



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월20일  
 (11) 등록번호 10-1167538  
 (24) 등록일자 2012년07월16일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)  
*C08F 4/651* (2006.01) *C08F 4/654* (2006.01)  
*C08F 4/64* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2005-7022812
- (22) 출원일자(국제) 2004년05월07일  
 심사청구일자 2009년05월06일
- (85) 번역문제출일자 2005년11월29일
- (65) 공개번호 10-2006-0015322
- (43) 공개일자 2006년02월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2004/005186
- (87) 국제공개번호 WO 2004/106388  
 국제공개일자 2004년12월09일
- (30) 우선권주장  
 03076697.6 2003년05월29일  
 유럽특허청(EPO)(EP)  
 60/482,966 2003년06월27일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020010109393 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
 바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘  
 이탈리아 20124 밀라노 비아 폐르골레시 25
- (72) 발명자  
 모리니 잠피에로  
 이탈리아 이-35100 파도바 비아 조토 36  
 달로코 티치아노  
 이탈리아 이-44100 페라라 비아 애. 파롤피 3  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 촉매 성분의 제조 방법 및 그로부터 수득된 성분들

### (57) 요 약

필수 화합물로서 Mg 화합물, Ti 화합물 및 알콜, 글리콜, 에스테르, 케톤, 아민, 아미드, 니트릴, 알콕시실란 및 지방족 에테르로부터 선택되는 전자 공여자 화합물 (ED) 을 포함하며, 상기 필수 화합물의 하나 이상을 신규 반응물 단독으로서 또는 주요 성분을 구성하는 혼합물로서 사용하는 것을 포함하는 둘 이상의 반응 단계를 포함하는, 촉매 성분의 제조 방법으로서, 상기 방법은 상기 하나 이상의 반응 단계의 마지막에서, 신규 반응물로서 사용되는 필수 화합물이 ED 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

(72) 발명자

**피에몬테시 파브리치오**

이탈리아 이-44100 페라라 비아 비콜로 모초 델라  
비토리아 2

**스포토 로사**

이탈리아 이-44100 페라라 비아 파보네 20

**빈첸치 파올로**

이탈리아 이-45036 피카를로 비아 아. 그램스치  
284/아

**비탈레 잔니**

이탈리아 이-44100 페라라 비아 풀비오 테스티 22

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

화학식  $MgX_2(R''OH)_m$  (여기서,  $R''$  기는 C1 - C20 탄화수소기이고, X 는 염소이고, m 은 0.1 내지 6 임) 의 루이스 (Lewis) 부가물로부터 선택되는 Mg 화합물; 티타늄 테트라할라이드 또는 화학식  $TiX_n(OR^1)_{4-n}$  (여기서,  $0 \leq n \leq 3$  이고, X 는 할로겐이고,  $R^1$  은 C1 - C10 탄화수소기임) 의 화합물로부터 선택되는 Ti 화합물; 및 알콜, C1 - C20 지방족 카르복실산의 알킬 에스테르, 케톤, 아민, 아미드, 니트릴, 알콕시실란 및 지방족 에테르 화합물로부터 선택되는 전자 공여자 (ED) 화합물의 사용을 포함하는,  $MgCl_2$  상에 지지된 촉매 성분의 제조 방법으로서,

상기 방법은 하나 이상의 상기 화합물을 신규 반응물 단독으로서 또는 주요 성분을 구성하는 혼합물 내에서 사용하는 것을 포함하고,

루이스 부가물을 Ti 화합물에 접촉시켜 고체 중간체를 수득하는 첫번째 단계 (i)를 포함하고, 마지막 단계 (ii)에서, 상기 고체 중간체를 신규 반응물로서 사용되는 ED 화합물에 접촉시켜 최종 고체 촉매 성분을 수득하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, ED 화합물은 에테르, C1 - C20 지방족 카르복실산의 알킬 에스테르 및 알콕시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서, ED 화합물은 테트라하이드로푸란, 메틸 포르미에이트, 에틸아세테이트, 에틸 포르미에이트, 메틸아세테이트, 프로필아세테이트, i-프로필아세테이트, n-부틸아세테이트, i-부틸아세테이트, 메틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란 및 트리메틸메톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서, Ti 화합물이  $TiCl_4$  인 방법.

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

Ti 화합물; 및 알콜, 케톤, 아민, 아미드, 니트릴, 알콕시실란, 지방족 에테르, 및 지방족 카르복실산의 에스테르로부터 선택되는 전자 공여자 (ED) 를 포함하는, 올레핀의 중합을 위한  $MgCl_2$  상에 지지된 고체 촉매 성분으로서, ED/Ti 몰 비가 1.5 내지 3.5 이고, Mg/Ti 몰 비가 5.5 초과인 고체 촉매 성분.

### 청구항 8

하기를 접촉시킴으로써 수득되는 생성물을 포함하는 올레핀의 중합을 위한 촉매 :

- (a) 제 7 항에 따른 고체 촉매 성분 ;
- (b) 하나 이상의 알루미늄 알킬 화합물 및, 임의로,
- (c) 외부 전자 공여자 화합물.

### 청구항 9

제 8 항에 따른 촉매의 존재 하에 수행되는, 올레핀  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  (여기서, R 은 수소 또는 탄소수 1 - 12 의 탄화수소 라디칼임) 의 (공)중합 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

## 명세서

### 기술분야

[0001]

본 발명은 올레핀  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  (여기서, R은 수소 또는 탄소수 1 - 12의 탄화수소 라디칼임)의 중합을 위한 촉매 성분의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 Ti 화합물 및 전자 공여자를 또한 포함하는, Mg 이염화물 상에 지지된 촉매 성분의 제조 방법에 관한 것이고, 또한 그로부터 수득된 특정 촉매 성분에 관한 것이다. 상기 촉매 성분은, 촉매로 전환될 때, 중합체 쇄를 따라 그리고 다양한 중합체 쇄 사이에서  $\alpha$ -올레핀을 균일하게 분배하는 능력으로 인해, 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀의 공중합체의 제조에 특히 적합하다.

### 배경기술

[0002]

마그네슘 할라이드 상에 지지된 티타늄 화합물을 포함하는 촉매가 당업계에 잘 알려져 있다. 상기 유형의 촉매는 예를 들어 미국 특허 번호 제 4,298,718에 기술되어 있다. 상기 촉매는 마그네슘의 할라이드 상에 지지된 티타늄 테트라할라이드를 포함한다. 촉매가 프로필렌과 같은 알파 올레핀의 중합에서 높은 활성을 갖더라도, 그것들이 매우 입체특이성인 것은 아니다. 입체특이성에 있어서 실질적인 향상은 특정 전자-공여자 화합물을 고체 촉매 성분에 첨가함으로써 이루어졌다. 상기 촉매의 제조를 위한 현대의 비결은 우선  $\text{MgCl}_2$  또는 그의 전구체 사이에서 전자 공여자 화합물 및 티타늄 화합물 (보통  $\text{TiCl}_4$ )과 접촉시키고, 다음 그렇게 수득된 고체를 고온 액체  $\text{TiCl}_4$ 로 한 번 이상 처리하는 것을 포함한다. 상기 방법의 예는 특히 EP491566에 개시되어 있다. 상기 방법은, 프로필렌 중합에서 일반적으로 높은 활성을 입체특이성이 부여되었으나 특정 결함을 특징으로 하기도 하는 촉매 성분을 산출한다. 예를 들어, 고온  $\text{TiCl}_4$ 로 연속적으로 처리하는 것은 그것의 실질적인 부분을 제거하기 때문에, 상기 종류의 방법으로 공여자의 최종량을 미세하게 조정하는 것은 어렵다. 더욱이, 전자 공여자의 특정 부류는, 그것들이  $\text{TiCl}_4$ 로의 고온 처리 하에서 안정하지 않기 때문에, 상기 방법으로 간단히 사용될 수는 없다. 상기 결함은, 적절하게 작용하는 공여자를 많은 양으로 필요로 하는 특정 종류의 폴리에틸렌 촉매와 연결해 특히 관련되어 있다.

[0003]

촉매 성분 상에 많은 양의 공여자를 고정할 수 있는 촉매 제조의 한 종류는, 예를 들어  $\text{MgCl}_2$  및 티타늄 화합물에 대해 용매로서 작용하는 전자 공여자 화합물의 매우 과량을 사용하는 것을 포함하는 USP 4,521,573에 기술되어 있는 것이다. 다음, 촉매 성분을 침전 또는 결정화에 의해 용액으로부터 분리할 수 있다. 상기 방법은 다수의 결함으로 인해 곤란하다. 첫째, 특정 공여자는, 그의 화학 구조면에서 용매로서 작용할 수 없기 때문에 사용가능하지 않다. 둘째, 실질적인 양의 공여자가 상기 촉매 성분으로부터 제거되지거나 또는 촉매가 다공성 불활성 지지체 상에 침착되지 않는다면, 높은 다공률을 가진 촉매 성분을 제조하는 것은 불가능하다. 그러나, 마지막의 경우, 추가의 단계 및 추가의 물질이 필요한 결과, 방법 및 비용의 복잡성이 증가된다. 추가의 결함으로서, 상기 촉매에 의해 나타나는 중합 활성은 일반적으로 보다 낮다.

[0004]

유럽 특허 출원 EP 452156에서, 공여자가 첨가되고 난 후, 과량의 고온  $\text{TiCl}_4$ 로 한 번 이상 처리하는 것을 포함하는 과정에 따라 제조되는 촉매는,  $\text{AlEt}_3$ 의 주요 몰량의 존재 하에 추가의 전자 공여자 화합물로 추가

처리된다. 그러나, 상기 방법은 촉매 성분 자체가 미리-형성된 촉매 성분의 성질을 크게 변경시키는 매우 반응성인 화합물 ( $\text{AlEt}_3$ ) 의 매우 많은 양과 접촉되도록 하기 때문에, 촉매 성분에서 전자 공여자의 함량을 실질적으로 증가시키는 데에는 실용적이지 않을 수 있다.

[0005] 따라서, 공여자의 함량이 쉽게 조정되고, 촉매 성분이 추가의 성질을 나타내거나 또는 필수 구성분으로부터 유래가능한 것을 유지할 수 있는 촉매 성분을 함유하는 공여자의 제조에 적합한 방법을 갖는 것이 중요할 것이다.

### 발명의 상세한 설명

[0006] 따라서, 본 발명의 한 측면은, 필수 화합물로서  $\text{Mg}$  화합물,  $\text{Ti}$  화합물 및 알콜, 글리콜, 에스테르, 케톤, 아민, 아미드, 니트릴, 알콕시실란 및 지방족 에테르로부터 선택되는 전자 공여자 화합물 (ED) 을 사용하는 것을 포함하는,  $\text{MgCl}_2$  상에 지지된 촉매 성분의 제조 방법으로, 상기 방법은 하나 이상의 상기 필수 화합물을 신규 반응물 단독으로서 또는 주요 성분을 구성하는 혼합물로서 사용하는 것을 포함하는 둘 이상의 반응 단계를 포함하고, 상기 하나 이상의 반응 단계의 마지막에서, 신규 반응물로서 사용된 필수 화합물이 ED 화합물인 사실을 특징으로 한다.

[0007] 기술된 방법으로부터 수득가능한 촉매 성분은 또한 본 발명의 한 측면을 구성한다.

[0008] 본 발명에서, 용어 "신규 반응물"은 반응 혼합물과 처음 접촉되는 필수 화합물의 양을 의미한다.

[0009] 용어 "주요 성분을 구성하는 혼합물"로, 우리는 필수 화합물이 상기 혼합물을 취급하는데 사용되는 불활성 용매 또는 희석제가 배제된 다른 가능한 화합물에 대해, 몰량에서 주요 성분이어야 한다는 것을 의도한다.

[0010] 전자 공여자 화합물 (ED)은 단독으로 또는 서로 혼합하여 사용될 수 있다.

[0011] 바람직한 에스테르는 C1 - C20 지방족 카르복실산의 알킬 에스테르 및 특히 에틸아세테이트, 메틸 포르미에이트, 에틸포르미에이트, 메틸아세테이트, 프로필아세테이트, i-프로필아세테이트, n-부틸아세테이트, i-부틸아세테이트와 같은, 지방족 모노 카르복실산의 C1-C8 알킬 에스테르이다.

[0012] 바람직한 알콕시실란은 화학식  $R_a^5 R_b^6 \text{Si}(OR^7)_c$  (여기서, a 및 b 는 0 내지 2 의 정수이고, c 는 1 내지 4 의 정수이고, (a+b+c) 의 합은 4 이고 ;  $R^5$ ,  $R^6$ , 및  $R^7$  은 헤테로원자를 임의로 함유하는 탄소수 1 - 18 의 아릴 라디칼, 시클로알킬 또는 알킬임) 의 것들이다. a 가 0 또는 1 이고, c 가 2 또는 3 이고,  $R^6$  는 헤테로원자를 임의로 함유하는, 알킬 또는 시클로알킬기이고,  $R^7$  은 메틸인 규소 화합물이 특히 바람직하다. 상기 바람직한 규소 화합물의 예는 메틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 트리메틸메톡시실란 및 t-부틸트리메톡시실란이다.

[0013] 바람직한 알콜은 화학식  $R^3OH$  (여기서,  $R^3$  기는 C1 - C20 탄화수소기임) 의 것들이다. 바람직하게는,  $R^3$  는 C1 - C10 알킬기이다. 구체적인 예는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 부탄올이다.

[0014] 바람직한 아민은 화학식  $NR_3^4$  (여기서,  $R^4$  기는 독립적으로, 수소 또는 C1 - C20 탄화수소기이고, 단, 그것들이 동시에 수소는 아님) 의 것들이다. 바람직하게는,  $R^4$  는 C1-C10 알킬기이다. 구체적인 예는 디에틸아민, 디이소프로필아민 및 트리에틸아민이다.

[0015] 바람직한 아미드는 화학식  $R^5\text{CONR}_2^6$  (여기서,  $R^5$  및  $R^6$  는 독립적으로, 수소 또는 C1-C20 탄화수소기임) 의 것들이다. 구체적인 예는 포름아미드 및 아세트아미드이다.

[0016] 바람직한 니트릴은 화학식  $R^3\text{CN}$  (여기서,  $R^3$  는 상기 주어진 것과 동일한 의미임) 의 것들이다. 구체적인 예는 아세토니트릴이다.

[0017] 바람직한 글리콜은 총 탄소수 50 미만의 것들이다. 그 중에서, 총 탄소수 25 미만의 1,2 또는 1,3 글리콜이 특히 바람직하다. 구체적인 예는 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜 및 1,3-프로필렌글리콜이다.

[0018] 바람직하게는 ED 화합물은 아미드, 에스테르 및 알콕시실란 중에서 선택된다.

- [0019] 적합한 티타늄 화합물은 테트라할라이드 또는 화학식  $TiX_n(OR^1)_{4-n}$  (여기서,  $0 \leq n \leq 3$  이고, X는 할로겐, 바람직하게는 염소이고,  $R^1$ 은 C1 - C10 탄화수소기임)의 화합물이다. 티타늄 테트라클로라이드가 바람직한 화합물이다.
- [0020] 본 발명의 방법으로부터 수득되는 촉매 성분에서, 추가의 담체의 소량이 사용될 수 있더라도,  $MgCl_2$ 는 염기성 지지체이다.  $MgCl_2$ 는 그 자체로 사용될 수 있거나, 또는 할로겐화 화합물과의 반응에 의해  $MgCl_2$ 로 변형될 수 있는 전구체로서 사용되는 Mg 화합물로부터 수득될 수 있다. 지글러 나타 (Ziegler-Natta) 촉매를 위한 지지체로서 특히 문헌으로부터 광범위하게 알려진 활성 형태의  $MgCl_2$ 를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 특히 USP 4,298,718 및 USP 4,495,338은 지글러-나타 촉매 작용에서 상기 화합물의 사용을 처음 기술하였다. 올레핀의 중합을 위한 촉매의 성분에서 지지체 또는 공-지지체로서 사용되는 활성 형태의 마그네슘 디할라이드는, 비-활성 할라이드의 스펙트럼의 ASTM-카드 참조에서 나타나는 가장 강렬한 회절선이 강도 면에서 감소되고 확장되는, X-선 스펙트럼을 특징으로 한다는 것은 상기 특허들로부터 잘 알려져 있다. 활성 형태의 바람직한 마그네슘 디할라이드의 X-선 스펙트럼에서, 상기 가장 강렬한 선은 강도 면에서 감소되어, 그의 최대 강도가 가장 강렬한 선의 것보다 더 낮은 각으로 치환되는 할로에 의해 대체된다.
- [0021] 본 발명의 방법은, 그의 기본 버전에서 수행하기가 간단하다. 사실상, 상기 방법은 임의로 불활성 매질의 존재 하에, 티타늄 화합물 및 Mg 화합물, 바람직하게는 Mg 디할라이드를 우선 접촉시켜, Mg 이염화물 상에 지지된 티타늄 화합물을 함유하는 중간 생성물 (필요하다면, 단리될 수 있음)을 제조하는 것을 포함한다. 이어서, ED 화합물을, 반응 혼합물에 단독으로 또는 이것이 몰량에서 주요 성분을 나타내는 다른 화합물과의 혼합물로서 첨가되는 조건 하에 상기 중간 생성물과 접촉시킨다. 다음, ED 처리된 생성물을 적절한 용매로 세척시켜 최종 생성물을 회수할 수 있다. 필요하다면, 목적하는 ED 화합물로의 처리는 한 번 이상 반복될 수 있다. 미리-형성된  $MgCl_2$ 가 출발 화합물로서 사용된다면, 그것은 활성 형태에 있는 것이 바람직하다. 특히 USP 4,298,718 및 USP 4,495,338은 어떻게 활성 형태의  $MgCl_2$ 를 수득하는가를 기술한다. 티타늄 화합물은 바람직하게는 티타늄 테트라클로라이드이다.
- [0022] 상기 기본 방법에 대해서, 각각이 촉매 또는 방법 그 자체에 구체적인 특성을 부여하도록 다수의 변형이 이루어질 수 있다. 따라서, 상기 언급된 바와 같이, Mg 디할라이드의 전구체는 출발 필수 Mg 화합물로서 사용될 수 있다. 상기 화합물은 예를 들어 화학식  $MgR'_2$  (여기서,  $R'$ 기는 독립적으로 임의로 치환된 C1 - C20 탄화수소기, OR 기, OCOR 기 ( $R$ 은 임의로 치환된 C1 - C20 탄화수소기임), 할로겐일 수 있고, 단,  $R'$ 기는 동시에 할로겐은 아님)의 Mg 화합물 중에서 선택될 수 있다. Mg 디할라이드 및 적합한 루이스 (Lewis) 염기 사이의 루이스 부가물이 전구체로서 또한 적합하다. 특별하고 바람직한 부류는  $MgX_2$  ( $R''OH$ )<sub>m</sub> 부가물 (여기서,  $R''$ 기는 C1 - C20 탄화수소기, 바람직하게는 C1 - C10 알킬기이고, X는 할로겐, 바람직하게는 염소이고,  $m$ 은 0.1 내지 6, 바람직하게는 0.5 내지 3, 및 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2 임)에 의해 구성되는 것이다. 상기 유형의 부가물은 일반적으로 부가물과 혼합할 수 없는 불활성 탄화수소의 존재 하에 알콜 및 마그네슘 클로라이드를 혼합하고 부가물의 용융 온도 (100 - 130°C)에서 교반 조건 하에 조작함으로써 수득될 수 있다. 다음, 에멀젼을 재빨리 식혀서, 구형의 입자의 형태로 부가물의 고체화를 야기한다. 상기 구형 부가물의 대표적인 제조 방법은 예를 들어 USP 4,469,648, USP 4,399,054, 및 WO98/44009에 보고되어 있다. 또 다른 사용가능한 구형화 (spherulization) 방법은 예를 들어 USP 5,100,849 및 4,829,034에 기술된 스프레이 냉각이다.
- [0023] 고급 알콜 함량을 갖는 부가물을 열적 탈알콜화시켜 수득된  $MgCl_2?(EtOH)_m$  부가물 ( $m$ 은 0.15 내지 1.7 임)이 특히 흥미로운데, 상기 열적 탈알콜화 방법은 알콜 함량이 상기 값으로 감소될 때까지 50 내지 150°C에 포함된 온도에서 질소 흐름에서 수행된다. 상기 유형의 방법은 EP 395083에 기술되어 있다.
- [0024] 탈알콜화는 또한 알콜기와 반응할 수 있는 화합물과 부가물을 접촉시킴으로써 화학적으로 수행될 수 있다.
- [0025] 일반적으로 상기 탈알콜화된 부가물은 또한, 반지름이 0.15 내지 2.5  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 바람직하게는 0.25 내지 1.5  $\text{cm}^3/\text{g}$ 의 범위로  $0.1\mu\text{m}$  까지인 기공으로 인한 기공률 (수은 방법에 의해 측정됨)을 특징으로 한다.
- [0026]  $MgX_2$  ( $R''OH$ )<sub>m</sub> 부가물은 일반적으로 탈알콜화 화합물과의 반응을 통해 상응하는 할라이드로 전환된다. 탈알

콜화제는 OH 기와 반응할 수 있는 관능성을 갖는 임의의 화학제일 수 있다. 탈알콜화제의 구체적인 군은 알킬 알루미늄 화합물의 것이다. 적합한 알킬 알루미늄 화합물은 예를 들어 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄 및 트리스(2,4,4-트리메틸-펜틸)알루미늄과 같은 트리알킬 알루미늄 화합물이다. 또한  $AlEt_2Cl$  및  $Al_2Et_3Cl_3$  와 같은, 알킬알루미늄 할라이드, 알킬알루미늄 히드리드 또는 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드와 트리알킬알루미늄 화합물의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

[0027] 알킬알루미늄 화합물은 Ti 화합물에 대해 환원 활성을 가질 수 있다고 알려져 있다. 따라서, 만약 상기 활성이 불필요하다면, 예를 들어  $O_2$  와 같은 탈활성화제를 단계 (b)를 수행하기 전에 첨가하여, 티타늄 화합물의 환원을 피할 수 있다.

[0028] 사용 가능한 탈알콜화제의 또 다른 군은 할로겐-함유 규소 화합물의 것이다. 상기 규소 화합물의 구체적인 예는 화학식  $SiX_{4-n}Y_n$  (여기서, X 및 Y는 할로겐 원자, 예를 들어, Cl 및 Br 을 나타내고, n은 0 내지 3의 수를 나타냄) 을 갖는 규소 할라이드를 포함한다.  $SiCl_4$  의 사용이 특히 바람직하다.

[0029] 본 발명의 특별한 구현에 중 하나에서, 탈알콜화 반응은 티타늄 화합물의 사용을 포함하는 반응 단계와 동시에 수행되는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 부가물은 바람직하게는 티타늄 테트라클로라이드인 상기 언급된  $TiX_n(OR')_{4-n}$  화합물 (또는 그의 가능한 혼합물) 과 반응된다.  $Ti$  화합물과의 반응은 부가물을  $TiCl_4$  (일반적으로 저온)에 혼탁시키고, 상기 혼합물을 80 - 130°C의 온도까지 가열하고, 상기 온도에서 0.5 - 2시간 동안 유지시킴으로써 수행될 수 있다. 티타늄 화합물로의 처리는 한 번 이상 수행될 수 있다. 바람직하게는 2번 반복된다. 상기 반응은 또한 상기 언급된 바와 같은 전자 공여자 화합물의 존재 하에 수행될 수 있다. 상기 방법의 끝에서, 고체는 종래 방법 (예를 들어, 액체의 침전 및 제거, 여과, 원심분리)을 통한 혼탁액의 분리로써 회수되고, 용매로 세척될 수 있다. 세척이 전형적으로 불활성 탄화수소 액체로 수행되더라도, 할로겐화된 탄화수소와 같은 더욱 극성인 용매 (예를 들어, 더 높은 유전 상수를 가진 용매)를 사용하는 것도 가능하다.

[0030] 이렇게 수득된 고체 중간체는 또한 그것에 특정 성질을 부여하기에 적합한 특별한 화합물로 후-처리될 수 있다. 예로서, 예를 들어 Al-알킬 화합물과 같은 환원 화합물로 처리하여, 고체에 함유된 티타늄 화합물의 산화 상태를 낮출 수 있다.

[0031] 중간체에 대해 수행될 수 있는 처리의 또 다른 예는 전-중합 단계이다. 전-중합은 올레핀  $CH_2=CHR$  (여기서, R은 H 또는 C1 - C10 탄화수소기임) 중 어느 것으로도 수행될 수 있다. 특히, 에틸렌 또는 프로필렌 또는 그의 혼합물을 하나 이상의  $\alpha$ -올레핀과 전-중합하는 것이 특히 바람직하며, 상기 혼합물은  $\alpha$ -올레핀 20 몰% 이하를 함유하고, 고체 중간체 g 당 약 0.1 g 내지 약 1000 g, 바람직하게는 고체 중간체 g 당 약 0.5 내지 약 500 g의 중합체의 양을 형성한다. 전-중합 단계는 액체 또는 기체상에서 0 내지 80°C, 바람직하게는 5 내지 70°C의 온도에서 수행될 수 있다. 중간체 g 당 0.5 내지 20 g의 범위로 중합체의 양을 생성하기 위해 중간체를 에틸렌 또는 프로필렌과 전-중합하는 것이 특히 바람직하다. 전-중합은, 하기에 상세히 토의되는 하나 이상의 외부 공여자와 조합하여 사용될 수 있는 오르가노알루미늄 화합물과 같은 적합한 공축매를 사용하여 수행된다.

[0032] 상기 언급된 바와 같이, 중간 생성물은 공여자의 유효량을 고체 상에 고정시킬 수 있는 조건 하에 ED 화합물과 접촉되게 된다. 상기 방법의 높은 다양성으로 인해, 사용되는 공여자의 양은 광범위하게 다양할 수 있다. 예로서, 중간 생성물 중의 Ti 함량에 대해 0.5 내지 20 및 바람직하게는 1 내지 10의 범위의 몰 비로 사용될 수 있다. 엄밀히 필요하지는 않더라도, 접촉은 전형적으로 액체 탄화수소와 같은 액체 매질에서 수행된다. 접촉이 일어나는 온도는 시약의 성질에 따라 다양할 수 있다. 일반적으로 상기 온도는 -10°C 내지 150°C, 및 바람직하게는 0°C 내지 120°C의 범위를 포함한다. 임의의 특수 시약의 탈조성(decomposition) 또는 분해(degradation)를 야기하는 온도는 일반적으로 적합한 범위에 있더라도, 피해져야 하는 것이 평이하다. 처리 시간 또한 시약의 성질, 온도, 농도 등과 같은 다른 조건에 따라 다양할 수 있다. 일반적인 지시로서, 상기 접촉 단계는 10 분 내지 10 시간, 더욱 빈번하게는 0.5 내지 5 시간 지속될 수 있다. 필요하다면, 최종 공여자 함량을 추가로 증가시키기 위해, 상기 단계는 한 번 이상 반복될 수 있다. 상기 단계의 끝에서, 고체는 종래 방법 (예를 들어 액체의 침전 및 제거, 여과, 원심분리)을 통한 혼탁액의 분리에 의해 회수되고, 용매로 세척될 수 있다. 세척이 전형적으로 불활성 탄화수소 액체로 수행되더라도, 할로겐화된 또는 산소화된 탄화수소와 같은 더욱 극성인 용매 (예를 들어, 더 높은 유전 상수를 가진 용매)를 사용하는 것도 가능하다.

가진 용매) 를 사용하는 것 또한 가능하다.

[0033] 또한 상기 경우에, 이렇게 수득된 고체는 그것에 특정 성질을 부여하기에 적합한 특별한 화합물로 후-처리될 수 있다. 예로서, 상기 고체는 예를 들어 Al-알킬 화합물과 같은 환원 화합물로 처리되어, 고체에 함유된 티타늄 화합물의 산화 상태를 낮출 수 있다.

[0034] 티타늄 함량에 대해 넓은 범위의 양으로 다양한 공여자가 본 발명의 방법에 사용될 수 있다고 이미 기술하였다. 수득된 모든 촉매는 일반적으로 특히 에틸렌의 단독 중합 및 알파 올레핀 20% 몰 이하를 함유하는 에틸렌 알파 올레핀 공중합체를 생성하기 위한 에틸렌의 C3 - C10 알파 올레핀과의 공중합에서 우수한 성능을 나타낸다. Mg 이염화물 상에 지지된 알콜, 케톤, 아민, 아미드, 니트릴, 알콕시실란, 지방족 에테르, 및 지방족 카르복실산의 에스테르로부터 선택되는 전자 공여자 (ED) 및 Ti 화합물을 포함하는 촉매 성분이 특히 흥미로우며, 여기서 ED/Ti 몰 비는 1.5 내지 3.5 의 범위이고, Mg/Ti 몰 비는 5.5 초과이다. 바람직하게는, ED/Ti 몰 비는 바람직하게는 2 내지 3.4 및 더욱 바람직하게는 2.2 내지 3.3 의 범위이다. 바람직하게는, Mg/Ti 비는 7 내지 110, 더욱 바람직하게는 8 내지 80 및 특히 8 내지 50 의 범위이다.

[0035] 바람직한 공여자는 상기 언급된 것들이다. 더욱이, 지방족 에테르 및 특히 C2 - C20 지방족 에테르가 또 한 바람직하다. 바람직하게는 테트라히드로푸란 (THF) 또는 디옥산과 같은 탄소수 3 - 5 의 환형 에테르가 특히 바람직하다. 우수한 결과는 ED 화합물로서 에틸아세테이트와 같은 에스테르를 사용하여 수득되었다. 또한 전-중합된 상기 조성을 갖는 촉매가 또한 바람직하다.

[0036] 본 발명에 따른 고체 촉매 성분은 공지된 방법에 따라 오르가노알루미늄 화합물과 이들을 반응시킴으로써 올레핀의 중합을 위한 촉매로 전환된다.

[0037] 특히, 본 발명의 목적은

[0038] (a) 상기 기술된 바와 같은 고체 촉매 성분,

[0039] (b) 알킬알루미늄 화합물 및, 임의로,

[0040] (c) 외부 전자 공여자 화합물

[0041] 사이의 반응의 생성물을 포함하는, 올레핀  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  (여기서, R 은 수소 또는 탄소수 1 - 12 의 히드로카르빌라디칼임) 의 중합을 위한 촉매이다.

[0042] 알킬-Al 화합물은 바람직하게는 예를 들어 트리메틸알루미늄 (TMA), 트리에틸알루미늄 (TEAL), 트리이소부틸알루미늄 (TIBA), 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄과 같은 트리알킬 알루미늄 화합물로부터 선택될 수 있다. 또한 알킬알루미늄 할라이드 및 특히 디에틸알루미늄 클로라이드 (DEAC), 디이소부틸알루미늄 클로라이드, Al-세스퀴클로라이드 및 디메틸알루미늄 클로라이드 (DMAC) 와 같은 알킬알루미늄 클로라이드가 사용될 수 있다. 알킬알루미늄 할라이드와 트리알킬알루미늄의 혼합물을 사용하는 것도 가능하며, 특정 경우에는 바람직하다. 그 중에서, 혼합물 TEAL/DEAC 및 TIBA/DEAC 가 특히 바람직하다. 외부 전자 공여자 화합물은 고체 촉매 성분에서 사용되는 ED 와 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는 에테르, 에스테르, 아민, 케톤, 니트릴, 실란 및 상기의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히, C2 - C20 지방족 에테르 및 특히 환형 에테르, 바람직하게는 테트라히드로푸란, 디옥산과 같은 탄소수 3 - 5 의 환형 에테르로부터 유리하게 선택될 수 있다.

[0043] 또한, 전자 공여자 화합물을 또한 화학식  $\text{R}_a^5 \text{R}_b^6 \text{Si}(\text{OR})_c^7$  (여기서, a 및 b 는 0 내지 2 의 정수이고, c 는 1 내지 3 의 정수이고, (a+b+c) 의 합은 4 이고 ;  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ , 및  $\text{R}^7$  은 헤테로원자를 임의로 함유하는 탄소수 1 - 18 의 아릴 라디칼, 시클로알킬 또는 알킬임) 의 규소 화합물로부터 유리하게 선택될 수 있다. a 가 0 이고, c 가 3 이고,  $\text{R}^6$  가 헤테로원자를 임의로 함유하는 분지형 알킬 또는 시클로알킬기이고,  $\text{R}^7$  이 메틸인 규소 화합물이 특히 바람직하다. 상기 바람직한 규소 화합물의 예는 시클로헥실트리메톡시실란, t-부틸트리메톡시실란 및 헥실트리메톡시실란이다.

[0044] 상기 언급된 성분 (a) - (c) 는 중합 조건 하에 그의 활성을 활용할 수 있는 반응기 내로 공급될 수 있다. 그러나, 이것은, 임의로 소량의 올레핀의 존재 하에 0.1 내지 120 분, 바람직하게는 1 내지 60 분의 시간 동안에, 상기 성분의 전-접촉이라는 특히 유익한 구현예를 구성한다. 전-접촉은 0 내지 90°C, 바람직하게는 20 내지 70°C 범위의 온도에서 액체 희석제 중에서 수행될 수 있다.

- [0045] 이렇게 형성된 촉매 시스템은 주요 중합 방법에서 직접 사용될 수 있거나, 또는 대안적으로 특히 중간체 고체의 전-중합이 수행되지 않았다면 그전에 전-중합될 수 있다. 전-중합 단계는 보통 주요 중합 방법이 기체상에서 수행될 때 바람직하다. 전-중합은 올레핀  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  (여기서, R은 H 또는 C1 - C10 탄화수소기임) 중 어느 것으로도 수행될 수 있다. 특히, 에틸렌 또는 프로필렌 또는 그의 혼합물을 하나 이상의  $\alpha$ -올레핀과 전-중합하는 것이 특히 바람직하고, 상기 혼합물은  $\alpha$ -올레핀 20 몰% 이하를 함유하며, 고체 촉매 성분 g 당 약 0.1 g 내지 고체 촉매 성분 g 당 약 1000 g 이하의 중합체의 양을 형성한다. 전-중합 단계는 액체 또는 기체상에서, 0 내지 80°C, 바람직하게는 5 내지 70°C 의 온도에서 수행될 수 있다. 전-중합 단계는 연속 중합 방법의 부분으로서 인-라인 (in-line)으로 또는 배치 방법에서 따로 수행될 수 있다. 촉매 성분 g 당 0.5 내지 20 g 의 범위의 양의 중합체를 생성하기 위해 에틸렌 또는 프로필렌으로 본 발명의 촉매를 배치 전-중합하는 것이 특히 바람직하다. 전-중합된 촉매 성분은 또한 주요 중합 단계에 사용되기 전에 티타늄 화합물로 추가의 처리를 받을 수 있다. 상기 경우에,  $\text{TiCl}_4$  를 사용하는 것이 특히 바람직하다.  $\text{Ti}$  화합물과의 반응은 임의로 액체 희석제와 혼합되는 액체  $\text{Ti}$  화합물에 전-중합된 촉매 성분을 혼탁시킴으로써 수행될 수 있고 ; 상기 혼합물은 60 - 120°C 로 가열되고 상기 온도에서 0.5 - 2 시간 동안 유지된다.
- [0046] 본 발명의 촉매를 사용하는 것이 가능한 기체상 방법의 예는 WO 92/21706, USP 5,733,987 및 WO 93/03078에 기술되어 있다. 상기 방법은, 일련의 유동화된 또는 기계적으로 교반된 층에서 하나 이상의 반응기에서의 촉매 성분의 전-접촉 단계, 전-중합 단계 및 기체상 중합 단계를 포함한다. 특별한 구현예에서, 기체상 방법은 하기 단계에 따라 적합하게 수행될 수 있다 :
- [0047] (i) 0 내지 90°C 범위의 온도에서, 촉매 성분 (a), (b) 및 임의로 (c) 를 0.1 내지 120 분의 범위의 시간 동안 접촉시키는 단계 ; 임의로
- [0048] (ii) 고체 촉매 성분 (a) g 당 약 0.1 내지 약 1000 g 의 중합체의 양이 형성될 때까지, 화학식  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  (여기서, R은 H 또는 C1 - C10 탄화수소기임) 의 하나 이상의 올레핀과 전-중합하는 단계 ; 및
- [0049] (iii) (i) 또는 (ii)로부터의 생성물의 존재 하에, 하나 이상의 유동화된 또는 기계적으로 교반된 층 반응기에서, 기체상에서  $\alpha$ -올레핀  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  (여기서, R은 탄소수 1 - 10 의 탄화수소 라디칼임) 으로 에틸렌, 또는 그의 혼합물을 중합시키는 단계.
- [0050] 이미 언급된 바와 같이, 본 발명의 촉매는, 80% 초과의 에틸렌으로부터 유래된 단위의 물 함량을 갖는, 탄소수 3 내지 12 의 하나 이상의 알파-올레핀과 에틸렌의 공중합체로 이루어진, 선형의 저 밀도 폴리에틸렌 (LLDPE, 0.940  $\text{g/cm}^3$  미만의 밀도를 가짐) 및 극-저-밀도 및 초-저-밀도 폴리에틸렌 (VLDPE 및 ULDPE, 0.920  $\text{g/cm}^3$  미만, 0.880  $\text{g/cm}^3$  까지의 밀도를 가짐) 을 제조하는 데 특히 적합하다. 그러나, 이들은 또한 예를 들어, 에틸렌 단독중합체 및 탄소수 3 - 12 를 갖는 알파-올레핀과 에틸렌의 공중합체 ; 에틸렌 및 프로필렌의 탄성 공중합체 및 약 30 내지 70% 의 에틸렌으로부터 유래된 단위의 중량에 의거한 함량을 갖는 디엔의 소수 부분과 에틸렌 및 프로필렌의 탄성 삼중합체 ; 이소탁틱 폴리프로필렌 및 프로필렌 및 에틸렌 및/또는 85 중량% 초과의 프로필렌으로부터 유래된 단위의 함량을 갖는 다른 알파-올레핀의 결정질 공중합체 ; 에틸렌 30 중량% 이하를 함유하는, 에틸렌과 프로필렌의 혼합물 및 프로필렌의 순차 중합에 의해 수득된 프로필렌의 내 충격성 중합체 ; 10 내지 40 중량% 의 1-부텐으로부터 유래된 다수의 단위를 갖는 1-부텐 및 프로필렌의 공중합체를 포함하여, 고 밀도 에틸렌 중합체 (HDPE, 0.940  $\text{g/cm}^3$  초과의 밀도를 가짐) 를 포함하는 광범위한 폴리올레핀 생성물을 제조하는 데 사용될 수 있다.
- [0051] 하기 실시예는 비-제한적인 방식으로 본 발명을 추가로 기술하기 위해 주어진 것이다.
- [0052] **특성화**
- [0053] 성질은 하기 방법에 따라 결정된다 :
- [0054] 용융 지수 : ASTM D-1238 조건 "E" (2.16 Kg 의 하중) 및 "F" (21.6 Kg 의 하중) 에 따라 190°C 에서 측정되었음 ;
- [0055] 자일렌 가용성 분획. 25°C 에서 자일렌 용해도는 하기 방법에 따라 결정되었다 : 약 2.5 g 의 중합체 및 250 mL 의 o-자일렌을 냉각기 및 환류 응축기가 있는 등근-바닥 플라스크에 넣고, 질소 하에 유지시켰다. 수득된 혼합물을 135°C 로 가열하고, 약 60 분 동안 교반 하에 유지시켰다. 최종 용액을 연속 교반 하에

25°C로 냉각시킨 다음, 여과하였다. 다음, 여과액을 140°C에서 질소 흐름에서 증발시켜, 일정한 중량이 되게 하였다. 상기 자일렌-가용성 분획의 함량은 초기 2.5 g의 백분율로서 나타낸다.

#### 공단량체 함량

[0056] 1-부텐을 적외선 분광법을 통해 결정하였다.

[0057] 1-부텐보다 고급인  $\alpha$ -올레핀을 적외선 분석을 통해 결정하였다.

#### 유효 밀도 : ASTM-D 1505

[0058] 열 분석 : 주사식차열량계 DSC Perkin-Elmer를 사용하여 열량 측정법을 수행하였다. 상기 장비는 이리듐 및 주석 표준으로 눈금을 정한다. 용융 지수 결정으로부터 수득된 측량된 샘플(5 - 10 mg)을 알루미늄 팬에 밀봉하고, 5°C에서 3분 동안 자동온도조절장치로 조절하고, 20°C/분으로 200°C까지 가열시키고, 상기 온도에서 오랫 동안(5분) 유지시켜서, 모든 결정을 완전히 용융시켰다. 이어서, 20°C/분으로 -20°C까지 냉각시킨 후, 피크 온도를 결정화 온도( $T_c$ )로서 가정하였다. 0°C에서 5분 동안 그대로 둔 후, 샘플을 20°C/분의 속도로 200°C까지 가열하였다. 상기 두번째 가열 과정에서, 피크 온도를 용융 온도( $T_m$ )로서 가정하고, 면적을 글로벌 용융 엔탈피(global melting enthalpy ( $\Delta H$ ))로서 가정하였다.

[0059] Mg, Ti의 결정 : 은 유도 결합 플라즈마 발광 광도법(ICP)을 통해 수행하였다.

[0060] Cl의 결정 : 은 전위차 적정을 통해 수행하였다.

[0061] ED의 결정 : 은 기체-크로마토그래피 분석을 통해 수행하였다.

### 실시예

#### 구형의 $MgCl_2$ (EtOH) 부가물의 제조를 위한 일반 과정

[0062] 마그네슘 클로라이드 및 약 3 몰의 알콜을 함유하는 알콜 부가물을 USP 4,399,054의 실시예 2에서 기술된 방법에 따라, 그러나 10000 RPM 대신 2000 RPM에서 작동시켜 제조하였다.

[0063] 감소하는 양의 알콜을 함유하는 부가물(47 중량%, 35 중량%, 25 중량% 및 15 중량%)을 질소 스트림 하에 50 - 150°C의 온도 범위에 걸쳐서 열 처리를 통해 제조하였다.

#### 고체 촉매 성분의 중간체의 제조를 위한 일반 과정

[0064] 질소로 세척된 500 mL의 4-목 동근 플라스크에, 250 mL의  $TiCl_4$ 를 0°C에서 도입하였다. 다음, 동일한 온도에서, 상기에서 기술된 바와 같이 제조되고 25 중량%의 에탄올을 함유하는 구형의  $MgCl_2/EtOH$  부가물 17.5 g을 교반 하에 첨가하였다. 온도를 1시간 내에 130°C로 상승시키고, 60분 동안 유지시켰다. 다음, 교반을 멈추고, 고체 생성물이 침전되도록 놔두고, 상층액을 사이펀으로 빨아들였다.

[0065] 고체를 60°C에서 무수 헥산(5 × 100 mL)으로 6번, 25°C에서 1번 세척하였다. 마지막으로, 고체를 진공 하에 건조시키고, 분석하였다( $Ti = 4.9$  중량%;  $Mg = 19.4$  중량%).

#### 최종 고체 촉매 성분의 제조를 위한 일반 과정 (중간체와 ED의 접촉)

[0066] 기계적 교반기가 있고, 질소로 세척된 500 mL 4-목 동근 플라스크에, 200 mL의 무수 헥산 및 상기 개시된 바와 같이 수득된 10 g의 고체 중간체 성분을 실온에서 채웠다. ED/Ti의 몰 비가 4가 되도록 하기 위해, 동일한 온도에서 교반 하에 목적하는 양의 ED를 적가하였다. 온도를 50°C로 증가시키고, 혼합물을 3시간 동안 교반하였다. 다음, 교반을 멈추고, 고체 생성물이 침전되도록 놔두고, 상층액을 사이펀으로 빨아들였다.

[0067] 고체를 25°C에서 무수 헥산(3 × 100 mL)으로 3번 세척하고, 회수하고, 진공 하에 건조시키고, 분석하였다.

#### 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합 : 일반 과정

[0068] 자기 교반기, 온도 및 압력 지시계, 에틸렌, 프로판, 1-부텐, 수소를 위한 공급 라인, 및 촉매 주입용 스틸 바이알(stainless steel vial)을 갖춘 4.5 L 스테인레스-스틸 고압멸균기를 70°C에서 60분 동안 순수 질소를 흐르게 함으로써 정제하였다. 다음, 프로판으로 세척하고, 75°C로 가열하고, 마지막으로 800 g의 프로판, 1-부텐(표 2 및 4에서 보고된 바와 같은 양), 에틸렌(7.0 bar, 분압) 및 수소(표 2 및 4에서와 같이)를

참입하였다.

[0075] 100 cm<sup>3</sup> 3 목 유리 플라스크에, 50 cm<sup>3</sup> 무수 헥산, 9.6 cm<sup>3</sup> 의 10 중량% 부피 TEA/헥산 용액 (또는 표 2 및 4에서 보고된 공촉매의 동량), 임의로 외부 전자 공여자 화합물 (표 2 및 4) 및 실시예의 고체 촉매 (표 2 및 4에서 보고된 양)를 상기 순서대로 도입하였다. 이들을 함께 혼합하고, 실온에서 5 분 동안 교반한다음, 질소 과압을 이용해 스텀 바이알을 통해 반응기에 도입하였다.

[0076] 연속 교반 하에, 에틸렌을 공급함으로써 총 압력을 75°C에서 60 분 동안 일정하게 유지시켰다. 끝에서, 반응기를 감압시키고, 온도를 30°C로 떨어뜨렸다. 회수된 중합체를 질소 흐름 하에 70°C에서 건조시키고, 무게를 재었다.

#### 실시예 1 - 12

[0078] 일련의 촉매 성분을 상이한 전자 공여자 (ED) 화합물을 사용하여 제조하였다. 촉매를, 25중량%의 EtOH를 함유하는 상기 기술된 과정에 따라 제조된 구형의 MgCl<sub>2</sub>(EtOH) 부가물을 사용하여 제조하였는데, 상기 개시된 과정에 따라 중간체를 제조하기 위해 우선 촉매를 TiCl<sub>4</sub>로 처리한 다음, 일반 과정에 따라, 표 1에서 보고된 공급 비로 사용되는 특정 ED 화합물과 접촉시켰다.

[0079] 다음, 그렇게 수득된 촉매를, 상기 보고된 일반 과정에 따라서, 그리고 중합체의 특성화와 관련된 데이터를 또한 함유하는 표 2에 열거된 특정 조건 하에 수행되는 에틸렌의 공중합에 사용하였다.

#### 실시예 13 - 14

[0081] 촉매를, 몰 공급비 ED/Ti 가 각각 8, 4 및 1 인 차이를 가지고, 전자 공여자로서 AcOEt를 사용하여, 실시예 1 - 12에 개시된 바와 동일한 과정에 따라 제조하였다. 다음, 그렇게 수득된 촉매를, 상기 보고된 일반 과정에 따라, 그리고 중합체의 특성화와 관련된 데이터를 또한 함유하는 표 4에 열거된 특정 조건 하에 수행되는 에틸렌의 공중합에 사용하였다.

#### 실시예 15

[0083] 일반 과정에 따라 제조된 고체 중간체를 고압멸균기에 넣고, 질소 대기 하에 무수 헥산 (고체의 농도가 40 g/l임)에서 30°C에서 교반을 유지하였다. 혼탁액을 헥산 중의 트리-에틸-알루미늄 (TEA)의 10 중량% 용액의 양으로 처리하여, TEA/고체 = 0.5 중량/중량의 비를 달성하였다. 다음, 고체의 처음 양의 0.7 배에 달하는 프로필렌의 양을 30°C에서 일정한 온도를 유지하기에 적합한 비율로 천천히 공급하였다. 30분 후에, 중합을 멈추었다. 고체를 25 °C에서 무수 헥산으로 3 번 세척하고, 다시 헥산에 혼탁시키고, AcOEt/Ti 공급 몰 비가 8이라는 차이를 가지고, 일반 과정에 따라 ED 화합물로서 AcOEt로 처리하였다. 촉매 성분의 특성을 표 3에 보고하고, 공중합의 결과를 표 4에 보고한다.

#### 실시예 16

[0085] 촉매를, 접촉이 일어나는 온도가 0°C라는 차이를 가지고, ED로서 AcOEt를 사용하여 실시예 1 - 12에서 개시된 바와 동일한 과정에 따라 제조하였다. 촉매 성분의 특성을 표 3에 보고하고, 공중합의 결과를 표 4에 보고한다.

#### 실시예 17

[0087] 촉매를, 접촉을 헥산 대신 헵탄에서 100°C에서 수행한다는 차이를 가지고, ED로서 AcOEt를 사용하여 실시예 1 - 12에서 개시된 바와 동일한 과정에 따라 제조하였다. 촉매 성분의 특성을 표 3에 보고하고, 공중합의 결과를 표 4에 보고한다.

#### 실시예 18

[0089] 촉매를, 접촉을 헥산 대신 톨루엔에서 수행한다는 차이를 가지고, ED로서 AcOEt를 사용하여 실시예 1 - 12에서 개시된 바와 동일한 과정에 따라 제조하였다. 촉매 성분의 특성을 표 3에 보고하고, 공중합의 결과를 표 4에 보고한다.

#### 실시예 19

[0091] 촉매를, 접촉 단계를 2 번 수행한다는 차이를 가지고, ED로서 AcOEt를 사용하여 실시예 1 - 12에서 개시된 바와 동일한 과정에 따라 제조하였다. 처음 단계는 1의 AcOEt/Ti 공급 몰 비에서 30 분 동안 수행하고,

두번째 단계에서는 헥산으로 고체를 세척한 후에 수행하고, AcOEt/Ti 공급 몰 비는 4 이고, 접촉은 2.5 시간 지속되었다. 촉매 성분의 특성을 표 3에 보고하고, 공중합의 결과를 표 4에 보고한다.

#### [0092] 실시예 20

촉매를, ED 접촉 단계를 1시간 동안 수행한다는 차이를 가지고, ED로서 AcOEt를 사용하여 실시예 1 - 12에서 개시된 바와 동일한 과정에 따라 제조하였다. 촉매 성분의 특성을 표 3에 보고하고, 공중합의 결과를 표 4에 보고한다.

#### [0094] 실시예 21

촉매를, ED 접촉 단계를 2시간 동안 수행한다는 차이를 가지고, ED로서 AcOEt를 사용하여 실시예 1 - 12에서 개시된 바와 동일한 과정에 따라 제조하였다. 촉매 성분의 특성을 표 3에 보고하고, 공중합의 결과를 표 4에 보고한다.

#### [0096] 실시예 22

촉매를, ED 접촉 단계를 5시간 동안 수행한다는 차이를 가지고, ED로서 AcOEt를 사용하여 실시예 1 - 12에서 개시된 바와 동일한 과정에 따라 제조하였다. 촉매 성분의 특성을 표 3에 보고하고, 공중합의 결과를 표 4에 보고한다.

#### [0098] 실시예 23

일반 과정에 따라 제조된 고체 중간체를, 10의 Al/Ti 몰비에서 알루미늄 디에틸 모노클로라이드(DEAC)를 사용하여, 질소 대기 하에 DEAC로 90°C(고체 농도는 40g/l 이었음)에서 무수 햅탄에서 교반하였다. 1시간 후에, 교반을 멈추고, 고체 생성물이 침전되도록 놔두고, 상층액을 싸이펀으로 뺏아들었다. 다음, 이전의 것과 동일한 조건에서 두번째 DEAC 처리를 수행하였다. 고체를 90°C에서 무수 햅탄으로 1번, 실온에서 무수 헥산으로 2번 세척하였다. 고체를 진공 하에 건조시키고, 분석하였다( $Ti^{tot} = 4.6$  중량% ;  $Ti^{3+} = 2.9$  중량% ; Mg = 20 중량%). 다음, ED 와의 접촉 단계를, 반응 시간이 2시간이라는 차이를 가지고, ED로서 AcOEt를 사용하여 일반 과정에서 기술된 바와 같이 수행하였다. 촉매 성분의 특성을 표 3에 보고하고, 공중합의 결과를 표 4에 보고한다.

#### [0100] 실시예 24

실시예 15에서 기술된 바와 같이 수득된 전-중합된 중간체를 헥산에 혼탁시키고, 교반 하에 50°C에서 1시간 동안  $TiCl_4$ (전-중합체/ $TiCl_4$  = 24 중량/중량)로 처리하였다. 고체를 25°C에서 무수 헥산으로 3번 세척하고, 다시 헥산에 혼탁시켰다. AcOEt으로의 후속 처리를, ED/Ti 몰 공급비가 8이라는 차이를 가지고, 일반 과정에 기술된 바와 같이 수행하였다. 촉매 성분의 특성을 표 3에 보고하고, 공중합의 결과를 표 4에 보고한다.

#### [0102] 실시예 25

촉매를, 고체 중간체의 제조에서  $TiCl_4$  처리를 130°C 대신에 100°C에서 수행하고 100°C(30분)에서의 두번째  $TiCl_4$  처리를 세척 단계 전에 삽입한다는 차이를 가지고, ED로서 AcOEt를 사용하여 실시예 1 - 12에서 개시된 바와 동일한 과정에 따라 제조하였다( $Ti 1.9$  중량% ; Mg 19.4중량%). 촉매 성분의 특성을 표 3에 보고하고, 공중합의 결과를 표 4에 보고한다.

#### [0104] 실시예 26

촉매를, ED 접촉 단계에서 ED가 AcOEt/THF 혼합물(1/1 몰/몰)에 의해 구성된다는 차이를 가지고, 실시예 1 - 12에서 개시된 바와 동일한 과정에 따라 제조하였다. 총 ED/Ti 몰 비는 4였다. 촉매 성분의 특성을 표 3에 보고하고, 공중합의 결과를 표 4에 보고한다.

#### [0106] 실시예 27

$MgCl_2$  전구체를 USP 4,220,554의 실시예 1(a)에서 기술된 과정에 따라 제조하였다. 다음, 그렇게 수득된 고체를,  $TiCl_4$  처리를 130°C 대신에 120°C에서 수행하고 120°C(30분)에서의 추가의 2번의  $TiCl_4$  처리를 세척 단계 전에 삽입한다는 차이를 가지고, 일반 과정에 따라  $TiCl_4$ 로 처리하여 고체 중간체를 제조하였

다. 고체를 60°C에서 무수 헥산 ( $2 \times 100 \text{ ml}$ )으로 2번, 25°C에서 2번 세척하였다. 마지막으로, 고체를 진공 하에 건조시키고, 분석하였다 (Ti = 5.8 중량% ; Mg = 18.8 중량%). AcOEt 와의 접촉 단계를 일반 과정에 따라 수행하였다. 촉매 성분의 특성을 표 3에 보고하고, 공중합의 결과를 표 4에 보고한다.

## [0108] 실시예 28 - 30

[0109] 촉매 성분을, 출발의 구형  $\text{MgCl}_2(\text{EtOH})$  부가물이 47.3 중량%, 35 중량%, 및 14.3 중량%의 알콜 함량을 각각 갖는다는 차이를 가지고, 전자 공여자로서 AcOEt 를 사용하여 실시예 1 - 13에서 개시된 바와 동일한 과정에 따라 제조하였다. 촉매 성분의 특성을 표 3에 보고하고, 공중합의 결과를 표 4에 보고한다.

표 1

Ex.	촉매 제조		촉매 조성					
	ED	ED/Ti 공급	Mg	Ti	Cl	ED	ED/Ti	Mg/Ti
			몰비	중량%	중량%	중량%	중량%	몰비
1	에틸 아세테이트	3	17.7	4	56.6	20.7	2.8	8.7
2	디에틸 말로네이트	4	14.3	3.7	47.7	37.4	3	7.6
3	디에틸 숙시네이트	4	13.4	3.6	47.2	31.5	2.4	7.3
4	THF	4	16.9	4	54.7	17.6	3	8.3
5	디메틸포름아미드	4	16.9	4.1	55.2	14.9	2.4	8.1
6	디에틸아민	4	16.9	3.4	55.9	18.5	3.6	9.8
7	디-i-프로필아민	4	19.6	5	67.9	29.1	2.8	7.7
8	트리에틸아민	4	19.9	5.1	65.7	36.2	3.4	7.7
9	티트라히드로푸르푸릴 아세테이트	4	16.4	3.8	53.9	22.6	2	8.5
10	에틸렌-글리콜	4	15.8	3.6	na	12.4	2.7	8.6
11	디메틸디메톡시실란	4	19.6	5	62.7	19.7	1.6	7.7
12	메틸트리메톡시실란	4	19.2	4.6	59.4	24.2	1.8	8.2

[0110]

표 2

Ex.	종합 조건						종합체 특성					
	족매	유형	공촉매		외부 공여자		$\alpha$ - 올레핀					
			유형	Al/ED	C <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>						
mg			몰	g	Bar	Kg/g*h	%wt	g/10'	g/cc	°C	% wt	
1	15	TMA	THF	5	150	1.8	11.8	4.9	0.6	0.925	122.3	2.3
2	20.5	TEA/DEAC 2-1	THF	5	180	1.5	4.4	19.3	2.2	0.916	122.1	10.2
3	20.8	TEA/DEAC 2-1	THF	5	180	1.5	3.2	9.8	1.26	0.9179	122.7	14.6
4	13.7	TMA	---		150	1	13.4	8.1	1	0.9161	121.5	12.8
5	20.7	TEA	---		150	1	2.7	7.9	0.7	0.9175	123.2	12.1
6	22	TEA	---		150	1	2.2	10.6	3.5	0.9195	122.9	16.5
7	5.3	TEA	---		150	1	19.3	14.8	2.1	0.9113	118.9	25.8
8	21.4	TEA	---		150	1	7.7	9.8	2.5	0.9115	121.2	18.8
9	24.8	TEA	---		180	1	7.7	8.6	0.8	0.9142	121.5	19
10	41.1	TEA/DEAC 2-1	THF	5	200	1.5	3.5	9.7	0.8	0.9168	121.5	15.7
11	20.5	TEA	---		150	1	8.5	6.5	2.2	0.9234	122.7	10.1
12	21	TEA	---		150	1	8	7.4	0.3	0.9227	122.3	6.7

[0111]

표 3

실시예	족매 조성					
	Mg	Ti	Cl	ED	ED/Ti	Mg/Ti
13	14.6	3	48.7	36.5	6.6	9.6
14	15.2	3.6	52	27	4.1	8.3
15	10.1	2.3	na	24	5.7	8.6
16	19	4.8	62.6	12.6	1.4	7.8
17	16.5	4.1	49.4	26	3.4	7.9
18	18.6	2.8	60.4	21.7	4.2	13.1
19	14	2.9	47	31.9	6.0	9.5
20	14.2	3.2	47.7	25.9	4.4	8.7
21	15.2	3.7	51.7	25.9	3.8	8.1
22	15.1	3.4	50.6	26.7	4.3	8.7
23	16.5	3.7	54.9	20.7	3	8.8
24	6.4	2	na	23.5	6.4	6.3
25	19.1	0.9	59.4	10.7	6.5	41.8
26	15.7	3.7	53.9	13.5 / 14.1	2 / 2.5	8.4
27	14.7	3.6	51.1	28.2	4.2	8
28	14.1	4.3	na	33.5	4.2	6.5
29	14.1	4.2	na	29.8	3.9	6.6
30	19.1	2.1	na	17.6	4.6	17.9

[0112]

표 4

Ex.	종합 조건			종합체 특성						
	총매	유형	C <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	수율	C <sub>4</sub>	MIE	밀도	Tm	X.S
		g	bar	Kg/g*h	%wt	g/10 <sup>3</sup>	g/cc	°C	% wt	
13	14.4	TMA	150	1.5	2.6	6.4	0.5	0.9206	120.7	2.2
14	19.5	TEA/DEAC 2-1	180	1.5	10	8.6	1.4	0.9211	121.7	8.5
15	10.4	TMA	150	1.5	13	6.1	0.43	0.9189	121.7	4.8
16	14.5	TMA	150	1.5	3.4	6.5	0.5	0.921	121.2	4.7
17	14.8	TMA	150	1.5	5.1	5.1	0.3	0.9165	122.3	2.8
18	31	TIBA/DEAC 4-1	200	1.5	2.5	10.5	0.76	0.9161	118.1	11.7
19	15.5	TEA/DEAC 2-1	180	1.5	2.3	8.5	0.7	0.921	120.6	6.7
20	15.6	TEA/DEAC 2-1	180	1.5	12.5	8.1	1.6	0.9255	121.7	6.8
21	15.8	TEA/DEAC 2-1	180	1.5	11.2	9	2.7	0.9201	121.1	11.9
22	21	TEA/DEAC 2-1	180	1.5	11.3	8.3	1	0.9174	120	12.3
23	13.8	TMA	150	1.8	9.8	4.1	0.3	0.9238	121.6	2.3
24	24.8	TMA	200	1.5	2.42	9.4	1.1	0.9168	121.6	12.9
25	20.4	TEA/DEAC 2-1	180	1.5	7.7	6.8	0.9	0.9239	122	3.7
26	17.4	TEA/DEAC 2-1	150	1.5	4.6	9.7	2.2	0.9188	121.5	11.06
27	9.9	TEA	150	1.5	8.8	6	1.1	0.9260	123.5	4.8
28	15.1	TMA	150	1.8	6.3	8.4	3.3	0.918	120.8	11.7
29	15.4	TMA	200	1.8	15.8	7.2	0.96	0.921	122.2	5.7
30	15	TMA	150	1.8	4.2	6.9	2	0.921	122.1	8.8

외부 공여자로서 THF (실시에 33 제외) ; Al/THF = 5

[0113]