



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2007-0118144  
 (43) 공개일자 2007년12월13일

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>C08F 4/656</i> (2006.01) <i>C08F 4/65</i> (2006.01)<br/> <i>C08F 10/00</i> (2006.01) <i>B01J 27/135</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2007-7024861<br/>             (22) 출원일자 2007년10월26일<br/>             심사청구일자 없음<br/>             번역문제출일자 2007년10월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/060738<br/>             국제출원일자 2006년03월15일<br/>             (87) 국제공개번호 WO 2006/103171<br/>             국제공개일자 2006년10월05일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>             05102483.4 2005년03월30일<br/>             유럽특허청(EPO)(EP)<br/>             60/667,252 2005년04월01일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘</b><br/>             이탈리아 20124 밀라노 비아 페르골레시 25</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>모리니 잠피에로</b><br/>             이탈리아 아이-35100 파도바 비아 조토 36 바셀<br/>             폴리올레핀이탈리아 에스.피.에이<br/> <b>카무라티 이사벨라 마리아 비토리아</b><br/>             이탈리아 아이-44030 폰테그라텔라 비아 에스. 마<br/>             르게리타92/에프<br/>             (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>특허법인코리아나</b></p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

전체 청구항 수 : 총 10 항

**(54) 올레핀 중합용 촉매 성분**

**(57) 요약**

Ti, Mg, 할로젠, OR<sup>1</sup> 기 (여기서, R<sup>1</sup> 는 임의로 헤테로원자를 함유하는 C1 ~ C12 탄화수소기임) 를 포함하고, OR<sup>1</sup>/Ti 몰비의 범위가 0.1 ~ 1.5 이고, Mg/Ti 몰비가 8 미만이고, 티타늄의 양이 고체 촉매 성분의 총 중량에 대해 4 중량% 초과이고, 특정 SS-NMR 패턴을 특징으로 하는 에틸렌 (공)중합용 촉매 성분은 좁은 MWD 결정질 에틸렌 중합체를 제조하는데 특히 유용하다.

(72) 발명자

**달로코 티치아노**

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 이. 파올피 3

**리주오리 다리오**

이탈리아 아이-83020 포리노 비콜로 타란티노 2/에  
이

**비탈레 잔니**

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 폴비오 테스티  
22

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

Ti, Mg, 할로젠,  $OR^I$  기 (여기서,  $R^I$  는 임의로 헤테로원자를 함유하는 C1 ~ C12 탄화수소기임) 를 포함하는 고체 촉매 성분을 포함하고,  $OR^I/Ti$  몰비의 범위는 0.1 ~ 1.5 이고, Mg/Ti 몰비는 8 미만이고, 티타늄의 양은 상기 고체 촉매 성분의 총 중량에 대해 4 중량% 초과이고, 하기 나타낸 조건 하에 기록된 SS-NMR 패턴에서,  $I^A/I^B$  비 ( $I^A$  는 60 내지 75 ppm 의 영역 내에서 최대값을 갖는 신호의 적분이고,  $I^B$  는 78 내지 108 ppm 의 영역 내에서 최대값을 갖는 신호의 적분임) 가 0.8 초과가 되도록 60 ~ 75 (ppm) 영역 내에서 최대값을 갖는 하나 이상의 신호 (A), 및 78 ~ 108 (ppm) 영역 내에서 최대값을 갖는 하나 이상의 신호 (B) 를 보여주는, 올레핀 중합용 촉매 성분.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  $I^A/I^B$  비가 1 초과인 촉매 성분.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,  $R^I$  가 알킬기로부터 선택되는 C1 ~ C8 탄화수소기인 촉매 성분.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 티타늄의 양이 상기 고체 촉매 성분의 총량을 대해 5% 초과인 촉매 성분.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기  $OR^I/Ti$  몰비가 바람직하게는 0.3 초과인 촉매 성분.

### 청구항 6

Ti, Mg, 할로젠,  $OR^I$  기 (여기서,  $R^I$  는 임의로 헤테로원자를 함유하는 C1 ~ C12 탄화수소기임) 를 포함하고,  $OR^I/Ti$  몰비의 범위는 0.1 ~ 1.5 이고, Mg/Ti 몰비는 8 미만이고, 티타늄의 양은 고체 촉매 성분의 총 중량에 대해 4 중량% 초과인, 하나 이상의 Ti-Cl 결합을 갖는 티타늄 화합물을 화학식  $MgCl_n(OR^I)_{2-n}$  (여기서, n 은 0.5 내지 1.5 이고,  $R^I$  는 상기 주어진 의미를 가짐) 의 촉매 전구체와 반응시킴으로써 수득가능한 촉매 성분.

### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 티타늄 화합물이 화학식  $Ti(OR^I)_pCl_y$  (여기서,  $R^I$  는 상기 주어진 의미를 갖고, p 는 티타늄 원자이고, y 는 1 내지 p 에 포함되는 수임) 를 갖는 화합물인 촉매 성분.

### 청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 촉매 전구체를, 티타늄 화합물 및 촉매 전구체의  $OR^I$  기 사이의 몰비가 4 초과가 되게 하는 양으로 사용된 티타늄 화합물과 반응시킴으로써 수득되는 촉매 성분.

### 청구항 9

하기 성분 (a) ~ (c) 사이의 반응의 생성물을 포함하는, 올레핀  $CH_2=CHR$  (여기서, R 은 수소 또는 1 ~ 12 개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌 라디칼임) 의 중합을 위한 촉매 :

(a) 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 고체 촉매 성분,

(b) 알킬알루미늄 화합물, 및 임의로

(c) 외부 전자 공여 화합물.

**청구항 10**

제 9 항에 따른 촉매의 존재 하에 수행되는 올레핀 중합 방법.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 특정 비율로 Ti, Mg, 할로젠, OR<sup>1</sup> 기를 포함하는, 에틸렌 및 그의 혼합물의 올레핀 CH<sub>2</sub>=CHR (여기서, R 은 알킬, 시클로알킬 또는 1 ~ 12 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼임) 과의 중합을 위한 촉매 성분에 관한 것으로서, 이는 하나 이상의 Ti-Cl 결합을 갖는 티타늄 화합물을 특정 전구체와 특정 조건 하에서 반응시킴으로써 취득될 수 있다. 본 발명의 촉매 성분은, 특히 중간-좁은 분자량 분포 (MWD) 를 갖는 결정질 중합체를 고수율로 제조하는 에틸렌 (공)중합 방법에서 적합하게 사용된다. MWD 는, 그것이 유변학적 거동과 그로 인한 가공성, 및 최종 기계적 특성 둘 다에 영향을 미친다는 점에서, 에틸렌 중합체의 중요한 특징이다. 특히, LLDPE 의 경우, 좁은 MWD 를 가진 중합체는 제조 물품의 변형 및 수축 문제점이 최소화된다는 점에서, 필름 및 사출 성형에 적합하다. 에틸렌 중합체에 대한 분자량 분포의 폭은 일반적으로 용융 유량 비 F/E 로서 표현되며, 이 비는 21.6 Kg 의 하중에 의해 측정된 용융 지수 (용융 지수 F) 및 2.16 Kg 의 하중에 의해 측정된 용융 지수 (용융 지수 E) 사이의 비이다. 용융 지수의 측정은 190℃ 에서 ASTM D-1238 에 따라 수행된다. 좁은 MWD 를 가진 에틸렌 (공)중합체 제조를 위한 촉매 성분은 유럽 특허 출원 EP-A-553805 에 기술되어 있다. Ti, Mg, 할로젠, OR<sup>1</sup> 기를 포함하는 촉매는 OR/Ti 비가 0.5 이상이고, 다공성 (수은 다공성계를 사용해 측정됨) 이 0.35 내지 0.7 인 것을 특징으로 하며, 더욱이 특정 기공 분포를 가진다. 상기 촉매는, 처음에 중간 알콜 함량이 될 때까지 열적 탈알콜화되고 그 다음에 거의 완전한 수준까지 화학적으로 탈알콜화되는 알콜을 약 3 몰 가진 MgCl<sub>2</sub>-알콜 부가물의 제조를 포함하는 더 긴 과정에 의해 취득된다. 다음, 그렇게 해서 제조된 다공성 전구체를 할로겐화제 및 임의로 환원제의 존재 하에 티타늄 알콕시 화합물과 반응시킨다. 그렇게 해서 취득된 촉매는 좁은 MWD 를 갖는 에틸렌 (공)중합체를 생성할 수 있으나, 중합 활성은 낮다. 다소 더 간단한 과정의 생성물인 촉매는 USP 4,220,554 에 기술되어 있다. 상기 촉매는 고온 (120℃) 에서 내부 전자 공여 화합물의 존재 하에, 다량의 초과량의 TiCl<sub>4</sub> 를 화학식 MgCl<sub>n</sub>(OR)<sub>2-n</sub> 의 촉매 전구체와 반응시킴으로써 취득된다. 그러나, 최종 촉매 성분의 수소 반응 및 활성은 만족스럽지 못하다.

**배경기술**

<2> EP 301 894 에서, Ti, Mg, 할로젠, OR 기 (R 은 지방족, 방향족 또는 지환족 탄화수소 라디칼임) 를 포함하는 촉매가 비정질 에틸렌 공중합체의 제조에 사용되는데, 여기서 Mg/Ti 몰비는 0.5 내지 50 이고 OR/Ti 는 1.5 내지 5 이다. 모든 실시예는 비정질 공중합체 및 삼중합체의 제조에 관한 것으로서, 중간-좁은 분자량 분포를 가진 결정질 에틸렌 중합체의 생성에 대한 적합성에 대해서는 아무런 지침이 없다.

<3> 따라서, 중합 활성의 양호한 균형, 좁은 MWD 를 가진 에틸렌 중합체의 생성 능력 및 양호한 수소 반응을 보여주는 촉매계를 형성하는데 적합한 촉매 성분의 필요성은 여전히 남아 있다.

**발명의 상세한 설명**

<4> 출원인은 현재, 고체 상태 NMR (SS-NMR) 을 통해 분석된 경우 특정된 화학적 특성 및 특이적 패턴을 특징으로 하는 촉매 성분에 의해 상기의 요구들이 충족된다는 것을 발견하였다. 특히, 상기 고체 촉매 성분은 Ti, Mg, 할로젠, OR<sup>1</sup> 기 (여기서, R<sup>1</sup> 는 임의로 헤테로원자를 함유하는 C1 ~ C12 탄화수소기임) 를 포함하며, OR<sup>1</sup>/Ti 몰비는 0.1 ~ 1.5 이고, Mg/Ti 몰비는 8 미만이고, 티타늄의 양은 상기 고체 촉매 성분의 총 중량에 대해 4 중량% 초과이며, 하기 나타낸 조건 하에 기록된 SS-NMR 패턴에서, 60 ~ 75 (ppm) 영역 내에서 최대값을 갖는 하나 이상의 신호 (A), 및 78 ~ 108 (ppm) 영역 내에서 최대값을 갖는 하나 이상의 신호 (B) 를 보여주며, I<sup>A</sup>/I<sup>B</sup> 비 (여기서, I<sup>A</sup> 는 60 내지 75 ppm 영역 내에서 최대값을 갖는 신호의 적분이고, I<sup>B</sup> 는 78 내지 108 ppm 영역 내에서 최대값을 갖는 신호의 적분임) 는 0.8 초과이다.

- <5> 바람직하게는,  $I^A/I^B$  비는 1 초과이고, 더욱 바람직하게는 1 ~ 10 의 범위이다. 특정 경우,  $I^A/I^B$  비는 바람직하게는 10 초과일 수 있다.
- <6> 바람직한 측면에서, 상기 고체 촉매 성분의 총 중량에 대한 티타늄의 양은 5 중량% 초과이고, 바람직하게는 6 중량% 초과이다.
- <7> 더욱이, 상기  $OR^I/Ti$  몰비는 바람직하게는 0.3 초과, 및 더욱 바람직하게는 0.5 초과이다. 더욱 더 바람직한 구현예에서, 상기 비는 0.7 초과이고 0.8 ~ 1.4 의 범위에 포함된다.
- <8> 본 출원인은 또한 대안적인 방식에서,  $OR^I/Ti$  몰비가 0.1 ~ 1.5 이고,  $Mg/Ti$  몰비가 8 미만이고, 티타늄의 양이 상기 고체 촉매 성분의 총 중량에 대해 4 중량% 초과인, Ti, Mg, 할로젠,  $OR^I$  기 (여기서,  $R^I$  는 임의로 헤테로 원자를 함유하는 C1 ~ C12 탄화수소기임) 를 포함하는 상기 언급된 촉매 성분은 하나 이상의 Ti-Cl 결합을 갖는 티타늄 화합물을 화학식  $MgCl_n(OR^I)_{2-n}$  (여기서, n 은 0.5 내지 1.5 이고,  $R^I$  는 상기 주어진 의미를 가짐) 의 촉매 전구체와 반응시킴으로써 수득가능한 것을 특징으로 할 수 있다는 것을 발견하였다.
- <9> 본 발명의 바람직한 구현예에서,  $R^I$  는 알킬기로부터 선택되는 C1 ~ C8 탄화수소기이다. 그 중에서, 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, i-부틸, 및 tert-부틸이 특히 바람직하다.
- <10> 더욱이, 상기  $OR^I/Ti$  몰비는 바람직하게는 0.3 초과, 및 더욱 바람직하게는 0.5 초과이다. 더욱 더 바람직한 구현예에서, 상기 비는 0.7 초과이고, 0.8 ~ 1.4 의 범위에 포함된다.
- <11> 하나 이상의 Ti-할로젠 결합을 함유하는 티타늄 화합물 중에서, 화학식  $Ti(OR^I)_{p-y}Cl_y$  (여기서,  $R^I$  는 상기 의미를 가지고, p 는 티타늄 원자가이고, y 는 1 내지 p 사이에 포함되는 수임) 를 갖는 것이 바람직하다. y 가 3 또는 4 인 티타늄 화합물이 특히 바람직하고,  $TiCl_4$  가 특히 바람직하다.
- <12> 촉매 전구체 중에서,  $R^I$  가 C1 ~ C8 탄화수소기, 바람직하게는 에틸 중에서 선택되고, n 의 범위가 0.6 내지 1.4, 특히 0.7 내지 1.3 및 특히 0.8 내지 1.2 인 것이 특히 바람직하다. 상기 촉매 전구체는 화학식  $Cl_mMgR_{2-m}$  (여기서, m 은 0.5 내지 1.5 이고, R 은 적절한  $OR^I$  기 공급원이 있는 탄화수소기임) 의 유기금속 화합물 사이의 교환 반응에 의해 생성될 수 있다.  $OR^I$  공급원은 예를 들어,  $R^IOH$  알콜 또는 바람직하게는 화학식  $(R^IO)_rSiR_{4-r}$  (여기서, r 은 1 내지 4 이고,  $R^I$  는 상기 주어진 의미를 가짐) 의 규소 화합물이다. 즉, 당 업계에 일반적으로 공지된 바와 같이, 화학식  $Cl_mMgR_{2-m}$  의 유기금속 화합물은, 임의로 적합한 촉진제의 존재 하에 Mg 금속 및 유기 클로라이드  $RCI$  (여기서, R 은 상기 정의된 바와 같음) 사이의 반응에 의해 수득될 수 있다. 바람직하게는,  $Cl_mMgR_{2-m}$  의 형성 및  $OR^I$  공급원을 사용한 추가의 교환은 하나의 단일 단계에서 발생한다. 상기 반응은, 실온에서 액체인 탄화수소와 같은 액체 불활성 매질 내에서 수행될 수 있다. 통상, 실질적인 양이  $OR$  공급원과 교환되는 경우, 촉매 전구체는 침전되고, 쉽게 단리될 수 있다.
- <13> 상기 언급된 바와 같이, 하나 이상의 Ti-Cl 결합을 가진 티타늄 화합물 및 촉매 전구체 사이의 반응은, 반응 생성물의 최종  $OR^I/Ti$  몰비가 0.1 내지 1.5 에 포함되도록 상이한 조건 하에 수행되어야 할 것이다. 당업자의 통상의 지식 내에서, 동일한 결과를 수득하는 다양한 방법이 있다.
- <14> 한 바람직한 구현예에 따르면, 촉매 성분은, 티타늄 화합물과 촉매 전구체의  $OR^I$  기 사이의 몰비는 4 초과인 양으로, 촉매 전구체를 티타늄 화합물, 바람직하게는  $TiCl_4$  와 반응시킴으로써 수득된다. 상기 비는 6 초과일 수 있고, 심지어 10 초과일 수 있다. 상기 구현예에서, 반응 온도는 특별히 중요하지 않고, 바람직하게는 40 내지 150°C 범위, 바람직하게는 70 내지 140°C 범위의 값에서 유지된다. 액체 티타늄 화합물, 바람직하게는  $TiCl_4$  를 충분한 과량으로 사용하는 경우, 액체 불활성 매질이 생략될 수 있는데, 그 이유는 티타늄 화합물이 할로젠화제 및 반응 매질로서 동시에 작용하기 때문이다. 그러나, 필요하다면, 액체 불활성 매질이 상기 구현예에서 사용될 수도 있다. 바람직한 불활성 매질은 임의로 염소화된 액체 지방족 또는 방향족 탄화수소이고, 그 중에서도 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 것이다. 프로판, n-부탄, n-펜탄, n-헥산,

n-헵탄, 벤젠, 톨루엔 및 그의 이성질체가 특히 바람직하다. 상기 탄화수소의 2 가지 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 티타늄 화합물을 할로젠화시키는 능력으로 인해, 촉매 전구체와의 반응 시, 일정량의 염화마그네슘이 형성될 수 있다.

- <15> 또다른 구현예에 따르면, 티타늄 화합물은, 티타늄 화합물 및 촉매 전구체의 OR<sup>1</sup> 기 사이의 몰비가 4 미만일 수 있는 양으로 사용된다. 상기 조건 하에서, 온도는 중요하고, 바람직하게는 100°C 초과인 값, 심지어 더욱 바람직하게는 상기 개시된 것과 같은 불활성 매질의 존재 하에서 유지된다.
- <16> 본 발명에 따른 고체 촉매 성분은 공지된 방법에 따라 그것을 유기알루미늄 화합물과 반응시킴으로써 올레핀 중합용 촉매로 전환된다.
- <17> 특히, 본 발명의 목적은 하기 성분 (a) ~ (c) 사이의 반응의 생성물을 포함하는 올레핀 CH<sub>2</sub>=CHR 의 중합을 위한 촉매이다 (여기서, R 은 수소 또는 1 ~ 12 개의 탄소 원자를 가진 히드록카르빌 라디칼임) :
- <18> (a) 상기 기술된 바와 같은 고체 촉매 성분,
- <19> (b) 알킬알루미늄 화합물, 및 임의로
- <20> (c) 외부 전자 공여 화합물.
- <21> 알킬-Al 화합물은 바람직하게는 트리메틸알루미늄 (TMA), 트리에틸알루미늄 (TEA), 트리에소부틸알루미늄 (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. 바람직한 특정 경우, 트리알킬알루미늄과 알킬알루미늄 할라이드와의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 그 중에서, TEA 및 DEAC 사이의 혼합물이 특히 바람직하다.
- <22> 상기 언급된 성분 (a) ~ (c) 는 따로 반응기에 공급될 수 있고, 거기에서 중합 조건 하에 그의 활성을 활용할 수 있다.
- <23> 그렇게 해서 형성된 촉매는 주요 중합 과정에 바로 사용될 수 있거나, 또는 대안적으로는 사용전에 예비중합될 수 있다. 예비중합 단계는 보통 주요 중합 과정이 기체상에서 수행되는 경우에 바람직하다. 예비중합은 올레핀 CH<sub>2</sub>=CHR (여기서, R 은 H 또는 C1 ~ C10 탄화수소기임) 중 임의의 것과 함께 수행될 수 있다. 특히, 에틸렌 또는 그의 혼합물을 하나 이상의 α-올레핀과 예비중합하는 것이 바람직하고, α-올레핀 20 몰% 이하를 함유하는 상기 혼합물은 중합체의 양을 고체 성분 g 당 약 0.1 g 내지 고체 촉매 성분 g 당 약 1000 g 이하로 형성한다. 예비중합 단계는 액체 또는 기체상에서 0 내지 80°C, 바람직하게는 5 내지 70°C 의 온도에서 수행될 수 있다. 예비중합 단계는 연속 중합 과정의 일부로서 일렬로 또는 회분식 과정에서 따로 수행될 수 있다. 촉매 성분 g 당 0.5 내지 20 g 범위의 양의 중합체를 생성하기 위해서는 본 발명의 촉매를 에틸렌과 회분식 예비중합시키는 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 촉매를 사용하는 것이 가능한 기체상 과정의 예는 WO 92/21706, USP 5,733,987 및 WO 93/03078 에 기술되어 있다. 이러한 과정은 일련의 유동화된 또는 기계적으로 교반된 층 내의 하나 이상의 반응기에서의 촉매 성분의 전-접촉 단계, 예비중합 단계 및 기체상 중합 단계를 포함한다. 특별한 구현예에서, 기체상 과정은 하기 단계에 따라 적합하게 수행될 수 있다 :
- <24> (i) 고체 촉매 성분 (a) g 당 약 0.1 내지 약 1000 g 의 중합체의 형성량 이하로 화학식 CH<sub>2</sub>=CHR (여기서, R 은 H 또는 C1 ~ C10 탄화수소기임) 의 하나 이상의 올레핀을 예비중합시킴 ; 및
- <25> (ii) (i) 의 생성물의 존재 하에, 하나 이상의 유동화된 또는 기계적으로 교반된 층 반응기에서, 기체상에서 에틸렌, 또는 그의 혼합물을 α-올레핀 CH<sub>2</sub>=CHR (여기서, R 은 1 ~ 10 개의 탄소 원자를 가진 탄화수소 라디칼임) 과 중합시킴.
- <26> 그러나, 본 발명의 촉매는 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄 및 그의 혼합물과 같은 불활성 매질 내에서의 슬러리 중합에 특히 적합하다.
- <27> 이미 언급된 바와 같이, 본 발명의 촉매는 촉매 활성화, 수소 반응 및 적합한 MWD 사이의 목적하는 균형을 가진 에틸렌 중합체를 제조하는데 적합하다. 특히, F/E 비가 40 미만, 바람직하게는 35 미만이고 일부 경우 30 미만인 것을 특징으로 하는 매우 좁은 분자량 분포를 수득하는 것이 가능하다. 에틸렌이 공단량체로서 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1 및 옥텐-1 로부터 선택되는 최소량의 알파 올레핀과 함께 중합되는 경우, 매우 양호한 품



질을 가진 0.940 g/cm<sup>3</sup> 미만의 밀도를 가진 선형 저밀도 폴리에틸렌이 수득되며, 이는 사슬 내 공단량체의 중량 및 크실렌 용해성 분획의 중량 사이의 저 비율에 의해 지시된다. 또한, 본 발명의 촉매는 매우 양호한 수소 반응, 즉 중합계 내 주어진 함량의 분자량 조절제 (보통 수소) 에 따라 저 분자량 중합체를 생성할 수 있는 능력을 보여 주기도 한다. 이러한 특징은 특히, 2 가지 양식의 (bimodal) 분자량 분포를 가진 중합체가 연속 중합 단계에서 제조되는 경우에 유용하다. 이러한 경우, 저분자량 중합체가 최소량의 Mw 조절제를 사용해 생성되기 때문에, 양호한 수소 반응 및 그 결과 더 높은 활성을 가진 촉매를 가지는 것이 적합하다.

<28> 본 발명의 촉매를 사용해 제조될 수 있는 다른 중합체의 비 제한적 예는 에틸렌으로부터 유도된 단위의 몰 함량이 80% 초과인, 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알파-올레핀과 에틸렌과의 공중합체로 이루어진 매우-저-밀도 및 초-저-밀도 폴리에틸렌 (VLDPE 및 ULDPE, 밀도가 0.920 g/cm<sup>3</sup> 미만, 0.880 g/cm<sup>3</sup> 미만임) ; 에틸렌 단독중합체, 및 3 ~ 12 개의 탄소 원자를 갖는 알파-올레핀과 에틸렌과의 공중합체를 포함하는 고밀도 에틸렌 중합체 (HDPE, 밀도가 0.940 g/cm<sup>3</sup> 초과임) ; 에틸렌 및 프로필렌의 엘라스토머성 공중합체, 및 에틸렌으로부터 유도된 단위의 중량 함량이 약 30% 내지 70% 인 더 작은 분율의 디엔과 에틸렌 및 프로필렌과의 엘라스토머성 삼중합체이다. 하기 실시예는 비-제한적인 방식으로 본 발명을 추가로 기술하기 위해 제시된다.

### 실시예

#### <29> 특징화

<30> 하기 방법에 따라 특성을 측정한다 :

<31> 용융 지수 : ASTM D-1238 조건 "E" (2.16 Kg 의 하중), "P" (5.0 Kg 의 하중) 및 "F" (21.6 Kg 의 하중) 에 따라 190°C 에서 측정하였다.

<32> 크실렌 내의 용해성 분획 : 크실렌 내 용해도를 하기 방법에 따라 25°C 에서 측정하였다 :

<33> 약 2.5 g 의 중합체 및 250 cm<sup>3</sup> 의 o-크실렌을 냉각기 및 환류 콘덴서가 있는 둥근-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°C 로 냉각시킨 다음, 여과하였다. 다음, 여과물을 질소 흐름 내, 140°C 에서 증발시켜, 일정 중량에 도달하도록 하였다. 상기 크실렌-용해성 분획의 함량을 원료 2.5 g 에 대한 백분율 (%) 로서 표현하였다.

#### <34> 공단량체 함량

<35> 1-부텐 또는 α-올레핀을 적외선 분광계를 통해 측정하였다.

<36> 효과 밀도 : ASTM-D 1505

<37> 열 분석 : 열량 측정을 시차 주사 열량계 DSC Perkin-Elmer 를 사용해 수행하였다. 상기 장비를 인듐 및 주석 표준물질을 사용해 보정하였다. 용융 지수 측정으로부터 수득된 중량을 쟈 (5 ~ 10 mg) 샘플을 알루미늄 팬 안에 밀봉시키고, 5°C 에서 3 분 동안 자동온도조절하고, 20°C/분의 속도로 200°C 로 가열하고, 모든 결정물이 완전히 녹을 수 있도록 하기에 충분히 긴 시간 (5 분) 동안 상기 온도에서 유지시켰다. 이어서, 20°C/분의 속도로 -20°C 로 냉각시킨 후, 피크 온도를 결정화 온도 (Tc) 로서 추정하였다. 0°C 에서 5 분 동안 놔둔 후, 상기 샘플을 20°C/분의 속도로 200°C 로 가열하였다. 이 두번째 가열에서, 피크 온도를 용융 온도 (Tm) 로 추정하고, 그 영역을 전체 용융 엔탈피 (ΔH) 로 추정하였다.

<38> Mg, Ti 의 측정 : 유도 결합 플라즈마 발광 광도법 (ICP) 을 통해 수행하였다.

<39> Cl 의 측정 : 전위차 적정을 통해 수행하였다.

<40> 알콕시드 (ROH 로서) 의 측정 : 촉매의 가수분해 후 기체-크로마토그래피 분석을 통해 수행하였다.

<41> 고체 상태 NMR 분석 : 고체 상태 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼을 Fourier 트랜스포름 모드에서 50.32 MHz 에서 조작하면서 Bruker DPX-200 분광계 상에서 기록하였다. 샘플을 4 KHz 의 회전 속도를 사용해 7 mm ZrO<sub>2</sub> 회전기에서 실온에서 측정하였다. 과도 전류 (Transient) 를 5 sec 의 재순환 지연 및 1 msec 의 접촉 시간을 가진 교차편광 요술각회전 기술 (cross polarization magic angle spinning technique, CP-MAS) 을 사용해 축적하였다. 모든 NMR 실험은 전체 스펙트럼 폭에 걸쳐서 완전히 해리되도록 충분한 크기의 양성자 해리장을 적용하였다.

- <42> 회전기를 질소 분위기 하에 제조하였다.
- <43> 사망 정상에 있는 결정질 폴리에틸렌을 테트라메틸실란 (TMS) 으로부터 32.85 ppm 에서 외부 기준으로서 취하였다.
- <44> I<sup>A</sup> 는 60 내지 75 ppm 영역 내에서 최대값을 가지는 신호의 적분으로 정의된다.
- <45> I<sup>B</sup> 는 78 내지 108 ppm 영역 내에서 최대값을 가지는 신호의 적분으로 정의된다.
- <46> 에틸렌 중합 : 일반 과정
- <47> 교반기, 온도 및 압력 지시계, 핵산, 에틸렌 및 수소 공급 라인이 갖추어진 4.5 리터 스테인레스-스틸 오토클레이브를 사용하고, 70°C 에서 60 분 동안 순수한 질소를 흘려 정화하였다. 다음, TEA/핵산 용액 10 중량/부피% 를 4.9 cm<sup>3</sup> 함유하는 핵산 1550 cm<sup>3</sup> 를 질소 흐름 하에 30°C 의 온도에서 도입하였다. 개별의 200 cm<sup>3</sup> 둥근 바닥 유리병에 무수 핵산 50 cm<sup>3</sup>, 10 중량/부피% 의 TEA/핵산 용액 1 cm<sup>3</sup>, 및 표 1 의 고체 촉매 약 0.010 ~ 0.025 g 을 연속해서 넣었다. 그것들을 함께 혼합하고, 실온에서 10 분 동안 숙성시키고, 질소 흐름 하에 반응기에 넣었다. 오토클레이브를 닫은 다음, 온도를 85°C 로 상승시키고, 수소 (표 2 에서 나타낸 바와 같은 부분압력) 및 에틸렌 (7.0 bar 의 부분압력) 을 첨가하였다.
- <48> 연속 교반 하에, 에틸렌을 공급함으로써 총 압력을 85°C 에서 120 분 동안 유지시켰다. 종료 시, 반응기의 압력을 제거하고, 온도를 30°C 로 하강시켰다. 회수된 중합체를 질소 흐름 하에 70°C 에서 건조시켰다.
- <49> 실시예
- <50> 사용 전에, 모든 용매를 탈산소화시키고, LiAlH<sub>4</sub> 로 건조시키고, 질소 분위기 하에 증류시켰다.
- <51> TEA 는 트리스-에틸-알루미늄이다.
- <52> TiBA 는 트리스-이소부틸-알루미늄이다.
- <53> 진구체의 일반적인 제조
- <54> 진구체의 합성을 USP 4,220,554 의 실시예 1 에서 기술된 바와 같이 수행하였다. 그렇게 해서 수득된 지지체는 하기 조성을 가졌다 :
- <55> Mg, 20.2 중량%
- <56> Cl, 29.8 중량%
- <57> EtO 기 41.5 중량%.
- <58> 실시예 1 :
- <59> 질소를 사용해 일소시킨 500 cm<sup>3</sup> 4-목 둥근 플라스크에, 데칸 280 cm<sup>3</sup> 및 이미 제조된 지지체 17.7 g (Mg 147 mg.at.) 을 25°C 에서 넣었다. 다음, 동일 온도에서, TiCl<sub>4</sub> 103 mmol 을 교반 하에 첨가하였다. 온도를 1 시간 내에 120°C 로 상승시키고, 2 시간 동안 유지시켰다. 다음, 교반을 멈추고, 고체 생성물을 30 분 동안 방치하여 침전시키고, 상청액을 사이펀으로 빨아들였다.
- <60> 상기 고체를 무수 헵탄 (2 x 100 cm<sup>3</sup>) 으로 50°C 에서 2 회, 25°C 에서 3 회 세정하였다. 마지막으로, 고체를 진공 하에 건조시키고, 분석하였다. 결과를 표 1 에 기록하였다. 촉매를 표 2 에 기록된 특정 조건 하에 일반 중합 과정에 따라 에틸렌의 중합에 사용하였다.
- <61> 실시예 2
- <62> 기계적 교반기가 갖추어지고 질소로 일소시킨 500 cm<sup>3</sup> 4-목 둥근 플라스크에, TiCl<sub>4</sub> 220 cm<sup>3</sup> 를 채웠다. 온도를 0°C 로 맞추고, 고체 지지체 15.3 g (Mg 127 mmoles.) 을 서서히 공급하였다. 온도를 120°C 로 상승시키고, 상기 혼합물을 1 시간 동안 교반하였다. 다음, 교반을 멈추고, 고체 생성물이 침전되도록 방치하고, 상청액을 사이펀으로 빨아들였다. 상기 티타늄화 (titanation) 과정을 동일한 조건 하에 0.5 시간 동안 2 회 반복하였다.



<63> 고체를 무수 헵탄 (2 x 100 cm<sup>3</sup>) 으로 40℃ 에서 2 회, 및 25℃ 에서 2 회 세정하고, 회수하고, 진공 하에 건조시키고, 분석하였다. 특징을 표 1 에 모았다. 촉매를 표 2 에 기록된 특정 조건 하에 일반 중합 과정에 따라 에틸렌 중합에 사용하였다.

<64> 실시예 3

<65> 기계적 교반기가 갖추어지고 질소로 일소시킨 800 cm<sup>3</sup> 4-목 둥근 플라스크에, TiCl<sub>4</sub> 600 cm<sup>3</sup> 를 채웠다. 온도를 0℃ 로 맞추고, 고체 지지체 30 g (Mg 249 mmoles.) 을 서서히 공급하였다. 온도를 약 90 분 내에 135℃ 로 상승시키고, 상기 혼합물을 2 시간 동안 교반하였다. 다음, 교반을 멈추고, 고체 생성물이 침전되도록 방지하고, 상청액을 사이펀으로 빨아들였다. 고체를 무수 헵탄 (3 x 200 cm<sup>3</sup>) 으로 60℃ 에서 세정하고, 25℃ 에서 2 회 세정하고, 회수하고, 진공 하에 건조시키고, 분석하였다. 특징을 표 1 에 모았다. 촉매를 표 2 에 기록된 특정 조건 하에 일반 중합 과정에 따라 에틸렌 중합에 사용하였다.

<66> 비교예 1

<67> 촉매 성분을 USP 4,220,554 의 실시예 2(a) 의 기재에 따라 제조하였다. 상기 촉매를 표 2 에 기록된 특정 조건 하에 일반 중합 과정에 따라 에틸렌 중합에 사용하였다.

표 1

실시예	촉매 제조				촉매 조성				SS-NMR I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub>
	용매	Ti/Mg m.r	온도 ℃	시간 h	Mg wt.%	Ti wt.%	EtOH wt.%	EtO/Ti m.r	
1	데칸	0.7	120	2	13.8	11.1	10.9	1.0	1.11
2	TiCl <sub>4</sub>	17.7	120	1/0.5/0.5	19.1	5.5	5.2	1.1	--
3	TiCl <sub>4</sub>	20.7	135	2	18.1	7.2	4.0	0.6	>55
비교예	TiCl <sub>4</sub> /EB	10.2	120/120	2/2	21.6	3.2	3.0	1.0	--

--측정되지 않음.

<68>

표 2

실시예	중합 조건		중합체 특징화			
	H <sub>2</sub> bar	중합체 g	수율 Kg/g <sub>cat</sub>	MI E g/10'	MIF/MIP	MIF/MIE
1	3.00	400	20.7	2.5	10.3	30.9
2	4.00	550	26.4	10.40	10.9	32.5
3	3.00	484	32.0	1.8	10.6	32.5
비교예	4.00	168	8.5	1.6	9.8	30.7

<69>