



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월24일
(11) 등록번호 10-1075404
(24) 등록일자 2011년10월14일

(51) Int. Cl.
C08F 4/02 (2006.01) C08F 4/64 (2006.01)
C08F 4/60 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7016440
(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년10월21일
심사청구일자 2008년09월19일
(85) 번역문제출일자 2007년07월18일
(65) 공개번호 10-2007-0093114
(43) 공개일자 2007년09월17일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2005/001737
(87) 국제공개번호 WO 2006/063501
국제공개일자 2006년06월22일
(30) 우선권주장
200410066068.6 2004년12월17일 중국(CN)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
CN1539856 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
양지 페트로케미컬 컴퍼니 코., 리미티드.
중국인민공화국, 지양수 프로빈스 210048, 난징시
티, 양지양인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 징후아
로드 777
(72) 발명자
다이, 호올리양
중국인민공화국, 지양수 프로빈스 210048, 난징시
티, 양지양인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 징후아
로드 777
유, 호우평
중국인민공화국, 지양수 프로빈스 210048, 난징시
티, 양지양인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 징후아
로드 777
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
황이남

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 이시근

(54) 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매, 제조 방법 및 그용도

(57) 요약

본 발명은 다음의 단계를 포함하며 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 지지 방법을 제공한다: 개질된 담체를 획득하기 위하여 담체는 화학 활성제와 반응하며; 용액을 형성하기 위하여 마그네슘화합물은 테트라하이드로푸란-알코올 혼합 용매에 용해되고, 다음으로 반응을 실행하기 위하여 개질된 담체는 그 용액에 첨가되고, 복합 담체를 제조하기 위하여 여과되고 세척되며, 건조되고 흡입건조(suction dry)되며, 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매를 제조하기 위하여 비메탈로센 올레핀 중합 촉매가 용매에 용해되고, 다음으로 상기 복합 담체와 반응하고, 다음으로 세척되고 여과되고, 건조 및 흡입건조(suction dry)된다.

본 발명은 더 나아가 이 방법을 통해 제조된 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매와 관련된다. 본 발명은 더 나아가 올레핀 중합 및 2개 또는 2개 이상의 상이한 올레핀간의 올레핀 공중합에서 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 사용과 관련된다. 특별한 구체화(embodiment)에서, 본 발명은 슬러리 에틸렌 중합(slurry ethylene polymerization)에서 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 사용과 관련한다. 본 발명은 중합체 조직을 개선하고 중합체 겔보기 밀도를 증가시키고 중합 활동을 강화하는 새로운 유형의 촉매를 제공한다.

(72) 발명자

리, 추안펑

중국인민공화국, 지양수 프로빈스 210048, 난징시
티, 양지양인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 징후아 로
드 777

야오, 지아올리

중국인민공화국, 지양수 프로빈스 210048, 난징시
티, 양지양인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 징후아 로
드 777

조우, 리진

중국인민공화국, 지양수 프로빈스 210048, 난징시
티, 양지양인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 징후아 로
드 777

리, 지아오키양

중국인민공화국, 지양수 프로빈스 210048, 난징시
티, 양지양인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 징후아 로
드 777

왕, 야밍

중국인민공화국, 지양수 프로빈스 210048, 난징시
티, 양지양인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 징후아 로
드 777

마, 종린

중국인민공화국, 지양수 프로빈스 210048, 난징시
티, 양지양인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 징후아 로
드 777

바이, 지예

중국인민공화국, 지양수 프로빈스 210048, 난징시
티, 양지양인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 징후아 로
드 777

(30) 우선권주장

200410066069.0 2004년12월17일 중국(CN)

200410066070.3 2004년12월17일 중국(CN)

특허청구의 범위

청구항 1

담체를 IVB 족 금속 할로겐화물(metal halides)로부터 선택된 화학 활성제와 반응시켜 개질된 담체를 획득하는 단계;

마그네슘 화합물을 테트라하이드로퓨란-알코올 혼합 용매에 용해시켜 마그네슘 화합물 용액을 형성하고, 상기 개질된 담체를 상기 마그네슘 화합물 용액에 첨가하여 현탁액을 수득한 후, 상기 현탁액을 여과하고, 세척 및 흡입건조시켜 복합 담체를 제조하는 단계;

상기 복합 담체를 화학 처리제와 반응시켜 개질된 복합 담체를 제조하는 단계; 및

상기 개질된 복합 담체를 용매에 용해되어 있는 비메탈로센 올레핀 중합 촉매와 반응시켜 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매 현탁액을 형성한 후, 상기 현탁액을 여과하고, 세척 및 흡입건조시켜 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매를 제조하는 단계를 포함하는, 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화학 활성제와 반응시키기 전에 상기 담체를 과열 활성화하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 담체는 유기물질; IIA, IIIA, IVA 및 IVB 족으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 금속의 무기산화물; 규소 화합물의 열가수분해(pyrohydrolysis)로 제조되는 산화 물질; 점토(clay); 분자체(molecular sieve); 운모(mica); 몬모릴로나이트(montmorillonite); 벤토나이트(bentonite); 및 규조토(kieselguhr)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 다공성 담체이며;

상기 마그네슘화합물은 할로겐화 마그네슘, 알콕시마그네슘할로겐화물(alkoxy magnesium halide), 알콕시마그네슘, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되며;

상기 테트라하이드로퓨란-알코올 혼합 용매는 테트라하이드로퓨란-지방성알코올(tetrahydrofuran-aliphatic alcohol), 테트라하이드로퓨란-시클릭알코올(tetrahydrofuran-cyclic alcohol) 또는 테트라하이드로퓨란-방향족알코올(tetrahydrofuran-aromatic alcohol) 혼합용매로부터 선택되며;

상기 용매는 미네랄 오일(mineral oil) 또는 다른 액체 탄화수소인 것을 특징으로 하는 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 담체는 폴리에틸렌, 폴리프로펜, 폴리부텐, 폴리비닐알코올, 시클로텍스트린, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크리레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 및 부분적으로 가교된 중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 유기물질이거나, 또는 실리카, 알루미늄, 산화마그네슘, 산화티타늄, 지르코니아 및 산화토륨으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 무기산화물이고;

상기 마그네슘 화합물은 할로겐화 마그네슘으로부터 선택되며;

상기 용매는 5개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 탄화수소 용매, 염소 원자에 의해 치환된 탄화수소 용매, 또는 에테르계 용매인 것을 특징으로 하는 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 담체는 표면에 카르복시기를 가진 폴리스티렌, 실리카, 알루미늄, 또는 실리카와 IIA 및 IIIA 족으로 이루

어진 그룹으로부터 선택되는 금속의 하나 이상의 산화물이 혼합된 산화물이며;

상기 용매는 6개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 방향족 용매, 6개 내지 10개의 탄소 원자를 가진 지방족 용매, 6개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 지환족 용매(cycloaliphatic solvent), 또는 에테르계 용매인 것을 특징으로 하는 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 담체는 실리카이며;

상기 마그네슘 화합물은 염화마그네슘이며;

상기 테트라하이드로퓨란-알코올 혼합 용매는 테트라하이드로퓨란-에탄올 혼합용매이며;

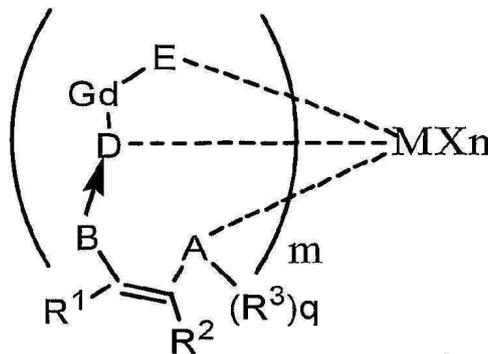
상기 화학 활성제는 사염화티타늄이며;

상기 용매는 테트라하이드로퓨란, 톨루엔 또는 헥산인 것을 특징으로 하는 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 비메탈로센 올레핀 중합 촉매가 다음과 같은 구조식을 가지는 복합체이며:



상기 식에서:

m은 1, 2, 또는 3;

q는 0 또는 1;

d는 0 또는 1;

n은 1, 2, 3 또는 4;

M은 전이 금속 원자를 나타내며;

X는 할로젠, 수소, C₁-C₃₀ 하이드로카빌 및 치환된 C₁-C₃₀ 하이드로카빌, 산소함유그룹(oxygen-containing group), 질소 함유그룹, 황 함유그룹, 붕소 함유그룹, 알루미늄 함유그룹, 인 함유그룹, 실리콘 함유그룹, 게르마늄 함유그룹, 또는 틴 함유그룹에서 선택된 리간드(ligand)이고, 리간드 X의 각각은 동일하거나 다를 수 있고, 서로 결합 또는 고리를 형성할 수 있으며,

구조식에서, 모든 리간드로부터 얻어진 음전하의 총합의 절대값은 구조 식에 있는 금속 M이 보유한 양전하의 총합의 절대값과 같고, "모든 리간드"에 의해, 그것은 리간드 X 및 다음과 같은 구조식의 다좌 리간드(multi-dentate)로 이루어지며:

A는 산소 원자, 황 원자, 셀레늄(selenium)원자, R²¹N 또는 R²¹P를 나타내며;

B는 질소 함유그룹, 인 함유그룹, 또는 C₁-C₃₀ 탄화수소(hydrocarbon)를 나타내며;

D는 각각의 배위원자가 N, O, S, Se, P인 산소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자, C₁-C₃₀ 하이드로카빌을 포함하는 질소 함유그룹, 또는 C₁-C₃₀ 하이드로카빌을 포함하는 인 함유그룹을 나타내며;

E는 각각의 배위원자가 N, O, S, Se 및 P인 질소 함유그룹, 산소 함유그룹, 황 함유그룹, 셀레늄 함유그룹 또는 인 함유그룹을 나타내며;

G는 C₁-C₃₀ 하이드로카빌, 치환된 C₁-C₃₀ 하이드로카빌 또는 불활성 작용기를 포함하는 불활성기 또는 불활성 작용기를 나타낸다.

→ 단일 결합 또는 이중 결합을 나타내고;

.....배위 결합, 공유 결합 또는 이온 결합을 나타내고;

- 공유 결합 또는 이온 결합을 나타내며;

R¹, R², R³, R²¹은 수소, C₁-C₃₀ 하이드로카빌, 할로겐, 치환된 C₁-C₃₀ 하이드로카빌 또는 불활성 작용기로부터 선택되고, R¹, R², R³, R²¹은 서로 동일하거나 다를 수 있고, 여기서 인접기는 함께 결합 또는 고리를 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 제조방법.

청구항 8

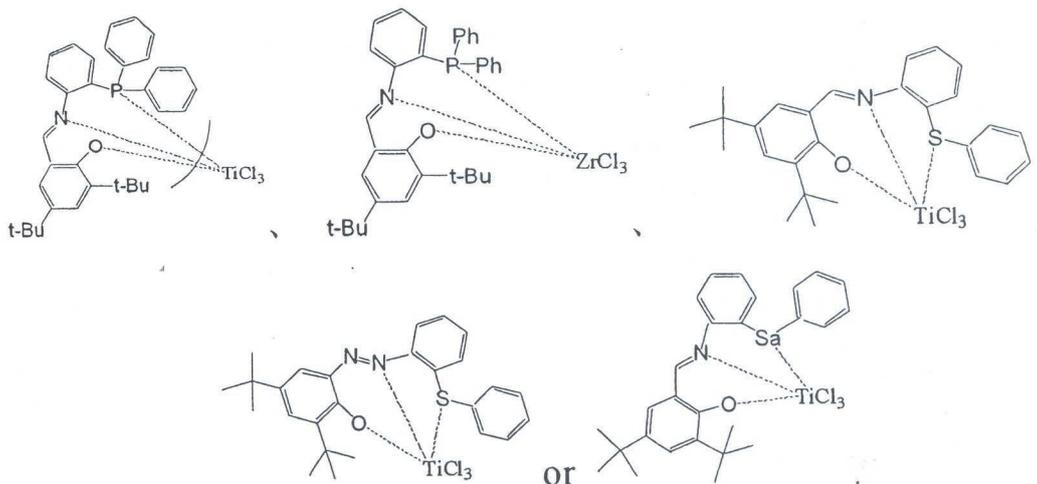
제 7항에 있어서,

상기 하이드로카빌이 C₁-C₃₀ 알킬, C₁-C₃₀ 시클로알킬, 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 C₂-C₃₀ 그룹, 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 C₂-C₃₀ 그룹, C₆-C₃₀ 아릴, C₈-C₃₀ 응축된 시클릭 하이드로카빌 또는 C₄-C₃₀ 헤테로시클릭기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 제조방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,

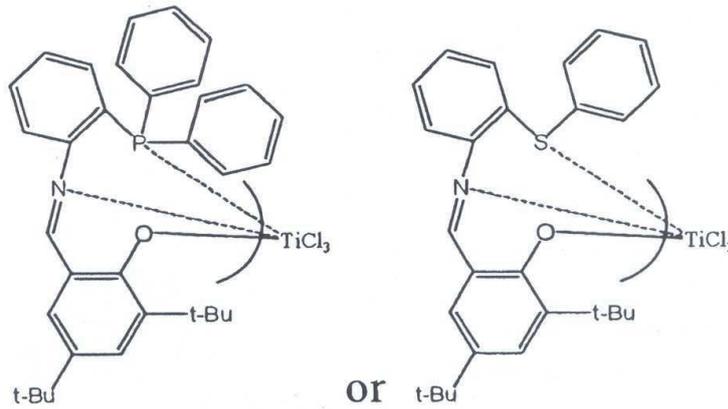
상기 비메탈로센 올레핀 중합 촉매가 다음과 같은 구조식을 가지는 비메탈로센 올레핀 중합 촉매로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 제조방법.



청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 비메탈로센 올레핀 중합 촉매가 다음과 같은 구조식을 가지는 비메탈로센 올레핀 중합 촉매로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 제조방법.



청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 실리카가 담체로 사용되기 전에, 불활성 가스 분위기 또는 감압하에서 1 내지 24 시간 동안 100 내지 1000 °C의 온도에서 하소하는(calcining) 것을 포함하는 과열 활성화를 필요로 하며;

상기 염화마그네슘 대 상기 실리카의 질량 비율이 1:1이며;

상기 염화마그네슘 대 상기 테트라하이드로푸란의 질량 비율이 1:5 내지 25이고, 상기 염화마그네슘 대 상기 에탄올의 질량 비율은 1:1 내지 8인 것을 특징으로 하는 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 실리카의 과열 활성화는 2 내지 12시간 동안 질소 또는 아르곤 분위기하에 500 내지 800°C에서 하소하는 것을 포함하고;

상기 염화마그네슘 대 상기 테트라하이드로푸란의 질량 비율은 1:10 내지 20이고, 상기 염화마그네슘 대 상기 에탄올의 질량 비율은 1:2 내지 6인 것을 특징으로 하는 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 실리카의 과열 활성화는 4 내지 8시간 동안 하소하는 것을 특징으로 하는 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 제조방법.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 화학 처리제는 알루미늄옥산, 알킬알루미늄, 보란(borane), 할로겐화물(halide), 알킬화합물, 알콕시화합물, 또는 IVA, IVB 또는 VB 족으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 금속의 할로겐화된 알킬화합물(halogenated alkyl compound)로부터 선택되는 한 개 이상인 것을 특징으로 하는 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 제조 방법.

청구항 15

비메탈로센 올레핀 중합 촉매 및 담체를 포함하는 유기 실체(organic entity)이며, 촉매 시스템을 형성하기 위해 공촉매와 함께 사용될 때 올레핀 단일 중합 및 올레핀 공중합에 유용하고,

제1항, 제2항 및 제7항 중 어느 한 항의 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매.

청구항 16

제15항에 따른 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매를 공촉매와 함께 사용하여 촉매 시스템을 형성하고, 상기 촉매 시스템을 중합 반응기에 첨가하는 단계;

중합 조건하에 단량체 및 공단량체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상을 중합 반응기에 도입하여 올레핀 중합 또는 공중합을 실행하는 단계를 포함하는 올레핀 중합 또는 공중합 방법에 있어서,

상기 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매를 공촉매와 혼합하기 전에 중합 용매와 함께 첨가하여 촉매 시스템을 형성한 후, 상기 촉매 시스템을 중합 반응기에 첨가하거나, 또는 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매 및 공촉매를 중합 반응기에 개별적으로, 연속적으로 또는 동시에 첨가하고,

상기 공촉매는 알킬알루미늄, 알루미늄옥산, 루이스산(Lewis acid), 플루오로보란(fluoroborane), 알킬보론 또는 알킬보론암모늄염으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합 또는 공중합 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 중합 용매와 함께 상기 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매를 0.001 내지 100g 촉매/ℓ 중합 용매의 양으로 첨가하여 촉매 현탁액을 형성한 후, 공촉매를 0.0001 내지 150g 공촉매/ℓ 중합 용매의 양으로 상기 촉매 현탁액에 첨가하여 촉매 시스템을 형성하고,

상기 중합 용매가 5개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 탄화수소 용매, 또는 염소 원자에 의해 치환된 탄화수소 용매이거나, 또는 에테르계 용매이며:

상기 단량체가 C₂ 내지 C₁₀ 단일 올레핀, 디올레핀(diolefin) 또는 시클로올레핀, 또는 유기 단량체를 포함하는 기능성 기이며; 상기 공단량체(comonomer)가 C₃ 내지 C₁₂ 단일 올레핀, 디올레핀(diolefin) 또는 시클로올레핀 또는 유기 단량체를 포함하는 기능성 기인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합 또는 공중합 방법.

청구항 18

제 16항에 있어서,

상기 중합조건은 슬러리 중합조건이며;

상기 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매가 0.01 내지 1g 촉매/ℓ 중합용매의 양으로 사용되고, 상기 공촉매가 0.0001 내지 100g 공촉매/ℓ 중합용매의 양으로 사용되며;

상기 공촉매는 선형 알루미늄옥산(R₂-(Al(R)-O)_n-AlR₂) 및 고리형 알루미늄옥산(-(Al(R)-O)_{n+2})_n)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상이고, 상기 식에서, R기의 각각은 동일하거나 다를 수 있고, C₁-C₈ 알킬이며, n은 1 내지 50의 정수이거나,

또는, 하기 일반식(III)으로 표현되는 알킬알루미늄 또는 알킬보론이며:



상기 식에서 N은 알루미늄 또는 보론이며;

R기의 각각은 동일하거나 다를 수 있고, C₁-C₈ 알킬이며;

상기 중합 용매는 헥산이고;

상기 단량체는 에틸렌이고, 상기 공단량체는 프로펜, 1-부텐, 또는 1-헥센으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합 또는 공중합 방법.

청구항 19

제 18항에 있어서,

공촉매로서의 상기 알루미늄옥산에서, R기는 각각 동일하고, 메틸 또는 이소부틸이고, n은 1 내지 50의 정수이며;

상기 중합조건은 수소의 존재 또는 부재시 0.1 내지 10MPa의 중합압력 조건이고, 중합온도는 -40 내지 200℃인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합 또는 공중합 방법.

청구항 20

제 19항에 있어서,

상기 중합조건은 0.1 내지 4MPa의 중합압력과 10 내지 100℃의 중합온도 조건이며;

공축매로서의 상기 알루미늄옥산에서, R기는 메틸이고, n은 1 내지 30의 정수인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합 또는 공중합 방법.

청구항 21

제 20항에 있어서,

상기 중합조건이 1 내지 3MPa의 중합압력과 40 내지 90℃의 중합온도 조건이며;

상기 공축매는 메틸알루미늄옥산인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합 또는 공중합 방법.

청구항 22

제15항의 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매가, 슬러리 에틸렌 중합 과정을 위한 촉매 시스템에 공축매와 함께 사용되며;

상기 슬러리 에틸렌 중합이 수소의 존재 또는 부재시의 에틸렌 단일중합, 또는 에틸렌과 프로펜, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 또는 노보넨과 함께 에틸렌 공중합으로부터 선택되며;

상기 공축매가 알루미늄옥산, 알킬알루미늄, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고;

티타늄이 전이금속 원자로서, 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매에 함유된 경우, 상기 공축매 대 상기 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 몰비(molar ratio)는 Ai/Ti로 1:1 내지 1000 이며;

상기 슬러리 에틸렌 중합이 중합온도 10 내지 100℃, 중합 압력이 0.1 내지 3.0MPa에서 실행되며;

수소가 존재하는 경우, 수소가 전체 기체부피의 0.01 내지 0.99 (부피비)사용되며;

슬러리 에틸렌 중합에 용매가 사용되는 경우, 상기 용매는 5개 내지 12개의 탄소원자를 가진 탄화수소 용매, 또는 염소 원자에 의해 치환된 탄화수소 용매로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 슬러리 에틸렌 중합 방법.

청구항 23

제 22항에 있어서,

상기 공축매가 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 또는 메틸알루미늄옥산-트리메틸알루미늄으로부터 선택되며;

상기 중합온도가 10 내지 95℃이고, 상기 중합압력이 0.1 내지 2.0MPa이고;

상기 공축매 대 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 상기 몰비(molar ratio)가 Ai/Ti로 1:1 내지 500 이며;

사용된 수소의 양이 전체 기체량의 0.01 내지 0.50(부피비)이며;

상기 용매는 6개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 방향족 용매; 또는 6개 내지 10개의 탄소 원자를 가진 지방족 용매; 또는 6개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 지환족 용매; 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 슬러리 에틸렌 중합 방법.

청구항 24

제 23항에 있어서,

상기 공축매는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 또는 트리아이소부틸알루미늄으로부터 선택되며;

상기 중합온도는 30 내지 95℃ 이며;

Al/Ti로, 상기 공촉매 대 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 몰비율이 1:10 내지 500인 것을 특징으로 하는 슬러리 에틸렌 중합방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 혼성 촉매 기술분야에 속하며, 특별히, 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매를 제조하는 방법에 관한 것으로, 이것은 담체(carrier)상에서 비메탈로센 올레핀 중합 촉매를 지지하는 방법 및 이 방법으로 제조된 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매에 관한 것이다. 본 발명은 또한 올레핀 단일 중합반응 및 두 가지 또는 그 이상의 서로 다른 올레핀 공중합에서 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 용도에 관한 것이다. 특정한 실시예에서, 본 발명은 슬러리 에틸렌 중합, 다시 말해서 본 발명의 지지된 비메탈로센 올레핀 중합반응 촉매를 사용하여 감압하에 슬러리 에틸렌 중합에서 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 단일 전이 금속 촉매(homogeneous transition metal catalyst)는 지지 되지 않는 지글러 나타(Ziegler-Natta) 촉매, 메탈로센-올레핀 중합 촉매, 제한된 입체 구성을 가지는 올레핀 중합 촉매(geometrical configuration-constrained olefin polymerization catalyst), 또는 비메탈로센 올레핀 중합 촉매와 같은 올레핀 중합반응에서 매우 높은 촉매 활성을 가지는 것은 잘 알려져 있다. 비메탈로센 올레핀 중합반응 촉매는 산소, 질소, 황(sulfur) 및 탄소 등을 포함하는 배위원자를 갖는데, 이것은 사이클로펜타디엔(cyclopentadiene) 기를 포함하지 않고, 1990년대 초에 개발되었다. 촉매는 메탈로센 올레핀 중합반응 촉매와 비슷하거나 혹은 훨씬 더 높은 촉매 활성을 갖지만, 메탈로센 촉매 시스템의 장점, 이를테면 조절할 수 있는 중합체 형태, 한정된 분자량 분포, 중합체 분자에 대한 절단의 가능 및 적용할 수 있는 중합체 분자량 및 분기도(branching degree) 등을 갖는다. 게다가, 촉매의 이러한 종류는 약한 산소 친화도(oxyphilicity)를 갖기 때문에, 올레핀을 갖는 극성 단량체(polar monomer)의 공중합은 달성될 수 있고, 그 때문에 우수한 특성을 갖는 기능적인 폴리올레핀(polyolefin) 물질이 생산될 수 있다.

[0003] 단일 중합에 있어서, 형성된 중합체는 반응기 탱크에 달라붙거나 또는 스티어링 퍼들(stirring puddle)에 들러붙어 반응기의 정상 작동과 반응기 내부의 반응량의 열변화에 심각한 영향을 미치고, 따라서 산업상의 지속적인 생산을 방해한다. 게다가, 단일 촉매(homogeneous catalyst) 시스템에서, 많은 양의 공촉매(co-catalyst), 예를 들면 메틸알루미늄옥산(methylaluminumoxane)이 요구되고, 따라서 폴리올레핀의 생산 비용을 증가시키고, 도입된 공촉매의 많은 양 때문에 생산물의 특성에 나쁜 영향을 미치고, 몇몇의 경우에서, 중합 과정에서 도입된 알루미늄 구성성분은 후처리 단계(post-processing step)에서 제거되어야 할 수도 있어서, 처리비용은 더 증가하게 된다. WO 03/010207호의 촉매 또는 올레핀 중합 및 공중합을 위한 촉매 시스템은 넓은 범위의 올레핀 중합 및 공중합에 응용할 수 있고, 다양한 종류의 중합 과정에서 유용하다. 그러나, 올레핀 중합의 경우에 있어서, 올레핀 중합의 적절한 활성을 획득 위해 많은 양의 공촉매가 필요하다. 게다가, 탱크에 달라붙는 현상은 중합 과정에서 종종 발생한다.

[0004] 산업상 메탈로센 올레핀 중합 촉매의 경험에 기초하여(Chem Rev, 2000, 100: 1347; Chem Rev, 2000, 100: 1377), 단일 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 지지층은 더욱 필수적이다.

[0005] 촉매를 지지하는 주목적은 촉매의 중합 수행 및 결과 중합체의 미립 형태를 향상시키는 것이다. 촉매의 지지가 촉매의 최초 활성의 감소하는 결과를 초래하여, 결과적으로 응집의 발생 또는 중합 동안의 순간 중합(flash polymerization)을 감소시키거나 심지어는 피하게 한다. 지지된 후에, 중합체 형태는 향상될 수 있고 중합체의 겉보기 밀도(apparent density)는 증가할 수 있다. 지지된 촉매는 이를테면 가스-상 중합 또는 현탁액 중합 등의 지지되지 않은 것보다 더 많은 타입의 중합에 응용할 수 있고, 게다가 지지 과정은 촉매 준비 및 올레핀 중합 비용을 크게 감소시킬 수 있고, 중합 반응을 향상시킬 수 있으며, 사용된 촉매의 수명을 늘리는 등의 일을 한다. EP 0206794호에서, MAO 개질된 산화 담체 및 메탈로센을 사용하여, 결과 중합체 생산물의 입자에 대한 담체 물질 특성의 영향이 제한된다. EP 685494호에서, 중합 생산물의 벌크 밀도(bulk density)는 메틸알루미늄 옥산에 친수성 산화물(hydrophilic oxide)을, 다기능적 유기 교차-결합(cross-linking)제를 사용하여 반응시

김으로써 감소될 수 있고 그 결과로써 활성화된 MAO/메탈로센 복합체는 산업적 이용에는 적절하지 않다.

[0006] 특허 CN 1352654호에서, 유기알루미늄(organoaluminum), 유기실리콘(organosilicon), 유기마그네슘(organomagnesium) 및 유기보론(organoboron) 화합물이 담체를 처리하기 위해 사용되고, 그 후 그 위에 혼성원자 리간드를 포함하는 단일-사이트(single-site) 올레핀 중합 촉매가 지지되고, 따라서 높은 활성과 긴 저장 기간을 갖는 지지된 촉매가 얻어진다. EP 295312호는 알루미늄옥산(aluminoxane)을 담체 위에 침전시키기 위해 유기 또는 무기 미립 담체의 존재 하에서 알루미늄옥산을 용해시킬 수 없는 용매와 접촉한 알루미늄옥산 용액을 설명한다. WO 97/26285호는 고압 하에서 지지된 메탈로센 촉매를 제조하는 방법을 설명하는데 생산 주기는 길어지고 지지 효율은 낮아졌다. 나아가, CN 1307065호에서, 메탈로센 촉매는 초음파 진동 하에서 알킬알루미늄옥산(alkylaluminumoxane)으로 처리되어 담체 위에서 지지된다. 그러나 이 지지 과정은 경제적이지는 않다.

[0007] 담체와 촉매 간의 결합력을 증가시키기 위해서, CN 1162601호는 알루미늄옥산 또는 알킬알루미늄 화합물로 사전에 처리된 담체를 처리하기 위해 이중기능 교차-결합제를 사용한다. 특허 CN 1174849에서, 메탈로센 촉매는 톨루엔 미디어(toluen media)에서 MAO로 처리되어 온 수산화되지 않은 실리카 위에 지지되지만, 지지된 촉매의 중합 활성 결과가 명세서에서 기재되어 있지 않다. 특허 CN 1120550은 주로 친수성의, 거대다공성(macroporous) 및 미세하게 나뉜 무기 담체가 열-활성(heat-activated)인 것을 포함하는 촉매를 지지하기 위한 방법을 제시하고, 그 후 알루미늄옥산(aluminoxane)과, 나아가서 다기능성 유기 교차-결합제와 반응하고, 마지막으로 메탈로센 및 활성제의 반응 산물과 혼합되고, 따라서 지지된 메탈로센 촉매가 제조된다. 그러나 지지 과정에서 다량의 알루미늄옥산이 사용된다. CN 1053673호에서, 극초단파(microwave)에서 현탁액(suspension) 내의 담체 물질 위에 지지된 촉매와 공촉매가 서로 접촉함으로써, 안정된 구조의 지지된 촉매가 제조된다. 그러나, 이러한 방법은 극초단파를 발생시키는 기구를 필요로 하고, 과정은 좀 더 복잡해진다. CN 1323319호에서, 유동적인 형태의 다공성 입자 담체(porous particle carrier)가 촉매 물질과 함께 주입되고, 즉, 촉매의 용액은 담체의 공극(pore)부피에 대응하는 양으로 담체 위에 뿌려지고, 그 후 지지된 촉매를 획득하기 위해 건조된다. 지지 방법은 용액에서 충분히 용해할 수 있는 촉매를 요구하는 반면에, 지지된 촉매는 지지 균일성(uniformity) 및 촉매의 로딩(loading)에 있어서 보장되지 못한다. 특허 WO 96/00243호는 지지된 촉매 조성물을 제조하는 방법을 설명한다. 이 방법은 용액을 형성하기 위해 용매에서 브릿지된(bridged) 비스-인덴닐(bis-indenyl) 메탈로센을 알루미늄옥산과 혼합하는 것을 포함하고, 그 후 상기 용액을 다공성 담체와 결합하는데, 여기서 용액의 총부피는 슬러리(slurry)를 형성하는데 필요한 부피보다 적다.

[0008] 담체로 무수염화마그네슘을 사용하여 제조된 촉매는 올레핀 중합에서 더 높은 촉매 활성을 나타내지만, 이러한 종류의 촉매는 매우 다루기 어렵고, 중합 반응기에서 충돌하는 경향이 있고, 불충분한 중합 형태로 나타난다. 실리카 위에 지지된 촉매는 우수한 유동성을 갖고, 유동층(fluidized-bed) 기상(gas-phase) 중합에 유용하지만, 실리카-지지된 메탈로센 및 비메탈로센 촉매는 낮은 촉매 활성을 나타낸다. 만일 염화마그네슘이 실리카와 적절하게 결합되면, 높은 촉매 활성을 갖으며, 조절할 수 있는 입자 사이즈 및 좋은 침식 저항의 촉매를 얻을 수 있다.

[0009] EP 0878484호는 낮은 염화마그네슘 함량(3% 이하)을 갖는 $MgCl_2/SiO_2$ 의 이중 담체(dual carrier) 위에 지르코노센(zirconocene)이 지지되어 제조된 촉매가 향상된 촉매 활성을 가지고 에틸렌의 단일중합(homopolymerization) 또는 공중합(copolymerization)에 사용될 수 있음을 보고한다.

[0010] 특허 CN 1364817호는 염화마그네슘/실리카 담체 위에 지지되는 β -다이케톤 세미-티타노센(β -diketone semi-titanocene) 촉매를 제조하는 방법 및 에틸렌 중합에서 7.42×10^6 g폴리에틸렌/몰(mol) 티타늄 · 시간(hr)의 중합활성을 가진 올레핀 중합에서 지지된 촉매의 용도를 공개한다. 그러나 특허는 중합체의 입자 특성에 대한 어떠한 특정한 데이터도 나타내지 않는다.

[0011] 특허 EP 260130호는 메탈로센 또는 비메탈로센 촉매가 메틸알루미늄옥산(methylaluminoxane)으로 처리된 실리카 담체 위에 지지되고 거기서 언급된 비메탈로센은 오직 $ZrCl_4$, $TiCl_4$ 또는 $VOCl_3$ 로 한정되는 것을 제안한다. 상기 특허는 가장 선호되는 것은 담체 표면이 유기-마그네슘 화합물 또는 마그네슘 화합물과 알킬알루미늄의 혼합물로 처리되는 것으로 간주한다. 그러나 제안된 과정은 상대적으로 복잡하고 많은 제조 단계를 요구한다.

[0012] 특허 CN 1539856A호는 비메탈로센 촉매는 실리카 및 염화마그네슘으로 형성된 복합 담체 위에 지지되고, 나아가서 중합을 위한 촉매 시스템이 이러한 방법 및 메틸알루미늄옥산으로부터 얻어진 비메탈로센 촉매로부터 형성되는 것을 제안한다. 촉매 시스템은 올레핀 중합에 사용된다.

[0013] 특허 WO 03/047752A1 및 WO 03/047751A1은 실리카 위에 복합체 촉매(Ziegler-Natta 촉매 및 메탈로센 촉매, 또

는 비메탈로센 촉매 및 메탈로센 촉매)를 지지하기 위한 방법을 제공한다. 이 특허는 비메탈로센 촉매 구성성분으로 티타늄 또는 바나듐의 염소 또는 산염화물을 사용한다. 따라서, 얻어진 촉매는 바이메탈 촉매(bimetallic catalyst)이다.

[0014] 올레핀 중합에서 올레핀 중합 촉매의 활성은 촉매를 위한 주요 조건이다. 그러나, 비메탈로센 촉매가 비활성 담체 위에 지지된 후에, 올레핀 중합 안에 있는 그것의 촉매 활성은 다소간 감소하고, 몇몇의 경우에 있어서, 활성은 심지어 한 순위 이상으로 감소하고, 지지된 촉매의 비경제적인 용도로 결정된다. 게다가, 활성이 감소한 후에, 회분(ash)은 얻어진 중합체에서 증가하고, 회분 제거(deashing)를 위한 단계는 생산에 추가되는 것으로 필요로 하고, 나아가서 비용의 증가 및 생산 설비의 복잡성을 가져오며, 따라서 폴리올레핀 생산을 제한한다.

[0015] 중합기술에 있어서, 산업상 여러 가지의 중합 시스템이 있고, 각각은 서로 다른 촉매에 기초한 것으로, 중합압력이 50MPa보다 높고, 교반 탱크(stirred tank) 또는 관모양 반응기(tubular reactor)를 사용하는 고압 과정을 포함한다. 그것은 Exxon에 의해 최초로 개발되었다. Exxon은 현재 Baton Rouge에 있는 고압 중합 설비에서 Exxpol[®] 단일-사이트 촉매를 사용하여 생산물 Exact[®]을 생산하고 있다. 이 생산물은 엘라스토머(elastomer) 및 낮은 밀도의 폴리에틸렌 간의 특성을 갖는다. 그러나 고압 과정은 설비에 있어서 매우 엄격한 조건을 갖고, 비용은 거액의 자본 투자를 멈춘다. 용해과정은 균일 단일-사이트 촉매와 함께 상대적으로 적절하게 사용된다. 1993년에, 다우(Dow)는 텍사스의 Insite[®] 기술을 사용하여 플라스토머(plastomer)와 엘라스토머(elastomer)를 생산하기 위해, 실질적으로는 스페인의 타라고나의 Insite[®] 기술을 사용하여 플라스토머(plastomer)와 엘라스토머(elastomer) 및 강화된 LLDPE, 즉 Engage[®]를 생산하기 위해 CGC 촉매를 사용했다. 1996년에, 플라스토머 Affinity[®] 및 엘라스토머 Engage[®]가 LA의 공장에서 생산되었다. Hoechst, Nova, Dex Plastomers 및 MITSUI Oil Chemical은 그것의 용해 과정을 발전시켰다. 최근 가스-상 과정에 더 많은 이익이 제공되었다. 과정이 단순하고, 비용이 저렴하며, 생산물 용도가 광범위하며, 특히 공중합에 적절하다. BASF, UCC, BP MITSUI, Montell 및 Borealis는 그것의 가스-상 과정을 발전시켰는데, 여기서 UCC 및 BP에 의해 발전된 유동층, 및 Elenac에 의해 발전된 교반층 반응기가 가장 전형적이다. 현탁액 과정(slurry process)는 산업상 폭넓은 사용이 가능하다. Phillips' 및 Solvay's 루프(loop) 과정 반응기, Elenac's 교반-탱크 반응기, Nissan's 과 MITSUI's 이중 탱크 교반 반응기는 산업상 가장 전형적이다. 현탁액 과정은 점성과 관련된 교반 문제와 만나지 않고, 반응은 균질 매질속에서 수행되고, 반응 열은 제거되기 쉽고 중합산출은 높으며, 따라서 매우 높은 평균 분자량을 갖는 중합체를 생산할 수 있다. 낮은 투자 및 생산 비용을 가지고 결과 중합체를 회복하는 데 더 적은 에너지를 필요로 한다.

[0016] WO 9729138호는 유동층 반응기에서, 에틸렌의 균일중합이 에틸렌 부분압을 감소시키고 다른 중합온도를 사용함으로써 강화될 수 있고, 가장 좋은 결과는 60 내지 120 Psi의 에틸렌 부분압 및 90 내지 120°C의 반응 온도를 사용함으로써 얻어진다. 이 특허는 에틸렌의 단일 중합이 메탈로센 지지된 유형의 독립형태임을 드러낸다.

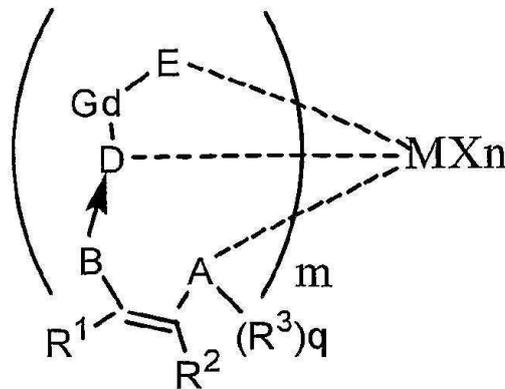
[0017] 중합 기술이 촉매를 위해 선택될 때, 고려할 사항은 중합 기술과 촉매 간의 호환성, 투자 비용 및 복잡성과 이러한 설비를 가동하는 비용 및 중합 기술에 의해 조절될 수 있는 중합 생산물의 특성의 정도 및 생산물의 특성에 따른 중합 상태 변화의 영향이다. 고압 과정 및 용해 과정은 모두 기상(gas-phase)과정 및 현탁액 과정이 지지된 메탈로센 또는 비메탈로센 촉매에 좀 더 적절한 것에 반해 지지되지 않은 메탈로센 또는 비메탈로센 촉매에 상대적으로 적절하다.

[0018] 신규 지지된 비메탈로센 촉매의 산업상 이용에 있어, 중요점(key point)은 기존 시스템에의 촉매의 적응성(adaptability)에 있다. 가장 선호되는 상황은 기존 시스템이 약간 조절되는 것으로, 기존 산업 설비에 있는 이러한 지지된 메탈로센 촉매의 사용이 실현될 수 있다. 특허 US 5352749호는 단량체 정제 단계에서의 개질, 촉매 저장, 공식화, 처리 및 공급(feeding); 강화된 수소 조절 시스템; 및 방출 시스템의 개선을 포함하는 mPE의 경우에 있어서 기존 시스템의 개질을 설명한다.

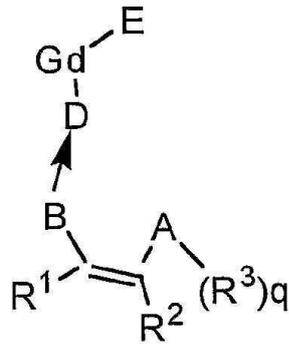
발명의 상세한 설명

[0019] 따라서, 본 발명의 목적은 기존의 기술에 기초(basis)하에서 비메탈로센 올레핀 중합 촉매를 지지하는 방법을 제공하는 것이다. 좀 더 상세하게는, 본 발명은 비메탈로센 올레핀 중합 촉매를 담체에 지지하는 방법과 관련이 있다.

- [0020] 본 발명에 따라 비메탈로센 올레핀 중합 촉매를 담체에 지지하는 방법은 다음과 같은 단계를 포함한다.
- [0021] 담체는 개질된 담체를 획득하기 위해 화학 활성제와 반응한다.
- [0022] 마그네슘 화합물은 용액을 형성하기 위해 용매와 혼합된 테트라하이드로퓨란-알코올(tetrahydrofuran-alcohol)에 용해되고, 그 후 개질된 담체가 반응을 수행하기 위해 용액에 첨가된 후, 복합 담체(composite carrier)를 제조하기 위해 여과 및 세척, 건조, 흡입 건조(suction dried)된다.
- [0023] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 용매에 용해된 후, 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매를 제조하기 위해 상기 복합 담체와 반응하고, 이어서 세척, 여과, 건조, 흡입건조된다.
- [0024] 이러한 발명의 대체 실시예에서, 다음 단계의 하나 또는 두 가지가 추가될 수 있다:
- [0025] 상기 화학 활성제와 반응하기 전에 상기 담체를 과열 활성화시킨다.
- [0026] 상기 복합 담체는 개질된 복합 담체를 준비하기 위해 화학 처리제와 반응하고, 상기 개질된 복합 담체는 상기 비메탈로센 올레핀 중합 촉매와 반응하여, 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매를 얻는다.
- [0027] 본 발명과 사용된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음과 같은 구조를 갖는 복합체이다.



- [0028]
- [0029] 상기 식에서,
- [0030] m은 1, 2, 또는 3이며,
- [0031] q는 0 또는 1이며,
- [0032] d는 0 또는 1이며,
- [0033] n은 1, 2, 3 또는 4이며,
- [0034] M은 전이 금속 원자를 나타낸다.
- [0035] X는 할로젠(halogen), 수소, C₁-C₃₀ 하이드로카빌(hydrocarbyl) 및 치환된 C₁-C₃₀ 하이드로카빌, 산소 함유 그룹, 질소 함유 그룹, 황 함유 그룹, 붕소 함유 그룹, 알루미늄 함유 그룹, 인 함유 그룹, 실리콘 함유 그룹, 게르마늄 함유 그룹, 또는 주석 함유 그룹에서 선택된 리간드(ligand)이고, 리간드 X의 각각은 동일하거나 다를 수 있고, 서로 결합 또는 고리를 형성할 수 있다.
- [0036] 구조적 공식에서, 모든 리간드로부터 얻어진 음전하의 총합의 절대값은 구조 공식에 있는 금속 M으로부터 얻어진 양전하의 총합의 절대값과 같다. "모든 리간드"에 의해, 그것은 리간드 X 및 다음과 같은 구조로 대표되는 다좌(multi-dentate) 리간드를 포함한다.



[0037]

[0038] A는 산소 원자, 황 원자, 셀레늄(selenium)원자, $R^{21}N$ 또는 $R^{21}P$ 를 나타낸다;

[0039] B는 질소 함유 그룹, 인 함유 그룹, 또는 C_1-C_{30} 탄화수소를 나타낸다.

[0040] D는 각각의 배위원자가 N, O, S, Se, P인 산소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자, C_1-C_{30} 하이드로카빌을 포함하는 질소 함유 그룹, C_1-C_{30} 하이드로카빌 또는 C_1-C_{30} 하이드로카빌을 포함하는 인 함유 그룹을 나타낸다.

[0041] E는 각각의 배위원자가 N, O, S, Se 및 P인 질소 함유 그룹, 산소 함유 그룹, 황 함유 그룹, 셀레늄 함유 그룹 또는 인 함유 그룹을 나타낸다.

[0042] G는 C_1-C_{30} 하이드로카빌, 치환된 C_1-C_{30} 하이드로카빌을 포함하는 함유 그룹 또는 비활성 작용기(inert functional group)를 나타낸다.

[0043] → 단일 결합 또는 이중 결합을 나타낸다.

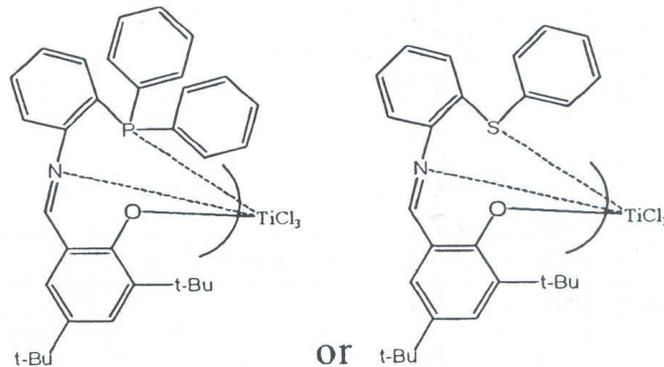
[0044]배위 결합, 공유 결합 또는 이온 결합을 나타낸다.

[0045] - 공유 결합 또는 이온 결합을 나타낸다.

[0046] R^1, R^2, R^3, R^{21} 은 수소, C_1-C_{30} 하이드로카빌, 할로젠, 치환된 C_1-C_{30} 하이드로카빌 또는 불활성 기능기로부터 선택되고, R^1, R^2, R^3, R^{21} 은 서로 동일하거나 다를 수 있고, 여기서 R^1, R^2, R^3 와 같은 인접기는 함께 결합 또는 고리를 형성할 수 있다.

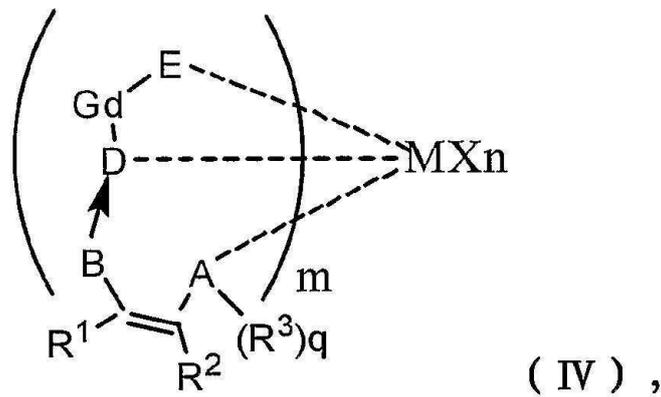
[0047] 명세서에서, 하이드로카빌에 의해, 그것은 C_1-C_{30} 알킬, C_1-C_{30} 시클릭하이드로카빌, 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 C_2-C_{30} 기, 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 C_2-C_{30} 기, C_6-C_{30} 아릴, C_8-C_{30} 응축된 시클릭하이드로카빌 또는 C_4-C_{30} 헤테로시클릭기를 의미한다.

[0048] 촉매는 바람직하게는 다음과 같은 구조를 갖는 비메탈로센 촉매이다.



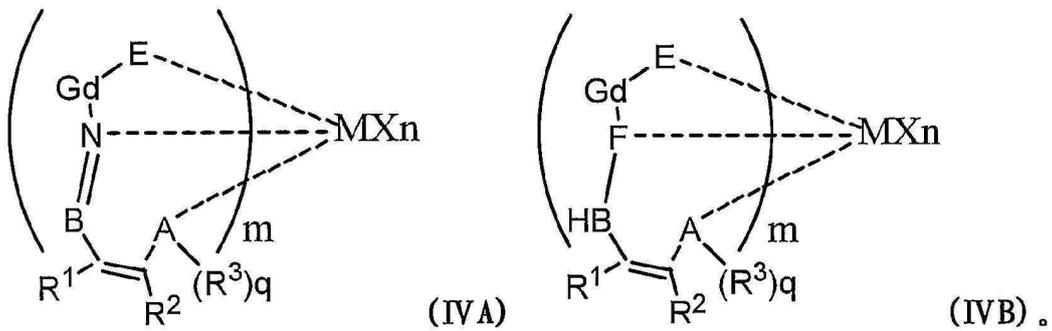
[0049]

[0050] 진술한 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 또한 다음과 같은 구조를 갖는 복합체이다.



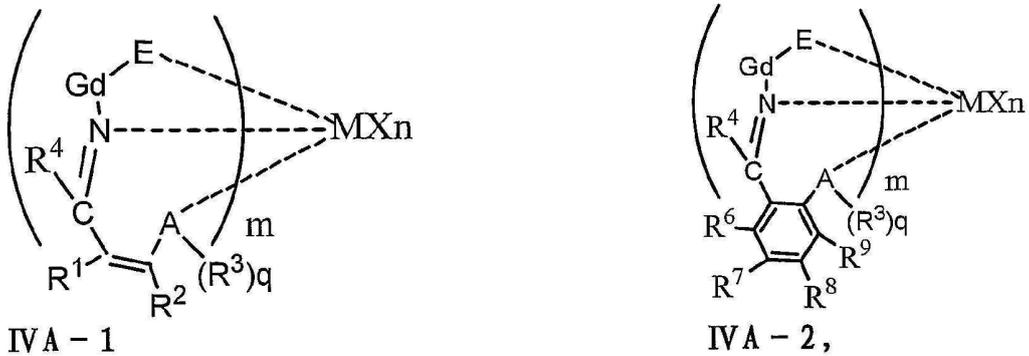
[0051]

[0052] 그것은 주로 다음과 같은 구조를 갖는 촉매 IVA 및 IVB를 포함한다.

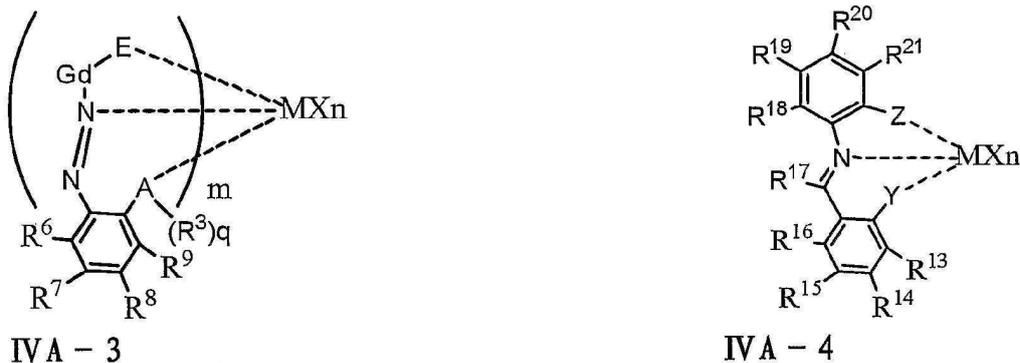


[0053]

[0054] 촉매 IV를 좀 더 잘 이해하기 위해서, 우리는 다음의 IVA-1, IVA-2, IVA-3 및 IVA-4를 언급함으로써 좀 더 자세히 설명할 수 있다.



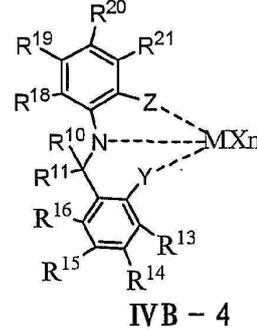
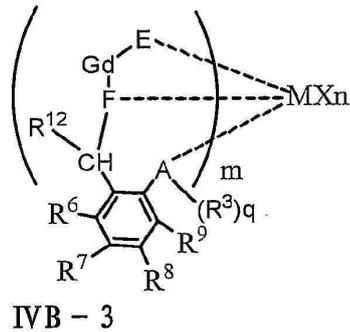
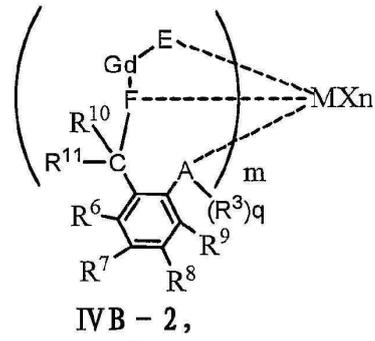
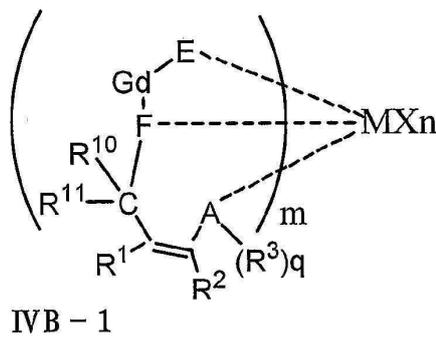
[0055]



[0056]

[0057] 촉매 IVB를 좀 더 잘 이해하기 위해서, 우리는 다음의 IVB-1, IVB-2, IVB-3 및 IVB-4를 언급함으로써 좀 더 자

세히 설명할 수 있다.



[0058]

[0059]

[0060]

[0061]

[0062]

[0063]

[0064]

[0065]

[0066]

모든 전술한 구조에서,

m은 1, 2, 또는 3이며,

q는 0 또는 1이며,

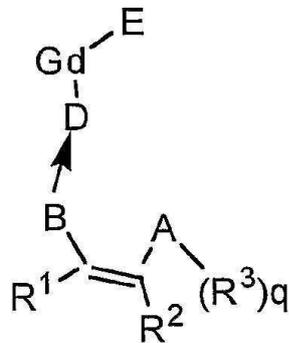
d는 0 또는 1이며,

M은 전이 금속 원자, 특히 티타늄(titanium), 지르코늄(zirconium), 하프늄(hafnium), 크롬(chromium), 철, 코발트(cobalt), 니켈(nickel) 또는 팔라듐(palladium)을 나타낸다.

n은 1, 2, 3 또는 4이다.

X는 할로젠, 수소, C₁-C₃₀ 하이드로카빌 및 치환된 C₁-C₃₀ 하이드로카빌, 산소 함유 그룹, 질소 함유 그룹, 황 함유 그룹, 붕소 함유 그룹, 알루미늄 함유 그룹, 인 함유 그룹, 실리콘 함유 그룹, 게르마늄 함유 그룹, 또는 주석 함유 그룹에서 선택된 리간드(ligand)이고, 리간드 X의 각각은 동일하거나 다를 수 있고, 서로 결합 또는 고리를 형성할 수 있다. 본 명세서에서 할로젠은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 포함한다.

이 구조식에서, 모든 리간드로부터 얻어진 음전하의 총합의 절대값은 구조 공식에 있는 금속 M으로부터 얻어진 양전하의 총합의 절대값과 같다. "모든 리간드"에 의해, 그것은 리간드 X 및 다음과 같은 구조로 대표되는 다좌(multi-dentate) 리간드를 포함한다.



[0067]

[0068]

A는 산소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자, $\begin{matrix} \diagup \\ \text{NR}^{22} \\ \diagdown \end{matrix}$, $-\text{NR}^{23, 24}$, $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25, 26}$, $\begin{matrix} \diagup \\ \text{PR}^{27} \\ \diagdown \end{matrix}$, $-\text{PR}^{28, 29}$, $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30, 31}$, 술폰기

(sulfone group), 설펡사이드기(sulfoxide group) 또는 $-Se(O)R^{39}$ 를 나타낸다.

[0069] B는 질소 함유 그룹, 인 함유 그룹 또는 C_1-C_{30} 탄화수소를 나타낸다.

[0070] D는 각각의 배위원자가 N, O, S, Se, P인 산소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자, C_1-C_{30} 하이드로카빌을 포함하는 질소 포함기, C_1-C_{30} 하이드로카빌을 포함하는 인 함유기, 숄폰기, 설펡사이드기, , $-N(O)R^{25}R^{26}$, , $-P(O)R^{30}R^{31}$ 또는 $-P(O)R^{32}(OR^{33})$ 를 나타낸다.

[0071] E는 각각의 배위원자가 N, O, S, Se, P인 질소 함유 그룹, 산소 함유 그룹, 황 함유 그룹, 셀레늄 함유 그룹 또는 인 함유 그룹을 나타낸다.

[0072] F는 각각의 배위원자가 N, O, S, Se, P인 질소 함유 그룹, 산소 함유 그룹, 황 함유 그룹, 셀레늄 함유 그룹 또는 인 함유 그룹을 나타낸다.

[0073] G는 C_1-C_{30} 하이드로카빌, 치환된 C_1-C_{30} 하이드로카빌 또는 불활성 기능을 포함하는 불활성기 또는 불활성 기능을 나타낸다.

[0074] Y, Z 각각은 각각의 배위 원자가 N, O, S, Se 및 P인 질소 함유 그룹, 산소 함유 그룹, 황 함유 그룹, 셀레늄 함유 그룹 또는 인 함유 그룹을 나타낸다.

[0075] → 단일 결합 또는 이중 결합을 나타낸다.

[0076]배위 결합, 공유 결합 또는 이온 결합을 나타낸다.

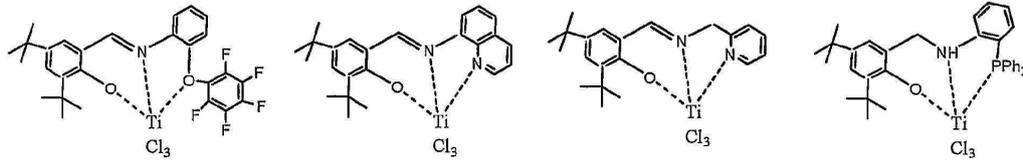
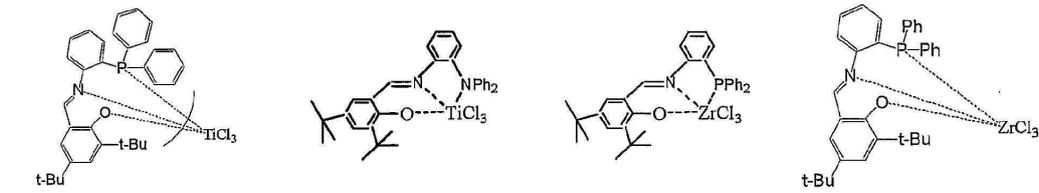
[0077] - 공유 결합 또는 이온 결합을 나타낸다.

[0078] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{27}, R^{28}, R^{29}, R^{30}, R^{31}, R^{32}, R^{33}, R^{34}, R^{35}, R^{36}, R^{38}, R^{39}$ 는 서로 독립적이며, 수소, C_1-C_{30} 하이드로카빌, 할로젠, 치환된 C_1-C_{30} 하이드로카빌(특히 $-CH_2Cl$ 또는 $-CH_2CH_2Cl$ 과 같은 할로겐화된 하이드로카빌), 또는 불활성 기능기로부터 선택되며, 각각의 전술한 기들은 동일하거나 다를 수 있고, 여기서 R^2, R^3 가 있는 $R^1, R^4, R^6, R^7, R^8, R^9$ 가 있는 R^3, R^{24} 가 있는 R^{23} , 또는 R^{26} 가 있는 R^{25} 등과 같은 인접기들은 서로 결합 또는 고리를 형성할 수 있다.

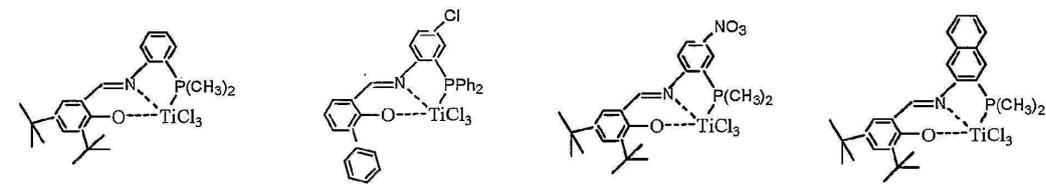
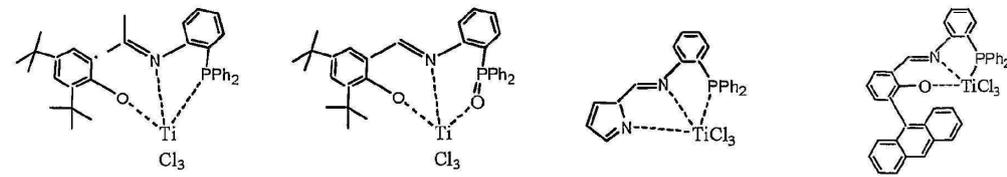
[0079] R^5 는 질소 원자, 수소, C_1-C_{30} 하이드로카빌, 치환된 C_1-C_{30} 하이드로카빌, 및 하이드록실(hydroxyl), 알콕시- OR^{34} (alkoxy- OR^{34})를 포함하는 산소 함유 그룹, $-T-OR^{34}$ 를 포함하는 에테르기를 갖는 알킬(alkyl), $-SR^{35}$, $-T-SR^{35}$ 를 포함하는 황 함유 그룹, $-NR^{23}R^{24}$, $-T-NR^{23}R^{24}$ 를 포함하는 질소 함유 그룹, $-PR^{28}R^{29}$, $-T-PR^{28}R^{29}$, $-T-P(O)R^{30}R^{31}$ 을 포함하는 인 함유 그룹 위의 단일쌍 전자를 나타낸다. R^5 는 산소 함유 그룹, 황 함유 그룹, 질소 함유 그룹, 셀레늄 함유 그룹 또는 인 함유 그룹에서 선택될 때, 그룹 R^5 의 N, O, S, P, Se는 전이 금속 원자와 배위결합할 수 있다.

[0080] T는 C_1-C_{30} 하이드로카빌, 치환된 C_1-C_{30} 하이드로카빌 또는 불활성 기능을 나타낸다.

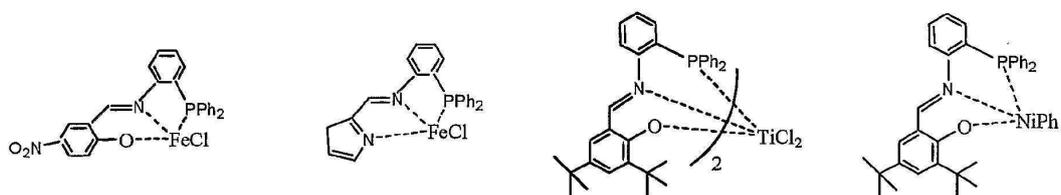
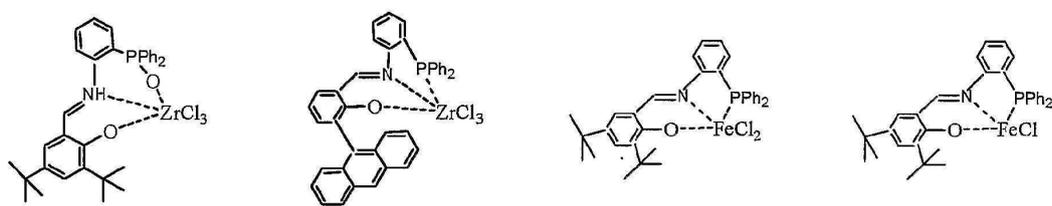
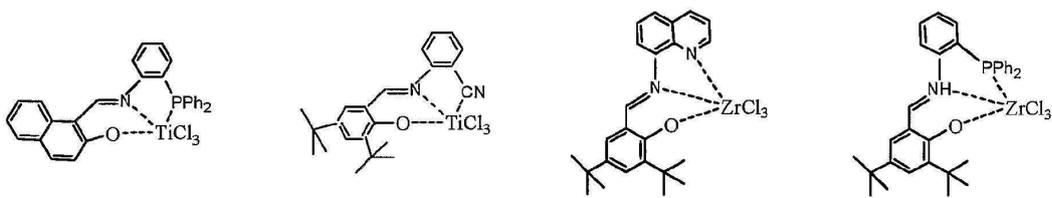
[0081] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음의 비메탈로센 올레핀 중합 촉매로 예증될 수 있다.



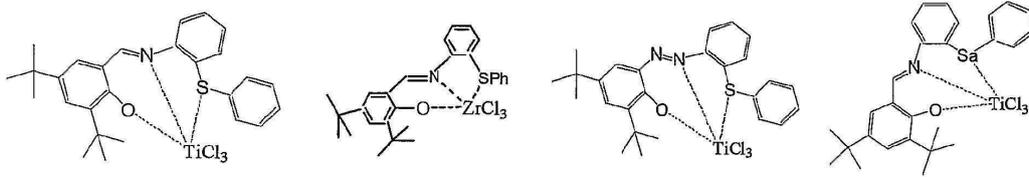
[0082]



[0083]



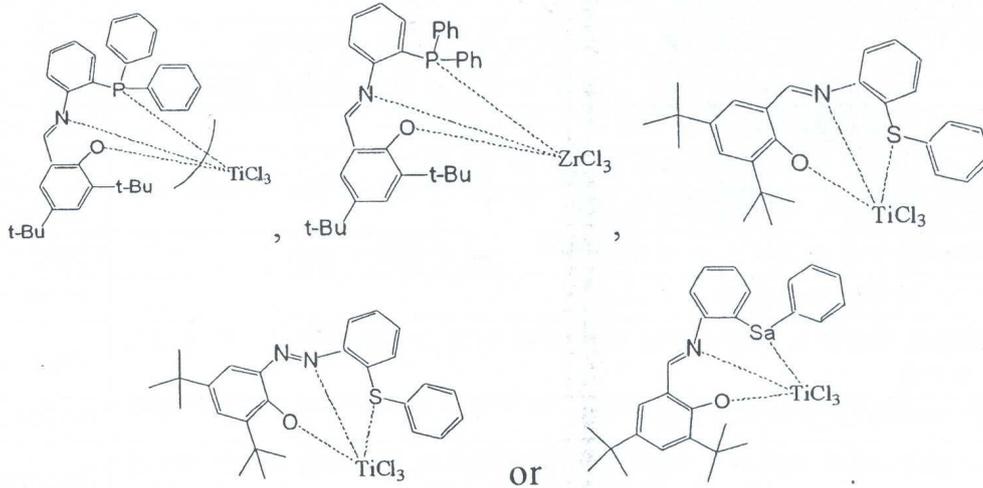
[0084]



[0085]

[0086]

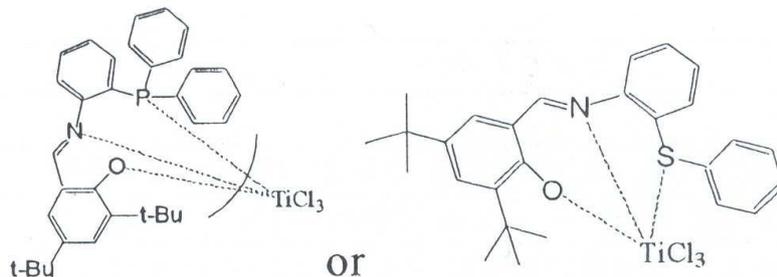
선호되는 것들은 다음에 도시된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매이다.



[0087]

[0088]

가장 선호되는 것은 다음에 도시된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매이다.



[0089]

[0090]

본 발명에서, 특정한 그룹에 속하는 원소 및 금속에 의해, 상응기 또는 원소 주기율표의 그룹에 속하는 방법은 IUPAC 시스템에 의해 제한되었다.

[0091]

본 발명에서 사용된 다공성 고체(porous solid) (담체)는 명확하게 제한되지는 않으나, 그것의 표면에 기능기를 갖는 다공성 고체일 수 있다. 그것은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리비닐알코올, 사이클로헥스렌과 같은 유기-기능기를 포함하는 유기 물질일 수 있고 진술한 중합체의 단량체로부터 유도된 공중합체, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타아크릴레이트, 폴리스티렌, 또는 부분적으로 가교된 중합체일 수 있으며, 상기 유기 기능기는 하이드록시, 1차 아미노, 2차 아미노, 술폰기(sulfonic group), 카르복실, 아미도(amido), N-단일 치환된 아미도, 술폰아미도(sulfonamido), N-단일 치환된 술폰아미도, 머르캅토기(mercapto group), 아실리미노(acylimino)기 및 하이드라지드기(hydrazide group)로부터 선택된다. 선호되는 것은 그것의 표면에 하이드록시 기능기를 갖는 부분적으로 가교된 스티렌 중합체이며 더욱 선호되는 것은 그것의 표면에 카르복실기를 가지는 폴리스티렌이다. 고체 무기 산화물(solid inorganic oxide) 또는 실리카(실리카겔로도 알려진), 알루미나(alumina), 마그네슘 산화물, 티타늄 산화물, 지르코니아(zirconia), 토륨 산화물(thorium oxide), 염화마그네슘, 산화물 혼합물 또는 상기 금속으로 형성된 혼합된 산화물과 같이, IIA, IIIA, IVA 및 IVB 족으로 구성된 그룹으로부터 선택된 금속의 고체 무기 산화물 또는 할로젠 화물이며; 이 경우 기능기는 하이드록실 및 카르보닐로부터 선택되며; 또는 기체 금속 산화물 또는 실리콘 화합물의 열가수분해에 의해 제조된 산화물 물질; 또는 진흙, 분자체(molecular sieve), 마이카(mica), 몬모릴로나이트(montmorillonite), 벤토나이트(bentonite), 규조토(kieselguhr), ZSM-5 또는 MCM-41이다. 본 발명과 함

게 사용된 바람직한 담체는 그 표면에 실리카, 실리카-마그네슘 산화물의 혼합된 산화물, 실리카-알루미나의 혼합된 산화물과 같은 IIA 및 IIIA 족으로 구성된 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 금속 산화물을 갖는 실리카의 혼합된 산화물인 실리카를 포함하는 하이드록시기를 갖는 담체이며, 담체 물질로서, 선호되는 것은 실리카, 알루미나 및 IIA 및 IIIA 족으로 구성된 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 금속 산화물을 갖는 실리카의 혼합된 산화물로, 특별히 선호되는 것은 실리카이다. 적절한 실리카 담체는 임의로, 그리고 상업적으로 이용가능하고, 예를 들면 Grace 955, Grace 948, Grace SP9-351, Grace SP9-485, Grace SP9-10046, Davsion Syloid 245, ES70, ES70X, ES70Y, ES757, Aerosil 812 또는 CS-2133 및 MS-3040이 있다. 실리카가 담체로 사용되기 전에, 바람직하게는 건조 또는 불활성 기체 분위기하에서 또는 1 내지 24 시간 동안 감압하의 100 내지 1000°C의 온도에서 건조 또는 하소(calcining)를 통해 과열 활성화 된다.

[0092] 본 발명에 적합한 담체의 표면 영역은 바람직하게는 10 내지 1000 m²/g (BET방법으로 측정됨)이며, 좀 더 바람직하게는 100 내지 600 m²/g이다. 담체의 공극 부피는 바람직하게는 0.1 내지 4 cm³/g (질소 흡수 방법에 의해 측정됨)이고, 좀 더 바람직하게는 0.2 내지 2 cm³/g이다. 담체의 평균 입자 지름은 바람직하게는 1 내지 500 μm (레이저 입자 크기 분석기에 의해 측정됨), 좀 더 바람직하게는 1 내지 100 μm이다. 전술한 담체 물질중에서, 바람직한 것은 IIA, IIIA, IVA 및 IVB 족으로 구성된 그룹로부터 선택된 금속 산화물로부터 선택된 표면 하이드록시기를 갖는 고체 무기 산화 담체로, 가장 바람직한 것은 실리카, 또는 IIA, IIIA, IVA 및 IVB 족으로 구성된 그룹으로부터 선택된 금속의 할로겐화물(halide of metal)이다. 담체는 낱알(granulate), 구(sphere), 집합체(aggregation) 등과 같은 임의의 형태일 수 있다. 적외선 분석법, 핵자기 공명법, 티타늄 테트라클로라이드 법(titanium tetrachloride method), 또는 알킬 금속 또는 금속 수소화물 적정기법과 같은 임의의 알려진 기술은 담체에 있는 하이드록실 함량을 측정하는데 사용될 수 있다.

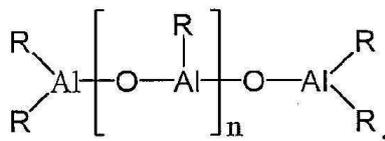
[0093] 이 명세서에서, 화학 활성제는 예를 들어 금속 할로겐화물, 금속 알킬레이트, 금속 알콕실레이트 또는 그들의 혼합물, 좀 더 자세하게는, IIIA, IVB 또는 VB 족으로 구성된 그룹에서 선택된 금속의 할로겐화물, 알킬 화합물, 할로겐화된 알킬 화합물, 또는 금속 알콕시 화합물, 바람직하게는 IIIA, IVB 또는 VB 족으로 구성된 그룹에서 선택된 금속의 할로겐화물, 알킬알루미늄 또는 알루미늄옥산 등이 선택될 수 있다.

[0094] IIIA, IVB 또는 VB 족 금속 할로겐화물로서, 알루미늄 트리클로라이드, 알루미늄 트리브로마이드, 알루미늄 트리이오디드, 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 테트라브로마이드, 티타늄 테트라이오디드, 지르코늄 테트라클로라이드, 지르코늄 테트라브로마이드, 지르코늄 테트라이오디드, 하프늄 테트라클로라이드, 하프늄 테트라브로마이드, 하프늄 테트라이오디드, 바나듐 클로라이드, 바나듐 브로마이드, 바나듐 이오디드 등이 예로 들어질 수 있다. 바람직하게는 티타늄 테트라클로라이드, 알루미늄 트리클로라이드, 지르코늄 테트라클로라이드 및 바나듐 클로라이드, 가장 바람직하게는 티타늄 테트라클로라이드 및 알루미늄 트리클로라이드가 있다.

[0095] 알킬알루미늄으로서, 메틸알루미늄, 에틸알루미늄, 프로필알루미늄, 이소부틸알루미늄, 또는 부틸알루미늄 등이 예로 들어질 수 있다. 바람직하게는 에틸알루미늄 및 이소부틸알루미늄, 가장 바람직하게는 에틸 알루미늄이 있다.

[0096] 할로겐화된 알킬 화합물로서, 메틸알루미늄 모노클로라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 모노클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 프로필알루미늄 모노클로라이드, 프로필알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 모노클로라이드, 이소부틸알루미늄 디클로라이드, 부틸알루미늄 모노클로라이드, 부틸알루미늄 디클로라이드 등이 예로 들어질 수 있다. 바람직하게는 에틸알루미늄 모노클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 모노클로라이드 및 이소부틸알루미늄 디클로라이드, 가장 바람직하게는 에틸알루미늄 모노클로라이드 및 에틸알루미늄 디클로라이드가 있다.

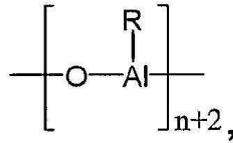
[0097] 알루미늄옥산으로서, 다음과 같은 알루미늄옥산 선형(I) 등이 예로 들어질 수 있다.



[0098]

[0099] 즉, $R_2-(Al(R)-O)_n-AlR_2$,

[0100] 및/또는 다음과 같은 고리형 (II)의 알루미늄옥산:



[0101]

[0102] 즉, $-(Al(R)-O-)_{n+2}$ 이다.

[0103] 상기 구조식 (I) 및 (II)에 있어서, R기의 각각은 동일하거나 다를 수 있고, C₁-C₈ 알킬이다. 상기 알루미늄옥산은 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 또는 부틸알루미늄옥산 등을 포함한다. 상기 구조식에서, 바람직하게는, R기는 동일하고, 메틸, 에틸 또는 이소부틸이고, 가장 바람직하게는 메틸이고, n은 1 내지 50의 정수(integer number)이고, 바람직하게는 10 내지 30에 이르는 정수이다. 전술한 구조식에 의해 표현된 알루미늄옥산, 예를 들어 바람직하게는 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산(EAO), 이소부틸알루미늄옥산(IBAO) 등이 있다.

[0104] 좀 더 상세하게는, 알루미늄옥산은 예를 들어 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 프로필알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 또는 개질된 메틸알루미늄옥산으로부터 선택된다. 바람직하게는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 또는 개질된 메틸알루미늄옥산, 가장 바람직하게는 메틸알루미늄옥산이 있다.

[0105] 담체와 화학 활성제의 반응은 반응을 수행하는 화학 활성제를 갖는 담체의 접촉을 실현할 수 있다면 어떤 방법에 의해서도 실행될 수 있다. 예를 들면, 다음의 방법이 예시될 수 있다.

[0106] 용매가 담체에 첨가되고, 그 후 혼합물이 용매의 끓는점 아래의 온도에서 교반되고, 그 후 화학 활성제 또는 화학 활성제의 용액이 첨가된다. 만일 액체 화학 활성제가 사용되면, 화학 활성제는 직접 첨가될 수 있다. 그러나, 만일 고체 화학 활성제가 사용되면, 고체-상태 화학 활성제는 반드시 먼저 용매에서 용해되어야 하고, 그 후 첨가되어야 한다. 첨가는 적하의 방법으로 이루어진다. 반응은 0.5 내지 24시간 동안 수행되고, 그 후 여과되고, 동일한 용매로 1번 내지 8번 세척된 후 건조된다.

[0107] 본 명세서에서, 사용된 용매는 화학 활성제를 용해할 수 있거나 화학 활성제와 섞일 수 있는 것이라면 무엇이든 사용될 수 있다. 용매는 예를 들어, C₅ 내지 C₁₂ 액체 탄화수소, 방향족 화합물 또는 할로겐화된 탄화수소에서 선택된 것일 수 있고, 이것의 예로는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸(decane), 언데칸(undecane), 도데칸(dodecane), 사이클로헥산, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌(xylene), 클로로-펜탄, 클로로-헥산, 클로로-헵탄, 클로로-옥탄, 클로로-노난, 클로로-데칸, 클로로-언데칸, 클로로-도데칸, 클로로-사이클로헥산, 클로로-톨루엔, 클로로-에틸벤젠, 클로로-자일렌 등이며, 바람직하게는 펜탄, 헥산, 데칸, 사이클로헥산 및 톨루엔이고, 가장 바람직하게는 헥산 및 톨루엔이다.

[0108] 높은 반응 온도가 담체와 화학 활성제의 반응을 도움에도 불구하고, 반응 시간은 그에 따라서 감소할 수 있다. 다른 용매들은 다른 끓는점을 가진다는 점을 생각할 때, 담체와 화학 활성제의 반응 온도는 용매의 끓는 점보다 낮아야 한다는 것은 당업자에게 잘 알려져 있다. 예를 들면, 헥산의 경우 반응 온도는 20 내지 65°C 사이에서 선택될 수 있고, 톨루엔의 경우 20 내지 105°C 사이에서 선택될 수 있다. 따라서, 반응온도가 용매의 선택에 의존하기 때문에, 이러한 관점에서 균일하게 특정할 수 없다. 그러나, 일반적으로 반응 온도는 용매의 끓는점에서 5 내지 10°C 낮은 데서 선택될 수 있다. 반응 시간에 특별한 제한은 없고, 일반적으로 0.5 내지 4시간이 걸릴 수 있다. 높여진 반응 온도의 경우에 있어서, 그에 따라 반응 시간은 짧아질 수 있다.

[0109] 용매의 사용이 항상 필요한 것은 아니라는 것이 지적될 필요가 있다. 담체와 화학 활성제의 반응은 용매가 없는 경우에도 수행될 수 있다. 이 때문에, 화학 활성제는 액체 상태에 있어야 하고, 반응 온도 및 반응 시간은 필요에 따라 적절하게 결정될 것이다. 일반적으로, 반응 온도는 화학 활성제의 끓는점보다 적어도 5 내지 10°C 가량 낮고, 반응 시간은 2 내지 24시간이다. 화학 활성제와 담체 간의 반응이 좀 더 격렬할수록, 더 낮은 반

응 온도가 선택되어야 하고, 결과적으로 반응 시간이 길어진다. 예를 들면, 화학 활성제가 사염화티타늄일 때, 반응 온도는 -30 에서 126℃ 사이일 수 있고, 상응하는 반응 시간은 2 에서 12시간 사이일 수 있다.

- [0110] 본 발명에 따른 복합 담체의 제조시, 상기 마그네슘 화합물의 상기 개질된 담체에 대한 질량비는 1: 0.1 내지 1:40 이고, 바람직하게는 1: 1 내지 1: 10 이다. 반응 온도는 0 내지 130℃이고 반응 시간은 0.1 내지 8시간이다.
- [0111] 본 발명의 방법에 있어서, 상기 마그네슘 화합물은 마그네슘 할로겐화물, 알콕시 마그네슘 할로겐화물, 알콕시 마그네슘 또는 그들의 혼합물로부터 선택된다. 상기 개질된 담체와 마그네슘 화합물의 반응에 있어서, 상기 테트라하이드로퓨란-알코올이 혼합된 용매는 테트라하이드로퓨란-지방족 알코올, 테트라하이드로퓨란-시클릭알코올 또는 테트라하이드로퓨란-방향족 알코올, 또는 나아가서 테트라하이드로퓨란-에탄올로부터 선택된다. 상기 마그네슘 화합물은 바람직하게는 마그네슘 할로겐화물이고, 가장 바람직하게는 염화마그네슘이다.
- [0112] 촉매 지지 단계에서, 사용되는 용매는 본 발명의 분야에서 촉매 지지시 일반적으로 사용되는 것 중 하나일 수 있고, 미네랄 오일(mineral oil)로부터 선택된 것일 수 있고, 다른 액체 탄화수소일 수 있다. 전형적인 용매는 탄소 원자를 5 내지 12 갖는 탄화수소 용매이거나, 또는 염화메틸렌이나, 또는 에틸 에테르 또는 테트라하이드로퓨란과 같은 에테르계 용매와 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매이다. 게다가, 아세톤 또는 에틸 아세테이트 등도 또한 사용될 수 있다. 용매는 바람직하게는 예를 들면 톨루엔 및 자일렌(xylene) 방향족 용매; 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 및 그들의 이성질체와 같은 지방족 용매; 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 헥산과 같은 지환족 용매; 또는 그들의 혼합물, 가장 바람직한 것은 테트라하이드로퓨란, 톨루엔 또는 헥산이다.
- [0113] 지지 단계에서, 용매중의 비메탈로센 올레핀 중합 촉매 농도는 본 발명의 기술에서 일반적으로 사용되는 농도일 수 있고, 통상적으로 0.01 내지 1g 촉매/ml 용매(catalyst/ml solvent)이다.
- [0114] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 이 용매에서 용해되고, 그 후 복합 담체와 용액 포화 방법(solution impregnating method)을 사용하는 포화 단계에서 접촉하고, 동일-부피 포화 방법(equal-volume impregnating method), 또는 여과와 건조에 뒤이은 용액 포화 방법을 통해 포화를 첫째로 포함하고 그 후 동일-부피 포화 방법으로 포화하여 비메탈로센 촉매를 담체 위에 지지하는 방법이다.
- [0115] 나아가서, 본 발명의 선호되는 실시예에 첨가된 두 개의 임의 단계가 다음과 같이 설명된다.
- [0116] 금속 산화물은 일반적으로 표면에 산성 하이드록실기(acidic hydroxyl group)를 갖고 그것은 촉매와 반응하여 비활성화시킬 수 있다. 사용하기 전에, 담체는 진공 또는 불활성 기체 분위기 하에서의 하소(calcining)에 의한 활성을 포함하는 수산기 제거 단계(dehydroxylation step)를 거칠 수 있다. 담체의 활성은 불활성 기체 분위기 또는 1~24시간 동안 감압하에서 100 내지 1000℃에서의 하소에 의해 완성될 수 있다. 이 명세서에서는, 불활성 기체 분위기에 의해, 오직 담체와 반응하는 성분의 최소 양만을 포함하거나 또는 담체와 반응하는 성분이 없는 것을 의미한다. 하소는 바람직하게는 질소 또는 아르곤 분위기하에서 500 내지 800℃의 조건 하에서 2시간 내지 12시간 동안, 바람직하게는 4시간 내지 8시간 동안 수행된다. 열-활성화 이후의 담체가 불활성 기체 분위기하에서 저장되어야 하는 것은 당업자에게 잘 알려져 있다.
- [0117] 본 발명에서, 실리카 담체의 과열 활성화의 목적은 높은 반응기를 갖는 담체 표면을 제공하는 것이다. 건조 온도가 200 내지 500℃일때 쉽게 제거할 수 있는 하이드록실기는 낮은 반응성의 실리콘(silicone)기를 형성하기 위해 표면으로부터 역으로 제거되지만, 건조 온도가 600℃을 넘을 때, 하이드록실기는 강제로 제거되고 물(water)로 치환되어 결과적으로 높은 고리 스트레스(stress)와 매우 높은 반응성의 실리콘기를 형성한다고 보고된다(J. Am. Chem. Soc. 1996, 118: 401). 화학 활성제는 담체 표면의 기능을 불활성 실리콘기로 치환하기 위해 대신 사용될 수 있다.
- [0118] 일반적으로 말하면, 본 발명에서 복합 담체는 본 발명의 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 용액에 직접적으로 접촉할 수 있고, 따라서 높은 활성의 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 지지 단계의 종료 후 획득될 수 있다. 그러나, 본 발명에서는 훨씬 높은 활성의 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매가 획득되는 것이 발견되고, 또한 복합 담체는 바람직하게는 개질된 복합 담체로 처리된다. 이 단계에서 획득된 여분의 활성은 이 처리 단계에 발생한 손실 비용을 증가한다.
- [0119] 이 단계에서, 복합 담체는 화학 처리제와 접촉한다. 용액 포화법(solution impregnating method)은 이 접촉을 위해 사용될 수 있는데, 여기서 복합 담체는 0.5 내지 72시간 동안, 바람직하게는 2 내지 24시간 동안, 가장 바

람직하게는 2 내지 6시간 동안 교반하에 화학 처리제의 용액에서 포화된다.

- [0120] 화학 처리제는 알루미늄옥산, 알킬알루미늄, 보란(borane), 할로겐화물(halide), 알킬 화합물, 알콕시 화합물 또는 알로겐화된 알킬 화합물, 또는 IVA, IVB 또는 VB 족으로 구성된 그룹에서 선택된 금속에서 하나 또는 그 이상 선택된다.
- [0121] IVA, IVB 또는 VB 족은, 예를 들어 실리콘 테트라클로라이드, 실리콘 테트라브로마이드, 실리콘 테트라이오디드, 사염화티타늄, 티타늄 테트라브로마이드, 티타늄 테트라이오디드, 사염화지르코늄, 지르코늄 테트라브로마이드, 지르코늄테트라이오디드, 사염화하프늄, 하프늄 테트라브로마이드, 하프늄 테트라이오디드, 염화바나듐, 바나듐 브로마이드, 바나듐 이오디드 등으로 구성된 기에서 선택된 금속 할로겐화물로 예시될 수 있다. 선호되는 것은 사염화티타늄, 사염화실리콘, 사염화지르코늄 및 염화바나듐; 가장 선호되는 것은 사염화티타늄 및 사염화실리콘이다.
- [0122] 알킬알루미늄은 예를 들어 메틸알루미늄, 에틸알루미늄, 프로필알루미늄, 이소부틸알루미늄 또는 부틸알루미늄 등이다. 바람직한 것은 에틸알루미늄 및 이소부틸알루미늄이고, 가장 바람직한 것은 에틸알루미늄이다.
- [0123] 할로겐화된 알킬 화합물은 예를 들어 메틸알루미늄 모노클로라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 모노클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 프로필알루미늄 모노클로라이드, 프로필알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 모노클로라이드, 이소부틸알루미늄 디클로라이드, 부틸알루미늄 모노클로라이드, 부틸알루미늄 디클로라이드 등으로 예시될 수 있다. 바람직한 것은 에틸알루미늄 모노클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 모노클로라이드 및 이소부틸알루미늄 디클로라이드이고, 가장 바람직한 것은 에틸알루미늄 모노클로라이드 및 에틸알루미늄 디클로라이드이다.
- [0124] 알루미늄옥산은 선형(I) 및/또는 고리형(II)으로서 예시될 수 있고, 예를 들면 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 프로필알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 또는 개질된 메틸알루미늄옥산이 있다. 바람직한 것은 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 또는 개질된 메틸알루미늄옥산이고, 가장 바람직한 것은 메틸알루미늄옥산이다.
- [0125] 화학처리제는 둘 또는 그 이상의 전술한 화합물의 조합물(combination)일 수 있고, 예를 들면, 두 가지의 조합으로서, 사염화실리콘 및 에틸알루미늄, 사염화실리콘 및 메틸알루미늄옥산, 실리콘 테트라브로마이드 및 에틸알루미늄, 실리콘 테트라브로마이드 및 메틸알루미늄옥산, 사염화티타늄 및 에틸알루미늄, 사염화티타늄 및 메틸알루미늄옥산, 사염화실리콘 및 에틸알루미늄 모노클로라이드, 사염화실리콘 및 에틸알루미늄 디클로라이드, 사염화티타늄 및 에틸알루미늄 모노클로라이드, 사염화티타늄 및 에틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 및 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄 모노클로라이드 및 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄 디클로라이드 및 메틸알루미늄옥산 등이 있다. 세 가지의 조합으로서, 사염화티타늄과 에틸알루미늄 및 메틸알루미늄옥산, 사염화실리콘과 에틸알루미늄 및 메틸알루미늄옥산 등이 있다. 두 가지 조합으로서 바람직한 것은 사염화실리콘 및 에틸알루미늄, 사염화실리콘 및 메틸알루미늄옥산, 사염화티타늄 및 에틸알루미늄, 사염화티타늄 및 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄 및 메틸알루미늄옥산이 있고, 가장 바람직하게는 사염화티타늄 및 에틸알루미늄, 사염화티타늄 및 메틸알루미늄옥산이 있다.
- [0126] 복합 담체와 화학 처리제의 반응은 복합 담체와 화학 처리제의 접촉을 실현할 수 있다면 반응을 완료하기 위하여 어떠한 제공된 방법으로도 수행될 수 있고, 예를 들면, 다음의 방법이 예시될 수 있다.
- [0127] 용매가 복합 담체에 첨가되고, 그 후 혼합물은 용매의 끓는점보다 낮은 온도에서 교반되고, 그 후 그 안에 화학 처리제 또는 화학 처리제의 용액이 첨가된다. 만일 액체 화학 처리제가 사용되면, 직접 첨가될 수 있다. 그러나, 만일 고체 화학 처리제가 사용되면, 고체-상태 화학 처리제는 먼저 용매에 용해되어야 하고, 그 후 복합 담체에 첨가되어야 한다. 첨가는 적하에 의해 실시된다. 반응은 0.5 내지 24시간 동안 수행되고, 그 후 여과되고, 같은 용매로 1번 내지 8번 세척된 후 건조된다.
- [0128] 본 명세서에서, 이 단계에서 사용된 용매는 화학 처리제를 용해할 수 있거나 또는 화학 처리제와 섞일 수 있는 임의의 종류를 사용할 수 있다. 예를 들면, C₅ 내지 C₁₂ 액체 탄화수소, 방향족 화합물 또는 펜탄, 헥탄, 옥탄, 노난, 데칸, 언데칸, 도데칸, 사이클로hex산, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 클로로펜탄, 클로로hex산, 클로로헵탄, 클로로옥탄, 클로로노난, 클로로데칸, 클로로언데칸, 클로로도데칸, 클로로사이클로hex산, 클로로톨루엔, 클로로에틸벤젠, 클로로자일렌 등과 같은 할로겐화된 탄화수소에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 펜탄, hex산, 데칸, 사이클로 hex산, 톨루엔이며, 가장 바람직하게는 hex산 및 톨루엔이다.

- [0129] 높은 반응 온도는 복합 담체와 화학 처리제의 반응 진행을 도우며, 반응 시간은 그에 따라서 감소할 수 있다. 반응 온도는 용매의 선택에 의존하고, 일반적으로 반응 온도는 용매의 끓는점보다 5 내지 10℃가 낮은 온도에서 선택되어야 한다. 나아가, 반응 시간에는 특별한 제한이 없다. 상승된 반응 온도의 경우에 있어서, 반응 시간은 그에 따라 짧아질 수 있다.
- [0130] 접촉하는 동안, 복합 담체의 화학 처리제에 대한 비율은 일반적으로 1g: 1 내지 100 밀리몰(millimole), 바람직한 비율은 1g: 2 내지 25 밀리몰이다.
- [0131] 복합 담체가 화학 처리제로 처리된 이후, 개질된 복합 담체를 획득하기 위해 여과되고 세척, 건조 및 흡입건조될 수 있다.
- [0132] 이어지는 촉매 지지 단계에서, 상기 개질된 복합 담체의 상기 비메탈로센 올레핀 중합 촉매에 대한 질량에 의한 비율은 1: 0.01 내지 0.50이고, 바람직하게는 1: 0.05 내지 0.30이다.
- [0133] 복합 담체 또는 개질된 복합 담체는 해당 기술분야에서 알려진 샌드코어(sand core)-여기서 코어는 용매는 통과시키고 고체는 여과시키지 않아서 세척과 여과를 수행한다-를 갖는 깔때기를 통해 봉합된 또는 활성 분위기에서 반복적으로 용매를 세척하는 여과(leaching)와 같은 임의의 방법에 의해 세척되고, 여과되고, 건조되고 흡입 건조될 수 있다. 또는 정지 상태 이후에 상청액(supernatant)을 제거하고, 용매를 다시 첨가하고, 이러한 과정을 반복하여 세척과 여과를 수행하는 디캔팅(decanting); 또는 가장 일반적으로 사용되는 방법으로, 세척되고 여과되어야 하는 질량이 샌드코어를 갖는 깔때기 안으로 들어가고, 흡입여과를 통해 용매를 제거하고, 세척과 여과를 수행하기 위한 용매의 추가와 흡입여과가 뒤따른다. 본 발명에서는, 흡입여과를 포함하는 방법이 선호된다. 세척 및 여과 단계는 바람직하게는 2번 내지 4번 반복된다.
- [0134] 이렇게 획득된 고형 담체는 유동적인 담체 파우더가 얻어질 때까지 감압 하에서 약 0 내지 120℃의 온도에서 건조된다. 건조를 위한 인내력은 사용된 온도, 진공 시스템의 능력 및 봉합된 시스템의 상태에 따라 달라진다.
- [0135] 산소가 없는 엄격한 무수 조건 하에서 수행하는 데 있어 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 전술한 화학 처리 단계 및 지지 단계가 모두 요구된다는 것은 해당 분야의 기술자들에게 잘 알려져 있다. 산소가 없는 엄격한 무수 조건에 의해, 그것은 관련된 시스템에 있는 물과 산소가 지속적으로 10ppm 보다 적다는 것을 의미한다.
- [0136] 획득된 지지된 촉매를 충분히 세척하고, 여과하고, 건조하고 흡입건조하는 것이 높은 활성 촉매의 획득 및 이어지는 좋은 입자 형태를 갖는 중합에 있어서 매우 중요하다는 것은 해당 분야의 기술자들에게 잘 알려져 있다. 세척하고 여과함으로써, 제약받지 않는 물질은 제거될 수 있고, 건조 및 흡입건조함으로써, 반응물과의 친화도(affinity)는 향상될 수 있다.
- [0137] 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 본 발명에 따라 비메탈로센 올레핀 중합 촉매를 담체 위에 지지하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 형성된 유기 실재(organic entity)는 담체이고, 촉매 시스템을 형성하고, 올레핀 단일 중합 및 공중합을 촉진시키는 공촉매(co-catalyst)와 함께 사용될 때 사용될 수 있다. 그러므로 하나의 구체화(embodiment)에서 본 발명은 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매를 지지하는 방법에 의해 제조된 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매에 관한 것이다.
- [0138] 본 발명의 다른 목적은 지지된 비메탈로센 촉매의 용도, 서로 다른 올레핀 간의 올레핀 중합과 공중합(copolymerization)을 실행하는 것이다. 본 발명의 신규방법은 전형적으로 지지되지 않은 Ziegler-Natta 촉매와 관련하여, 형성된 중합 생성물의 낮은 규칙성과 저품질의 중합체 생성물의 생산성의 결함들을 제거한다. 고품질의 생성물을 생산하려는 요구들을 충족하도록, 본 발명에 따라 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매가 올레핀 중합과 공중합 반응의 실행에 사용될 때 더 나은 규칙성의 중합체 생성물이 획득된다.
- [0139] 전술한 목적을 달성하기 위해, 본 발명에 개입된 기술적인 해결책은 다음과 같은 단계들을 포함하는 올레핀 중합과 공중합 반응을 위한 과정이다.
- [0140] 촉매 시스템을 형성하기 위해 본원 발명의 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매와 공촉매(co-catalyst)의 사용, 그리고
- [0141] 올레핀 중합과 공중합 반응을 실행하기 위해 단량체들과 공단량체들을 중합조건하에서 중합 반응기에 도입이다.
- [0142] 주 촉매로써 본 발명의 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 공촉매(co-catalyst)의 지원을 통해 올레핀 중합과 공중합 반응(copolymerization)을 촉진시키는 데에 사용될 수 있다. 이 명세서에서 올레핀은 에틸렌, 프로펜, 1-부텐, 1-헥센, 1-헵텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데켄, 1-운데켄, 1-도데켄, 1-시클로펜텐, 노보넨 및

노르보르나디엔과 같은 C₂ 내지 C₁₀ 올레핀, 디올레핀(diolefin) 또는 시클로올레핀 또는 스티렌(styrene), 1,4-부타디엔, 2,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔 및 1-7옥타디엔, 또는 비닐 초산염(vinyl acetate), 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 부틸 아크릴레이트와 같이 작용기(functional group)를 가진 유기 단량체로부터 선택된다. 이 명세서에서는 본 발명에서의 단일 중합에 의해, 이는 단일 올레핀, 단일 디올레핀, 단일 올레핀 및 작용기를 포함하는 단일 유기 단량체의 중합을 지칭한다는 것을, 공중합에 의해서는 이는 2개 이상의 상기 올레핀, 상기 디올레핀, 상기 시클로올레핀 및 상기 작용기를 포함하는 유기 단량체의 중합을 지칭한다는 것을 지적할 필요가 있다.

[0143] 단량체는 바람직하게는 에틸렌이며, 에틸렌과 공중합될 공단량체는 바람직하게는 프로펜, 1-부텐 및 1-헥센이다.

[0144] 본 발명의 촉매 시스템에서 공촉매는 알킬알루미늄, 알루미늄옥산, 루이스산(Lewis acid), 플루오로보란(fluoroborane) 및 알킬보론 또는 알킬보론 암모늄염이다.

[0145] 일반적으로, 알루미늄옥산은 전술한 선형(I) 및 /또는 고리형(II)으로써 예시될 수도 있다.

[0146] 알킬알루미늄 또는 알킬보론은 다음과 같은 일반식(III)을 가진 화합물이다.



[0148] 식에서 N은 알루미늄 또는 보론이고 R은 구조(I)과 (II)에서 주어진 정의와 동일한 정의를 가지며, 3개 R 기의 각각은 동일하거나 상이하다. 그것의 특별예는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸 알루미늄 염화물, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-sec-부틸알루미늄(tri-sec-butylaluminum), 트리아이소클로펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리아이소헥실알루미늄, 에틸 디메틸 알루미늄, 메틸 디메틸 알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄(tri-p-tolylaluminum), 디메틸알루미늄 메톡사이드(dimethylaluminum methoxide), 디메틸알루미늄 에톡사이드(dimethylaluminum ethoxide), 트리메틸암모늄 테트라페닐알루미늄, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론, 트리메틸암모늄, 테트라페닐보론을 포함한다.

[0149] 루이스산(Lewis acid), 플루오로보란(fluoroborane) 및 알킬보론 또는 알킬보론 암모늄염, 상기 언급된 것들은 다음과 같은 일반식(IV)을 가진 화합물이다.



[0151] 여기서 L은 중성 또는 양성 이온의 루이스산(Lewis acid)이고 H는 수소, N은 알루미늄 또는 보론이며 E 기의 각각은 동일하거나 상이하다. 그리고 E 기의 각각은 6개 내지 12 개 탄소 원자를 가진 아릴이며, 이 때 아릴에서 하나 또는 그 이상 수소가 할로젠, 알콕시 또는 페녹시로 치환될 수 있다. 이의 특별예는 트리메틸암모늄 테트라 페닐보론, 트리메틸암모늄 테트라-(p-톨릴)보론(tetra-(p-tolyl)boron), 트리부틸암모늄 테트라(펜타플루오로페닐)보론, 트리메틸-포스핀 테트라페닐보론, 트리메틸암모늄 테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄 테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄 테트라(피-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모늄 테트라(o-, 또는 p-디메틸 페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄 테트라(p-트리플루오로메틸 페닐)알루미늄, 트리메틸암모늄 테트라(p-트라이플루오로메틸 페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄 테트라(펜타플루오로페닐)알루미늄 N, N-디에틸아닐린 테트라페닐알루미늄, N, N-에틸아닐린 테트라(펜타플루오로페닐)알루미늄 또는 디에틸암모늄 테트라(펜타플루오로페닐)알루미늄 등을 포함한다.

[0152] 본 발명의 올레핀 중합과 공중합에 사용된 공촉매는 바람직하게는 알루미늄옥산, 가장 바람직하게는 메틸알루미늄 옥산이다.

[0153] 올레핀 중합과 공중합 및 현탁공정, 유화공정, 용해공정, 괴상공정 및 기체상 공정을 포함하는 그것의 특별예에 기타 공정이 본 발명의 지지된 비메탈로센 올레핀 중합반응 촉매와 함께 사용될 수 있다. 이 발명에 의하여 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 특히 기체상 공정과 현탁공정에 적합하고 현탁공정에 가장 적합하다.

[0154] 본 발명의 중합과 공중합에 용매가 요구될 때, 용매는 본 발명의 기술분야에서 일반적으로 올레핀 중합과 공중합을 수행하기 위해 공통적으로 사용되는 미네랄 오일(mineral oil) 및 다른 액체 탄화수소로부터 선택될 수 있다. 전형적인 용매는 5개 내지 12개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소 용매이거나 또는 염소 원자에 의해 치환된 탄화수소 용매, 예를 들어 염화메틸렌이거나, 또는 에테르 계 용매(ether based solvent), 예를 들어 에틸 에테르 또는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)이다. 그 밖에 아세톤 또는 에틸아세테이트 등이 사용되기도

한다. 보다 좋게는 톨루엔과 크실렌(xylene)인 방향족 용매, 또는 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 및 그들의 이성체와 같은 6개 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 지방족(aliphatic) 용매, 또는 예를 들어 헥산과 같이 6개 내지 12개의 탄소 원자를 가지는 지환족(cycloaliphatic) 용매, 또는 그것의 혼합물이 선호된다. 본 발명의 중합 촉매로서는 헥산이 가장 선호된다.

[0155] 이 발명의 지지된 비메탈로센 촉매와 공촉매를 중합반응기에 도입하는 방법이 이 발명에서 중요하다. 언급될 방법으로써 본 발명의 지지된 촉매는 주어진 농도로 촉매 현탁액(catalyst suspension)을 형성하기 위해 용매가 더해질 수 있다. 그리고 나서 그 위에 촉매 시스템을 형성하기 위한 공촉매가 추가되고, 그 다음 결과로써 생기는 촉매 시스템이 중합 반응기에 추가될 수 있다. 촉매 현탁액(catalyst suspension)과 공촉매는 개별적으로 중합 반응기에 추가될 수도 있다. 이런 경우에는 공촉매가 중합 반응기에 첨가되기 전에 촉매 현탁액(catalyst suspension)이 또한 추가될 수 있다. 또는 촉매 현탁액(catalyst suspension)이 중합 반응기에 추가되기 전에 공촉매가 추가되거나; 또는 외에, 촉매 현탁액(catalyst suspension)과 공촉매가 다른 공급 포트(feeding port)를 통해 동시에 중합반응기에 추가될 수 있다.

[0156] 대개의 경우, 이런 방법들간에는 차이가 없으며 이들 중 어느 방법이라도 본 발명에 사용될 수 있다. 그러나 촉매 현탁액(catalyst suspension)과 공촉매의 상호작용, 반응기의 불순물과 중합과정의 비용을 고려해 볼 때, 본 발명의 바람직한 방법은 촉매 현탁액(catalyst suspension)을 형성하기 위해 주어진 농도의 중합 용매를 지지된 촉매에 추가하는 것이다. 그리고 나서 그 위에 촉매 시스템을 형성하기 위해 공촉매가 첨가되고 마지막으로 촉매 시스템이 중합 반응기에 추가된다. 촉매 시스템에서 지지된 촉매의 농도와 공촉매의 농도는 본 발명에서 구체적으로 한정되지 않는다. 그러나 바람직한 농도 범위는 0.001~100g의 지지된 촉매/ℓ 중합 용매 및 0.0001~150g 공촉매/ℓ 중합 용매이고 가장 바람직하게는 0.01~1g의 지지된 촉매/ℓ 중합 용매 및 0.0001~100g 공촉매/ℓ 중합 용매이다.

[0157] 본 발명의 올레핀 중합과 공중합 동안에 압력하에 반응이 실행할 것이 요구된다면 그 압력은 일반적으로 그 기술에 사용되는 공통적인 것이고 일반적으로 0.1~10MPa이고 바람직하게는 0.1~4MPa이며 가장 바람직하게는 1~3MPa이다. 고수율의 중합체를 얻기 위해, 더 높은 중합압력은 본 발명의 지지된 비메탈로센 촉매에 의해 올레핀 중합과 공중합을 가속화할 수 있다. 그러나 높은 압력은 저품질의 중합체 조직을 얻을 수 있어 우수한 입자 조직과 건조 후 충분한 유동성을 갖는 중합체 입자를 얻기 어렵다. 따라서 성공적인 후처리의 어려움과 비용을 증가시킨다. 한편 낮은 중합압력은 저하된 활성을 야기할 수 있어서, 결과적으로 중합 공정의 비경제적인 수행을 낳는다.

[0158] 본 발명의 올레핀 중합과 공중합에서 중합 온도는 그 기술에서 같고 일반적으로 40~200℃이다. 저 온도에서 나타나는 중합 활동은 매우 제한적이어서 중합의 비경제적인 수행을 낳는다. 그러나 너무 높은 온도는 저질의 중합체 조직을 낳을 수 있다. 이런 경우에는 우수한 입자 조직과 건조 후 충분한 유동성을 갖는 중합체 입자를 갖는 것이 어렵고, 따라서 성공적인 후처리의 어려움과 비용을 증가시킨다. 본 발명의 올레핀 중합과 공중합에서 중합온도는 바람직하게는 10~100℃이고 가장 바람직하게는 40~90℃이다.

[0159] 본 발명의 지지된 비메탈로센 촉매가 공중합에 사용될 때 공단량체는 배치 모드(batch mode), 혹은 연속 모드(continuous mode)로 중합 반응기에 도입될 수 있다. 목표된 공중합 생산물에 의존하여 공단량체는 중합 생산물의 총량을 기준으로 0.01~50% 상당의 양이 도입될 수 있다.

[0160] 중합체 질량(polymerization mass)과 열과 물질 전달의 분산을 용이하게 하기 위해, 본 발명의 올레핀 중합과 공중합에 교반이 필요한 경우, 닳형(Anchor type), 프로펠러형(propeller-type), 오픈형(open-type) 또는 스크류형(screw-type) 교반 패들(stirring paddle) 등과 같은 교반기 패들이 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직하게는 프로펠러형 교반 패들(propeller-type stirring paddle)이다. 교반 속도는 1~2000rpm이고 바람직하게는 100~600rpm이다.

[0161] 본 발명의 올레핀 중합과 공중합은 수소가 있거나 또는 없는 가운데도 실행될 수 있다. 필요하다면 수소는 중합체 분자량의 개량제(modifying agent)로 첨가될 수 있다. 수소가 있다면 수소 부분압력은 중합압력의 0.01%~99%이며 바람직하게는 중합압력의 0.01~50%이다.

[0162] 이미 거론했듯이 본 발명의 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 특히 현탁공정에 적합하다.

[0163] 그러므로 본 발명의 또 다른 목적은 발명적인 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매와 공촉매를 형성한 촉매 시스템이 사용되는 슬러리 에틸렌 중합(slurry ethylene polymerization)을 제공하는 것이다.

[0164] 본 발명의 슬러리 에틸렌 중합(slurry ethylene polymerization)에서 공촉매는 올레핀 중합과 공중합과 관련하여

여 전술한 것과 동일하다. 구체적으로 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산(EAO), 이소부틸알루미늄옥산(İBAO), 트리메틸알루미늄(TMA), 트리에틸알루미늄(TEA), 트리에틸알루미늄(TİBA), MAO-TEA, MAO-TMA 등과 같은 알루미늄옥산 또는 알킬알루미늄, 또는 그 둘의 혼합물 등에서 선택된 것이며, 바람직하게는 MAO, TEA 또는 TİBA이다.

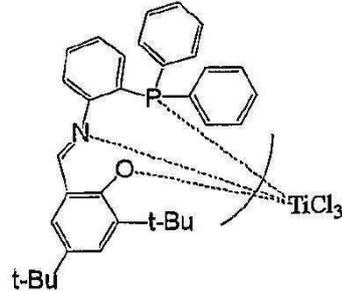
- [0165] 촉매 시스템에서 본 발명의 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매에 있는 전이 금속 원자가 Ti일 때 지지된 메탈로센 촉매에 대한 공촉매의 비율은 Al/Ti=1:1~1000(몰 비율)이고 바람직하게는 Al/Ti=1:1~500(몰 비율)이며, 더욱 바람직하게는 Al/Ti=1:10~500(몰 비율)이다.
- [0166] 본 발명의 슬러리 에틸렌 중합(slurry ethylene polymerization)에서 중합온도는 그 기술에서 전통적이며 일반적으로 10~100℃이고 바람직하게는 10~95℃이며 더욱 바람직하게는 30~95℃이다; 중합압력은 0.1~3.0MPa, 바람직하게는 0.1~2.0MPa이다.
- [0167] 본 발명의 슬러리 에틸렌 중합(slurry ethylene polymerization)은 수소가 있거나 또는 없을 시, 에틸렌의 단일 중합, 에틸렌과 C₃-C₁₂ 올레핀의 공중합을 포함한다. C₃-C₁₂ 올레핀은 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸펜텐-1, 1-헵텐, 1-옥텐, 또는 노보넨 중에서 선택될 수 있다. 이것들 중에 바람직하게는 프로펜, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 노보넨이다; 가장 바람직하게는 프로펜, 1-부텐, 1-헥센이다.
- [0168] 중합체의 용융지수(melting index)을 조정하기 위하여 본 발명의 슬러리 에틸렌 중합(slurry ethylene polymerization)에서 일반적으로 수소는 연쇄 이동제(Chain Transfer Agent)로써 사용된다. 수소는 사용된 전체 기체량을 기준으로 0.01~0.99(부피분율)량이 사용될 수 있다. 바람직하게는 0.01~0.50(부피분율)이다.
- [0169] 본 발명의 슬러리 에틸렌 중합(slurry ethylene polymerization)에 사용된 용매는 5개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 탄화수소 용매이거나 또는 한 개의 염소 원자로 치환한 탄화수소 용매이고 바람직하게는 6개에서 12개까지의 탄소 원자를 가진 방향족 용매이다; 또는 6개에서 10개까지의 탄소 원자를 가진 지방족 용매이다; 6개에서 12개까지의 탄소 원자를 가진 지환족 용매(cycloaliphatic solvent)이고 또는 그것의 혼합물이다.
- [0170] 여기에 구체적으로 언급되지 않은 양상은 발명의 올레핀 중합과 공중합과 관련하여 전술한 것을 참조한다.
- [0171] 발명의 부가적인 특징은 다음의 기재에서 설명될 것이고 그리고 일부분은 기재에서 분명해질 것이며 또는 발명의 실행을 통해 알게 될 수 있다.

실시예

- [0172] 본 발명은 다음의 실시예를 사용함으로써 더 설명된다. 그러나 본 발명이 이러한 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [0173] 중합체들의 벌크 밀도(bulk density)는 중국 기준 GB 1636-79에 의해 측정된다.
- [0174] 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 제조에
- [0175] (실시예 1-1)
- [0176] 고풍성의 복합 담체에 비메탈로센 촉매를 지지하는 과정은 주로 다음 단계를 포함한다.
- [0177] 실리카(Grace 955)는 다공성 고풍 담체로 사용되었고 실리카는 건조되거나 또는 4~8시간 동안 질소 또는 아르곤 분위기하에 500~800℃에서 하소(calcine)되었다. 열활성화 후, 탈수산화된(dehydroxylated) 실리카는 불활성 기체 분위기(inert gas atmosphere)하에 보존된다.
- [0178] 사염화티타늄(Titanium tetrachloride)은 화학 활성제로 사용되었다. 활성화된 담체는 사염화티타늄과 반응하였고, 그리고 나서 개질된 담체를 획득하기 위해 여과되고 세척되고, 건조되고 흡입건조되었다. 사염화티타늄 대 실리카의 질량 비율은 1:40이었다;
- [0179] 염화마그네슘은 용액을 형성하기 위해 테트라히드라퓨란-에탄올 혼합 용매에 용해되었고, 그리고 나서 개질된 담체가 투명한 시스템(transparent system)을 형성하도록 교반 하에 0~60℃에서 충분히 반응하도록 그 용액에 첨가되었다. 반응시간은 1~48시간이었고 바람직하게는 4~24시간였다. 여과되고 세척되고, 건조되고 흡입건조(suction dry)된 후, 복합 담체는 획득되었다. 염화 마그네슘의 수분함량은 질량의 1%미만이고 평균 입자 직경

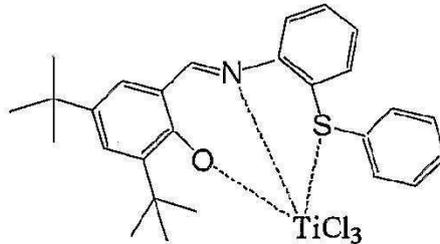
은 1~100 μm , 바람직하게는 20~40 μm 이며; 비표면적은 5~100 m^2/g , 바람직하게는 5~30 m^2/g 이다.

- [0180] 교반하에 용액을 형성하기 위해 무수의 염화마그네슘이 테트라하이드로퓨란-알코올 혼합 용매에 첨가되었다. 상승된 온도는 용해과정 단축에 도움을 주며 온도 범위는 0~60 $^{\circ}\text{C}$ 이고 바람직하게는 40~50 $^{\circ}\text{C}$ 이다.
- [0181] 변형된 복합 담체를 획득하기 위해 메틸알루미늄옥산이 복합 담체의 화학 변형에 사용되었다;
- [0182] 다음과 같은 구조를 가진 비메탈로센 올레핀 중합 촉매가 용매에 용해되었다.



- [0183]
- [0184] 그리고 나서 지지된 비메탈로센 촉매를 형성하기 위해 복합 담체 또는 변형된 복합 담체와 접촉하고, 그리고 나서 세척되고 여과되어, 건조되고 흡입건조되었다.
- [0185] 이렇게 획득된 복합 담체, 변형된 복합 담체 및 지지된 비메탈로센 촉매는 출발 담체(starting carrier)를 닮은 모두 건조된 유동성 고상 분말이다.
- [0186] 본 발명에 관련된 "비메탈로센 올레핀 중합 촉매"는 일반적으로 해당 분야의 기술자에게 알려져 있고 따라서, 본 실시예에서 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 동일한 종류의 촉매 중 하나로 대체될 수 있고, 그리고 반응 단계는 본질적으로 동일했다.
- [0187] 실시예 1-1-1은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-1과 동일했다.
- [0188] 용액을 형성하기 위해 불화마그네슘이 테트라하이드로퓨란-메탄올 혼합 용매에 용해되었다.
- [0189] 실시예 1-1-2는 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-1과 동일했다:
- [0190] 용액을 형성하기 위해 요오드화마그네슘이 테트라하이드로퓨란-프로판올 혼합용매에 용해되었다.
- [0191] 실시예 1-1-3은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-1과 동일했다.
- [0192] 용액을 형성하기 위해 브롬화마그네슘이 테트라하이드로퓨란-부탄올 혼합 용매에 용해되었다.
- [0193] 실시예 1-1-4은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-1과 동일했다.
- [0194] 할로겐화 금속, 염화지르코늄이 화학 활성제로 사용되었다. 개질된 담체를 획득하기 위해 활성화된 담체는 염화지르코늄과 반응하고 그리고 나서 여과되어 세척되고, 건조 및 흡입건조(suction dry)된다.
- [0195] 염화지르코늄 대 실리카의 질량 비율은 1:40이다.
- [0196] 용액을 형성하기 위해 염화마그네슘이 테트라하이드로퓨란-아밀 알코올 혼합 용매에 용해되었다.
- [0197] 실시예 1-1-5은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-1과 동일했다.
- [0198] 용액을 형성하기 위해 염화마그네슘이 테트라하이드로퓨란-헥산을 혼합 용매에 용해되었다.
- [0199] 실시예 1-1-6은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-1과 동일했다.
- [0200] 용액을 형성하기 위해 할로겐화 금속, 브롬화지르코늄이 화학 활성제로 사용되었다. 개질된 담체를 획득하기 위해 활성화된 담체는 브롬화지르코늄과 반응하고 그리고 나서 여과되어 세척되고, 건조되며 흡입건조된다.
- [0201] 브롬화지르코늄 대 실리카의 질량 비율은 1:40이다.
- [0202] 염화마그네슘이 테트라하이드로퓨란-헥산을 혼합 용매에 용해되었다.
- [0203] 실시예 1-1-7은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-1과 동일했다.

- [0204] 할로겐화 금속, 불화알루미늄이 화학 활성제로 사용되었다. 개질된 담체를 획득하기 위해 활성화된 담체는 불화알루미늄과 반응하고 그리고 나서 여과되어 세척되고, 건조되며 흡입건조된다.
- [0205] 불화알루미늄 대 실리카의 질량 비율은 1:40이다;
- [0206] 용액을 형성하기 위해 염화마그네슘이 테트라하이드로퓨란-헵탄올 혼합 용매에 용해되었다.
- [0207] 실시예 1-2는 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-1과 동일했다:
- [0208] 다음의 구조식을 갖는 비메탈로센 올레핀 중합 촉매가 사용되었다:



- [0209]
- [0210] 담체 실리카 (carrier silica)를 열 활성화하기 위한 조건은 건조 또는 100-1000°C 및 2-12시간 동안 감압하에서 하소(calcining)이었다.
- [0211] 염화마그네슘 대 실리카의 질량 비율은 1:0.1이었다.
- [0212] 사염화티타늄이 화학 활성제로 사용되었다.
- [0213] 개질된 담체를 획득하기 위해 열 활성화된 실리카는 주어진 시간 동안 사염화티타늄 용액에 반응되었고, 그리고 나서 여과되어 세척되고, 건조되었다.
- [0214] 반응 시간은 실리카 표면의 사염화티타늄의 적재(loading)에 영향을 가진다. 긴 반응시간은 사염화티타늄의 높은 적재(loading)를 가진 실리카 담체를 갖게 하고, 반대로 짧은 반응시간은 사염화티타늄의 낮은 적재(loading)를 가진 실리카 담체를 갖게 한다. 본 발명을 통해 반응 시간은 바람직하게는 0.5~24시간이고 더 바람직하게는 1-6시간인 것이 밝혀졌다. 반응 온도에는 특별한 제한이 없다.
- [0215] 적은 사염화티타늄은 낮은 반응 온도에서 증발에 의해 시스템으로부터 상실될 수 있고, 이러한 경우에 실리카 담체위의 사염화티타늄의 개선된 적재 효율(improved loading efficiency)에 유리하며, 따라서 사염화티타늄의 적재(loading)를 증가시킨다는 것이 이 발명분야의 기술자에게는 알려져 있다. 올레핀 중합 촉매를 위하여, 사염화티타늄의 높아진 적재(loading)는 올레핀 중합에서 촉매 활동을 증가시키는데 도움이 된다. 그러나 실행에 있어서는 사염화티타늄의 적재(loading)를 증가시키는 것이 쉽지 않다. 일반적으로 동시에 낮은 반응 온도와 긴 반응 시간의 조건이 필요하며, 담체에 투입되기 위해 순수한 사염화티타늄이 종종 필요되고, 상기 투입이 몇 차례 반복될 수 있다. 본 발명의 장점 중 하나는 사염화티타늄의 높은 적재(loading)를 가진 담체가 순한 조건하에 공급될 수 있다는 것이다. 안정하고 단일한 용액을 형성하기 위해 사염화티타늄 용액은 사염화티타늄과 섞일 수 있는 용매와 함께 사염화티타늄 혼합물이 될 수 있으며, 바람직하게는 헥산과 함께 사염화티타늄 용액이 될 수 있다. 헥산은 바람직하게 여과와 세척을 위한 용매로 선택된다.
- [0216] 건조한 후 개질된 실리카 담체는 건조한 유동성 있는 분말이다.
- [0217] 테트라하이드로퓨란-알코올 혼합 용매는 테트라하이드로퓨란-시클로 알코올 혼합 용매로 대체되었고, 특히 테트라하이드로퓨란-시클로헥산올이 본 실시예에 사용되었다.
- [0218] 사용된 마그네슘 혼합물은 알콕시 마그네슘 할로겐화물(alkoxy magnesium halide)로 대체되었고, 구체적으로는 MgClOCH₃ 이 본 실시예에 사용되었다.
- [0219] 복합 담체의 화학적인 변형을 위해 사용된 개질제는 예를 들어, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄 등의 알킬알루미늄으로 대체되었다.

- [0220] 실시예 1-2-1은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-2와 동일했다:
- [0221] 테트라하이드로푸란-알코올 혼합 용매가 테트라하이드로푸란-시클로펜탄올로 대체되었다.
- [0222] 사용된 마그네슘 화합물은 $MgClOCH_2CH_3$ 으로 대체되었다.
- [0223] 복합 담체의 화학적인 변형을 위한 개질제는 트리에틸알루미늄으로 대체되었다.
- [0224] 실시예 1-2-2는 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-2와 동일했다.
- [0225] 테트라하이드로푸란-알코올 혼합 용매가 테트라하이드로푸란-시클로옥탄올로 대체되었다.
- [0226] 사용된 마그네슘 화합물은 $MgClOC_4H_9$ 으로 대체되었다;
- [0227] 복합 담체의 화학적인 변형을 위한 개질제는 트라이이소부틸알루미늄으로 대체되었다.
- [0228] 실시예 1-2-3은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-2와 동일했다:
- [0229] 사용된 마그네슘 화합물은 $MgBrOCH_3$ 으로 대체되었다.
- [0230] 실시예 1-2-4는 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-2와 동일했다:
- [0231] 사용된 마그네슘 화합물은 $MgBrOCH_2CH_3$ 으로 대체되었다.
- [0232] 실시예 1-2-5는 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-2와 동일했다:
- [0233] 사용된 마그네슘 화합물은 $MgBrOC_4H_9$ 으로 대체되었다.
- [0234] 실시예 1-3은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-1과 동일했다:
- [0235] 담체 실리카 (carrier silica)를 열 활성화하기 위한 조건은 건조하거나 또는 1~24시간 동안 아르곤 분위기하에 하소(calcining)하는 것이다.
- [0236] 염화마그네슘 대 실리카의 질량 비율은 1:10이었다.
- [0237] 실시예 1-4는 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-1 내지 1-3과 동일했다.
- [0238] 복합 담체를 획득하기 위해, 실리카는 열 활성화되지는 않았지만 염화 마그네슘과 직접적으로 반응했다; 염화 마그네슘 대 실리카의 질량 비율은 1:1이었다.
- [0239] 실시예 1-5는 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-1 내지 1-3과 동일했다.
- [0240] 개질된 복합 담체를 제조하기 위해, 복합 담체는 화학 처리제로 처리되기보다 직접적으로 비메탈로센 올레핀 중합 촉매와 반응하였다.
- [0241] 실시예 1-6는 동시에, 다음 2개의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-1 내지 1-3과 동일했다.
- [0242] 복합 담체를 획득하기 위해, 실리카는 열 활성화되지는 않았지만 염화 마그네슘과 직접적으로 반응했다; 염화 마그네슘 대 실리카의 질량 비율은 1:1이었다.
- [0243] 개질된 복합 담체를 제조하기 위해, 복합 담체는 화학 처리제로 처리되기보다 직접적으로 비메탈로센 올레핀 중합 촉매와 반응하였다.
- [0244] 실시예 1-7은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-1 내지 1-3 또는 1-4 내지 1-6과 동일했다.
- [0245] 담체로서 다공성 고체는 알루미늄, 산화마그네슘, 산화티타늄, 산화지르코늄, 산화토륨 및 염화마그네슘과 같은 II A, III A, IV A 및 IV B 기로 구성된 그룹으로부터 선택된 금속의 고형 무기 산화물 또는 할로겐화물로 대체되었다.
- [0246] 실시예 1-8은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-1 내지 1-3 또는 1-4 내지 1-6과 동일했다.
- [0247] 개질된 복합 담체를 제조하기 위해 사용된 화학 처리제는 메틸알루미늄옥산과 사염화티타늄의 혼합물로 대체되었다;
- [0248] 테트라하이드로푸란-알코올 혼합 용매는 예를 들어, 테트라하이드로푸란-페닐메탄올, 테트라하이드로푸란-페닐

에탄올, 테트라하이드로퓨란-페닐부탄올, 테트라하이드로퓨란-나프틸 메탄올, 테트라하이드로퓨란-나프틸 에탄올, 테트라하이드로퓨란-나프틸 부탄올 등과 같은 테트라하이드로퓨란-방향족알코올로 대체되었다.

[0249] 마그네슘 화합물은 예를 들어 $Mg(OCH_3)_2$, $Mg(OCH_2CH_3)_2$, $Mg(OC_4H_9)_2$ 등과 같은 알콕시마그네슘으로 대체되었다.

[0250] 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매 제조에는 다음의 실시예를 더 포함한다.

[0251] (실시예 I-1)

[0252] 다음 실시예에서 높은 활성의 복합 담체에 비메탈로센 촉매를 지지하는 방법은 주로 다음의 단계를 포함한다:

[0253] 지지된 촉매의 제조:

[0254] 담체의 열활성화: ES70형 실리카 (Ineos Corp.)는 6시간 동안 질소 기체 분위기하에 650°C의 일정한 온도에서 유체화 및 과열 활성화(overheat activated)되었다.

[0255] 개질된 담체의 제조:

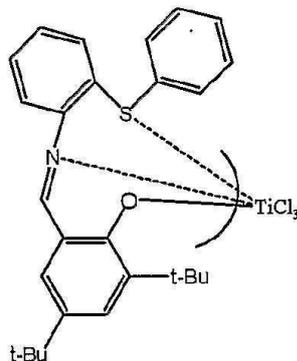
[0256] 개질된 담체를 획득하기 위해, 과열 활성화(overheat activated)된 ES70 실리카 2g은 교반하에 40ml의 톨루엔이 첨가되었고 다음으로 10ml의 $TiCl_4$ (5v/v% $TiCl_4$ 헥산용액)이 첨가되었으며 16시간 동안 20°C에서 반응되었다. 그리고 나서 20ml×3 톨루엔으로 세척되고 여과되어 마지막으로 진공건조되었다.

[0257] 복합 담체의 제조:

[0258] 개질된 복합 담체를 획득하기 위해, 무수 염화마그네슘 2g에 40ml의 THF가 첨가되었고, 무수에탄올(absolute ethanol)이 한 방울씩 첨가되었고, 2시간 동안의 교반하에 50°C에서 완전히 용해된 후에, 개질된 담체 2g이 더 첨가되었으며, 4시간 동안 50°C에서 교반이 계속되다가 그 혼합물이 20ml×4 톨루엔으로 세척되고 여과되어 마지막으로 진공건조되었다. 염화 마그네슘의 수분함량은 질량의 1%미만이어야 하고 평균 입자 직경(average particle diameter)은 30 μm; 비표면적(specific surface area)은 25m²/g이었다. 복합 담체의 제조에서, 투명한 시스템(transparent system)을 형성하도록 교반하에 50°C에서 충분한 반응이 필요하다. 반응 시간은 4시간이 사용된다.

[0259] 개질된 복합 담체의 제조: 복합 담체 4g에 40ml의 톨루엔이 첨가된 후에, 4.0ml의 메틸알루미늄옥산(10wt%MAO 톨루엔용액)과 20ml의 $TiCl_4$ (5v/v% $TiCl_4$ 헥산용액)이 한 방울씩 첨가되었고, 2시간의 교반하에 20°C에서 반응되었다. 혼합물이 30ml의 톨루엔으로 세척되고 여과되었으며 최종적으로 진공건조된 다음 개질된 복합 담체가 획득되었다.

[0260] 지지된 비메탈로센 촉매의 제조: 다음의 구조식을 갖는 비메탈로센 촉매0.120g에



[0261]

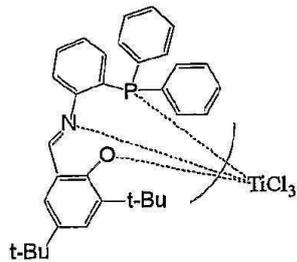
[0262] 1.52ml의 테트라하이드로퓨란(THF)용매가 첨가되었고, 완전히 용해될 때까지 50°C로 가열되고, 개질된 복합 담체 4g이 첨가되었으며, 2시간 동안 충분히 교반되었으며, 12시간 동안 지속되다가 진공 건조되어 결과적으로, 지지된 비메탈로센 촉매가 획득되었다.

[0263] 이렇게 획득된 복합 담체, 개질된 복합 담체 및 지지된 비메탈로센 촉매는 출발 담체를 닮은 모두 건조한 유동성 고형 분말이다.

- [0264] 촉매는 CAT I-1로써 기록되었다.
- [0265] CAT I-1 을 사용한 중합 과정:
- [0266] 에틸렌의 단일중합: 지지된 촉매 50mg, 공촉매로써 메틸알루미늄옥산(MAO)용액(10wt% 농도를 가진) 5ml 및 용매로서 헥산 5L 가 동시에 10L의 중합 압력솥(polymerization autoclave)에 첨가되었고, 250rpm 속도로 교반이 시작되었으며, 2.0MPa의 중합 압력이 도달될 때까지 에틸렌 공급(feeding)이 지속되었으며 에틸렌의 단일중합이 50℃에서 실행되었다. 중합체 735g이 건조된 후 획득되었다.
- [0267] 중합의 결과는 촉매가 활성화에 매우 안정적이었으며, 14.7 KgPE/g cat 이었다는 것을 나타낸다. 중합에서 에틸렌은 안정적인 속도로 소비된다. 결과로써 생기는 중합체의 겉보기 밀도는 0.330g/cm³이었다.
- [0268] 실시예 I-1-1은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0269] 불화티타늄(Titanium fluoride)이 화학 활성화제로 사용되었다.
- [0270] 열 활성화된 담체는 불화티타늄(Titanium fluoride)과 반응하였고, 그리고 나서 여과되고 세척되고, 건조되고 흡입건조(suction dry)되어, 복합 담체가 획득되었다.
- [0271] 용액을 형성하기 위하여 불화마그네슘은 테트라하이드로퓨란-메탄올 혼합 용매에 용해되었다.
- [0272] 촉매는 CAT I-1-1로 기록되었다.
- [0273] 중합 과정은 CAT I-1을 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0274] 실시예 I-1-2은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0275] 실리카 ES70X은 8시간 동안 질소 기체 분위기하의 500℃에서 하소되었다.
- [0276] 브롬화티타늄(titanium bromide)이 화학 활성화제로 사용되었다;
- [0277] 개질된 담체를 획득하기 위하여 활성화된 담체는 브롬화티타늄과 반응하였고, 그 다음으로 여과되고 세척되고, 건조 및 흡입건조(suction dry)되었다.
- [0278] 용액을 형성하기 위하여 요오드화마그네슘은 테트라하이드로퓨란-프로판올 혼합 용매에 용해되었다.
- [0279] 촉매는 CAT I-1-2로 기록되었다.
- [0280] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0281] 실시예 I-1-3은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0282] 실리카 Grace 948은 6시간 동안 아르곤 기체 분위기하의 500℃에서 하소(calcine)되었다.
- [0283] 요오드화티타늄이 화학 활성화제로 사용되었다.
- [0284] 개질된 담체를 획득하기 위하여 활성화된 담체는 요오드화티타늄과 반응하였고, 그 다음으로 여과되고 세척되고, 건조 및 흡입건조(suction dry)되었다.
- [0285] 용액을 형성하기 위하여 브롬화마그네슘은 테트라하이드로퓨란-부탄올 혼합 용매에 용해되었다.
- [0286] 촉매는 CAT I-1-3로 기록되었다.
- [0287] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0288] 실시예 I-1-4은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0289] 실리카 Grace SP9-485는 5시간 동안 질소 기체 분위기하의 700℃에서 하소(calcine)되었다.
- [0290] 염화지르코늄이 화학 활성화제로 사용되었다.
- [0291] 개질된 담체를 획득하기 위하여 활성화된 담체는 염화지르코늄과 반응하였고, 그 다음으로 여과되고 세척되고, 건조 및 흡입건조(suction dry)되었다.
- [0292] 용액을 형성하기 위하여 염화마그네슘이 테트라하이드로퓨란-아밀알코올 혼합 용매에 용해되었다.
- [0293] 촉매는 CAT I-1-4로 기록되었다.

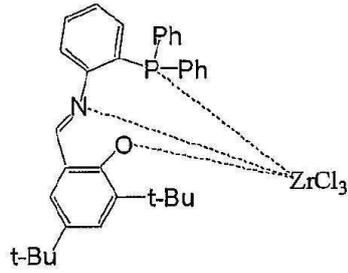
- [0294] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0295] 실시예 I-1-5은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0296] 실리카 Grace SP9-10046는 4시간 동안 아르곤 기체 분위기하의 800℃에서 하소(calcine)되었다.
- [0297] 불화지르코늄이 화학 활성제로 사용되었다.
- [0298] 개질된 담체를 획득하기 위하여 활성화된 담체는 불화지르코늄과 반응하였고, 그 다음으로 여과되고 세척되고, 건조 및 흡입건조(suction dry)되었다.
- [0299] 용액을 형성하기 위하여 염화마그네슘이 테트라하이드로퓨란-헥산을 혼합 용매에 용해되었다.
- [0300] 촉매는 CAT I-1-5로 기록되었다.
- [0301] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0302] 실시예 I-1-6은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0303] 실리카 EP10X는 6시간 동안 질소 기체 분위기하의 600℃에서 하소(calcine)되었다.
- [0304] 브롬화지르코늄이 화학 활성제로 사용되었다.
- [0305] 개질된 담체를 획득하기 위하여 활성화된 담체는 브롬화지르코늄과 반응하였고, 그 다음으로 여과되고 세척되고, 건조 및 흡입건조(suction dry)되었다.
- [0306] 용액을 형성하기 위하여 염화마그네슘이 테트라하이드로퓨란-헥산을 혼합 용매에 용해되었다.
- [0307] 촉매는 CAT I-1-6로 기록되었다.
- [0308] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0309] 실시예 I-1-7은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0310] 실리카 CS-2133은 18시간 동안 질소 기체 분위기하의 300℃에서 하소(calcine)되었다.
- [0311] 요오드화지르코늄이 화학 활성제로 사용되었다.
- [0312] 개질된 담체를 획득하기 위하여 활성화된 담체는 요오드화지르코늄과 반응하였고, 그 다음으로 여과되고 세척되고, 건조 및 흡입건조(suction dry)되었다.
- [0313] 용액을 형성하기 위하여 염화마그네슘이 테트라하이드로퓨란-헥산을 혼합 용매에 용해되었다.
- [0314] 촉매는 CAT I-1-7로 기록되었다.
- [0315] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0316] 실시예 I-1-8은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0317] 실리카 MS-3040은 1시간 동안 질소 기체 분위기하에 1000℃에서 하소(calcine)되었다.
- [0318] 염화알루미늄이 화학 활성제로 사용되었다.
- [0319] 개질된 담체를 획득하기 위하여 활성화된 담체는 염화알루미늄과 반응하였고, 그 다음으로 여과되고 세척되고, 건조 및 흡입건조(suction dry)되었다.
- [0320] 용액을 형성하기 위하여 염화마그네슘이 테트라하이드로퓨란-헵탄을 혼합 용매에 용해되었다.
- [0321] 촉매는 CAT I-1-8로 기록되었다.
- [0322] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0323] 실시예 I-1-9은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0324] 중공 실리카 (hollow silica)가 실리카로 사용되었고, 그리고 24시간 동안 질소 기체 분위기하에 100℃에서 건조되었다.
- [0325] 브롬화알루미늄이 화학 활성제로 사용되었다.

- [0326] 개질된 담체를 획득하기 위하여 활성화된 담체는 브롬화알루미늄과 반응하였고, 그 다음으로 여과되고 세척되고, 건조 및 흡입건조(suction dry)되었다.
- [0327] 용액을 형성하기 위하여 염화마그네슘이 테트라하이드로퓨란-에탄올 혼합 용매에 용해되었다.
- [0328] 촉매는 CAT I-1-9로 기록되었다.
- [0329] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0330] 실시예 I-1-10은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0331] 요오드화알루미늄이 화학 활성화제로 사용되었다;
- [0332] 개질된 담체를 획득하기 위하여 활성화된 담체는 브롬화알루미늄과 반응하였고, 그 다음으로 여과되고 세척되고, 건조 및 흡입건조(suction dry)되었다.
- [0333] 용액을 형성하기 위하여 염화마그네슘이 테트라하이드로퓨란-에탄올 혼합 용매에 용해되었다.
- [0334] 촉매는 CAT I-1-10로 기록되었다.
- [0335] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0336] 실시예 I-2는 본질적으로 실시예 I-1 과 동일했다:
- [0337] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음과 같은 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.

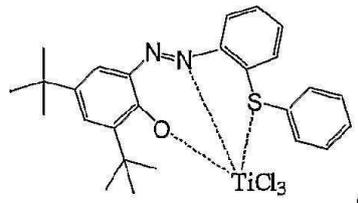


- [0338]
- [0339] 담체 실리카를 열 활성화하는 조건은 6시간 동안 질소 기체 분위기하에 600℃에서 하소(calcining)이다.
- [0340] 염화마그네슘 대 실리카의 질량 비율은 1:0.1이다.
- [0341] 사염화티타늄이 화학 활성화제로 사용되었다.
- [0342] 개질된 담체를 획득하기 위하여 과열 활성화된 실리카는 티타늄 테트라클로라이드-헥산과 4시간 동안 반응하였고, 그 다음으로 여과되고 그리고 헥산으로 세 차례 세척되고, 그리고 건조되었다.
- [0343] 건조 후, 개질된 실리카 담체는 건조한 유동성 분말이다.
- [0344] 촉매는 CAT I-2로 기록되었다.
- [0345] 테트라하이드로퓨란-알코올 혼합 용매는 테트라하이드로퓨란-시클로헥산올로 대체되었다;
- [0346] 사용된 마그네슘화합물은 MgClOCH₃ 로 대체되었다.
- [0347] 복합 담체의 화학변형을 위한 개질제는 트리에틸알루미늄으로 대체되었다.
- [0348] 다음의 변화를 제외하고는 실시예 I-2-1는 본질적으로 실시예 I-2와 동일했다:
- [0349] 테트라하이드로퓨란-알코올 혼합 용매는 테트라하이드로퓨란-시클로펜탄올로 대체되었다;
- [0350] 사용된 마그네슘화합물은 MgClOCH₂CH₃ 로 대체되었다.
- [0351] 복합 담체의 화학변형을 위한 개질제는 트리메틸알루미늄으로 대체되었다.

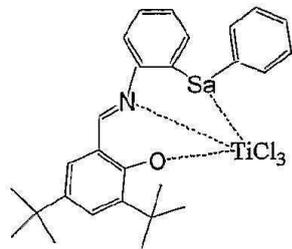
[0352] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음과 같은 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



- [0353] 촉매는 CAT I-2-1로 기록되었다.
- [0354] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0355] 실시예 I-2-2는 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-2와 동일했다.
- [0356] 테트라하이드로퓨란-알코올 혼합 용매는 테트라하이드로퓨란-시클로옥탄올로 대체되었다.
- [0357] 사용된 마그네슘화합물은 $MgClO_4H_9$ 로 대체되었다.
- [0358] 복합 담체의 화학변형을 위한 개질제는 트리이소부틸알루미늄으로 대체되었다.
- [0359] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음과 같은 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.

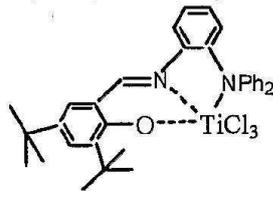


- [0361] 촉매는 CAT I-2-2로 기록되었다.
- [0362] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0363] 실시예 I-2-3는 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-2와 동일했다.
- [0364] 사용된 마그네슘화합물은 $MgBrOCH_3$ 로 대체되었다.
- [0365] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음과 같은 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.

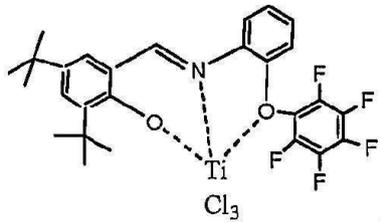


- [0367] 촉매는 CAT I-2-3로 기록되었다.
- [0368] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0369] 실시예 I-2-4는 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-2와 동일했다.
- [0370] 사용된 마그네슘화합물은 $MgBrOCH_2CH_3$ 로 대체되었다.

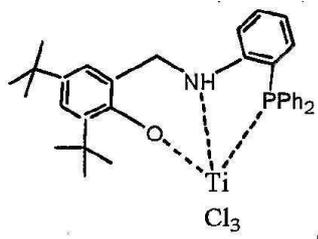
[0372] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음과 같은 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



- [0373] 촉매는 CAT I-2-4로 기록되었다.
- [0374] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0375] 실시예 I-2-5는 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-2와 동일했다.
- [0376] 사용된 마그네슘화합물은 MgBrOC₄H₉로 대체되었다.
- [0377] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음과 같은 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.

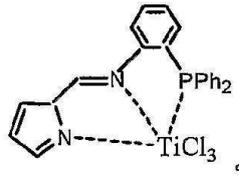


- [0379] 촉매는 CAT I-2-5로 기록되었다.
- [0380] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0381] 실시예 I-3은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0382] 담체 실리카를 열 활성화하는 조건은 건조 또는 아르곤 기체 분위기하에서 8시간 동안 하소(calcining)이다;
- [0383] 염화마그네슘 대 실리카의 질량 비율은 1:10이다.
- [0384] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음과 같은 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



- [0385] 촉매는 CAT I-3로 기록되었다.
- [0386] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0387] 실시예 I-4는 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-1 과 동일했다.
- [0388] 실리카는 열활성화되지는 않았지만, 복합 담체를 획득하기 위하여 염화마그네슘과 직접적으로 반응되었다. 염화 마그네슘 대 실리카의 질량 비율은 1:1이었다.

[0391] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음과 같은 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다:



[0392]

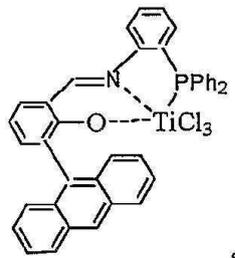
[0393] 촉매는 CAT I-4로 기록되었다.

[0394] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.

[0395] 실시예 I-5는 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-1 과 동일했다.

[0396] 개질된 복합 담체를 제조하기 위하여 복합 담체는 화학 처리제로 처리되기보다는 비메탈로센 올레핀 중합 촉매와 직접적으로 반응하였다.

[0397] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음과 같은 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



[0398]

[0399] 촉매는 CAT I-5로 기록되었다.

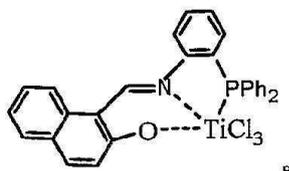
[0400] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.

[0401] 실시예 I-6은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-1 과 동일했다.

[0402] 실리카는 열활성화되지는 않았지만, 복합 담체를 획득하기 위하여 염화마그네슘과 직접적으로 반응되었다. 염화마그네슘 대 실리카의 질량 비율은 1:1이었다.

[0403] 개질된 복합 담체를 제조하기 위하여 복합 담체는 화학 처리제로 처리되기보다는 직접적으로 비메탈로센 올레핀 중합 촉매와 반응하였다.

[0404] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음과 같은 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



[0405]

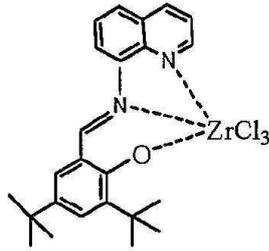
[0406] 촉매는 CAT I-6로 기록되었다.

[0407] 중합 과정은 CAT I-1를 사용한 실시예 I-1 과 동일했다.

[0408] 실시예 I-7은 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 I-1 과 동일했다.

[0409] 산화마그네슘이 담체로 사용되었다.

[0410] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음과 같은 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



[0411]

[0412] 촉매는 CAT I-7로 기록되었다.

표 1

[0413] 실시예 I-1 내지 I-7 로부터의 중합 결과 (에틸렌 단일중합은 10L의 중합 탱크(tank)안에서, 2시간 동안 2.0MPa의 중합 압력하에 50℃에서 실행되었다.)

지지된 촉매	촉매의 활성(KgPE/gCat)	중합체의 벌크밀도(g/cm ³)
CAT I-1	14.7	0.330
CAT I-1-1	11.4	0.322
CAT I-1-2	13.8	0.325
CAT I-1-3	12.4	0.323
CAT I-1-4	14.2	0.328
CAT I-1-5	12.5	0.312
CAT I-1-6	13.2	0.315
CAT I-1-7	12.6	0.302
CAT I-1-8	11.7	0.325
CAT I-1-9	10.9	0.314
CAT I-1-10	10.3	0.312
CAT I-2	10.1	0.294
CAT I-2-1	10.6	0.272
CAT I-2-2	9.4	0.265
CAT I-2-3	8.7	0.274
CAT I-2-4	5.5	0.255
CAT I-2-5	8.6	0.286
CAT I-3	6.8	0.245
CAT I-4	4.7	0.225
CAT I-5	2.7	0.215
CAT I-6	4.6	0.27
CAT I-7	2.6	0.205

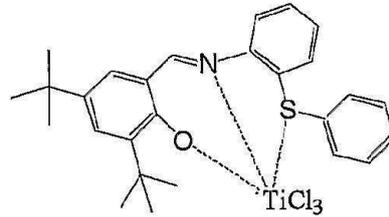
[0414] 올레핀 중합과 공중합에서 발명의 비메탈로센 올레핀 중합 촉매 사용 예.

[0415] 다음의 예에서, 본 발명의 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 올레핀 중합과 공중합에서 제조되고 사용된다.

[0416] (참고예 2-1)

[0417] 지지된 촉매의 제조: ES70 모델 실리카(Crosfield Corp의 생산품)은 6시간 동안 질소 기체 분위기하에 650℃의 일정한 온도에서 유체화되고 활성화되었다. 무수염화마그네슘을 획득하기 위하여, 분해된(analytic) 순수한 염화마그네슘이 500℃에서 3시간 동안 하소되었다. 복합 담체 5g을 획득하기 위하여 무수염화마그네슘 3g에 질소 기체 분위기하에(각각의 물과 산소의 량은 5ppm미만이다.) 정제된 테트라하이드로퓨란(THF) 60ml이 첨가되었고, 그리고 나서 정제된 무수에틸알코올 2.5ml가 한 방울씩 더해졌고, 열 활성화된 ES70 담체 3g이 더

첨가되었으며, 다음으로 18시간 동안의 교반하에 20℃에서 반응되었으며, 그 혼합물은 30mlX4 톨루엔으로 세척되고 여과되었으며, 최종적으로 진공건조되었다. 그 복합 담체 5g에 톨루엔 50ml이 첨가되었고, 그리고 나서 5ml의 메틸알루미늄옥산(10wt%MAO 톨루엔용액)과 25ml의 TiCl₄(5v/v% TiCl₄ 헥산용액)이 한 방울씩 첨가되었고, 16시간의 교반 아래 20℃에서 반응되었다. 그 혼합물이 30ml×4 톨루엔으로 세척되고 여과되었으며 최종적으로 진공건조되었고 그리고 나서 다음의 구조식을 가지는 비메탈로센 촉매 0.5g을 포함하는 톨루엔용액 20ml이 첨가되었다.



[0418]

[0419] 그리고 20℃에서 6시간 동안 교반시켜 반응하였고, 4.5g의 촉매 전구체를 획득하기 위해, 결과로써 생기는 용액이 30ml×4 톨루엔으로 세척되고 여과되었고, 최종적으로 진공건조되었으며, 그리고 나서 전술한 구조를 가진 비메탈로센 촉매 1.12g을 가진 THF 용액이 똑같은 양으로 스며들게 되었고, 지지된 비메탈로센 촉매를 획득하기 위해 최종적으로 진공건조되었다. 촉매는 CAT1로 기록되었다.

[0420]

(실시예 2-1)

[0421]

지지된 촉매의 제조: 참고예 2-1로부터 열 활성화된 ES70 실리카 2g에 톨루엔 40ml이 첨가되었고 교반 후 10ml의 TiCl₄(5v/v% TiCl₄ 헥산액)이 더 첨가되었으며, 20℃에서 16시간 동안 반응하였으며, 그리고 나서 20ml×3 톨루엔으로 여과되었고, 최종적으로 진공건조되었다. 복합 담체 2.9g을 획득하기 위하여 무수염화마그네슘 2g에 THF 40ml이 첨가되었고, 무수에틸알코올 5ml이 한 방울씩 첨가되었으며, 전술한 담체가 첨가되었고 4시간 동안 50℃에서 교반되고 나서 혼합물은 20ml×4 톨루엔으로 세척되고 여과되었으며, 최종적으로 진공건조되었다. 복합 담체에 40ml의 톨루엔이 첨가되었고, 2.9ml의 메틸알루미늄옥산(15wt% MAO 톨루엔액)과 15ml의 TiCl₄(5v/v% TiCl₄ 헥산용액)이 한 방울씩 첨가되었고, 2시간의 교반 아래 20℃에서 반응되었다. 촉매 전구체를 획득하기 위해 그 혼합물이 30ml의 톨루엔으로 세척되고 여과되었으며 최종적으로 진공건조되었고 그리고 나서 0.256g의 비메탈로센 촉매/톨루엔용액 이 더 첨가되었으며, 16시간 동안 교반 아래 20℃에서 반응하였고, 다음으로 혼합물이 30ml×3의 톨루엔으로 세척되고 여과되었으며, 진공건조되었다. 동일한 양의 주입을 수행하기 위하여 촉매 전구체 0.5g에는 비메탈로센 촉매 0.125g으로 포화된 THF 용액이 첨가되었고, 동질화(homogenous)되기 위해 충분히 휘저어졌으며, 그리고 나서 지지된 비메탈로센 촉매를 획득하기 위해 진공건조되었고 촉매는 CAT2로 기록되었다.

[0422]

(실시예 2-2)

[0423]

에틸렌의 단일중합 : 10L의 회분식(batch)중합 탱크에 지지된 촉매 CAT2 46mg, MAO 용액 8ml(15wt%의 농도를 가진) 및 용매로서 헥산 5L가 동시에 첨가되었고 그리고 나서 250rpm의 속도로 교반이 시작되었고, 그리고 에틸렌 공급(feeding)은 중합 탱크(tank)가 2.0MPa의 중합압력에 도달할 때까지 지속되었으며, 에틸렌 단일중합은 3시간 동안 55℃에서 실행되었다.

[0424]

(실시예 2-3)

[0425]

수소의 존재하에 에틸렌의 중합 : 지지된 촉매 CAT2 31.2mg, MAO 톨루엔 용액 3.1ml(15wt%의 농도를 가진) 및 헥산 1L 가 동시에 2L의 압력솥(autoclave)에 첨가되었고, 에틸렌의 단일중합은 수소가 존재한 상태에서, 500rpm의 교반 속도 및 2시간 동안의 2.0MPa 중합압력하에 실행되었다. 여기서 수소 압력은 0.1MPa 이었다.

[0426]

(실시예 2-4)

[0427]

수소의 존재하에 에틸렌과 프로펜의 공중합 : 수소 압력은 0.15MPa이고 250rpm의 교반 속도와 2.0MPa 중합압력하에, 공중합을 실행하기 위해 지지된 촉매 CAT2 40mg, MAO 톨루엔 용액 9ml(15wt%의 농도를 가진) 및 헥산 5L 가 동시에 10L의 압력솥(autoclave)에 첨가되었다. 에틸렌 공급(feeding)이 압력솥(autoclave)으로 7분 동안

지속된 후, 계량 펌프(metering pump)에 의해 프로펜 단량체 65g가 더해지고, 47분 후 프로펜 80g이 첨가되고, 90분 후 프로펜 75g이 첨가되고, 에틸렌과 프로펜의 공중합은 50℃에서 3시간 동안 실행되었다.

- [0428] (실시예 2-5)
- [0429] 에탄올과 부탄의 공중합: 500rpm의 교반 속도와 2.0MPa 중합압력하에, 공중합을 실행하기 위해 지지된 촉매 CAT2 19.5mg, MAO 톨루엔 용액 2ml(15wt%의 농도를 가진) 및 헥산 1L가 동시에 2L의 압력솥(autoclave)에 첨가되었다. 에틸렌 공급(feeding)이 압력솥으로(autoclave)로 5분 동안 지속된 후, 1-부텐 40g이 더해졌고, 에틸렌과 1-부텐의 공중합이 50℃에서 2시간 동안 실행되었다.
- [0430] (실시예 2-6)
- [0431] 수소의 존재하에 에틸렌과 부텐의 공중합: 수소 압력은 0.1MPa이고 500rpm의 교반 속도와 2.0MPa 중합압력하에, 공중합을 실행하기 위해 지지된 촉매 CAT2 25mg, MAO 톨루엔 용액 2.5ml(15wt%의 농도를 가진) 및 헥산 1L가 동시에 2L의 압력솥(autoclave)에 첨가되었다. 에틸렌 공급(feeding)이 5분 동안 지속된 후, 부텐 단량체 50g이 첨가되고, 에틸렌과 1-부텐의 공중합은 50℃에서 2시간 동안 실행되었다.
- [0432] (실시예 2-7)
- [0433] 에탄올과 헥센의 공중합: 500rpm의 교반 속도와 2.0MPa 중합압력하에, 공중합을 실행하기 위해, 지지된 촉매 CAT2 16.3mg, MAO 톨루엔 용액 1.6ml(15wt%의 농도를 가진) 및 헥산 1L가 동시에 2L의 압력솥(autoclave)에 첨가되었다. 에틸렌 공급(feeding)이 5분 동안 지속된 후, 헥센-1 30g이 첨가되었고, 에틸렌과 1-헥센의 공중합이 50℃에서 2시간 동안 실행되었다.
- [0434] (실시예 2-8)
- [0435] 수소의 존재하에 에틸렌과 헥센의 공중합: 수소 압력은 0.19MPa이고 500rpm의 교반 속도와 2.0MPa 중합압력하에, 공중합을 실행하기 위해 지지된 촉매 CAT2 32mg, MAO 톨루엔 용액 3.2ml(15wt%의 농도를 가진) 및 헥산 1L가 동시에 2L의 압력솥(autoclave)에 첨가되었다. 에틸렌 공급(feeding)이 5분 동안 지속된 후, 헥센-1 50g이 더해지고, 에틸렌과 1-헥센의 공중합은 50℃에서 2시간 동안 실행되었다.
- [0436] (실시예 2-9)
- [0437] 지지된 촉매의 제조: 참고예 2-1에서 열 활성화된 ES70 실리카 5g에 헥산 25ml와 $TiCl_4(5v/v\% TiCl_4$ 헥산용액) 25ml가 첨가되었고, 35℃에서 5시간 동안 교반하에 반응했으며 그리고 나서 30ml×3 헥산으로 세척되고 여과되고 진공건조되었다. 촉매 CAT3 은 실시예 2-1을 따라 제조되었다.
- [0438] (실시예 2-10)
- [0439] 에틸렌의 단일중합: 2L의 압력솥(autoclave)에 지지된 촉매 CAT3 26mg, MAO 용액 2.6ml(10wt%의 농도를 가진) 및 헥산 1L가 동시에 첨가되었고, 교반은 500rpm의 속도로 시작되었고, 중합압력이 2.0MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 에틸렌 단일중합은 50℃에서 2시간 동안 실행되었다.
- [0440] (실시예 2-11)
- [0441] 에틸렌 단일중합: 폴리에틸렌 분말 100ml가 2L의 중합 탱크(tank)에 첨가되었으며, 촉매 CAT3 20mg과 MAO 톨루엔 용액 2ml가 더 첨가되었고, 2시간 동안의 500rpm의 교반 속도와 2.0MPa 반응 압력하에 60℃에서 반응되었다.
- [0442] (실시예 2-12)
- [0443] 에틸렌의 단일중합: 2L의 압력솥(autoclave)에 지지된 촉매 CAT3 21.5mg, TEA/헥산용액 4ml(0.5M) 및 헥산 1L가 동시에 첨가되었고, 교반은 500rpm의 속도로 시작되었고, 중합압력이 2.0MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 에틸렌 단일중합은 2시간 동안 50℃에서 실행되었다.
- [0444] (실시예 2-13)
- [0445] 에틸렌의 단일중합: 2L의 압력솥(autoclave)에 지지된 촉매 CAT3 16mg, TiBA/헥산용액 3.2ml(15wt%) 및 헥산 1L가 동시에 첨가되었고, 교반은 250rpm의 속도로 시작되었고, 중합압력이 2.0MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 에틸렌 단일중합은 2시간 동안 70℃에서 실행되었다.
- [0446] (실시예 2-14)

- [0447] 500rpm의 교반 속도와 2.0MPa 중합압력하에, 공중합을 실행하기 위해 지지된 촉매 CAT3 18mg, MAO 톨루엔 용액 1.8ml(15wt%의 농도를 가진) 및 헥산 1L가 동시에 2L의 압력솥(autoclave)에 첨가되었다. 에틸렌 공급(feeding)이 13분 동안 지속된 후, 프로펜 단량체 40g이 더해지고, 에틸렌과 프로펜의 공중합은 50℃에서 2시간 동안 실행되었다.
- [0448] (실시예 2-15)
- [0449] 수소의 존재하에 에틸렌의 단일중합: 지지된 촉매 CAT3 600mg, MAO 톨루엔 용액 60ml(10wt%의 농도를 가진) 및 헥산 5L가 함께 4L의 프리믹스 탱크(premix tank)에 첨가되었고 촉매 시스템의 프리믹스(premix tank)는 교반 500rpm의 속도로 실행되었고, 그리고 나서 수소압력이 0.25rpm이고 400rpm의 교반 속도와 2.0MPa 중합압력하에 현탁액 중합을 실행하기 위해 미리 혼합된 촉매 시스템과 헥산 80L가 175L의 탱크(tank)에 함께 첨가되었으며, 에틸렌의 중합은 65℃에서 2시간 동안 실행되었다. 그리고 나서 반응은 종료되었다.
- [0450] (실시예 2-16)
- [0451] 에틸렌의 단일중합: 2L의 압력솥(autoclave)에 지지된 촉매 CAT3 18.8mg, 티타늄에 대한 보론의 몰비(molar ratio)가 100인 트리부틸암모늄테트라(펜타플루오로보론)보론 및 헥산 1L가 동시에 첨가되었고, 교반은 500rpm의 속도로 시작되었고, 중합압력이 2.0MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 에틸렌 단일중합은 2시간 동안 50℃에서 실행되었다. 그리고 나서 반응은 종료되었다.
- [0452] (실시예 2-17)
- [0453] 에틸렌과 옥텐의 공중합: 300rpm의 교반 속도와 2.0MPa 중합압력하에 공중합을 실행하기 위해, 지지된 촉매 CAT3 20.2mg, MAO 톨루엔 용액 2.0ml(10wt%의 농도를 가진) 및 헥산 1L가 동시에 2L의 압력솥(autoclave)에 첨가되었다. 에틸렌 공급(feeding)이 13분 동안 지속된 후, 1-옥텐 단량체 40g이 첨가되고, 에틸렌과 옥텐의 공중합은 50℃에서 2시간 동안 실행되었다. 그리고 나서 반응은 종료되었다.
- [0454] (실시예 2-18)
- [0455] 에틸렌과 노보넨의 공중합: 300rpm의 교반 속도와 2.0MPa 중합압력하에 공중합을 실행하기 위해, 지지된 촉매 CAT3 21.8mg, MAO 톨루엔 용액 2.2ml(10wt%의 농도를 가진) 및 헥산 1L가 동시에 2L의 압력솥(autoclave)에 첨가되었다. 에틸렌 공급(feeding)이 13분 동안 지속된 후, 노보넨 단량체 55g이 더해지고, 에틸렌과 노보넨의 공중합은 50℃에서 2시간 동안 실행되었다. 그리고 나서 반응은 종료되었다.
- [0456] 다음의 실시예에서 본 발명의 좀 더 많은 지지된 비메탈로센 올레핀 촉매가 올레핀 중합과 공중합에서 제조되었고 사용되었다.
- [0457] (실시예 II-1)
- [0458] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 1-1 과 동일했다:
- [0459] 실리카는 ES757로 대체되었다.
- [0460] 촉매는 CAT II-1로 기록되었다.
- [0461] (1)촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1
- [0462] 에틸렌의 단일중합: 지지된 촉매 50mg, 공촉매로서 트리에틸알루미늄(TEA)용액(15wt%의 농도를 가진) 5ml 및 용매로서의 헥산 5L가 동시에 10L의 중합압력솥(autoclave)에 첨가되었고, 교반은 250rpm의 속도로 시작되었고, 중합압력이 2.0MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 에틸렌 단일중합은 50℃에서 실행되었다. 중합체 770g이 건조 후 획득되었다.
- [0463] (2)촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 2
- [0464] 수소의 존재하에 에틸렌의 단일 중합: 지지된 촉매 250mg, 공촉매로서 메틸알루미늄옥산(MAO)용액(10wt%의 농도를 가진) 250ml 및 용매로서의 톨루엔 5L이 동시에 10L의 중합압력솥(autoclave)에 첨가되었고, 교반은 400rpm의 속도로 시작되었고, 압력이 0.3MPa에 도달할 때까지 수소가 첨가되었으며, 중합압력이 0.8MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 에틸렌 단일중합은 100℃에서 수소가 있는 가운데 실행되었다. 중합체 1425g이 건조된 후 획득되었다.

- [0465] (3)촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 3
- [0466] 에틸렌과 부텐의 공중합: 10L의 중합압력솥(autoclave)에 지지된 촉매 40mg, 공촉매로써 트리에틸알루미늄(TEA)용액(15wt%의 농도를 가진) 28ml 및 용매로써의 데칸 5L이 동시에 첨가되었고, 교반은 400rpm의 속도로 시작되었고, 0.3MPa에 도달할 때까지 수소가 첨가되었으며, 중합압력이 0.2MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 5분 후 부텐 40g이 주입되었고, 에틸렌과 부텐의 공중합은 80℃에서 실행되었다. 중합체 520g이 건조된 후 획득되었다.
- [0467] (4)촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 4
- [0468] 에틸렌과 헥센의 공중합: 10L의 중합압력솥(autoclave)에 지지된 촉매 20mg, 공촉매로서 트리아소부틸알루미늄(IBAL)용액(15wt%의 농도를 가진) 25ml 및 용매로서의 옥탄 5L이 동시에 첨가되었고, 교반은 400rpm의 속도로 시작되었고, 0.3MPa에 도달할 때까지 수소가 첨가되었으며, 중합압력이 0.85MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 5분 후 헥센 20g이 주입되었고, 에틸렌과 헥센의 공중합은 60℃에서 실행되었다. 중합체 92g이 건조된 후 획득되었다.
- [0469] (5)촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 5
- [0470] 에틸렌과 노보넨의 공중합: 10L의 중합압력솥(autoclave)에 지지된 촉매 120mg, 공촉매로서 에틸알루미늄옥산(EAO)용액(15wt%의 농도를 가진) 24ml 및 용매로서 에틸벤젠 5L가 동시에 첨가되었고, 교반은 100rpm의 속도로 시작되었고, 중합압력이 0.60MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 5분 후 노보넨 30g이 주입되었고, 에틸렌과 노보넨의 공중합은 120℃에서 실행되었다. 중합체 888g이 건조된 후 획득되었다.
- [0471] (6)촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 6
- [0472] 에틸렌과 메틸메타크릴레이트의 공중합: 10L의 중합압력솥(autoclave)에 지지된 촉매 2.05g, 공촉매로서 트리에틸알루미늄(TEA)용액(15wt%의 농도를 가진) 1400ml 및 용매로서 p-자일렌(p-xylene) 5L가 동시에 첨가되었고, 교반은 500rpm의 속도로 시작되었고, 중합압력이 0.40MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 5분 후 메틸메타크릴레이트 100g이 주입되었고, 에틸렌과 메틸메타크릴레이트의 공중합은 110℃에서 실행되었다. 중합체 2460g이 건조된 후 획득되었다.
- [0473] (7)촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 7
- [0474] 에틸렌과 프로펜의 공중합: 10L의 중합압력솥(autoclave)에 지지된 촉매 72mg, 트리메틸암모늄테트라페닐보론 용액(15g/L의 농도를 가진) 2ml 및 용매로써의 헥산 5L가 동시에 첨가되었고, 교반은 150rpm의 속도로 시작되었고, 중합압력이 0.85MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 5분 후 프로펜 60g이 주입되었고, 에틸렌과 프로펜의 공중합은 80℃에서 실행되었다. 중합체 388.8g이 건조된 후 획득되었다.
- [0475] (8)촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 8
- [0476] 에틸렌과 옥텐의 공중합: 10L의 중합압력솥(autoclave)에 지지된 촉매 276mg, 트리메틸-포스핀테트라페닐보론 용액(10g/L의 농도를 가진) 1ml 및 용매로써의 헥산 5L가 동시에 첨가되었고, 교반은 150rpm의 속도로 시작되었고, 5분 후 옥텐 45g이 주입되었고, 중합압력이 0.85MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 에틸렌과 옥텐의 공중합은 80℃에서 실행되었다. 중합체 883.2g이 건조된 후 획득되었다.
- [0477] (9)촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 9
- [0478] 에틸렌의 단일중합: 지지된 촉매 164mg, 트리아소부틸보론 용액(20g/L의 농도를 가진) 5ml 및 용매로서 헥산 5L가 동시에 10L의 중합압력솥(autoclave)에 첨가되었고, 교반은 150rpm의 속도로 시작되었고, 중합압력이 0.85MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 에틸렌의 단일중합은 80℃에서 실행되었다. 중합체 1262.8g이 건조된 후 획득되었다.
- [0479] (10)촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 10
- [0480] 에틸렌과 스티렌의 공중합: 10L의 중합압력솥(autoclave)에 지지된 촉매 40mg, 공촉매로서 트리에틸알루미늄(TEA) 용액(15wt%의 농도를 가진) 28ml 및 용매로써의 헥산 5L가 동시에 10L의 중합압력솥(autoclave)에 첨가되었고, 교반은 400rpm의 속도로 시작되었고, 중합압력이 0.85MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 5분 후 스티렌 40g이 주입되었고, 에틸렌과 스티렌 공중합은 80℃에서 실행되었다. 중합체 64g이 건조된 후 획득되었다.

- [0481] (11)촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 11
- [0482] 수소의 존재하에 에틸렌과 스티렌의 공중합: 10L의 중합압력솥(autoclave)에 지지된 촉매 40mg, 공촉매로서 트리에틸알루미늄(TEA) 용액(15wt%의 농도를 가진) 28ml 및 용매로서 헥산 5L가 동시에 첨가되었고, 교반은 400rpm의 속도로 시작되었고, 0.3MPa에 도달할 때까지 수소는 첨가되었으며 중합압력이 0.85MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 5분 후 스티렌 40g이 주입되었고, 에틸렌과 스티렌 공중합은 80℃에서 실행되었다. 중합체 44g이 건조된 후 획득되었다.
- [0483] (12)촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 12
- [0484] 에틸렌의 단일중합: 지지된 촉매 200mg, 트리에틸알루미늄 (15wt%의 농도를 가진) 20ml 및 용매로서 헥산 0.2L 및 무수염화나트륨 100g이 동시에 10L의 고압 가스-상(Gas-phase) 중합 탱크(tank)에 첨가되었고, 교반은 50rpm의 속도로 시작되었고, 중합압력이 2.0MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 에틸렌의 기상(Gas phase) 중합은 80℃에서 실행되었다. 염화나트륨이 제거된 후 중합체 680g이 건조 후 획득되었다.
- [0485] (13)촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 13
- [0486] 에틸렌과 헥센의 공중합: 지지된 촉매 200mg, 트리에틸알루미늄(15wt%의 농도를 가진) 20ml, 용매로서 헥산 0.2L과 무수염화나트륨 100g이 동시에 10L의 고압 기상(Gas phase) 중합 탱크(tank)에 첨가되었고, 교반은 50rpm의 속도로 시작되었고, 중합압력이 2.0MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 5분 후 헥센 50g이 첨가되었으며 에틸렌과 헥센의 기상(Gas phase) 공중합은 80℃에서 실행되었다. 염화나트륨이 제거된 후 중합체 540g이 건조 후 획득되었다.
- [0487] (14)촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 14
- [0488] 에틸렌과 옥텐의 공중합: 지지된 촉매 200mg, 트리에틸알루미늄 (15wt%의 농도를 가진) 20ml, 용매로서 헥산 0.2L과 무수염화나트륨 100g이 동시에 10L의 고압 기상(Gas phase) 중합 탱크(tank)에 첨가되었고, 교반은 50rpm의 속도로 시작되었고, 중합압력이 2.0MPa에 도달할 때까지 에틸렌 공급(feeding)은 지속되었으며, 5분 후 옥텐 50g이 첨가되었으며 에틸렌과 옥텐의 가스-상(Gas phase) 공중합은 80℃에서 실행되었다. 염화나트륨이 제거된 후 중합체 500g이 건조 후 획득되었다.
- [0489] (실시예 II-2)
- [0490] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다:
- [0491] 복합 담체를 획득하기 위하여, 복합 담체의 제조에서 무수염화마그네슘 2g 에 THF 40ml이 첨가되었고, 무수에틸알코올 5ml이 한 방울씩 첨가되었고, 2시간 동안의 교반 하에 50℃에서 완전히 용해한 후에, 열 활성화된 ES70 실리카 2g이 직접적으로 더 첨가되었으며, 4시간 동안 50℃에서 교반이 지속됐다가, 그리고 나서 그 혼합물이 20ml×4 톨루엔으로 세척되고 여과되었고, 최종적으로 진공건조되었다.
- [0492] 촉매는 CAT II-2로 기록되었다.
- [0493] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0494] (실시예 II-3)
- [0495] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다:
- [0496] 실리카는 표면에 카르복시기를 가지는 폴리스티렌 담체로 대체되었고, 그리고 질소 기체 분위기하에 100℃에서 24시간 동안 건조가 실행되었다.
- [0497] 불화티타늄(titanium fluoride)가 화학 활성화제로 사용되었다.
- [0498] 촉매는 CAT II-3 로 기록되었다.
- [0499] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0500] (실시예 II-4)
- [0501] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다.
- [0502] 실리카는 지르코니아(zirconia) 담체로 대체되었고, 그리고 질소 기체 분위기하에 500℃에서 8시간 동안 하소(calcing)가 실행되었다.

- [0503] 브롬화티타늄이 화학 활성제로 사용되었다.
- [0504] 촉매는 CAT II-4로 기록되었다.
- [0505] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0506] (실시예 II-5)
- [0507] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다:
- [0508] 실리카는 산화티타늄 담체로 대체되었고, 그리고 질소 기체 분위기하에 400℃에서 2시간 동안 하소(calcining)가 실행되었다.
- [0509] 금속 할로겐화물(metal halide)인 요오드화 티타늄이 화학 활성제로 사용되었다.
- [0510] 촉매는 CAT II-5로 기록되었다.
- [0511] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0512] (실시예 II-6)
- [0513] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다.
- [0514] 실리카는 다공성 점토(porous clay)로 대체되었고, 그리고 100℃에서 12시간 동안 건조가 실행되었다.
- [0515] 금속 할로겐화물(metal halide)인 염화지르코늄이 화학 활성제로 사용되었다.
- [0516] 촉매는 CAT II-6로 기록되었다.
- [0517] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0518] (실시예 II-7)
- [0519] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다.
- [0520] 실리카는 고령토(kaolin)로 대체되었고, 그리고 질소 기체 분위기하에 150℃에서 24시간 동안 건조가 실행되었다.
- [0521] 금속 할로겐화물(metal halide)인 불화지르코늄이 화학 활성제로 사용되었다.
- [0522] 촉매는 CAT II-7로 기록되었다.
- [0523] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0524] (실시예 II-8)
- [0525] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다.
- [0526] 실리카는 규조토(diatomite)로 대체되었고, 그리고 250℃에서 16시간 동안 건조가 실행되었다.
- [0527] 금속 할로겐화물(metal halide)인 브롬화지르코늄이 화학 활성제로 사용되었다;
- [0528] 촉매는 CAT II-8로 기록되었다.
- [0529] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0530] (실시예 II-9)
- [0531] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다.
- [0532] 실리카는 염화폴리비닐 담체로 대체되었고, 그리고 100℃에서 12시간 동안 건조가 실행되었다.
- [0533] 금속 할로겐화물(metal halide)인 요오드화지르코늄이 화학 활성제로 사용되었다.
- [0534] 촉매는 CAT II-9로 기록되었다.
- [0535] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0536] (실시예 II-10)

- [0537] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다.
- [0538] 실리카는 폴리메타크릴레이트(polymethacrylate) 담체로 대체되었고, 그리고 질소 기체 분위기하에 150℃에서 8 시간 동안 건조가 실행되었다.
- [0539] 금속 할로겐화물(metal halide)인 불화알루미늄이 화학 활성제로 사용되었다.
- [0540] 촉매는 CAT II-10로 기록되었다.
- [0541] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0542] (실시예 II-11)
- [0543] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다.
- [0544] 실리카는 실리카와 산화티타늄의 혼합 담체로 대체되었고, 그리고 질소 기체 분위기하에 400℃에서 8시간 동안 하소(calcining)가 실행되었다.
- [0545] 금속 할로겐화물(metal halide)인 브롬화알루미늄이 화학 활성제로 사용되었다.
- [0546] 촉매는 CAT II-11로 기록되었다.
- [0547] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0548] (실시예 II-12)
- [0549] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다.
- [0550] 실리카가 질소 기체 분위기하에 400℃에서 12시간 동안 하소하였던 곳에서 실리카는 브롬화마그네슘과 함께 실리카의 복합 담체로 대체되었다.
- [0551] 금속 할로겐화물(metal halide)인 요오드화알루미늄이 화학 활성제로 사용되었다.
- [0552] 촉매는 CAT II-12로 기록되었다.
- [0553] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0554] (실시예 II-13)
- [0555] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다.
- [0556] 실리카는 벤토나이트(bentonite)로 대체되었고 질소 기체 분위기하에 200℃에서 8시간 동안 건조가 실행되었다.
- [0557] 촉매는 CAT II-13로 기록되었다.
- [0558] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0559] (실시예 II-14)
- [0560] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다.
- [0561] 실리카는 산화지르코늄과 산화마그네슘의 혼합 담체로 대체되었고, 그리고 그 혼합 담체의 하소(calcining)는 질소 기체 분위기하에 450℃에서 6시간 동안 실행되었다.
- [0562] 촉매는 CAT II-14로 기록되었다.
- [0563] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0564] (실시예 II-15)
- [0565] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다.
- [0566] 실리카는 MCM-41형 분자체(molecular sieve)로 대체되었고, 질소 기체 분위기하에 350℃에서 4시간 동안 하소(calcining)가 실행되었다.
- [0567] 촉매는 CAT II-15로 기록되었다.

- [0568] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0569] (실시예 II-16)
- [0570] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다.
- [0571] 실리카는 몬모릴로나이트(montmorillonite)를 가진 실리카의 혼합 담체로 대체되었고, 그리고 그 혼합 담체의 하소(calcining)는 질소 기체 분위기하에 200℃에서 12시간 동안 실행되었다.
- [0572] 촉매는 CAT II-16로 기록되었다.
- [0573] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0574] (실시예 II-17)
- [0575] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다.
- [0576] 열 활성화한 실리카의 조건은 질소 기체 분위기하에 400℃에서 8시간 동안 하소(calcining)이다.
- [0577] 촉매는 CAT II-17로 기록되었다.
- [0578] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0579] (실시예 II-18)
- [0580] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다.
- [0581] 열 활성화한 실리카의 조건은 아르곤 기체 분위기하에 200℃에서 12시간 동안 하소(calcining)이다.
- [0582] 촉매는 CAT II-18로 기록되었다.
- [0583] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0584] (실시예 II-19)
- [0585] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 II-1 과 동일했다.
- [0586] 열 활성화한 실리카의 조건은 질소 기체 분위기하에 100℃에서 24시간 동안 건조하는 것이었다.
- [0587] 촉매는 CAT II-19로 기록되었다.
- [0588] 에틸렌 단일중합은 촉매 CAT II-1를 사용한 중합 방법 1과 동일했다.
- [0589] 하기 표2는 실시예 II-1 내지 II-19로부터의 중합 결과 (10L의 중합 탱크(tank)가 사용되었고, 중합 시간은 2시간이었다).

표 2

씨포트된 비메탈로센 촉매 번호	중합 방법	공촉매	용매 1L당		중합 온도 (°C)	용매	중합 유형	중합 압력 (MPa)	촉매의 활성 (KgPE/gCat)	벌크밀도 (g/cm ³)
			사용된 촉매의 양(g)	사용된 공촉매의 양(g)						
CAT II - 1	1	TEA	0.01	0.15	50	액산	에틸렌 단일중합	2.0	15.4	0.35
CAT II - 1	2	MAO	0.10	1.0	100	블루엔	수소의 존재하에 에틸렌 단일중합 (수소 0.3MPa)	0.8	5.7	0.34
CAT II - 1	3	TEA	0.008	0.56	80	데칸	에틸렌과 부텐의 공중합(부텐 40g)	0.2	1.3	0.33
CAT II - 1	4	IBAL	0.004	148.5	60	옥탄	에틸렌과 엑센의 공중합 (엑센 20g)	0.85	4.6	0.27
CAT II - 1	5	EAO	0.024	116.6	120	에틸벤젠	에틸렌과 노보넨의 공중합 (노보넨 30g)	0.60	7.4	0.28
CAT II - 1	6	TEA	0.41	56	110	p-자일렌	에틸렌과 메틸메타크릴레이트의 공중합 (메틸메타크릴레이트 100g)	0.40	1.2	0.25
CAT II - 1	7	트라이메틸암모늄테트라페닐보론 트라이메틸포스핀테트라페닐보론	0.0144	0.03	80	액산	에틸렌과 프로펜의 공중합 (프로펜 60g)	0.85	5.4	0.29
CAT II - 1	8	트라이메틸포스핀테트라페닐보론	0.0552	0.002	80	액산	에틸렌과 옥텐의 공중합 (옥텐 45g)	0.85	3.2	0.30
CAT II - 1	9	트라이이소부틸보론	0.0328	0.02	80	액산	에틸렌 단일중합	0.85	7.7	0.30
CAT II - 1	10	TEA	0.008	0.56	80	액산	에틸렌과 스티렌의 공중합 (스티렌 40g)	0.85	1.6	0.33
CAT II - 1	11	TEA	0.008	0.56	80	액산	에틸렌과 스티렌의 공중합 (수소 0.3MPa, 스티렌 40g)	0.85	1.1	0.33
CAT II - 1	12	TEA	0.04	-	80	-	기상 (Gas phase) 에틸렌의 단일중합	2.0	3.4	0.32
CAT II - 1	13	TEA	0.04	-	80	-	기상 (Gas phase) 에틸렌과 엑센의 단일중합 (엑센 50g)	2.0	2.7	0.31
CAT II - 1	14	TEA	0.04	-	80	-	기상 (Gas phase) 에틸렌과 옥텐의 단일중합 (옥텐 50g)	2.0	2.5	0.30

[0590]

씨포트린 비메탈로센 촉매 번호	중합 방법	공촉 매	용매 1L당		중합온도 (°C)	용매	중합 유형	중합 압력 (MPa)	촉매의 활성 (KgPE/gCat)	벌크밀도 (g/cm ³)
			사용된 촉매의 양(g)	사용된 공촉매의 양(g)						
CAT II - 2	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	11.2	0.31
CAT II - 3	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	9.7	0.28
CAT II - 4	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	7.6	0.27
CAT II - 5	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	8.4	0.30
CAT II - 6	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	10.4	0.27
CAT II - 7	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	9.4	0.29
CAT II - 8	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	10.1	0.30
CAT II - 9	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	7.2	0.27
CAT II - 10	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	6.4	0.26
CAT II - 11	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	11.8	0.32
CAT II - 12	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	12.1	0.32
CAT II - 13	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	8.8	0.29
CAT II - 14	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	5.7	0.28
CAT II - 15	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	10.7	0.30
CAT II - 16	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	11.4	0.30
CAT II - 17	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	14.7	0.34
CAT II - 18	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	14.1	0.33
CAT II - 19	1	TEA	0.01	0.15	85	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	13.7	0.30

[0591]

[0592]

현탁액 중합(slurry polymerization)에서 발명의 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 실시예.

[0593]

다음의 실시예에서, 본 발명의 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 슬러리 에틸렌 중합(slurry ethylene polymerization)에 제조되었고 사용되었다.

[0594]

(실시예 3-1)

[0595]

지지된 비메탈로센 촉매의 제조

[0596]

(1)실리카의 열 활성화

[0597]

ES70 실리카(Ineos Corp 제품)는 질소 기체 분위기하에 하소되었다(calcining). 하소(calcining)의 조건은: 5 °C/min의 가열속도, 0.5 시간 동안 일정한 200°C의 온도, 0.5 시간 동안 일정한 400°C 온도, 4시간 동안 일정한 600°C 온도 및 최종적으로 질소 기체 분위기하에 공기 냉각이다. 담체는 ES70-650 담체로 기록되었다.

[0598]

(2)개질된 담체의 제조

[0599]

ES70-650 담체 10g에 톨루엔 200ml이 첨가되었고, 교반하면서 TiCl₄(5v/v% TiCl₄ 헥산용액) 50ml가 첨가되었고, 20°C에서 16시간 동안 교반하여 반응되었고, 그리고 나서 전체 150ml의 톨루엔으로 세 차례에 걸쳐 여과되었고 세척되었으며, 건조 및 흡입건조(suction dry)되었다.

[0600]

(3)복합 담체의 제조

[0601]

무수 염화마그네슘을 획득하기 위하여, 분해된(analytic) 순수한 염화마그네슘이 가열된 공기 분위기(air atmosphere)하에 500°C에서 3시간 동안 하소되었다. 무수 및 무산소 질소 기체 분위기하에 (물과 산소, 각각의 함량은 5ppm미만이었다.) 무수염화마그네슘 10g에 테트라하이드로퓨란 200ml이 첨가되었고, 무수에틸알코올(4일 간 3A 분자체(molecular sieve)로 처리된) 25ml가 한 방울씩 첨가되었다. 복합 담체 19.9g을 획득하기 위하여,

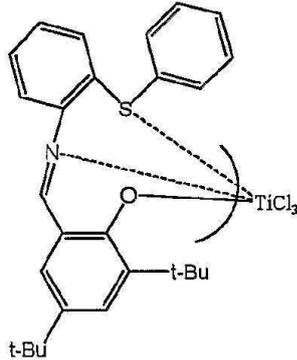
염화마그네슘은 완전히 용해된 후, 결과로서 생기는 용액은 개질된 담체가 더 첨가되었고, 50℃에서 4시간 동안 교반되었고 그리고 나서 전체 240ml의 톨루엔으로 세 차례에 걸쳐 여과되었고 세척되었으며, 건조 및 흡입건조(suction dry)되었다.

[0602] (4)개질된 복합 담체의 제조

[0603] 복합 담체 19.9g이 톨루엔 180ml에 첨가되었고, 메틸알루미늄옥산(10wt%MAO 톨루엔 용액) 20ml와 TiCl₄ 5ml가 한 방울씩 첨가되었고, 그리고 2시간의 교반하에 20℃에서 반응되었고, 그리고 나서 전체 240ml의 톨루엔으로 세 차례에 걸쳐 여과되었고 세척되었으며, 건조 및 흡입건조(suction dry)되었다.

[0604] (5)지지된 비메탈로센 촉매의 제조

[0605] 개질된 복합 담체 5g과 다음의 구조식을 가지는 비메탈로센 촉매 1.25g의 용액:



[0606]

[0607] 그리고 테트라하이드로퓨란 7ml을 똑같은 양(equal-volume)으로 주입하기 위하여 혼합하고, 동질화되도록 충분히 혼합하였고, 건조한 유동적인 지지된 촉매를 획득하기 위해 흡입건조(suction dry)하였다.

[0608] 촉매는 CAT-1로 기록되었다.

[0609] 현탁액 중합 공정(slurry polymerization process)은 진술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용함으로써 실행된다.

[0610] 지지된 비메탈로센 촉매와 공촉매를 포함하는 촉매 시스템은 슬러리 에틸렌 중합(slurry ethylene polymerization)을 위해 직접적으로 사용되었다.

[0611] 중합체의 용융지수(melting index)을 조정하기 위하여 본 발명의 슬러리 에틸렌 중합(slurry ethylene polymerization)에서 일반적으로 수소는 연쇄 이동제(Chain Transfer Agent)로 사용된다. 수소는 사용된 전체 기체량의 0.01~0.99(피비)함량이 사용될 수 있다.

[0612] 본 실시예에 관련한 용매는 헥산이었다.

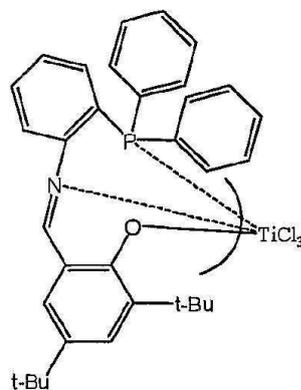
[0613] 본 실시예에서는 흡입여과법(suction filtering method)이 세척, 여과, 건조 및 흡입건조(suction dry)를 실행하기 위해 사용되었다. 즉, 세척과 여과를 실행하기 위하여, 세척되고 여과될 필요가 있는 질량(mass)이 샌드코어(sand core)가 장치된 깔때기(funnel)에 도입되고, 흡입여과(suction filtering)를 통해 용매를 제거하고, 용매의 추가와 흡입여과(suction filtering)가 뒤따른다. 세척과 여과는 바람직하게 2회 내지 4회 반복된다. 이와 같이 획득된 고체는 유동적인 담체 분말(flowable carrier powder)이 획득될 때까지 감소된 압력하에서 약 0-120℃의 온도에서 건조된다. 건조의 지속시간은 사용된 온도, 진공시스템의 성능 및 장착된 시스템(Enclosed System)의 상태에 따라 달라진다.

[0614] 진술한 비메탈로센 올레핀 중합 촉매의 화학 처리 단계와 지지 단계는 모두 산소가 없는 가운데 엄격한 무수 조건(rigorous anhydrous condition) 하에서 실행될 것이 요구된다는 것은 해당 분야의 기술자에게 잘 알려져 있다. 산소가 없는 중 엄격한 무수조건에 의해, 관련된 시스템에서 물과 산소는 지속적으로 10ppm 미만으로 유지된다는 것을 의미한다. 이러한 조건은 높은 활성을 가진 지지된 촉매를 획득하는 데 결정적(critical)이다.

[0615] 획득된 지지된 담체를 충분히 세척하고, 여과, 건조 및 흡입건조(suction dry)하는 것은 높은 활성의 촉매와 이어서 양호한 입자 조식을 가진 중합체를 획득하는데 매우 중요하다고 본 기술에 숙련된 자들에게 알려졌다. 세척과 여과에 의해, 비속박 물질(unbound substances)은 제거될 수 있고, 그리고 건조 및 흡입건조(suction dry)를 통해 반응물의 친화력은 증진될 수 있다.

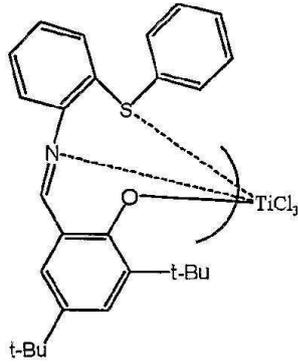
- [0616] (실시예 3-2)
- [0617] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 3-1과 동일했다.
- [0618] ES70X는 실리카로 사용되었고, 촉매는 CAT-2로 기록되었다.
- [0619] 진술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 공촉매로 사용된 에틸알루미늄옥산(EAO)를 제외하고 본질적으로 사용된 실시예 1과 동일했다.
- [0620] (실시예 3-3)
- [0621] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 3-1과 동일했다.
- [0622] ES70Y는 실리카로 사용되었고, 촉매는 CAT-3로 기록되었다.
- [0623] 이소부틸알루미늄옥산(IBAO)는 공촉매로 사용되었다.
- [0624] 본 실시예에서, 용매는 테트라하이드로퓨란이었다.
- [0625] 염화마그네슘은 마그네슘 에톡사이드로 대체되었다.
- [0626] (실시예 3-4)
- [0627] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 3-1과 동일했다.
- [0628] 촉매의 제조에서 실리카는 중공 실리카(hollow silica)였고 촉매는 CAT-4로 기록되었다.
- [0629] 염화마그네슘은 알콕시마그네슘 할라이드와 알콕시마그네슘의 혼합물로 대체되었다.
- [0630] (실시예 3-5)
- [0631] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 3-1과 동일했다.
- [0632] 촉매의 제조에서 담체는 알루미늄과 실리카의 혼합물(알루미늄 대 실리카의 질량 비율은 1:2 이었다)이었다.
- [0633] 촉매의 제조에서 MAO(10wt% 톨루엔 용액) 20ml는 MAO(10wt% 톨루엔 용액) 2ml로 대체되었다.
- [0634] 게다가, 본 실시예의 촉매의 제조에서는, 실시예 3-1에 설명된 첫 번째 단계와 네 번째 단계가 생략되었다.
- [0635] 염화마그네슘은 염화마그네슘과 에톡시염화마그네슘의 혼합물(염화마그네슘 대 에톡시염화마그네슘의 질량 비율은 4:1 이었다)로 대체되었다.
- [0636] 트리에틸알루미늄(TEA)이 화학 처리제로 사용되었다.
- [0637] 촉매의 제조에서 용매는 펜탄이었다.
- [0638] (실시예 3-6)
- [0639] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 3-1과 동일했다.
- [0640] 담체는 SiH₄의 기상-가수분해(gas phase-hydrolyzing)를 통해 획득된다.
- [0641] 촉매의 제조에서 MAO(10wt% 톨루엔 용액) 20ml는 트리에틸알루미늄 (0.43mol/L 헥산액) 20ml로 대체되었고, 촉매는 CAT-6로 기록되었다.
- [0642] (실시예 3-7)
- [0643] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 3-1과 동일했다.
- [0644] 담체는 표면에 에톡시기(surface ethoxy group)를 가지는 폴리스티렌이었다.
- [0645] 복합 담체를 개질하기 위해 메틸알루미늄옥산이 사용되지 않았다.
- [0646] 비메탈로센 촉매를 지지하기 위해 개질된 복합 담체 5g에 비메탈로센 촉매 1.5g을 가진 테트라하이드로퓨란 용액 20ml을 침투하였고, 곧 흡입건조(suction dry)하였다.
- [0647] 알루미늄은 담체로써 사용되었다.
- [0648] 촉매의 제조에서 용매는 테칸이었다.

- [0649] 촉매는 CAT-7으로 기록되었다.
- [0650] (실시예 3-8)
- [0651] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 3-1과 동일했다.
- [0652] 담체는 폴리프로펜 담체였다.
- [0653] 개질된 복합 담체의 제조에서 MAO(10wt% 톨루엔 용액) 20ml 대신에 MAO(10wt% 톨루엔 용액) 2ml가 사용되었고, 개질된 복합 담체 5g에 비메탈로센 촉매 1.5g을 가진 톨루엔 용액 20ml을 침투하였고 그 다음으로 흡입건조 (suction dry)하였다.
- [0654] 촉매는 CAT-8로 기록되었다.
- [0655] (실시예 3-9)
- [0656] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 3-1과 동일했다.
- [0657] 담체는 CS-2133형 실리카였다.
- [0658] 복합 담체 제조에서 에탄올 25ml는 부탄올 39ml로 대체되었다.
- [0659] 복합 담체의 제조에서 용매는 디클로로에탄이었다.
- [0660] 촉매는 CAT-9로 기록되었다.
- [0661] (실시예 3-10)
- [0662] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 3-1과 동일했다.
- [0663] 복합 담체의 제조에서, THF 200ml 대신에 헥산 200ml이 사용되었고, MAO(10wt% 톨루엔 용액) 20ml가 MAO(10wt% 톨루엔 용액) 2ml로 대체되었다. 촉매는 CAT-10로 기록되었다.
- [0664] (실시예 3-11)
- [0665] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 3-1과 동일했다.
- [0666] 복합 담체의 제조에서, 테트라하이드로퓨란 200ml은 헥산 200ml로 대체되었고; MAO(10wt% 톨루엔 용액) 20ml은 트리에틸알루미늄(0.43mol/L 헥산액) 20ml로 대체되었다.
- [0667] 촉매는 CAT-11로 기록되었다.
- [0668] (실시예 3-12)
- [0669] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 3-1과 동일했다.
- [0670] 촉매의 제조에서, 다음의 구조식을 가지는 비메탈로센 촉매가



[0671]

[0672] 다음의 구조식을 가지는 비메탈로센 촉매 대신에 사용되었다.



[0673]

[0674] 촉매는 CAT-12로 기록되었다.

[0675] (실시예 3-13)

[0676] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 3-1과 동일했다.

[0677] 개질된 담체의 제조에서, 사염화티타늄은 사염화규소로 대체되었다;

[0678] 촉매를 지지하기 위해 사용된 용매는 시클로헥산이었다.

[0679] 촉매는 CAT-13로 기록되었다.

[0680] (실시예 3-14)

[0681] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 3-1과 동일했다.

[0682] 비메탈로센 촉매를 지지하기 위해, 개질된 복합 담체 5g에 비메탈로센 촉매 1.5g을 가진 톨루엔 용액 100ml을 16시간 동안 침투시키고 그리고 나서 여과되었고, 총량이 120ml인 톨루엔 용액으로 3회 세척 후 건조 및 흡입건조 (suction dry)되었다.

[0683] 촉매는 CAT-14로 기록되었다.

[0684] (실시예 3-15)

[0685] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 3-1과 동일했다.

[0686] 개질된 담체를 획득하기 위해, 담체는 열 활성화되지는 않았지만 화학 활성화와 직접적으로 반응했다.

[0687] 촉매를 지지하기 위해 사용된 용매는 자일렌이었다.

[0688] 촉매는 CAT-15로 기록되었다.

[0689] (실시예 3-16)

[0690] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 3-1과 동일했다.

[0691] 복합 담체는 화학 처리제로 처리되기보다는 비메탈로센 올레핀 중합 촉매와 직접적으로 반응했다.

[0692] 촉매의 제조에서 사용된 용매는 테트라하이드로퓨란이었다.

[0693] 촉매는 CAT-16로 기록되었다.

[0694] 하기 표3은 현탁액 중합(slurry polymerization)에서의 결과이다.

표 3

씨포트린 비메탈로센 촉매 번호	사용된 촉매의 양(mg)	공촉매	사용된 공촉매의 양(ml)	탱크의 용량 (L)	중합 온도 (°C)	용매	중합 유형	중합 압력 (MPa)	중합 시간 (h)	촉매의 활성 (KgPE /gCat)	부피 밀도 (g/ml)
CAT-1	23.4	MAO	2.3	2	65	헥산	에틸렌과 옥텐의 공중합 (옥텐 30g)	2.0	3	21.4	0.30
CAT-1	19.4	TIBA	2.0	2	85	헥산	에틸렌 단일중합	0.8	3	17.4	0.29
CAT-2	23	TEA	2.3	2	65	헥산	수소의 존재하에 에틸렌 단일중합 (0.80MPa)	2.0	2	1.17	0.23
CAT-3	17.4	MAO	1.75	2	60	헥산	에틸렌 단일중합	2.0	2	12.1	0.33
CAT-4	20	MAO	2.0	2	50	헥산	에틸렌과 부텐의 공중합	2.0	2	8.35	0.31
CAT-5	22	MAO	2.2	2	85	디클로로에탄	에틸렌 단일중합	0.7	4	14.7	0.335
CAT-5	22.9	MAO	2.3	2	85	헥산	수소의 존재하에 에틸렌 단일중합 (0.15MPa)	0.7	4	6.2	0.335
CAT-6	21	TEA	2.1	2	85	헥산	수소의 존재하에 에틸렌 단일중합 (0.05MPa)	0.7	4	9.3	0.32
CAT-7	26.3	TEA	2.7	2	85	헵탄	수소의 존재하에 에틸렌 단일중합 (0.01MPa)	0.7	3	12.4	0.26
CAT-8	25.5	TEA	2.6	2	85	헥산	수소의 존재하에 에틸렌 단일중합 (0.25MPa)	0.7	2.5	7.3	0.10
CAT-9	27	TEA	2.7	2	65	펜탄	에틸렌과 프로펜의 공중합	2.0	2	11.0	
CAT-10	22	TEA	2.2	2	65	데칸	에틸렌과 헥센의 공중합	0.7	3	16.1	0.31
CAT-11	17.8	TEA	1.8	2	85	옥탄	에틸렌 단일중합	0.7	3	16.7	0.24
CAT-12	19.5	TEA	1.95	2	75	헥산	수소의 존재하에 에틸렌 단일중합 (1.90MPa)	2.0	2.5	5.4	0.15
CAT-13	16.4	MAO	1.6	2	60	헥산	수소의 존재하에 에틸렌 단일중합 (0.50MPa)	2.0	2.0	6.4	0.32
CAT-14	22	MAO	2.2	2	85	톨루엔	에틸렌 단일중합	0.7	3	11.2	0.30
CAT-15	72.6	TMA	2.6	10	50	헥산	수소의 존재하에 에틸렌과 헵텐의 공중합 (0.30MPa)	1.0	2.0	2.1	0.27
CAT-16	84.1	TPA	3.7	10	95	톨루엔	수소의 존재하에 에틸렌과 노보넨의 공중합	2.7	3	4.2	0.22

[0695]

[0696]

다음의 실시예에서, 본 발명의 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 슬러리 에틸렌 중합(slurry ethylene polymerization)에서 제조되었고 사용되었다.

[0697]

(실시예 III-1)

[0698]

다음의 변화를 제외하고는 촉매의 제조는 본질적으로 실시예 I-1과 동일했다.

[0699]

개질된 복합 담체의 제조에서:복합 담체 4g에 톨루엔 40ml이 첨가되었고, TiCl₄(5v/v% TiCl₄ 헥산용액) 20ml가 한 방울씩 첨가되었고 그리고 나서 2시간 동안 교반하에 20°C에서 반응되었다. 그 혼합물은 30ml의 톨루엔으로 세척되고, 여과되었고, 최종적으로 개질된 복합 담체를 획득하기 위하여 진공건조되었다.

[0700]

촉매는 CAT III-1로 기록되었다.

[0701]

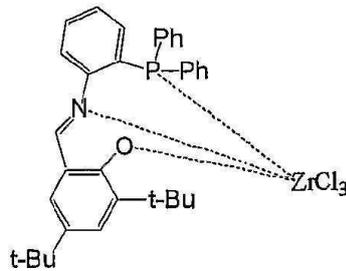
전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용하여 슬러리 에틸렌 중합(slurry ethylene polymerization)이 실행되었을 때 메틸알루미늄옥산(MAO)이 공촉매로써 사용되었다.

[0702]

지지된 비메탈로센 촉매와 공촉매로 이루어진 촉매 시스템이 슬러리 에틸렌 중합(slurry ethylene polymerization)을 위하여 직접적으로 사용되었다. 지지된 촉매 23.4g이 10L의 중합 탱크(tank)에 첨가되었고,

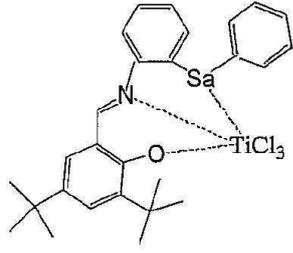
그리고 나서 메틸알루미늄옥산(MAO)(10wt% 농도를 가진) 2.3ml와 헥산 5L가 첨가되었고, 중합은 250rpm의 교반하에, 2시간 동안 0.8MPa의 총압력 하에 실행되었고 중합 온도는 80℃였다.

- [0703] 중합체의 용융지수를 조정하기 위해, 중합 동안에 일반적으로 수소는 연쇄 이동제(Chain Transfer Agent)로서 사용된다. 수소는 전체 기체량의 0.01~0.99(부피비)용량이 사용될 수 있다.
- [0704] 본 실시예에 관련한 용매는 헥산이었다.
- [0705] (실시예 III-2)
- [0706] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.
- [0707] 촉매의 제조에 사용된 실리카는 ES70X였다.
- [0708] AlCl₃이 화학 활성화제로 사용되었다.
- [0709] 촉매는 CAT III-2로 기록되었다.
- [0710] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 중합압력이 2.0MPa였고, 중합 온도는 50℃였으며, 사용된 공촉매가 트리에틸알루미늄(TEA)였고 사용된 수소의 용량이 전체 기체부피의 0.4(부피비)이었다는 것을 제외하면 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.
- [0711] (실시예 III-3)
- [0712] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.
- [0713] 촉매의 제조에 사용된 실리카는 ES70Y였다.
- [0714] VCl₅이 화학 활성화제로 사용되었다.
- [0715] 본 실시예에 사용된 용매는 테트라하이드로퓨란이었다.
- [0716] 염화마그네슘은 마그네슘옥사이드로 대체되었다.
- [0717] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음의 구조식을 가진 화합물로 대체되었다.



- [0718]
- [0719] 촉매는 CAT III-3으로 기록되었다.
- [0720] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 공촉매로 트리에소부틸알루미늄옥산(IBAO)가 사용되었고, 중합압력이 2.0MPa였고, 중합 온도는 40℃였으며 그리고 사용된 수소의 용량은 전체 기체량의 0.4(부피비)이었다는 것을 제외하면 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.
- [0721] (실시예 III-4)
- [0722] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.
- [0723] 촉매의 제조에 사용된 실리카는 중공실리카(hollow silica)였다.
- [0724] 트리에틸알루미늄이 화학 활성화제로 사용되었다.
- [0725] 염화마그네슘이 알콕시마그네슘 할로젠화물과 알콕시마그네슘의 혼합물로 대체되었다.

[0726] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음의 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



[0727]

[0728] 촉매는 CAT III-4으로 기록되었다.

[0729] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 공촉매로 트라메틸알루미늄(TMA)이 사용되었고, 중합압력이 1.5MPa였고, 중합 온도가 75℃였고, 그리고 에틸렌과 부텐의 공중합이 실행되었을 때 부텐 25g이 첨가되었다는 것을 제외하면 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0730] (실시예 III-5)

[0731] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다:

[0732] 촉매의 제조에서, 담체는 알루미늄과 실리카의 혼합물(알루미늄과 실리카의 질량 비율은 1:2)이었고, 담체는 질소 기체 분위기하에 800℃에서 4시간 동안 하소되었다(calcine).

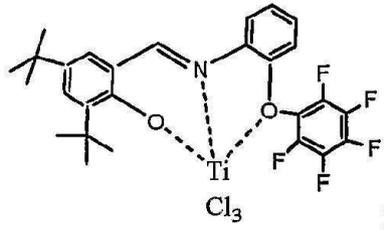
[0733] 개질된 복합 담체의 제조에서 $TiCl_4$ (5v/v% $TiCl_4$ 헥산용액) 20ml는 MAO(10wt% 톨루엔 용액) 2ml로 대체되었다.

[0734] 염화마그네슘은 염화마그네슘과 에톡시염화마그네슘의 혼합물(염화마그네슘과 에톡시염화마그네슘의 질량 비율은 4:1)로 대체되었다.

[0735] 트리에틸알루미늄(TEA)이 화학 처리제로 사용되었다;

[0736] 촉매의 제조에서 용매는 펜탄이었다.

[0737] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음의 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



[0738]

[0739] 촉매는 CAT III-5로 기록되었다.

[0740] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 공촉매로 트리에틸알루미늄옥산(EAP)이 사용되었고, 중합압력이 2.5MPa였고, 중합 온도가 40℃였고, 그리고 중합 용매로 디클로로에탄이 사용되었다는 것을 제외하면 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0741] (실시예 III-6)

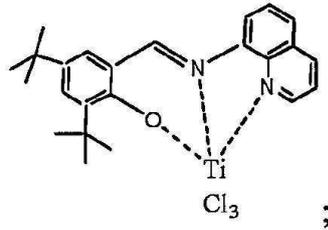
[0742] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0743] 담체는 SiH_4 의 기상-가수분해(gas phase-hydrolyzing)를 통해 획득된 실리카였다.

[0744] 트리이소부틸알루미늄이 화학활성제로 사용되었다.

[0745] 개질된 복합 담체의 제조에서 MAO(10wt% 톨루엔 용액) 20ml는 트리에틸알루미늄(0.43mol/L 헥산액) 20ml로 대체되었다.

[0746] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음의 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



[0747]

[0748] 촉매는 CAT III-6로 기록되었다.

[0749] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 공촉매로 MAO-TEA가 사용되었고, 중합압력이 0.7MPa였고, 중합 온도가 85℃였고, 그리고 사용된 수소의 용량이 총 기체부피의 0.071(부피비)이었다는 것을 제외하면 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0750] (실시예 III-7)

[0751] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다:

[0752] 담체는 표면에 카르복시기(surface carboxyl group)를 가진 폴리스티렌이었다.

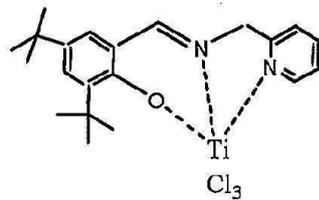
[0753] 메틸알루미늄옥산이 화학 활성제로 사용되었다;

[0754] 메틸알루미늄옥산은 개질된 복합 담체를 위해 사용되지 않았다; 비메탈로센 촉매를 써포팅하기 위해, 개질된 복합 담체 5g에 비메탈로센 촉매 1.5g이 함유된 테트라하이드로퓨란 20ml가 침투되었고 곧장 흡입건조(suction dry)되었다.

[0755] 알루미늄이 담체로 사용되었다.

[0756] 촉매의 제조에서 용매는 데칸이었다.

[0757] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음의 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



[0758]

[0759] 촉매는 CAT III-7로 기록되었다.

[0760] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 공촉매로 MAO-TMA가 사용되었고, 중합압력이 0.7MPa였고, 중합 온도가 85℃였고, 헵탄이 용매로 사용되었고, 그리고 사용된 수소의 용량이 총 기체부피의 0.014(부피비)이었다는 것을 제외하면 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

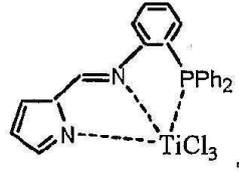
[0761] (실시예 III-8)

[0762] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0763] 담체는 표면에 카르복시기(surface carboxyl group)를 가진 폴리프로펜 담체였다.

[0764] 개질된 복합 담체의 제조에서 MAO(10wt% 톨루엔 용액) 20ml 대신에 MAO(10wt% 톨루엔 용액) 2ml가 사용되었다; 비메탈로센 촉매를 지지하기 위해 개질된 복합 담체 5g에 비메탈로센 촉매 1.5g이 함유된 톨루엔 용액 20ml가 침투되었고 곧장 흡입건조(suction dry)되었다.

[0765] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음의 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



[0766]

[0767] 촉매는 CAT III-8로 기록되었다.

[0768] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 공촉매로 트리에틸알루미늄(TEA)이 사용되었고, 중합압력이 0.7MPa였으며, 사용된 수소의 용량이 총 기체부피의 0.357(부피비)이었다는 것을 제외하면 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0769] (실시예 III-9)

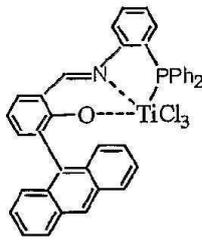
[0770] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0771] 담체는 CS-2133 실리카였다.

[0772] 복합 담체의 제조에서, 에탄올 25ml은 부탄올 39ml로 대체되었다.

[0773] 촉매의 제조에서, 용매는 디클로로에탄이었다.

[0774] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음의 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



[0775]

[0776] 촉매는 CAT III-9로 기록되었다.

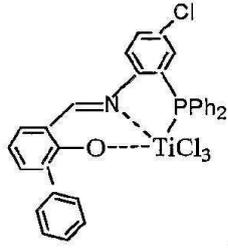
[0777] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 공촉매로 트리에틸알루미늄(TEA)이 사용되었고, 중합압력이 2.0MPa였으며, 중합 온도는 65°C였고, 펜탄이 중합 용매로 사용되었고, 에틸렌과 프로펜의 공중합이 실행되었을 때 프로펜 20g이 사용되었다는 것을 제외하면 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0778] (실시예 III-10)

[0779] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다:

[0780] 복합 담체의 제조에서 테트라하이드로퓨란 200ml은 헥산 200ml로 대체되었다; MAO(10wt% 톨루엔 용액) 20ml은 MAO(10wt% 톨루엔 용액) 2ml로 대체되었다.

[0781] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음의 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



[0782]

[0783] 촉매는 CAT III-10로 기록되었다.

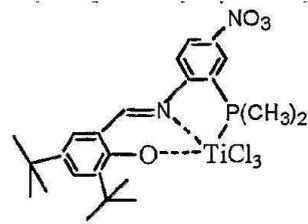
[0784] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 공촉매로 트리에틸알루미늄(TEA)이 사용되었고, 중합압력이 0.7MPa였으며, 중합 온도는 90°C였고, 데칸이 중합 용매로 사용되었고, 에틸렌과 헥센의 공중합이 실행되었을 때 헥센 10g 이 첨가되었다는 것을 제외하면 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0785] (실시예 III-11)

[0786] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다:

[0787] 복합 담체의 제조에서, 테트라하이드로퓨란 200ml는 헥산 200ml로 대체되었다; MAO(10wt% 톨루엔 용액) 20ml은 트리에틸알루미늄(0.43mol/L 헥산용액) 20ml로 대체되었다.

[0788] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음의 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



[0789]

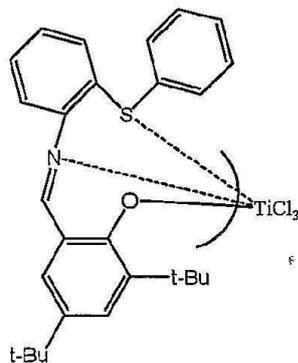
[0790] 촉매는 CAT III-11로 기록되었다.

[0791] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 공촉매로 트리에틸알루미늄(TEA)이 사용되었고, 옥탄이 용매로 사용되었고, 중합압력이 0.7MPa였다는 것을 제외하면 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0792] (실시예 III-12)

[0793] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0794] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음의 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



[0795]

[0796] 촉매는 CAT III-12로 기록되었다.

[0797] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 공촉매로 트리에틸알루미늄(TEA)이 사용되었고, 중합압력이 2.0MPa였으며, 중합 온도는 75℃였고, 사용된 수소의 용량이 총 기체부피의 0.95(부피비)이었다는 것을 제외하면 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

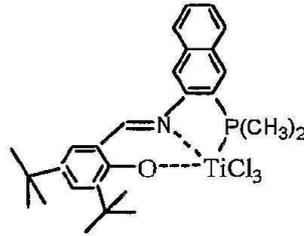
[0798] (실시예 III-13)

[0799] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0800] 개질된 담체의 제조에서, 사염화티타늄이 사염화규소로 대체되었다.

[0801] 촉매를 지지하기 위하여 사용된 용매는 시클로헥산이었다.

[0802] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음의 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



[0803]

[0804] 촉매는 CAT III-13으로 기록되었다.

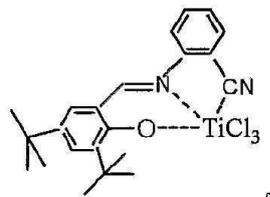
[0805] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 중합압력이 2.0MPa였으며, 중합 온도는 60℃였고, 사용된 수소의 용량이 총 기체부피의 0.25(부피비)이었다는 것을 제외하면 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0806] (실시예 III-14)

[0807] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0808] 비메탈로센 촉매를 지지하기 위해, 개질된 복합 담체 5g에 비메탈로센 촉매 1.5g이 함유된 톨루엔 용액 100ml를 16시간 동안 침투시켰고 그리고 나서 여과되었고, 총량이 120ml인 톨루엔 용액에 세 차례 세척되었고, 최종적으로 건조 및 흡입건조(suction dry)되었다.

[0809] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음의 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



[0810]

[0811] 촉매는 CAT III-14로 기록되었다.

[0812] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 톨루엔이 용매로 사용되었고, 중합압력이 0.7MPa였다는 것을 제외하면 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

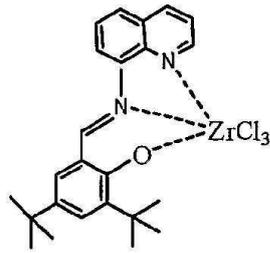
[0813] (실시예 III-15)

[0814] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다:

[0815] 개질된 담체를 획득하기 위해, 담체는 열 활성화되지는 않았지만 화학 활성화제와 직접적으로 반응했다.

[0816] 촉매를 써포팅하기 위해 사용된 용매는 자일렌이었다.

[0817] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음의 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



[0818]

[0819] 촉매는 CAT III-15로 기록되었다.

[0820] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 공촉매로 트리에틸알루미늄(TEA)이 사용되었고, 중합압력이 1.0MPa였으며, 사용된 수소의 용량이총 기체부피의 0.30(부피비)이었고, 그리고 에틸렌과 헥텐의 공중합이 실행되었을 때 헥텐 50g 이 사용되었다는 것을 제외하면 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

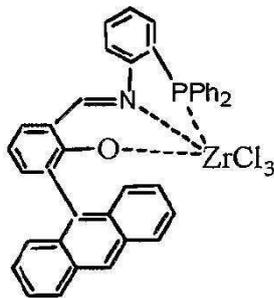
[0821] (실시예 III-16)

[0822] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0823] 복합 담체는 화학 처리제로 미리 처리되기보다는 비메탈로센 올레핀 중합 촉매와 직접적으로 반응했다.

[0824] 촉매의 제조에서 사용된 용매는 테트라하이드로퓨란(THF)이었다.

[0825] 비메탈로센 올레핀 중합 촉매는 다음의 구조식을 가지는 화합물로 대체되었다.



[0826]

[0827] 촉매는 CAT III-16로 기록되었다.

[0828] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 공촉매로 트리프로필알루미늄(TPA)이 사용되었고, 중합압력이 2.7MPa였으며, 톨루엔이 용매로 사용되었고, 중합 온도가 95℃였으며, 그리고 에틸렌과 노보넨의 공중합이 실행되었을 때 노보넨 40g이 사용되었다는 것을 제외하면 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0829] (비교예 III-1)

[0830] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-1과 동일했다.

[0831] 담체는 화학적으로 활성화되지 않았다.

[0832] 촉매는 CAT III-17로 기록되었다.

[0833] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 실시예 III-1과 동일했다.

[0834] (비교예 III-2)

[0835] 다음의 변화를 제외하고는 본질적으로 실시예 III-2과 동일했다:

[0836] 담체는 화학적으로 활성화되지 않았다;

[0837] 촉매는 CAT III-18로 기록되었다.

[0838] 전술한 지지된 비메탈로센 촉매를 사용한 현탁액 중합 공정은 실시예 III-1과 동일했다.

[0839] 하기 표4는 현탁액 중합(slurry polymerization)에서의 결과이다.(중합은 10L의 중합 탱크(tank)에서 2시간 동안 실행되었다.)

표 4

써포트된 비메탈로센 촉매 번호	사용된 촉매의 양(mg)	공촉매	사용된 공촉매의 양(ml)	중합온도 (°C)	중합 용매	중합 유형	중합 압력 (MPa)	촉매의 활성 (KgPE/gCat)	부피 밀도 (g/ml)
CATIII-1	23.4	MAO	2.3	80	헥산	에틸렌 단일중합	0.8	10.6	0.385
CATIII-2	23	TEA	2.3	50	헥산	에틸렌 단일중합 (수소0.80MPa)	2.0	11.7	0.322
CATIII-3	17.4	IBAO	1.75	40	헥산	에틸렌 단일중합 (수소0.80MPa)	2.0	12.1	0.335
CATIII-4	20	TMA	2.0	75	헥산	에틸렌과 부텐의 공중합	1.5	8.35	0.315
CATIII-5	22	EAO	2.2	40	디클로로에탄	에틸렌 단일중합	2.5	7.9	0.335
CATIII-6	21	MAO-TEA	2.1	85	헥산	수소의 존재하에 에틸렌 단일중합 (0.05MPa)	0.7	9.3	0.325
CATIII-7	26.3	MAO-TEA	2.7	85	헥산	수소의 존재하에 에틸렌 단일중합 (0.01MPa)	0.7	12.4	0.265
CATIII-8	25.5	TEA	2.6	80	헥산	수소의 존재하에 에틸렌 단일중합 (0.25MPa)	0.7	7.3	0.150
CATIII-9	27	TEA	2.7	65	펜탄	에틸렌과 프로펜의 공중합	2.0	11.0	0.274
CATIII-10	22	TEA	2.2	90	데칸	에틸렌과 헥센의 공중합	0.7	16.1	0.317
CATIII-11	17.8	TEA	1.8	80	옥탄	에틸렌 단일중합	0.7	16.7	0.245
CATIII-12	19.5	TEA	1.95	75	헥산	수소의 존재하에 에틸렌 단일중합 (1.90MPa)	2.0	2.4	0.155
CATIII-13	16.4	MAO	1.6	60	헥산	수소의 존재하에 에틸렌 단일중합 (0.50MPa)	2.0	6.4	0.325
CATIII-14	22	MAO	2.2	80	헥산	에틸렌 단일중합	0.7	9.2	0.302
CATIII-15	72.6	TMA	2.6	50	헥산	수소의 존재하에 에틸렌과 헵텐의 공중합 (0.30MPa)	1.0	2.1	0.275
CATIII-16	84.1	TPA	3.7	95	헥산	수소의 존재하에 에틸렌과 노보넨의 공중합	2.7	4.2	0.224
CATIII-17	24	MAO	2.4	80	헥산	에틸렌 단일중합	0.8	8.4	0.322
CATIII-18	22	TEA	2.2	50	헥산	에틸렌 단일중합 (수소 0.80MPa)	2.0	9.3	0.305

[0840]

산업상 이용 가능성

[0841] 본 발명에 개시된 지지 방법을 사용함으로써, 비메탈로센 촉매의 높은 적재(loading)는 담체상에서 획득될 수 있다. 더 나아가 본 발명에서, 본 발명을 통해 공급된 촉매의 새로운 유형은 개선된 중합체 조직, 증가된 중합체 벌크 밀도(bulk density) 및 강화된 중합 활동의 결과를 가져온다는 것이 개시되었다.

[0842] 올레핀 중합 및/또는 공중합에서, 본 발명에 개시된 지지된 비메탈로센 촉매를 사용함으로써 (공)중합에서 매우 높은 활성을 획득될 수 있다. 한편, 본 발명의 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매를 사용함으로써 제조된 중합체는 우수한 입자 형태(morphology)를 가지고 있다.

[0843] 본 발명에 개시된 현탁액 중합 공정에서, 소량의 메틸알루미늄옥산은 현탁액 중합 공정에 요구되거나 또는 전혀 사용되지 않는다. 현탁액 중합을 실행하기 위해 촉매를 사용할 때, 반응은 안정적이고, 중합 온도는 조절이 용이하고, 탱크에 들러붙음(sticking)이 발생하지 않는다. 본 발명의 지지된 비메탈로센 올레핀 중합 촉매를 사용함으로써 제조된 폴리올레핀은 우수한 미립화(granulate)형태를 가지고, 중합체 벌크밀도는 0.385g/ml까지 증가될 수 있다. 본 발명의 의도(spirit)과 범위를 벗어나지 않는다면, 본 발명에서 다양한 변형과 변화가 만들어질 수 있다는 것은 해당 분야의 기술자들에게 명백할 것이다. 그러므로, 변형과 변화가 추가된 청구항과 그에 상응하

는 것의 범위내에 있다면 본 발명은 발명의 변형과 변화를 포함한다는 것이 의도되었다.