



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년07월10일
C08F 4/645 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0737388
C08F 10/02 (2006.01)	(24) 등록일자	2007년07월03일

(21) 출원번호	10-2005-7020242	(65) 공개번호	10-2006-0024769
(22) 출원일자	2005년10월24일	(43) 공개일자	2006년03월17일
심사청구일자	2006년03월07일		
변역문 제출일자	2005년10월24일		
(86) 국제출원번호	PCT/CN2004/000418	(87) 국제공개번호	WO 2004/101630
국제출원일자	2004년04월28일	국제공개일자	2004년11월25일

(30) 우선권주장 03116698.9 2003년04월29일 중국(CN)

(73) 특허권자 차이나 페트로리움 앤드 케미컬 코퍼레이션
중국 100029 베이징 차오양 디스트릭트 후이신동 스트리트 6에이

상하이 리서치 인스티튜트 오브 케미컬 인더스트리
중국 상하이 200062, 푸투오 디스트릭트, 윤린동 로드, 345번지

(72) 발명자 지아오, 밍웨이
중국 상하이 200062, 푸투오 디스트릭트, 윤린 이스트 로드, 345번지

유, 쉬지용
중국 상하이 200062, 푸투오 디스트릭트, 윤린 이스트 로드, 345번지

예, 지아오펑
중국 상하이 200062, 푸투오 디스트릭트, 윤린 이스트 로드, 345번지

(74) 대리인 백남훈

(56) 선행기술조사문헌
EP120503 A

심사관 : 강형석

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 에틸렌 중합을 위한 고품의 주 촉매 성분, 이의 제조 방법 및 이를 함유하는 촉매

(57) 요약

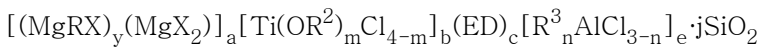
본 발명은 고 활성의 고품으로 된 에틸렌 중합용 주 촉매 성분, 이의 제조 방법 및 이를 함유하는 촉매를 제공한다. 상기 주 촉매 성분은 마그네슘 화합물, 티탄 화합물, 전자 공여체, 알킬 알루미늄 화합물 및 발연 실리카로 필수적으로 이루어지며, 분말 마그네슘을 알킬 할라이드와 반응시켜 초기 상태(nascent)의 마그네슘 화합물을 형성시키는 단계; 상기 초기 상태의

마그네슘 화합물을 티탄 화합물 및 알킬 알루미늄 화합물과 함께 전자 공여체에 가하여 착체를 형성시키는 단계; 여기에 발연 실리카를 가하고 잘 분산시켜 균질한 농후 혼합물을 형성시키는 단계; 상기 혼합물을 성형 및 건조시켜 양호한 입자 형태를 갖는 주 촉매 성분 입자를 형성시키는 단계; 및 임의로 상기 주 촉매 성분 입자를 탄화수소 용매 또는 무기 오일 중에 분산시켜 슬러리를 형성시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다. 상기 주 촉매 성분은 높은 마그네슘/티탄 비, 높은 티탄 함량, 높은 중합 활성, 중합을 안정하게 수행할 수 있게 하는 적당한 초기 활성을 가지며, 상기 주 촉매 성분의 제조 도중 응집체가 거의 또는 전혀 존재하지 않는다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식을 갖는, 에틸렌 중합용 주 촉매 성분:



상기 식에서,

R은 탄소수 3 내지 12의 알킬 그룹이고,

R²는 탄소수 1 내지 4의 알킬 그룹이고,

R³은 탄소수 1 내지 14의 알킬 그룹이고,

X는 할로젠이고,

m은 0 내지 4이고,

n은 1 내지 3이고,

SiO₂는 발연 실리카이고,

y는 0.02 내지 1이고, a는 1.96 내지 6.0이고, b는 1이고, e는 0.5 내지 5.0이고, j는 2 내지 60이고,

y, a, b, e 및 j는 개별적인 성분들의 몰 수이고,

ED는 전자 공여체이고,

c는 주 촉매 성분 중의 잔류 전자 공여체의 중량 퍼센트를 나타내고, 상기 주 촉매 성분의 전체 중량을 기준으로 15 내지 35 중량%의 범위에 있다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 화학식에서 X가 염소인 주 촉매 성분.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 화학식에서 y가 0.05 내지 0.43이고, a가 2.94 내지 5.0이고, b가 1이고, e가 1.0 내지 2.0이고, j가 4 내지 45인 주 촉매 성분.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 잔류 전자 공여체가 주 촉매 성분 중에 상기 주 촉매 성분의 전체 중량을 기준으로 17 내지 30 중량%의 양으로 존재하는 주 촉매 성분.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 발연 실리카가 0.1 내지 0.9 마이크론의 평균 입자 크기(집합적 상태) 및 100 내지 500 m²/g의 비 표면적을 갖는 주 촉매 성분.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 전자 공여체가 테트라하이드로푸란인 주 촉매 성분.

청구항 7.

(1) 질소 분위기 하에서, 분말 마그네슘을 탄화수소 용매 중에서 화학식 RX의 알킬 할라이드와 반응시켜 화학식 (RMgX)_y(MgX₂)(이때 y는 0.02 내지 1이고, R은 탄소수 3 내지 12의 알킬 그룹이고, X는 할로젠이다)을 갖는 초기 상태(nascent state)의 마그네슘 화합물을 형성시키는 단계;

(2) 단계 (1)에서 제조된 초기 상태의 마그네슘 화합물, 티탄 화합물 및 알킬 알루미늄 화합물로부터의 착체를 전자 공여체 중에서 형성시키고; 이어서 발연 실리카를 상기 착체에 가하고 교반하면서 잘 분산시켜 균질한 농후 혼합물을 형성시키는 단계;

(3) 단계 (2)에서 수득된 균질한 농후 혼합물을 성형 및 건조시켜 10 내지 50 마이크론의 평균 입자 크기를 갖는 주 촉매 성분을 형성시키는 단계; 및

(4) 임의로, 단계 (3)에서 수득된 주 촉매 성분을 탄화수소 용매 또는 무기 오일에 분산시켜 슬러리를 형성시키는 단계를 포함하는, 에틸렌 중합용 주 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 8.

(1) 질소 분위기 하에서, 분말 마그네슘을 10 내지 100 °C의 온도에서 0.5 내지 10 시간 동안 탄화수소 용매 중에서 알킬 할라이드와 반응시켜 화학식 (RMgX)_y(MgX₂)(이때 y는 0.02 내지 1이다)을 갖는 초기 상태의 마그네슘 화합물을 형성시키는 단계(이때 상기 알킬 할라이드는 화학식 RX를 가지며, 이때 R은 탄소수 3 내지 12의 알킬 그룹이고, X는 할로젠이며, 상기 분말 마그네슘 대 알킬 할라이드의 몰 비는 1:1 내지 1:3의 범위이다);

(2) 단계 (1)에서 제조된 초기 상태의 마그네슘 화합물을 티탄 화합물 및 알킬 알루미늄 화합물과 함께 전자 공여체에 가하고, 상기 혼합물을 20 내지 80 °C의 온도에서 0.5 내지 10 시간 동안 교반하면서 반응시켜 착체를 형성시키고; 이어서 발연 실리카를 상기 착체에 가하고 교반하면서 잘 분산시켜 균질한 농후 혼합물을 형성시키는 단계(이때 상기 개별적인 화합물들을, 알킬 알루미늄 화합물:티탄 화합물:초기 상태의 마그네슘 화합물의 몰 비가 (0.5 내지 5.0):1:(2.0 내지 10.0)이고 상기 발연 실리카 대 초기 상태의 마그네슘 화합물의 몰 비가 1:1 내지 10:1의 범위가 되도록 하는 양으로 사용하며, 상기 전자 공여체를 상기 발연 실리카 g 당 전자 공여체 10 내지 20 ml의 양으로 사용한다);

(3) 단계 (2)에서 수득된 균질한 농후 혼합물을 성형 및 건조시켜 10 내지 50 마이크론의 평균 입자 크기를 갖는 주 촉매 성분을 형성시키는 단계; 및

(4) 임의로, 단계 (3)에서 수득된 주 촉매 성분을 탄화수소 용매 또는 무기 오일에 분산시켜 슬러리를 형성시키는 단계를 포함하는, 제 1 항에 따른 주 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 단계 (2)에서, 개별적인 화합물들을 알킬 알루미늄 화합물:티탄 화합물:초기 상태의 마그네슘 화합물의 몰 비가 (1 내지 2):1:(3 내지 6)이 되도록 하는 양으로 사용하는 방법.

청구항 10.

제 8 항에 있어서, 단계 (3)에서, 탄화수소 용매를 단계 (2)로부터 수득된 균질한 농후 혼합물에 가하여 주 촉매 성분을 침전시키고, 이어서 용매를 상기 주 촉매 성분 중의 전자 공여체의 잔류 함량이 15 내지 35 중량%가 되는 정도로 부분 증발시켜 주 촉매 성분을 제공하는 방법.

청구항 11.

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화수소 용매가 이소펜탄, 헥산, n-헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법.

청구항 12.

제 8 항에 있어서, 단계 (3)을 분무-건조 방법을 통해 수행하는 방법.

청구항 13.

제 8 항에 있어서, 단계 (3)에서, 단계 (2)로부터 수득된 균질한 농후 혼합물을 불활성 무기 오일 중의 유화액으로 형성시키고, 이어서 이를 예비 냉각시킨 탄화수소에 가하여 주 촉매 성분을 제조하고 이를 급속한 응축에 의해 입자로서 고형화시키는 방법.

청구항 14.

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

티탄 화합물을 화학식 $Ti(OR^2)_mCl_{4-m}$ (여기에서 R^2 는 탄소수 1 내지 4의 알킬 그룹이고 m 은 0 내지 4이다)으로 나타내고;

알킬 알루미늄 화합물을 화학식 $R^3_nAlCl_{3-n}$ (여기에서 R^3 은 탄소수 1 내지 14의 알킬 그룹이고 n 은 1 내지 3이다)으로 나타내고;

전자 공여체가 탄소와 수소 원자 이외에, 산소, 황, 질소, 규소 및 인으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 원자를 함유하는 유기 화합물이며, 탄소수 3 내지 8의 지방족 또는 방향족 에테르, 에스테르, 아민, 알콜 등일 수 있고;

발연 실리카가 0.1 내지 0.9 마이크론의 평균 입자 크기(집합적 상태), 및 100 내지 500 m²/g의 비 표면적을 갖는 방법.

청구항 15.

a) 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 주 촉매 성분, 및

b) 유기알루미늄 조 촉매 성분을 포함하고,

상기 주 촉매 성분 중의 Ti 대 조 촉매 성분 중의 Al의 몰 비가 1:30 내지 1:300의 범위인

에틸렌 중합용 고 활성 촉매.

청구항 16.

에틸렌 및 임의의 α -올레핀 공단량체(들)를 중합 조건 하에서 제 15 항에 따른 촉매와 접촉시킴을 포함하는, 에틸렌 중합 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 에틸렌 중합을 위한 고품의 주 촉매 성분, 이의 제조 방법 및 이를 함유하는 촉매에 관한 것이다.

배경기술

본 출원은 2003년 4월 29일자로 출원된 CN 03116698.9에 대한 우선권을 청구하며, 상기 우선권은 본 발명의 모든 목적을 위해서 내용 전체가 본 발명에 참고로 인용된다.

현재 통용되는 폴리에틸렌 촉매들 중에서, 주로 사용되는 것은 여전히 쥘러-나타 유형의 촉매이다. 쥘러-나타 유형의 촉매는 1950년대에 출현한 이래로, 제 1 세대에서부터 제 5 세대까지 개발되었으며 여러 나라 과학자들의 연구 개발을 통해 그 성질들이 끊임없이 개선되었고, 따라서 폴리에틸렌 산업을 추진시키고 있다. 그러나, 응축 방식 기법, 초 응축 방식 기법 등의 새로운 폴리에틸렌 공정의 출현에 따라, 촉매의 활성을 점점 더 높일 것이 요구된다. 따라서, 요즈음 상기 유형의 촉매에 대한 연구 개발의 한 가지 중요한 태양은 촉매의 활성을 향상시키는 것이다.

마그네슘 원소 대 전이금속 원소의 원자 비의 증가 및 촉매 중 전이금속 함량의 증가가 촉매 활성을 향상시키는데 유효한 접근법이나, 상기 촉매를 제조하는 동안 작업의 어려움이 존재한다, 특히 통상적인 함침-및-건조 공정은 거의 필요조건을 만족시킬 수 없다. 미국 특허 제 6,303,716 호에는 통상적인 함침-및-건조 공정에 의해 고 활성 고체 촉매를 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 실제 제조 중에 Mg/Ti의 비가 3.0을 초과하여 도달하는 경우, 촉매 응집이 일어날 것이다. 상기 촉매 응집체를 제거할 수는 있지만, 촉매의 수율이 감소할 것이다. 촉매 응집체를 함유하는 촉매를 기상 중합에 사용하는 경우, 유동층 중에 국소화된 과열점이 형성되어 반응 온도 조절이 보다 어렵게 될 가능성이 있으며, 촉매가 정적 상호작용에 의해 반응기의 벽에 쉽게 부착되어 중합체 조각들을 형성시키며, 일정한 중량 또는 길이로 성장한 후에 상기 벽으로부터 상기 유동층의 기체 분배기로 떨어져 상기 유동층의 작동 안정성에 영향을 미칠 수 있다.

EP 0771820은 지지된 촉매를 개시하며 통상적인 함침 공정을 개선시킨다. 먼저, 마그네슘, 티탄 및 전자 공여체를 함유하는 함침 용액을 제조하고, 상기 함침 용액을 담체와 혼합시키고, 용매를 증발시키고, 이어서 상기 담체를 동일한 조성의 상기 함침 용액으로 다시 한번 함침시키고, 용매를 증발시킨다. 함침을 필요에 따라 수 회 반복할 수 있다. 그 결과, 높은 비율의 Mg/Ti가 얻어지며, 생성된 촉매는 적은 응집체와 높은 활성을 갖는다. 그러나, 상기 촉매 제조 과정은 반복되는 함침(2 회 이상)을 필요로 하며, 담체의 기공 부피에 따라 상기 함침 용액의 농도 및 부피를 엄격하게 조절할 필요가 있고, 이는 상기 제조 과정을 매우 복잡하게 만든다. 더욱이, 사용되는 전자 공여체의 양이 크게 증가하며, 따라서 생산 비용이 증가하고, 용매 재생 유닛의 부하가 또한 증가한다.

EP 0584626은 금속 마그네슘을 사용하여 $TiCl_4$ 를 환원시키고, 일정량의 $MgCl_2$ 를 가하여 Mg/Ti 비를 높이고, 생성된 용액을 실리카 상에 함침시키고, 이어서 생성 용액을 건조시키거나 또는 충전제와 혼합하고 이어서 분무-건조시킴으로써 제조되는 촉매를 개시한다. 분무-건조를 사용하는 경우 Mg/Ti 비를 4:1 내지 6:1의 범위 내로 조절할 수 있는 반면, 함침-및-건조 공정을 사용하는 경우에는 Mg/Ti 비를 2:1 내지 5:1의 범위 내로 조절할 수 있다. 상기 방법에 의해 제조된 주 촉매 성분은 $Mg_mTiCl_p[ED]_q$ 의 화학식을 갖는다.

발명의 요약

본 발명의 목적은 에틸렌 중합을 위한 고 활성 주 촉매 성분을 제공하는 것이다. 상기 주 촉매 성분은 높은 마그네슘/티탄 비 및 높은 티탄 함량을 가지며, 따라서 높은 중합 활성을 갖는다. 동시에, 상기 주 촉매 성분은 적당한 초기 활성을 가져서 중합 반응을 안정하게 수행할 수 있다. 상기 주 촉매 성분의 제조 도중 응집 현상은 거의 없거나 또는 전혀 없다.

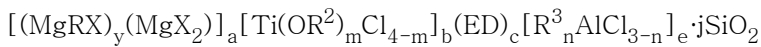
본 발명의 또 다른 목적은 상기 주 촉매 성분의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 더욱 또 다른 목적은 본 발명에 따른 주 촉매 성분 및 조 촉매로 이루어진 에틸렌 중합용 고 활성 촉매를 제공하는 것이다.

본 발명의 더욱 또 다른 목적은 에틸렌과 임의의 α -올레핀 공단량체(들)를 본 발명에 따른 촉매와 중합 조건 하에서 접촉 시킴을 포함하는, 에틸렌 중합 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

첫 번째 태양에서, 본 발명은 하기 화학식을 갖는, 에틸렌 중합용 고 활성 주 촉매 성분을 제공한다:



상기 식에서,

R은 탄소수 3 내지 12의 알킬 그룹이고,

R²는 탄소수 1 내지 4의 알킬 그룹이고,

R³은 탄소수 1 내지 14의 알킬 그룹이고,

X는 할로젠이고,

m은 0 내지 4이고,

n은 1 내지 3이고,

SiO₂는 발연 실리카이고,

y는 0.02 내지 1이고, a는 1.96 내지 6.0이고, b는 1이고, e는 0.5 내지 5.0이고, j는 2 내지 60이고,

바람직하게는 y는 0.05 내지 0.43이고, a는 2.94 내지 5.0이고, b는 1이고, e는 1.0 내지 2.0이고, j는 4 내지 45이고,

y, a, b, e 및 j는 개별적인 성분들의 몰 수이고,

ED는 전자 공여체이고,

c는 주 촉매 성분 중의 잔류 전자 공여체의 중량 퍼센트를 나타내고, 상기 주 촉매 성분의 전체 중량을 기준으로 15 내지 35 중량%, 바람직하게는 17 내지 30 중량%의 범위에 있다.

상기 주 촉매 성분은 마그네슘 화합물, 티탄 화합물, 전자 공여체, 알킬 알루미늄 화합물 및 발연 실리카로 필수적으로 이루어진 균질한 농후 물질을 성형 및 건조시킴으로써 제조된다.

상기 마그네슘 화합물은 분말 마그네슘을 화학식 RX 의 알킬 할라이드와 반응시킴으로써 제조되는, $(RMgX)_y(MgX_2)$ 의 유리식(이때 y 는 0.02 내지 1, 바람직하게는 0.05 내지 0.43이고, R 은 탄소수 3 내지 12의 알킬 그룹이고, X 는 할로젠, 바람직하게는 염소이다)을 갖는 초기 상태(nascent state)의 마그네슘 화합물이다.

상기 티탄 화합물은 화학식 $Ti(OR^2)_mCl_{4-m}$ (여기에서 R^2 는 탄소수 1 내지 4의 알킬 그룹이고 m 은 0 내지 4이다)으로 나타낼 수 있다. 티탄의 예로는 비제한적으로 티탄 테트라클로라이드, 테트라부틸 티타네이트, 메톡시 티탄 트리클로라이드, 부톡시 티탄 트리클로라이드 및 이들의 혼합물이 있으며, 티탄 테트라클로라이드가 바람직하다.

상기 알킬 알루미늄 화합물은 화학식 $R^3_nAlCl_{3-n}$ (여기에서 R^3 은 탄소수 1 내지 14의 알킬 그룹이고 n 은 1 내지 3이다)으로 나타낼 수 있다. 알킬 알루미늄 화합물의 예로는 비 제한적으로 트리에틸 알루미늄, 트리아이소프로필 알루미늄, 트리이소부틸 알루미늄, 트리- n -헥실 알루미늄, 트리- n -옥틸 알루미늄, 트리(2-에틸헥실)알루미늄, 디에틸 알루미늄 클로라이드, 에틸 알루미늄 디클로라이드, 디이소프로필 알루미늄 클로라이드, 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드, 부틸 알루미늄 세스퀴클로라이드 및 이들의 혼합물이 있으며, 디에틸 알루미늄 클로라이드가 바람직하다.

상기 전자 공여체는 산소, 황, 질소, 규소 및 인으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 원자를 함유하는 유기 화합물이며, 대기 온도 및 대기압 하에서 액체 상태이어야 한다. 상기 전자 공여체는 탄소수 3 내지 8의 지방족 또는 방향족 에테르, 에스테르, 아민, 알콜 등일 수 있다. 예로서 디에틸 에테르, 테트라하이드로푸란, 에틸 아세테이트, 에틸 벤조에이트, 트리부틸 포스페이트, 이소부탄올, N,N -디메틸포름아미드 등이 있으며, 테트라하이드로푸란이 바람직하다. 상기 전자 공여체를 단독으로 또는 함께 사용할 수 있다.

상기 실리카는 0.1 내지 0.9 마이크론의 평균 입자 크기(집합적 상태), 및 100 내지 500 m^2/g , 바람직하게는 150 내지 400 m^2/g 의 비 표면적을 갖는 발연 실리카이다. 예로서 Cab-O-Sil(등록상표)TS-610, EH5, M5 등이 있다(Cabot Co.로부터 입수할 수 있다).

두 번째 태양에서, 본 발명은 상기 주 촉매 성분의 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 주 촉매 성분을 하기의 단계들을 포함하는 방법을 통해 제조할 수 있다:

- (1) 질소 분위기 하에서, 분말 마그네슘을 탄화수소 용매 중에서 화학식 RX 의 알킬 할라이드와 반응시켜 화학식 $(RMgX)_y(MgX_2)$ (이때 y 는 0.02 내지 1이고, R 은 탄소수 3 내지 12의 알킬 그룹이고, X 는 할로젠이다)을 갖는 초기 상태의 마그네슘 화합물을 형성시키는 단계;
- (2) 단계 (1)에서 제조된 초기 상태의 마그네슘 화합물, 티탄 화합물 및 알킬 알루미늄 화합물로부터의 착체를 전자 공여체 중에서 형성시키고; 이어서 발연 실리카를 상기 착체에 가하고 교반하면서 잘 분산시켜 균질한 농후 혼합물을 형성시키는 단계;
- (3) 단계 (2)에서 수득된 균질한 농후 혼합물을 성형 및 건조시켜 10 내지 50 마이크론의 평균 입자 크기를 갖는 주 촉매 성분을 형성시키는 단계; 및
- (4) 임의로, 단계 (3)에서 수득된 주 촉매 성분을 탄화수소 용매 또는 무기 오일에 분산시켜 슬러리를 형성시키는 단계.

보다 구체적으로, 본 발명에 따른 주 촉매 성분을 하기의 단계들을 포함하는 방법을 통해 제조할 수 있다:

(1) 질소 분위기 하에서, 분말 마그네슘을 10 내지 100 °C의 온도에서 0.5 내지 10 시간 동안 탄화수소 용매 중에서 알킬 할라이드와 반응시켜 화합물 $(RMgX)_y(MgX_2)$ (이때 y 는 0.02 내지 1이다)을 갖는 초기 상태의 마그네슘 화합물을 형성시키는 단계(이때 상기 알킬 할라이드는 화학식 RX 를 가지며, 이때 R 은 탄소수 3 내지 12의 알킬 그룹이고, X 는 할로젠이며, 상기 분말 마그네슘 대 알킬 할라이드의 몰 비는 1:1 내지 1:3의 범위이다);

(2) 단계 (1)에서 제조된 초기 상태의 마그네슘 화합물을 티탄 화합물 및 알킬 알루미늄 화합물과 함께 전자 공여체에 가하고, 상기 혼합물을 20 내지 80 °C의 온도에서 0.5 내지 10 시간 동안 교반하면서 반응시켜 착체를 형성시키고; 이어서 발연 실리카를 상기 착체에 가하고 교반하면서 잘 분산시켜 균질한 농후 혼합물을 형성시키는 단계(이때 상기 개별적인 화합물들을, 알킬 알루미늄 화합물:티탄 화합물:초기 상태의 마그네슘 화합물의 몰 비가 (0.5 내지 5.0):1:(2.0 내지 10.0)이고 상기 발연 실리카 대 초기 상태의 마그네슘 화합물의 몰 비가 1:1 내지 10:1의 범위가 되도록 하는 양으로 사용하며, 상기 전자 공여체를 상기 발연 실리카 g 당 전자 공여체 10 내지 20 ml의 양으로 사용한다);

(3) 단계 (2)에서 수득된 균질한 농후 혼합물을 성형 및 건조시켜 10 내지 50 마이크론의 평균 입자 크기를 갖는 주 촉매 성분을 형성시키는 단계; 및

(4) 임의로, 단계 (3)에서 수득된 주 촉매 성분을 탄화수소 용매 또는 무기 오일에 분산시켜 슬러리를 형성시키는 단계.

이제 본 발명에 따른 주 촉매 성분의 제조 방법의 각 단계를 보다 상세하게 개시할 것이다.

(1) 초기 상태의 마그네슘 화합물의 제조:

질소 분위기 하에서, 분말 마그네슘을 10 내지 100 °C, 바람직하게는 20 내지 80 °C의 온도에서 0.5 내지 10 시간, 바람직하게는 1 내지 8 시간 동안 탄화수소 용매 중에서 화학식 RX 의 알킬 할라이드와 반응시켜 초기 상태의 마그네슘 화합물을 형성시킨다. 생성된 초기 상태의 마그네슘 화합물을 탄화수소 용매로 수회 세척하고, 이어서 임의로 건조시켜 바로 사용할 수 있는 고체를 제공할 수 있다. 상기 반응에서, 상기 분말 마그네슘 대 알킬 할라이드의 몰 비는 1:1 내지 1:3의 범위이다.

상기 초기 상태의 마그네슘 화합물은 일정량의 알킬 마그네슘 할라이드($RMgX$)를 함유하며, $(RMgX)_y(MgX_2)$ (이때 y 는 0.02 내지 1, 바람직하게는 0.05 내지 0.43의 범위이고, R 은 탄소수 3 내지 12의 알킬 그룹이고, X 는 할로젠, 바람직하게는 염소이다)의 유리식을 갖는다.

상기 탄화수소 용매는 지방족 탄화수소, 지환족 탄화수소 또는 방향족 탄화수소, 예를 들어 n -펜탄, 이소펜탄, n -헥산, n -옥탄, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 벤젠, 1,2-다이클로로에탄 등이거나 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 상기 지방족 탄화수소 화합물은 탄소수 5 내지 10을 갖는다.

상기 알킬 할라이드를 화학식 RX 로 나타낼 수 있으며, 이때 R 은 탄소수 3 내지 12의 알킬 그룹이고, X 는 할로젠, 바람직하게는 염소이다. 예로서 비 제한적으로 클로로- n -프로판, 클로로- n -부탄, 클로로-이소부탄, 클로로-이소펜탄 등이 있다.

(2) 티탄-함유 주 촉매 성분의 제조:

상기 단계 (1)에서 제조된 초기 상태의 마그네슘 화합물을 전자 공여체에 용해시킨다. 이어서 상기 용액에 티탄 화합물 및 알킬 알루미늄 화합물을 가하고, 생성 혼합물을 20 내지 80 °C의 온도에서 0.5 내지 10 시간, 바람직하게는 1 내지 8 시간 동안 교반하면서 반응시켜 착체를 형성시킨다. 상기 개별적인 화합물들을 알킬 알루미늄 화합물:티탄 화합물:초기 상태의 마그네슘 화합물의 몰 비가 (0.5 내지 5.0):1:(2.0 내지 10.0), 바람직하게는 (1 내지 2):1:(3 내지 6)이 되도록 하는 양으로 사용하며, 이때 상기 초기 상태의 마그네슘 화합물의 몰 수는 마그네슘 원소를 기준으로 계산된다. 상기 전자 공여체의 양은 상기 발연 실리카의 양에 따라 변하며, 상기 발연 실리카 g 당 전자 공여체 10 내지 20 ml의 범위로 사용된다. 상기 착체를 대기 온도로 냉각시킨 후에, 상기 발연 실리카를 가하고 상기 착체의 액체 시스템에 교반하면서 잘 분산시켜 균질한 농후 혼합물을 형성시킨다. 이어서 상기 혼합물을 30 내지 65 °C로 가열하고, 상기 온도에서 0.5 내지 3.0 시간 동안 유지시킨다. 상기 발연 실리카 대 초기 상태의 마그네슘 화합물의 몰 비는 1:1 내지 10:1, 바람직하게는 1.5:1 내지 9:1의 범위이다.

상기 발연 실리카는 매우 작은 입자 크기, 큰 비 표면적 및 높은 순도를 갖는다. 상기는 0.1 내지 0.9 마이크론의 평균 입자 크기(집합적 상태), 100 내지 500 m²/g, 바람직하게는 150 내지 400 m²/g의 비 표면적, 및 99.8(%SiO₂)보다 큰 순도를 갖는다. 상기 발연 실리카의 예로는 Cab-O-Sil(등록상표) TS-610, EH5, M5 등이 있으며 캐봇 코포레이션(Cabot Corporation)으로부터 입수할 수 있다.

사용 전에, 상기 발연 실리카를 예를 들어 실온에서 진공화하거나 가열하여 그의 표면으로부터 수분을 제거할 수 있다. 한편으로, 상기 발연 실리카를 공급받은 그대로 사용할 수 있다.

상기 발연 실리카는 일정한 비율로 전자 공여체, 티탄 화합물 등을 포함하는 유효 성분들과 명백히 혼화될 수 있기 때문에, 상기 발연 실리카를 보다 높은 수준의 촉매 활성 성분들과 함께 배합시킬 수 있다. 상기와 같은 배합은 통상적인 합침 공정과 상이하다.

상기 발연 실리카는 액체 시스템 중의 점도 및 요변성을 조절 및 향상시키는 작용을 한다. 상기 점도 및 요변성의 개선은 직접적으로 발연 실리카의 네트워크를 형성시킨다. 상기 발연 실리카의 네트워크 형성 정도는 액체 성질, 상기 액체의 양, 상기 시스템의 온도, 발연 실리카의 농도 및 등급 등의 인자에 따라 변한다. 상기 발연 실리카의 네트워크 형성 도중, 상기 네트워크가 너무 치밀하면 겔이 형성되기 쉬우며 이에 의해 상기 시스템의 균질성이 파괴된다. 상기 혼합물의 유체 특성은 이어지는 성형 및 건조를 통해 양호한 형태를 갖는 주 촉매 성분 입자의 형성에 일부 영향을 미친다.

본 발명에 따른 방법은 바람직하게는 전자 공여체 및 또한 용매로서 테트라하이드로푸란(THF)을 사용한다. THF는 적당한 강도를 갖는 수소 결합 시스템을 갖는다. 일반적으로, 겔은 상기 시스템 중의 발연 실리카의 농도가 15 내지 20 중량%에 달할 때 형성될 것이며, 균질한 상태는 상기 농도가 상기 값 미만일 때 얻어질 것이다. 그러나, 상기 시스템 중의 발연 실리카의 농도는 너무 낮아서는 안되는 데, 그 이유는 너무 낮은 농도는 상기 촉매의 유효 성분들과 발연 실리카의 배합을 허용하지 않을 것이며, 보다 많은 전자 공여체가 필요할 것이고, 예를 들어 분무 건조 중에 보다 많은 에너지와 시간이 필요할 것이다. 따라서, 상기 발연 실리카 대 초기 상태의 마그네슘 화합물의 몰 비가 1:1 내지 10:1, 바람직하게는 1.5:1 내지 9:1의 범위인 경우, 본 발명은 발연 실리카 g 당 THF 10 내지 20 ml의 양으로 THF를 사용한다.

(3) 주 촉매 성분의 성형 및 건조:

주 촉매 성분의 성형 및 건조를 널리 공지된 방법을 통해 수행할 수 있다. 예를 들어, 하기 3 개의 방법들이 본 발명에 사용될 수 있다:

방법 1: 침전 방법:

이 방법에 따라, 단계 (2)에서 수득된 균질한 농후 혼합물을 약간 냉각시킨 후에, 여기에 탄화수소 용매를, 첨가된 전자 공여체의 양에 대해 부피 기준으로 0.20 내지 2.5 배, 바람직하게는 0.35 내지 2.0 배의 양으로 서서히 가한다. C₅ 내지 C₈ 파라핀 탄화수소를 탄화수소 용매로서 사용할 수 있으며, 이때 이소펜탄 또는 n-헥산이 바람직하다. 침전 온도는 10 내지 40 °C의 범위가 적합하다. 용매를 가함에 따라, 고체 입자가 침전되기 시작한다. 상기 발연 실리카는 담체로서 뿐만 아니라 상기 주 촉매 성분의 형성 및 침전을 촉진시키는 결정 시드 성분으로서도 작용한다. 용매 첨가의 완료 시에, 상기 혼합물을 0.5 내지 3.0 시간 동안 반응시킨다. 액체 물질을 상기 주 촉매 성분 중의 전자 공여체의 잔류 함량이 15 내지 35 중량%, 바람직하게는 17 내지 30 중량%이도록 하는 정도로 가열에 의해 증발시킨다. 상기와 같이 제조된 주 촉매 성분의 입자들은 5 내지 60 마이크론의 평균 입자 크기를 갖는다.

방법 2: 분무 건조 방법:

주 촉매 성분의 성형 및 건조를 본 방법을 통해 한 단계로 수행할 수 있다. 본 방법에 유용한 유닛들은 분무기의 유형에 따라 대개 기류식, 압력식, 및 회전식으로 분류된다. 본 발명은 바람직하게는 회전 분무기를 사용한다. 용매 및 전자 공여체로서 사용되는 THF는 재생시킬 필요가 있기 때문에, 본 발명은 건조 매질로서 질소를 사용하는 폐쇄된 순환 분무 건조기를 사용한다.

단계 (2)에서 수득된 균질한 농후 혼합물을 건조 매질로서 통과하는 질소와 함께 상기 분무 건조기에 도입시켜 10 내지 50 마이크론의 평균 입자 크기를 갖는 주 촉매 성분을 제조한다. 상기 질소의 부피 유량은 상기 도입되는 혼합물의 유량보다

커야하며, 상기 질소의 온도는 전자 공여체의 비등점보다 높게 조절되어야 한다. 상기 주 촉매 성분 중의 전자 공여체의 함량을 질소의 유속 및 온도를 조절함으로써 조절할 수 있다. 상기 주 촉매 성분 중의 전자 공여체의 잔류 함량은 15 내지 35 중량%, 바람직하게는 17 내지 30 중량%이다.

본 발명에서, 상기 분무 건조기의 건조 기체는 130 내지 180 °C의 유입구 온도 및 60 내지 85 °C의 유출구 온도를 가질 수 있다. 회전 분무기를 사용하는 경우, 최종적으로 형성되는 주 촉매 성분 입자의 크기 및 형태는 주로 상기 회전 분무기의 회전 속도를 조절함으로써 조절된다. 상기 회전 분무기의 주변 속도는 60 내지 180 m/s, 바람직하게는 90 내지 150 m/s 일 수 있다. 기류식 분무기를 사용하는 경우, 상기 주 촉매 성분 입자의 크기 및 형태를 주로 기체 유속 대 액체 유속의 비를 조절함으로써 조절한다. 상기 비는 100 내지 300의 범위일 수 있다. 형성되는 주 촉매 성분은 10 내지 50 마이크로, 바람직하게는 15 내지 30 마이크로톤의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

방법 3: 고속 교반 방법

단계 (2)에서 수득된 균질한 농후 혼합물에 불활성 무기 오일 및 소량의 계면활성제(폴리올 지방산 에스테르 유형의 비이온성 계면활성제이다)를 가한다. 상기 혼합물을 60 내지 80 °C의 온도로 가열하고 고속 교반(이때 상기 교반 속도는 600 내지 1200 rpm의 범위이다) 하에 유화시키며, 이러한 동안 대부분의 전자 공여체가 0.5 내지 3.0 시간에 걸쳐 증류된다. 이어서 상기 유화액을 예비-냉각된 탄화수소로 옮기며, 여기에서 주 촉매 성분은 빠르게 응축되고 입자로서 고형화된다. 상기 주 촉매 성분 입자를 탄화수소 용매로 수회 세척하고, 이어서 상기 주 촉매 성분 중의 전자 공여체의 잔류 함량이 15 내지 35 중량%, 바람직하게는 17 내지 30 중량%의 범위에 있도록 가열에 의해 건조시킨다. 상기와 같이 제조된 주 촉매 성분 입자는 10 내지 60 마이크로톤의 평균 입자 크기를 갖는다.

상술한 3 개의 방법들 중 임의의 방법을 사용하여 본 발명에 따른 주 촉매 성분을 제조할 수 있으며, 구체적인 실시예를 나중에 제공할 것이다.

상기 방법들에 따라 제조된 고품의 주 촉매 성분을 중합에 직접 사용하거나 또는 탄화수소 용매 또는 불활성 무기 오일 중에 분산시킴으로써 슬러리를 형성시킨 후에 사용할 수 있다. 상기 고품의 주 촉매 성분을 중합에 사용하기 전에 탄화수소 용매 또는 불활성 무기 오일에 분산시켜 슬러리를 형성시키는 것이 바람직하다.

상기 탄화수소 용매는 파라핀 탄화수소, 예를 들어 이소펜탄, 헥산, n-헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 탄화수소 용매의 존재는 포장이나 식품에 사용되는 수지에 이롭지 않기 때문에, 상기 주 촉매 성분을 바람직하게는 불활성 무기 오일 중에 현탁시켜 슬러리를 형성시킨다. 전체 슬러리 중의 주 촉매 성분의 중량 퍼센트는 10 내지 50%일 수 있다.

상기 제조 방법들을 통해 제조된 주 촉매 성분을 특정 비로 별도로 첨가되는 활성화제와 함께 중합 매질에 가할 수 있으며 따라서 동일 반응계에서 활성화시킬 수 있다. 상기 주 촉매 성분을 중합 매질에 도입시키기 전에 활성화제로 예비 활성화시키는 것도 또한 가능하다. 사용되는 활성화제는 알킬 알루미늄 화합물, 예를 들어 비 제한적으로 디에틸 알루미늄 클로라이드, 트리에틸 알루미늄, 트리-n-헥실 알루미늄, 에틸 알루미늄 디클로라이드, 및 이들의 혼합물이다. 상기 활성화제의 양을 주 촉매 성분 중의 잔류 전자 공여체의 양을 기준으로 조절하며, 대개는 잔류 전자 공여체의 60 내지 70 몰% 범위이다.

세 번째 태양에서, 본 발명은 본 발명에 따른 주 촉매 성분과 조 촉매 성분을 접촉시킴으로써 형성된 에틸렌 중합용 고 활성 촉매를 제공하며, 이때 상기 주 촉매 성분 중의 Ti 대 조 촉매 성분 중의 Al의 몰 비는 1:30 내지 1:300, 바람직하게는 1:50 내지 1:250의 범위이다.

본 발명에 따른 촉매에 유용한 조 촉매는 당해 분야에 널리 공지되어 있으며, 유기알루미늄 화합물, 예를 들어 트리에틸 알루미늄, 디에틸 알루미늄 클로라이드, 트리-이소부틸 알루미늄, 트리-n-헥실 알루미늄 또는 이들의 혼합물이고, 트리에틸 알루미늄이 바람직하다.

네 번째 태양에서, 본 발명은 에틸렌 및 임의의 공단량체(들)를 중합 조건 하에서 본 발명에 따른 촉매와 접촉시킴을 포함하는, 에틸렌 중합 방법을 제공한다.

본 발명에 따른 에틸렌 중합용 고 활성 촉매를 에틸렌 중합의 현탁 방법 또는 기상 방법에 사용할 수 있으며, 기상 에틸렌 중합 방법이 바람직하다.

본 발명에 따른 에틸렌 중합용 고 활성 촉매를 기상 에틸렌 중합 방법에 직접 사용할 수 있다. 중합 온도는 80 내지 115 °C, 바람직하게는 90 내지 100 °C의 범위이고 중합 압력은 1.0 내지 2.0 MPa의 범위일 수 있다.

선형 저 밀도 폴리에틸렌을 제조하고자 하는 경우, 공단량체(들)를 가하여 생성물의 밀도를 조절할 수 있다. 전형적인 공단량체는 탄소수 3 내지 8의 지방족 알파-올레핀이다. 적합한 알파-올레핀으로는 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 및 이들의 혼합물이 있다. 바람직한 알파-올레핀은 1-부텐 및 1-헥센이다. 0.915 내지 0.958 g/cc의 밀도를 갖는 폴리에틸렌 생성물이 공단량체(들)의 첨가에 의해 제조될 수 있다.

중합체의 용융 지수를 조절하기 위해서, 쇠 전달제를 중합 반응기에 가할 수 있다. 적합한 쇠 전달제는 수소이거나, 또는 디에틸 아연을 촉매에 가한다. 도입되는 수소의 분압이 10 내지 50%의 범위로 변하는 경우, 0 내지 60 g/10 분의 용융 지수 MI_{2.16}을 갖는 폴리에틸렌 생성물이 제조될 수 있다.

본 발명에 따른 에틸렌 중합용 고 활성 촉매는 하기의 이점들을 갖는다:

1. 본 발명에 따른 촉매는 작업이 용이한 간단한 방법에 의해 제조될 수 있으며, 산업적인 규모의 생산 및 용도에 완벽하게 적합하다.
2. 상기 폴리에틸렌 촉매는 촉매 g 당 폴리에틸렌 10,000 내지 15,000 g의 활성을 갖는 높은 중합 활성을 나타낸다(중합 조건: 에틸렌 분압은 0.5 내지 0.6 MPa의 범위이고, 중합 시간은 2 시간이다).
3. 상기 촉매의 활성을 Mg/Ti 비를 조절함으로써 조절할 수 있다. Mg/Ti 비가 3 내지 6의 범위인 경우, 상기 촉매는 보다 높은 활성을 나타내며, 상기 촉매의 건조 도중 응집 현상이 전혀 또는 거의 관찰되지 않고 따라서 중합 도중 국소화된 과열 점 형성이 방지될 수 있다.
4. 상기 촉매는 적당한 초기 활성을 나타내어, 중합 반응이 안정하고 조절하기 용이하다.

실시예

본 발명을 하기 실시예들을 참고로 보다 상세히 설명할 것이나, 이들 실시예는 본 발명의 범위를 어떠한 식으로도 제한하고자 하지 않는다.

본 명세서의 실시예에서, 촉매의 주 성분들에 대한 분석 및 폴리에틸렌 생성물의 주요 성질에 대한 시험을 하기의 방법들을 사용하여 수행한다:

-Mg²⁺의 함량을 EDTA(이나트륨 에틸렌디아민 테트라아세트산) 적정에 의해 측정한다;

-Cl⁻의 함량을 전위차계 적정에 의해 측정한다;

-Ti의 함량을 크로마토그래피에 의해 분석한다;

-잔류 THF(테트라하이드로푸란)의 양을 기체 크로마토그래피를 사용하여, 고체 생성물을 아세톤으로 추출함으로써 수득한 추출물을 분석함으로써 측정한다;

-용융 지수(MI)를 ASTM D1238, 조건 E(190 °C)에 따라 측정한다;

-중합체의 밀도를 ASTM 1050에 따라 측정한다;

-중합체의 벌크 밀도를 ASTM D1895에 따라 측정한다.

실시예 1

(1) 초기 상태의 마그네슘 클로라이드의 제조

교반기, 응축기, 적가 깔때기 및 가열 수단이 제공된 500 ml 5-목 반응 용기에 헥산 250 ml 및 분말 마그네슘 6.0426 g을 충전시켰다. 60 °C에서, n-부틸 클로라이드 53 ml을 상기 반응기에 3.0 시간에 걸쳐 적가하였다. 상기 첨가의 완료시에 상기 혼합물을 60 °C에서 4 시간 동안 유지시키고 초기 상태의 마그네슘 클로라이드 고체의 흑색 현탁액을 수득하였다. 헥산을 70 °C에서 증류시켰다. 냉각시킨 후에, THF 200 ml을 상기 반응기에 가하고, 흑색 용액을 교반에 의해 수득하였다. Mg 함량은 1.7668 몰/L이고, Cl 함량은 3.3322 몰/L인 것으로 밝혀졌으며, 따라서 Cl/Mg는 1.89이고, 상기 초기 상태의 마그네슘 클로라이드를 $(\text{BuMgCl})_{0.12}(\text{MgCl}_2)$ 의 유리식으로 나타낼 수 있다.

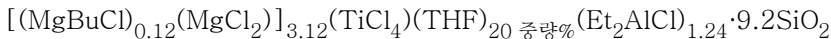
(2) 주 촉매 성분의 제조

5-목 반응기에 단계 (1)에서 수득된 용액 18 ml, THF 61 ml, TiCl_4 1 ml, 및 AlEt_2Cl 1.4 ml을 충전시켰다. 상기 혼합물을 60 °C로 가열하고 상기 온도에서 3 시간 동안 유지시켰다. 상기 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후에, 열-처리된 발연 실리카 (EH-5, 캐봇 코포레이션으로부터 입수할 수 있다) 5 g을 교반하면서 가하고, 균질한 농후 혼합물을 교반에 의해 수득하였다. 상기 혼합물을 55 °C로 가열하고 0.5 시간 동안 반응시켰다.

(3) 주 촉매 성분의 분무 건조

상기 제조된 균질한 농후 혼합물을 하기의 조건에서 작동하는 기류식의 폐쇄된 순환 분무 건조기를 사용하여 분무 건조시켜 25 μm의 평균 직경을 갖는 고품의 주 촉매 성분 입자를 형성시켰다: 질소 기체를 160 °C의 유입구 온도에서 상기 분무 건조기에 도입시키며, 유출구 기체 온도는 70 °C이고, 기체 유속 대 액체 유속의 비는 150이다. 상기 고체 입자를 40 ml의 무기 오일(HydroBrite(등록상표) 550 무색 무기 오일)에 수거하여 25 중량%의 고체 함량을 갖는 슬러리를 형성시켰다.

주 촉매 성분은 Ti 2.23 중량%, Mg 3.88 중량%, Cl 20.1 중량%, 및 THF 20.0 중량%를 함유하였으며, 따라서 하기의 실험식을 갖는다:



(4) 중합 평가

중합 전에, 디에틸 알루미늄 클로라이드 1.7 ml을 주 촉매 성분 슬러리에 가하고, 상기 혼합물을 대기 온도에서 2 시간 동안 교반하였다.

슬러리 중합을 2L 반응기에서 수행하였다. 중합 조건은 하기와 같다: 희석제로서 헥산 1 리터, 트리에틸 알루미늄 0.7 ml, 상기 주 촉매 성분 슬러리(고체 0.0252 g 함유) 0.1021 g, 전체 압력: 0.8 MPa, 질소 기체 분압: 0.2 MPa, 중합 온도: 80 °C, 중합 시간: 2 시간. 백색 폴리에틸렌 분말 325 g을 수득하였다. 상기 중합체 생성물은 0.38 g/cm³의 벌크 밀도 및 0.952 g/cm³의 밀도를 가졌다.

실시에 2

(1) 초기 상태의 마그네슘 클로라이드의 제조

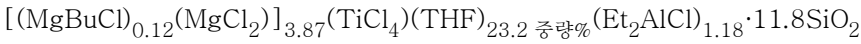
실시에 1에 개시된 바와 동일한 과정에 따라 수행하였다.

(2) 주 촉매 성분의 제조

실시에 1에 개시된 바와 동일한 과정에 따라 수행했으나, 단 개별적인 시약들을 하기의 양으로 사용하였다: $(\text{MgBuCl})_{0.12}(\text{MgCl}_2)$: 27 ml, THF: 53 ml, TiCl_4 : 1.2 ml, AlEt_2Cl : 1.6 ml, SiO_2 : 7.8 g.

(3) 주 촉매 성분의 분무 건조

실시에 1에 개시된 바와 동일한 과정에 따라 수행하였다. 수득된 주 촉매 성분은 Ti 2.03 중량%, Mg 4.38 중량%, Cl 20.3 중량%, 및 THF 23.2 중량%를 함유하였으며 따라서 하기의 실험식을 가졌다:



(4) 중합 평가

중합 전에, 디에틸 알루미늄 클로라이드 1.6 ml 및 트리-n-헥실 알루미늄 1.9 ml을 주 촉매 성분 슬러리에 가하고, 상기 혼합물을 대기 온도에서 2 시간 동안 교반하였다.

슬러리 중합을 2L 반응기에서 수행하였다. 중합 조건은 실시예 1에 개시된 바와 동일하였으나, 단 중합 전체 압력은 0.8 MPa이고, 여기에서 수소 기체의 분압은 0.1 MPa이며 질소 기체의 분압은 0.1 MPa이었다. 중합 결과를 표 1에 나타내었다.

실시예 3

(1) 초기 상태의 마그네슘 클로라이드의 제조

실시예 1에 개시된 바와 동일한 과정에 따라 수행하였다.

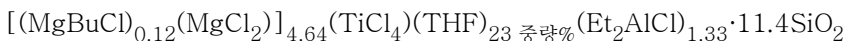
(2) 주 촉매 성분의 제조

5-목 반응기에 단계 (1)에서 수득된 용액 20 ml, THF 50 ml, TiCl_4 0.73 ml, 및 AlEt_2Cl 1.1 ml을 충전시켰다. 상기 혼합물을 60 °C로 가열하고 상기 온도에서 3 시간 동안 유지시켰다. 상기 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후에, 열-처리된 발연 실리카(EH-5, 캐봇 코포레이션으로부터 입수할 수 있다) 4.7 g을 교반하면서 가하고, 균질한 농후 혼합물을 교반에 의해 수득하였다. 상기 혼합물을 60 °C로 가열하고 1.5 시간 동안 반응시켰다. 상기 반응의 완료시에 상기 혼합물을 25 °C로 냉각시켰다.

(3) 주 촉매 성분의 침전 및 건조

상기 단계 (2)에서 수득된 혼합물에 n-헥산 100 ml을 0.5 시간에 걸쳐 서서히 가하였다. 상기 첨가의 완료시에 상기 혼합물을 1.0 시간 동안 반응시켰다. 용매를 교반하면서 증발시키고 상기 주 촉매 성분 중의 THF의 잔류 함량을 23.0 중량%로 조절하였다. 상기 주 촉매 성분을 무기 오일 35 ml에 현탁시켜 25 중량%의 고체 함량을 갖는 슬러리를 제조하였다.

수득된 주 촉매 성분은 Ti 2.41 중량%, Mg 6.27 중량%, Cl 27.9 중량%, 및 THF 23.0 중량%를 함유하였으며 따라서 하기의 실험식을 가졌다:



(4) 중합 평가

중합 전에, 디에틸 알루미늄 클로라이드 1.9 ml을 주 촉매 성분 슬러리에 가하고, 상기 혼합물을 대기 온도에서 2 시간 동안 교반하였다.

슬러리 중합을 2L 반응기에서 수행하였다. 중합 조건은 실시예 1에 개시된 바와 동일하였으나, 단 중합 전체 압력은 0.8 MPa이고, 여기에서 수소 기체의 분압은 0.15 MPa이며 질소 기체의 분압은 0.15 MPa이고, 1-헥센 150 ml을 상기 반응기에 가하였다. 중합 결과를 표 1에 나타내었다.

실시예 4

(1) 초기 상태의 마그네슘 클로라이드의 제조

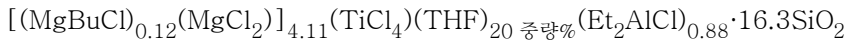
실시예 1에 개시된 바와 동일한 과정에 따라 수행하였다.

(2) 주 촉매 성분의 제조

실시에 1에 개시된 바와 동일한 과정에 따라 수행했으나, 단 개별적인 시약들을 하기의 양으로 사용하였다: (MgBuCl)_{0.12}(MgCl₂): 12 ml, THF: 90 ml, TiCl₄: 0.5 ml, AlEt₂Cl: 0.5 ml, SiO₂: 4.5 g.

(3) 주 촉매 성분의 분무 건조

실시에 1에 개시된 바와 동일한 과정에 따라 수행하였다. 수득된 주 촉매 성분은 Ti 2.04 중량%, Mg 4.64 중량%, Cl 20.6 중량%, 및 THF 20.0 중량%를 함유하였으며 따라서 하기의 실험식을 가졌다:



(4) 중합 평가

중합 전에, 디에틸 알루미늄 클로라이드 1.5 ml을 주 촉매 성분 슬러리에 가하고, 상기 혼합물을 대기 온도에서 2 시간 동안 교반하였다.

슬러리 중합을 2L 반응기에서 수행하였다. 중합 조건은 실시에 1에 개시된 바와 동일하였으나, 단 중합 전체 압력은 0.8 MPa이고, 여기에서 수소 기체의 분압은 0.25 MPa이며 질소 기체의 분압은 0.1 MPa이고, 1-헥센 200 ml을 상기 반응기에 가하였다. 중합 결과를 표 1에 나타내었다.

실시에 5

(1) 초기 상태의 마그네슘 클로라이드의 제조

500 ml 5-목 반응기에 헥산 250 ml 및 분말 마그네슘 5.3358 g을 충전시켰다. 65 °C에서, n-부틸 클로라이드 46 ml을 상기 반응기에 3.0 시간에 걸쳐 적가하였다. 상기 첨가의 완료시에 상기 혼합물을 65 °C에서 4 시간 동안 유지시키고 초기 상태의 마그네슘 클로라이드 고체의 흑색 현탁액을 수득하였다. 헥산을 70 °C에서 증류시켰다. 냉각시킨 후에, THF 300 ml을 상기 반응기에 가하고, 흑색 용액을 교반에 의해 수득하였다. Mg 함량은 0.8579 몰/L이고, Cl 함량은 1.5820 몰/L인 것으로 밝혀졌으며, 따라서 Cl/Mg는 1.84이고, 상기 초기 상태의 마그네슘 클로라이드를 (BuMgCl)_{0.19}(MgCl₂)의 유리식으로 나타낼 수 있다.

(2) 주 촉매 성분의 제조

5-목 반응기에 단계 (1)에서 수득된 용액 35 ml, THF 41 ml, TiCl₄ 0.8 ml, 및 AlEt₂Cl 0.9 ml을 충전시켰다. 상기 혼합물을 63 °C로 가열하고 상기 온도에서 3 시간 동안 유지시켰다. 상기 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후에, 열-처리된 발연 실리카(TS-610, 캐봇 코포레이션으로부터 입수할 수 있다) 5.0 g을 교반하면서 가하고, 균질한 농후 혼합물을 교반에 의해 수득하였다. 상기 혼합물을 50 °C로 가열하고 1.0 시간 동안 반응시켰다.

(3) 주 촉매 성분의 분무 건조

실시에 1에 개시된 바와 동일한 과정에 따라 수행하였다. 수득된 주 촉매 성분은 Ti 2.02 중량%, Mg 4.09 중량%, Cl 19.28 중량%, 및 THF 32.1 중량%를 함유하였으며 따라서 하기의 실험식을 가졌다:



(4) 중합 평가

중합 전에, 디에틸 알루미늄 클로라이드 1.8 ml을 주 촉매 성분 슬러리에 가하고, 상기 혼합물을 대기 온도에서 2 시간 동안 교반하였다.

슬러리 중합을 2L 반응기에서 수행하였다. 중합 조건은 실시예 1에 개시된 바와 동일하였으나, 단 중합 전체 압력은 0.8 MPa이고, 여기에서 수소 기체의 분압은 0.15 MPa이며 질소 기체의 분압은 0.10 MPa이고, 1-헥센 100 ml을 상기 반응기에 가하였다. 중합 결과를 표 1에 나타내었다.

실시예 6

(1) 초기 상태의 마그네슘 클로라이드의 제조

실시예 5에 개시된 바와 동일한 과정에 따라 수행하였다.

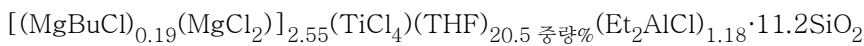
(2) 주 촉매 성분의 제조

실시예 5에 개시된 바와 동일한 과정에 따라 수행했으나, 단 개별적인 시약들을 하기의 양으로 사용하였다: (MgBuCl)_{0.19} (MgCl₂): 29 ml, THF: 50 ml, TiCl₄: 0.9 ml, AlEt₂Cl: 1.2 ml, SiO₂: 5.5 g.

(3) 주 촉매 성분의 성형

상기 단계 (2)에서 수득된 균질한 농후 혼합물에 불활성 무기 오일(HydroBrite(등록상표) 550, 무색 무기 오일) 50 ml 및 솔비탄 올리에이트 0.6 g을 가하였다. 상기 혼합물을 75 °C로 가열하고 800 rpm의 교반 속도로 교반하면서 2.5 시간 동안 반응시키고 이어서 THF 45 ml을 증류시켜 유화액을 형성시켰다. 교반하면서, 상기 유화액을, -10 °C로 예냉시킨 헥산으로 옮겼다. 상기 주 촉매 성분은 빠르게 응축하고 입자로서 고형화되어 현탁액을 형성하였다. 상기 주 촉매 성분을 헥산으로 수회 세척하고, 이어서 용매를 교반하면서 증류시켰다. 상기와 같이 제조된 주 촉매 성분을 무기 오일 32 ml에 현탁시켜 25 중량%의 고체 함량을 갖는 슬러리를 형성시켰다.

수득된 주 촉매 성분은 Ti 2.14 중량%, Mg 3.20 중량%, Cl 16.82 중량%, 및 THF 20.5 중량%를 함유하였으며 따라서 하기의 실험식을 가졌다:



(4) 중합 평가

중합 전에, 디에틸 알루미늄 클로라이드 1.2 ml을 주 촉매 성분 슬러리에 가하고, 상기 혼합물을 대기 온도에서 2 시간 동안 교반하였다.

슬러리 중합을 2L 반응기에서 수행하였다. 중합 조건은 실시예 1에 개시된 바와 동일하였으나, 단 중합 전체 압력은 0.8 MPa이고, 여기에서 수소 기체의 분압은 0.25 MPa이며 질소 기체의 분압은 0.15 MPa이고, 1-헥센 150 ml을 상기 반응기에 가하였다. 중합 결과를 표 1에 나타내었다.

실시예 7

(1) 초기 상태의 마그네슘 클로라이드의 제조

교반기, 및 온도 및 압력 조절 유닛이 제공된 5 리터 반응 용기에 헥산 2.5 리터 및 분말 마그네슘 61.2 g을 충전시켰다. 60 °C에서, n-부틸 클로라이드 536 ml을 상기 반응기에 3.0 시간에 걸쳐 적가하였다. 상기 첨가의 완료시에 상기 혼합물을 60 °C에서 추가로 4 시간 동안 반응시켰다. 상기 반응의 끝에서, 헥산을 80 °C에서 증류시켰다. 상기 혼합물을 30 °C로 냉각시킨 후에, THF 2.5 리터를 상기 반응기에 가하고, 흑색 용액을 교반에 의해 수득하였다. Mg 함량은 1.38 몰/L이고, Cl 함량은 2.57 몰/L인 것으로 밝혀졌으며, 따라서 Cl/Mg는 1.86이고, 상기 초기 상태의 마그네슘 클로라이드를 (BuMgCl)_{0.16}(MgCl₂)의 유리식으로 나타낼 수 있다.

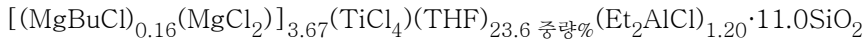
(2) 주 촉매 성분의 제조

단계 (1)에서 수득된 용액을 여과하고 이어서 이를 또 다른 5 리터 반응기에 충전시키고, 이어서 여기에 TiCl_4 84.5 ml, 및 AlEt_2Cl 114 ml을 충전시켰다. 상기 혼합물을 60 °C로 가열하고 상기 온도에서 3 시간 동안 반응시켰다. 상기 혼합물을 40 °C로 냉각시킨 후에, 여기에 열-처리된 발연 실리카(TS-610, 캐봇 코포레이션으로부터 입수할 수 있다) 518 g을 교반하면서 가하였다. 상기 혼합물을 55 °C로 가열하고 보다 빨리 교반하면서 0.5 시간 동안 반응시켰다.

(3) 주 촉매 성분의 분무 건조

단계 (2)에서 수득된 혼합물을 하기의 조건에서 작동하는 폐쇄된 순환 회전 분무 건조기를 사용하여 분무 건조시켜 25 μm 의 평균 직경을 갖는 고품의 주 촉매 성분 입자를 형성시켰다: 질소 기체를 160 °C의 유입구 온도에서 30 kg/h의 유속으로 상기 분무 건조기에 도입시키며, 유출구 기체 온도는 85 °C이고, 상기 회전 분무기의 주변 속도는 150 m/s이었다. 상기 고체 입자를 4.0L의 무기 오일(HydroBrite(등록상표) 550 무색 무기 오일)에 수거하여 25 중량%의 고체 함량을 갖는 슬러리를 형성시켰다.

주 촉매 성분은 Ti 2.29 중량%, Mg 4.88 중량%, Cl 19.67 중량%, 및 THF 23.6 중량%를 함유하였으며, 따라서 하기의 실험식을 갖는다:



(4) 중합 평가

중합 전에, 디에틸 알루미늄 클로라이드 1.2 ml을 40 ml의 주 촉매 성분 슬러리에 가하고, 상기 혼합물을 대기 온도에서 2 시간 동안 교반하였다.

슬러리 중합을 2L 반응기에서 수행하였다. 중합 조건은 실시예 1에 개시된 바와 동일하였으며, 중합 결과를 표 1에 나타내었다.

실시예 8

고형의 주 촉매 성분을 실시예 1에 개시된 과정에 따라 제조하였다. 이어서 헥산 40 ml 및 디에틸 알루미늄 클로라이드 1.7 ml을 상기 고품의 주 촉매 성분에 가하고 생성된 슬러리를 대기 온도에서 2 시간 동안 교반한 다음 헥산을 증류시켰다. 따라서 예비 활성화된 고품의 주 촉매 성분을 수득하였으며, 이어서 이를 기상 중합에 사용하였다.

중합 평가

중합 반응을 100 mm의 직경 및 1500 mm의 높이를 갖는 유동층 반응기에서 수행하였다. 먼저, 미립자 폴리에틸렌의 건조된 베이스 100 g 및 조 촉매로서 트리에틸 알루미늄 0.8 ml을 상기 유동층 반응기에 충전시키고, 이어서 여기에 일정량의 상기 예비-활성화된 고품의 주 촉매 성분을 충전시켰다. 다른 중합 조건들은 표 2에 요약하였으며, 실험을 1, 2, 3, 4, 5 및 6의 번호로 나타내었다. 상기 중합 반응 결과를 표 2에 나타내었다.

실시예 9(비교 실시예)

(1) 초기 상태의 마그네슘 클로라이드의 제조

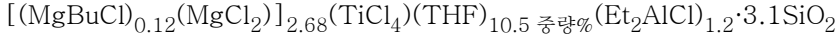
실시예 1에 개시된 바와 동일한 과정에 따라 수행하였다.

(2) 주 촉매 성분의 제조

실시예 1에 개시된 바와 동일한 과정에 따라 수행했으나, 단 상기 발연 실리카 대신에 그레이스(Grace) 955 등급 실리카 17 g을 사용하였으며, 다른 시약들은 하기의 양으로 사용하여 회색 고체 슬러리를 형성시켰다: $(\text{MgBuCl})_{0.12}(\text{MgCl}_2)$: 16

ml, THF: 90 ml, TiCl₄: 1.0 ml, AlEt₂Cl: 1.4 ml. 상기 슬러리를 80 °C에서 건조시키고, 상기 주 촉매 성분 중의 THF의 잔류 함량을 10.5 중량%로서 조절하였다. 양호한 유동성을 갖는 고체 분말이 수득되었으나, 상기 고체 분말 중에 박편들의 존재가 관찰되었다.

주 촉매 성분은 Ti 1.70 중량%, Mg 2.52 중량%, Cl 13.5 중량%, 및 THF 10.5 중량%를 함유하였으며, 따라서 하기의 실험식을 갖는다:



헥산 100 ml 및 디에틸 알루미늄 클로라이드 3.5 ml을 상기 주 촉매 성분에 가하였으며, 생성 혼합물을 대기 온도에서 2 시간 동안 교반한 다음 건조시켜 예비-활성화된 주 촉매 성분을 형성시켰다.

(3) 중합 평가

중합 반응을 100 mm의 직경 및 1500 mm의 높이를 갖는 유동층 반응기에서 수행하였다. 먼저, 미립자 폴리에틸렌의 건조된 베이스 100 g 및 조 촉매로서 트리에틸 알루미늄 0.8 ml을 상기 유동층 반응기에 충전시키고, 이어서 여기에 단계 (2)에서 제조된 주 촉매 성분 0.0672 g을 충전시켰다. 상기 중합을 1.0 MPa의 전체 압력(이때 상기 공급 기체의 조성은 에틸렌 40%, H₂ 30%, 1-부텐 15%, 및 질소 기체 15%이었다) 및 90 °C의 온도에서 3 시간 동안 수행하였다. 백색 폴리에틸렌 230 g을 수득하였다. 상기 생성물은 6.2 g/10 분의 용융 지수 MI_{2.16} 및 0.932 g/cm³의 밀도를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[표 1]

실시에 번호	중합 결과			
	중합 활성 gPE/gCat.	생성물 특징		
		용융 지수 g/10min	밀도 g/cm ³	벌크 밀도 g/cm ³
2	10800	2.7	0.951	0.321
3	11852	3.5	0.936	0.343
4	10010	10.9	0.928	0.367
5	11320	6.2	0.935	0.338
6	9784	13.7	0.932	0.354
7	11500	2.4	0.955	0.381

[표 2]

실험번호	중합 조건							중합 결과		
	압력 MPa	시간 시간	온도 °C	* 공급 기체의 조성				중합 활성 gPE/gCat.	생성물 특징	
				수소	에틸렌	1-부텐	질소		밀도 g/cm ³	M _{2,16} g/10min
1	1.0	2	105	20	70	-	10	11009	0.958	8.8
2	1.0	2	95	25	60	15	/	11472	0.935	19.1
3	1.0	2	100	9	50	25	16	12143	0.922	5.1
4	1.0	2	100	40	40	20	/	10021	0.921	53.5
5	1.0	2	100	35	30	35	/	8116	0.910	61.4
6	1.0	2	100	10	80	10	/	15023	0.938	4.2
실시예 9 (비교 실시예)	1.0	3	90	30	40	15	15	3423	0.932	6.2