단계: (b) 마스터 배치를 물로 희석하여 희석된 두 번째 용액을 생산하고, 희석된 두 번째 용액을 가열하여 가열된 두 번째 용액을 생산하는 단계; (c) 가열된 두 번째 용액에 해포석 또는 팔리고르스카이트인 고체 점토를 첨가하고, 계속해서 가열하는 단계; (d) 기둥 모양의 쇠상 실리케이트 점토를 회수하는 단계: 및 (e) 기둥 모양의 쇠상 실리케이트 점토를 건조시켜 첫 번째 생성물을 생성하는 단계.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 염기가 탄산나트륨, 탄산암모늄, 수산화나트륨 또는 수산화암모늄인 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 염이 질산크롬, 염화크롬 또는 초산크롬인 방법.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 0.5ml H<sub>2</sub>O 내지 10ml H<sub>2</sub>O 대 1ml 마스터 배치 비율로 첫 번째 용액을 희석하는 방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 두 번째 용액의 가열을 약 2시간의 기간 동안 약 90°C의 온도에서 수행하는 방법,

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 두 번째 용액의 액체 부피는 점토 g 당 0.5ml 내지 20ml 범위이고, 두 번째 용액의 ml당 0.001 g 내지 0.01 g 범위의 양의 크롬을 함유하는 방법,

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 기둥 모양의 쇠상 실리케이트 점토의 회수가 두 번째 용액을 세척하고 원심분리하는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 기둥 모양의 쇠상 실리케이트 점토 첫 번째 생성물을 활성화시켜 촉매 시스템을 생산하는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 활성화가 하기 (a)-(b)로 구성되는 방법: (a) 불활성 분위기에서 150°C 내지 550°C 범위의 온도에서, 30분 내지 10시간 범위의 기간 동안에 첫 번째 생성물을 가열하는 단계; 및 (b) 그 후에, 산화 분위기에서 500°C 내지 900°C 범위의 온도에서 1시간 내지 50시간 범위의 기간 동안 첫 번째 생

성물을 다시 가열하고 두 번째 생성물을 회수하는 단계.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 환원분위기에서 1분 내지 5시간 범위의 기간 동안 300℃ 내지 500℃ 범위의 온도로 두 번째 생성물을 냉각시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 11

제8항에 있어서, 유기금속 조촉매가 촉매 시스템과 결합하는 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 조촉매가 트리에틸알루미늄, 트리에틸보론 또는 디에틸실란인 방법.

#### 청구항 13

제8항에 따라 제조된 활성화된 점토를, 하나 이상의 올레핀을 활성화된 점토와 접촉시키는 것으로 구성되는 중합체의 제조에 사용하는 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 하나 이상의 올레핀이 에틸렌, 프로필렌, 1-펜텐, 1-헥센 또는 1-옥텐인 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 하나 이상의 올레핀이 주로 에틸렌인 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 분자 당 3내지 8탄소 원자를 가지는 공단량체가 에틸렌과 공중합하여 에틸렌 공중합체를 형성하는 방법,

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 공단량체가 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 또는 1-옥텐인 방법.