



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월29일
(11) 등록번호 10-2160452
(24) 등록일자 2020년09월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/643 (2006.01) C08F 4/02 (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 4/6435 (2013.01)
C08F 4/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0033830
- (22) 출원일자 2019년03월25일
심사청구일자 2019년03월25일
- (56) 선행기술조사문헌
US04728704 A*
KR1020080095622 A*
US04876230 A
JP04368391 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
효성화학 주식회사
서울특별시 서초구 반포대로 235 (반포동)
- (72) 발명자
이호영
대전광역시 유성구 노은로 416 501동 1404호
김진구
경기도 수원시 팔달구 중부대로223번길 91-2 나눔
빌 B동 702호
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김학제, 문혜정

전체 청구항 수 : 총 12 항

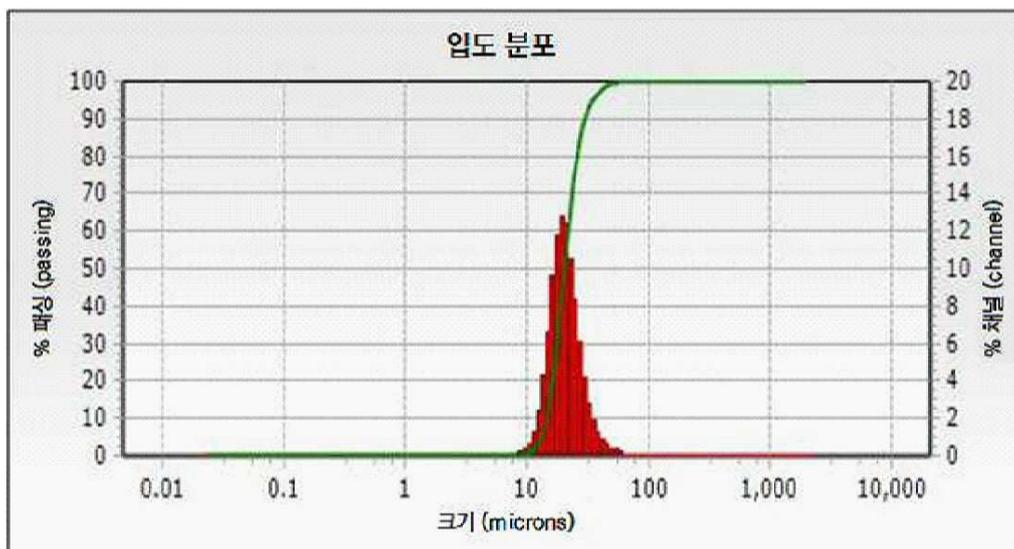
심사관 : 김영국

(54) 발명의 명칭 **올레핀 중합용 촉매 조성물의 제조방법, 이에 의해 제조된 올레핀 중합용 촉매 조성물 및 이를 이용한 올레핀의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 올레핀 중합용 촉매 조성물 제조시 디알콕시마그네슘 고체 담체의 표면을 극성 용매로 후처리하여 담체의 표면을 매끈하게 개질하는 단계를 포함하는 올레핀 중합용 촉매의 제조방법, 이에 의해 제조된 올레핀 중합용 촉매 및 이를 이용한 올레핀의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 의한 디알콕시마그네슘 담체를 이용하여 제조된 올레핀 중합용 촉매에 의하면 미세 분말이 없고 걸보기밀도가 높은 올레핀을 제조할 수 있어 중합 공정시의 공정안정성이 우수하고 생산성을 증가시킬 수 있다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
C08F 4/6546 (2013.01)
C08F 2500/18 (2013.01)

- (72) 발명자

맹영재

경기도 군포시 산본천로 33 714동 505호 (산본
동, 우륵주공아파트)

이정호

대전광역시 서구 만년로 45, 초원아파트 102동
1201호

함지운

경기도 시흥시 시청로 59(대동아파트) 512동 1205
호

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 디알콕시마그네슘 고체 담체를 제조하는 단계; (b) 상기 디알콕시마그네슘 고체 담체의 표면을 극성 용매로 후처리하여 담체 표면을 개질하는 단계; 및 (c) 사염화티타늄을 첨가하여 올레핀 중합 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물의 제조방법으로서, 상기 극성용매는 메틸 알코올, 아세트니트릴, 디메틸설폭사이드, 헥사메틸포스포아마이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, 상기 담체 표면을 개질하는 단계는 상기 극성 용매를 디알콕시마그네슘의 담체 무게 대비 5 내지 40wt% 양으로 적가하고, 0℃ 내지 78℃ 온도범위에서 반응시키는 단계를 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 극성 용매의 유전 상수는 30 내지 46.7의 범위인, 올레핀 중합용 촉매 조성물의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 디알콕시마그네슘 고체 담체를 제조하는 단계는 요오드 개시제를 알코올에 용해한 후 마그네슘 금속 분말을 적가하는 단계를 포함하는, 올레핀 중합용 촉매 조성물의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 담체 표면을 개질하는 단계는 디알콕시마그네슘 담체를 극성 용매 내에 용해시켜 고체 담체가 분산된 반응물을 제조하는 단계; 극성 용매를 상기 반응물에 적가하여 교반한 후 침전시키고 상등액을 제거하는 단계; 상등액이 제거된 반응물을 유기용매로 세정하는 단계를 포함하는, 올레핀 중합용 촉매 조성물의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 유기용매는 유전상수가 24.7 이하인 극성 용매 및 비극성 용매를 포함하는, 올레핀 중합용 촉매 조성물의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 디알콕시마그네슘 담체는 겔보기밀도 0.29g/ml 이상, 입도분포도(D90-D10)/D50가 0.69g/ml 이하, 구형도(Mv/Ma) 0.82 이상인, 올레핀 중합용 촉매 조성물의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 디알콕시마그네슘 담체는 하기 화학식 1로 표시되는, 올레핀 중합용 촉매 조성물의 제조 방법.

[화학식 1]



상기 식에서 R¹ 은 C1~20의 직쇄형 및 분지형 지방족 구조를 포함하는 1차, 2차 및 3차 알킬기로부터 선택된다.

청구항 12

제7항에 있어서, 상기 요오드 개시제는 마그네슘 금속의 0.001 내지 0.100 몰 분율을 투입하는, 올레핀 중합용 촉매 조성물의 제조방법.

청구항 13

제1항, 2항, 7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 의한 올레핀 중합용 촉매 조성물의 제조방법에 의해 제조된 올레핀 중합용 촉매 조성물.

청구항 14

제13항에 의한 올레핀 중합용 촉매 조성물의 존재하에, 올레핀계 단량체를 중합반응하는 단계를 포함하는 올레핀 중합체의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 올레핀계 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보텐, 페닐노보텐, 비닐노보텐, 디시클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 올레핀 중합체의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 올레핀 중합체는 겔보기밀도가 0.40g/ml 이상, 입도분포도(D90-D10)/D50가 0.68 g/ml 이하이며 구형도가 0.80 이상인, 올레핀 중합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중합된 올레핀의 높은 겉보기밀도를 제공할 수 있는 올레핀 중합용 촉매 조성물의 제조방법, 이에 의해 제조된 올레핀 중합용 촉매 조성물 및 이를 이용한 올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 올레핀 중합용 촉매는 통상적으로 티타늄, 크롬, 바나듐 등과 같은 전이금속이 주성분인 주촉매와 유기금속화합물인 조촉매, 그리고 전자공여체의 조합으로 이루어지는 촉매계를 말하며 종래부터 광범위하게 연구되어왔다. 일반적으로 중합활성도와 입체규칙성을 향상시키는 방향으로 개발되어 왔으며 그 구성성분과 제조방법 등이 결정되면 생성되는 폴리프로필렌의 성질과 입자분포 등이 결정된다.

[0004] 올레핀 중합용 촉매는 슬러리 중합 공정과 벌크 중합 공정 및 기상 중합 등 다양한 공정에 안정적으로 적용하기 위해서 높은 촉매의 활성과, 적절한 입자 크기, 미세 입자의 최소화, 높은 겉보기밀도 등의 요건을 만족하여야 한다. 현재까지 올레핀 중합용 촉매로 염화마그네슘 담체를 사용하여 제조한 지글러-나타 촉매가 가장 널리 쓰이고 있으며, 담체의 다양한 요구 특성을 만족시키기 위한 방법으로 재결정법, 침전법, 스프레이 건조법이 알려져 있다.

[0005] 화학적 반응을 이용하여 마그네슘과 알코올의 반응을 통해 얻어지는 디알콕시마그네슘을 담체로 촉매를 제조할 경우, 종래의 방법들에 비하여 높은 활성을 갖는 촉매를 제조할 수 있다는 장점을 갖는다. 고효성의 지글러-나타형 촉매 성분은 티탄 화합물을 마그네슘 할라이드를 포함하는 고체 지지체와 접촉시켜 제조할 수 있다. 또한, 사염화티타늄과 디알콕시마그네슘과 반응시킴으로써 수득된다. 이 때, 디알콕시마그네슘은 사염화티타늄과의 반응을 통해 염화마그네슘 지지체로 변환되어 티타늄과 배위결합으로 활성을 가진 촉매 성분을 형성한다.

[0006] 기존의 디알콕시마그네슘 지지체를 기반으로 하는 지글러-나타 올레핀 중합용 촉매의 제조 과정은, 지지체에 사염화규소 또는 사염화티타늄 등을 사용하여 알콕시기를 염소기로 치환하는 전처리 단계; 부반응물을 세정하는 단계; 세정된 담체에 내부전자공여체를 도입하는 단계; 내부전자공여체가 도입된 지지체에 고온에서 사염화티타늄을 투입하여 지지체에 도입하는 단계; 2차 사염화티타늄을 재차 투입하여 고온에서 지지체에 도입하는 단계; 및 고온에서 부반응물을 침전/상등액 디칸테이션(Decantation)하여 제거하고 고체 촉매를 건조하는 단계를 포함한다.

[0007] 디에톡시마그네슘 담체의 경우, 순간적으로 담체가 제조되어지는 재결정법과 스프레이 건조법과는 달리 화학 반응에 의해 결정 분체들이 응집(agglomeration)되는 형태로 성장하기 때문에 담체 표면의 모폴로지가 거칠게 형성되어 중합 파우더의 겉보기밀도가 낮은 단점을 가진다. 중합 파우더의 겉보기밀도가 낮은 경우, 기상 중합 시 중합 파우더 유동화 과정에서 가벼운 중합 파우더가 반응기 순환 기체(cycle gas)에 의해 반응기 상부를 통해 열교환기에 혼입되어 열교환 효율을 떨어뜨리고 생산성을 저하시키는 문제점을 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 높은 겉보기밀도를 나타내는 올레핀을 중합할 수 있는 촉매 조성물의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 촉매 조성물의 제조방법에 의해 제조된 촉매 조성물을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 하나의 양상은(a) 디알콕시마그네슘 고체 담체를 제조하는 단계;(b) 상기 디알콕시마그네슘 고체 담체의 표면을 극성 용매로 후처리하여 담체의 표면을 개질하는 단계; 및(c) 사염화티타늄을 첨가하여 올레핀 중합 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

[0014] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 양상은 상기 올레핀 중합용 촉매의 제조방법에 의해 제조된 올레핀 중합용 촉매 조성물에 관한 것이다.

[0016] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 양상은 상기 올레핀 중합용 촉매 조성물의 존재하에, 올레핀계 단량체를 중합 반응하는 단계를 포함하는 올레핀 중합물의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 의한 올레핀 중합 촉매용 담체는 디알콕시마그네슘의 표면이 극성 용매로 후처리되어 담체 표면의 모폴로지가 향상되어 구형도가 크고 미세 입자를 완전히 제거할 수 있기 때문에 입도분포가 균일하고 겔보기밀도가 높다. 후처리에 의해 표면이 매끈하게 개질된 디알콕시마그네슘 담체를 이용하여 제조된 올레핀 중합용 촉매를 이용하면 미세 분말이 없고 겔보기밀도가 높은 올레핀을 제조할 수 있어 중합 공정시의 공정안정성이 우수하고 생산성을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 후처리된 디알콕시마그네슘 담체의 입도 분포 그래프이다.
 도 2(a)는 본 발명의 일 실시예에 의한 후처리된 디알콕시마그네슘 담체의 1,000배 SEM 이미지이다.
 도 2(b)는 본 발명의 일 실시예에 의한 후처리된 디알콕시마그네슘 담체의 10,000배 SEM 이미지이다.
 도 3은 본 발명의 비교제조예 1에 의한 디알콕시마그네슘 담체의 입도 분포 그래프이다.
 도 4(a)는 본 발명의 비교제조예 1에 의한 디알콕시마그네슘 담체의 1,000배 SEM 이미지이다.
 도 4(b)는 본 발명의 비교제조예 1에 의한 디알콕시마그네슘 담체의 10,000배 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명에 의한 올레핀 중합용 촉매의 제조방법은 디알콕시마그네슘에 대한 용해성을 가지는 극성 용매를 사용하여 디알콕시마그네슘 담체의 거친 표면 모폴로지를 개선하는 것을 특징으로 하며, 제조된 촉매를 이용하여 높은 겔보기밀도를 가지는 올레핀을 중합할 수 있다.

[0023] 이하, 본 발명의 올레핀 중합용 촉매 조성물의 제조방법에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

[0025] (가) 디알콕시마그네슘 고체 담체의 제조하는 단계

[0026] 본 단계는 요오드 개시제를 알코올이 투입된 반응기에 적가하여 완전히 녹이고 마그네슘 금속 분말을 적가하여 디알콕시마그네슘을 제조하는 단계이다.

[0027] 먼저 탄소수 1 내지 10 개의 알코올에 요오드(I_2)를 완전히 용해시킨다. 반응기의 내온을 약 20 ~ 100℃로 유지시킨 후 마그네슘 분말을 반응기로 투입하고 230 내지 250rpm의 속도로 교반하여 10 여분 동안 반응을 진행한다. 마그네슘과 알코올을 적가하여 10 여분 동안 반응하는 과정을 반복한 후 4 내지 6시간 동안 반응시켜 수소가 발생하지 않는 것을 확인하고 반응기 온도를 25℃로 냉각하여 반응을 종료한다. 반응 후 수 차례 에틸알코올을 투입하여 교반을 멈추고 침전시켜 상등액을 제거하여 디알콕시마그네슘 고체 담체의 제조한다.

[0028] 상기 요오드 개시제는 마그네슘 금속의 0.001 ~ 0.100 몰 분율을 투입하며 바람직하게는 0.003 ~ 0.010 몰 분율을 투입한다. 개시제의 사용량이 0.001 몰 분율 미만인 경우, 반응 진행 속도가 너무 느려져서 거친(coarse) 담체가 생성되고, 개시제의 사용량이 0.100 몰 분율을 초과하는 경우, 반응 속도가 너무 빨라서 과도한 응집 반응에 의해 미분 발생량이 많아진다.

[0029] 반응 온도는 20 ~ 100℃의 범위이며, 바람직하게는 50 ~ 80℃의 범위이다. 반응 온도가 20℃ 보다 낮을 경우 너무 느린 반응으로 거친 담체가 생성되며, 100℃보다 높을 경우 반응 속도가 너무 빨라서 과도한 응집 반응에 의해 미분 발생량이 많아진다. 반응 종료 후 알코올을 통해 3회 침전/상등액 디캔테이션 방법으로 잔여 개시제와 알코올에 녹은 반응 중간체를 제거한다.

[0031] (나) 디알콕시마그네슘 고체 담체를 후처리하여 담체의 표면을 개질하는 단계

[0032] 본 단계는 단계(가)에서 제조된 디알콕시마그네슘 고체 담체를 후처리하는 단계이다.

[0033] 먼저 단계(가)에서 제조된 디알콕시마그네슘 고체 담체를 극성 용매 내에 용해시켜 고체 담체가 담지된 반응물을 제조한다. 이어서 담체 무게의 5wt% ~ 40wt%에 해당하는 극성 용매를 상기 반응물에 적가하여 0℃ ~ 78℃ 온도에서 수시간 동안 교반한 후 침전시키고 상등액을 제거한다. 상기 극성 용매를 담체 무게의 5wt% 미만으로 적가하는 경우 담체 표면의 모폴로지를 개선하여 표면이 개질되는 정도가 미비하고 담체 무게의 40wt%를 초과하여 극성 용매를 적가하는 경우 극성 용매에 의해 용해되는 담체가 많고 담체들끼리 과도하게 응집되어 담체 사이즈

가 커지고 겉보기 밀도가 하락하는 문제점이 있다. 또한, 담체의 후처리 반응 온도가 0℃ 미만이거나 78℃를 초과하는 경우 후처리 반응이 원활하게 일어나지 못하여 담체 표면의 모폴로지를 개선하여 표면이 개질되는 정도가 미비하다. 특히, 후처리 반응 온도가 0℃ 미만일 경우 극성 용매에 대한 담체의 용해도가 하락하여 미분을 녹여 제거하기 어렵고 78℃를 초과하는 경우 극성 용매에 대한 용해도가 증가하여 담체들끼리 과도하게 응집되어 담체 사이즈가 커지고 겉보기 밀도가 하락하는 문제점이 있다.

- [0034] 이어서 수 회에 걸쳐 유기용매를 투입하여 세정한 후 노말 헥산을 사용하여 수 회 씻어준 후 질소 퍼지를 통해 용매를 완전히 제거한다. 세정에 사용되는 유기용매는 유전상수가 24.7을 넘지 않는 극성 용매 및 비극성 용매를 포함할 수 있다.
- [0035] 이와 같이 제조가 완료된 디에톡시마그네슘의 표면을 개질하는 과정에서 적정량의 극성 용매를 가하여 일정 시간 동안 후처리 할 경우, 생성된 담체의 거친 표면 모폴로지가 개선되며 표면이 매끈하게 개질된다. 본 발명에 사용된 극성 용매는 유전 상수(Dielectric constant, ϵ)가 30 내지 46.7 범위인 것이 바람직하다. 유전 상수는 극성 용매의 극성도를 나타내는 척도로, 유전 상수가 30미만일 경우 극성도가 낮아 담체에 대한 용해도를 떨어뜨리고, 46보다 클 경우 담체에 대한 용해도가 커져서 과도한 응집이 일어날 수 있다.
- [0036] 사용 가능한 극성 용매는 디에톡시마그네슘에 대해 용해성을 가지는 탄소수 1 내지 20 개의 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 술폰계 용매, 아민계 용매, 니트릴계 용매, 알코올계 용매, 유기할로젠계 용매 및 유기 과산화물 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0037] 상기 알코올계 용매는 메틸 알코올, 에틸 알코올, 프로필 알코올, 부틸 알코올, 에틸렌 글라이콜 및 프로필렌 글라이콜 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 에테르계 용매는 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디메틸에테르 및 디부틸에테르 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 에스테르계 용매는 에틸아세테이트(ethyl acetate), 부틸아세테이트(butyl acetate), 아밀아세테이트(amy acetate), 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, δ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤, 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 헥사노에이트 및 메틸 포르메이트 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 술폰계 용매는 디메틸설폭사이드, 테트라메틸렌 술폰(tetramethylene sulfone), 에틸메틸 술폰(ethylnethyl sulfone), 디부틸 술폰(dibutyl sulfone), 부타디엔 술폰(butadiene sulfone), 디에틸 술폰(diethyl sulfone) 및 디메틸 술폰(dimethyl sulfone) 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 상기 아민계 용매는 헥사메틸포스포아미드(Hexamethylphosphoramid), 에틸아민, 프로필아민 및 사이클로헥실아민 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 상기 니트릴계 용매는 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 사이클로헥산 카본니트릴, 아세토니트릴, 헵틸 시아나이드, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴 및 4-플루오로페닐아세토니트릴 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 상기 유기 과산화물 용매는 이소부틸 퍼옥사이드, 라우로일(lauroyl) 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), m-톨루오일 퍼옥사이드(m-toluoyl peroxide), t-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시 바이바레이트, t-부틸옥시네오데카네이트, 디이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, 디에톡시 퍼옥시 디카보네이트, 비스-(4-t-부틸사이클로헥실)퍼옥시 디카보네이트, 디메톡시 이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, 디사이클로헥실 퍼옥시 디카보네이트 및 3,3,5-트리메틸헥사노일 퍼옥사이드 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 상기 유기할로젠계 용매는 클로로포름 및 클로로벤젠 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 이와 같이 제조된 본 발명에 의한 담체는 겉보기밀도 0.29g/ml 이상, 입도분포도(D90-D10)/D50가 0.69g/ml 이하, 구형도(Mv/Ma) 0.82 이상인 특징을 나타낸다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에서, 디알콕시마그네슘은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

- [0049] [화학식 1]
- [0050] $Mg(OR^1)_2$
- [0051] 상기 화학식 1에서 R^1 은 C1-20의 직쇄형 및 분지형 지방족 구조를 포함하는 1차, 2차 및 3차 알킬기로부터 선택된다.
- [0053] (다) 사염화티타늄을 적가하고 고온에서 부반응물을 제거하고 고체 촉매를 수득하는 단계
- [0054] 단계(나)에 의한 혼합물이 담겨 있는 반응기의 온도를 3 내지 5 시간에 걸쳐 60 내지 80℃로 승온시킨 후 사염화티타늄을 투입한다. 반응기의 내온을 110℃ 까지 승온하고 110℃ 에서 수 시간 추가로 반응시킨다. 반응 이후 교반을 멈추고 상등액을 제거하고, 유기용매와 사염화티타늄을 추가로 투입하여 30 분 내지 2시간 추가 반응시킨다. 이 때 사염화티타늄은 각각 지지체 대비 1 ~ 10 몰 분율로 투입한다. 바람직하게는 1.5 ~ 3.0 몰 분율을 투입한다. 투입량이 1몰 분율 미만인 경우 제조된 촉매의 활성이 낮고, 10몰 분율을 초과하여 투입할 경우, 촉매 활성을 저하시키기 때문에 바람직하지 않다. 교반을 멈추고 약 100℃의 고온에서 비점이 100℃ 보다 높은 하이드로카본 용매를 사용하여 3회 침전/상등액 디캔테이션 방법으로 염화티타늄 알코올레이트와 미반응 이할로겐화 유기화합물을 제거한다. 고체 성분을 60℃의 온도에서 톨루엔 및 노말 헥산 용액으로 세정한 후 약 70℃의 온도에서 질소 퍼지하여 용매를 완전히 제거한 후 고체 촉매를 얻는다.
- [0056] 본 발명에 의하면, 디알콕시마그네슘의 표면을 극성 용매로 후처리하여 담체 표면의 모폴로지가 향상되어 구형도가 크고 미분을 제거하여 입도 분포가 개선될 뿐 아니라 겔보기밀도를 증가시킬 수 있다. 이러한 담체를 이용하여 제조된 올레핀 중합용 촉매는 미세 분말이 없고 겔보기밀도가 높은 올레핀 제조가 가능하기 때문에 중합 공정에서 공정안정성이 우수하고, 생산성을 증가시킬 수 있다는 이점이 있다.
- [0057] 상기 올레핀 중합용 촉매 조성물의 제조방법은 상술한 단계 외에 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 채용하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이와 같이 제조된 올레핀 중합용 촉매 조성물을 이용하여 올레핀계 단량체를 중합반응 시킨다.
- [0059] 본 발명에 의한 올레핀 중합용 촉매 조성물은 조촉매를 더 포함할 수 있다. 상기 조촉매는 전이금속화합물을 환원시켜 활성점을 형성할 수 있어 촉매 활성을 높일 수 있다. 상기 조촉매에는 특별한 제한이 없으며, 일반적인 올레핀 중합용 촉매의 제조에서 사용되는 것으로 알려진 유기 금속화합물이라면 제한 없이 사용할 수 있다. 그 중에서도 하기 화학식 2로 표시되는 알킬 알루미늄 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0060] [화학식 2]
- [0061] $R^n_2AlX_{3-n}$
- [0062] 상기 화학식 2에서, R^2 는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고, X는 할로젠이며, n 은 0 내지 3이다.
- [0064] 상기 조촉매의 구체적인 예로 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리소부틸알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디에틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄세스큐클로라이드, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄 등을 들 수 있으며, 이 중에서 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0065] 또한, 상기 올레핀 중합용 촉매 조성물은 외부전자공여체를 추가로 포함할 수 있다. 상기 올레핀 중합용 촉매 조성물에서 전이금속 화합물이 환원되면서 내부전자공여체의 일부가 제거되며, 이 빈자리를 외부전자공여체가 결합하여 중합반응이 진행될 수 있다. 따라서, 올레핀 중합용 촉매 조성물에서 상기 외부전자공여체의 역할은 상술한 상기 내부전자공여체의 역할과 유사하다. 즉, 올레핀 중합 반응에서 보다 효과적으로 촉매의 활성을 높여주고, 올레핀 중합 시 입체규칙성을 높여줄 수 있다.
- [0066] 상기 외부전자공여체는 올레핀 합성에 통상적으로 사용되는 외부전자공여체라면 특별한 제한 없이 사용이 가능하나, 특히, 그 중에서도 하기 화학식 3으로 표시되는 실란 계열의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0067] [화학식 3]
- [0068] $R^n_3Si(OR^4)_{4-n}$

- [0069] 상기 화학식 3에서, R³ 과 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 아미노알킬기 및 탄소수 2 내지 10의 알콕시알킬기로 이루어진 군에서 선택된 작용기이다.
- [0070] 상기 외부전자공여체의 구체적인 예로는, 시클릭핵실메틸디메톡시실란, 디시클릭헵틸디메톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 트리에틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 디시클로헵틸디메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 페닐프로필디메톡시실란, 헵틸트리메톡시실란, 터셔리부틸트리메톡시실란, 시클릭핵실에틸디메톡시실란, 시클릭핵실메틸디메톡시실란, 시클릭헵틸트리에톡시실란, 디이소부틸디에톡시실란, 이소부틸트리에톡시실란, 노르말프로필트리메톡시실란, 이소프로필트리메톡시실란, 시클릭헵틸메틸디에톡시실란, 디시클로헵틸디에톡시실란 등을 들 수 있으며, 이 중에서 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0071] 상기 외부전자공여체는 중합 시 조촉매와 함께 사용되며, 필요에 따라 선택적으로 사용될 수 있다. 외부전자공여체와 조촉매의 농도는 각각 전이금속 화합물 1 몰당 0.01 내지 10 몰, 바람직하게는 0.1 내지 10 몰을 포함할 수 있다.
- [0072] 본 발명에 의한 올레핀 중합용 촉매 조성물은 기존에 알려진 다양한 내부전자공여체 화합물, 예컨대, 숙신네이트 화합물, 실란 화합물, 또는 플루오렌계 화합물 등을 더 포함할 수 있다.
- [0073] 또한, 올레핀 중합용 촉매 조성물은 고체 형태의 촉매가 될 수 있으며, 평균 직경이 5 μm 내지 100μm, 또는 5 μm 내지 70 μm일 수 있다. 올레핀 중합용 촉매의 평균 직경은 복수개의 올레핀 중합용 촉매 조성물 고체 입자의 평균 직경을 의미한다.
- [0074] 상기 올레핀 중합용 촉매 조성물은 평균 직경이 5 μm 미만으로 감소하면, 올레핀 중합용 촉매의 크기가 충분히 확보되지 않아, 유동층 반응기(기상반응기)에서 원활한 흐름을 발생하기가 어려우며, 작은 미분 형태의 촉매 입자가 반응기 상단으로 넘어가 반응기의 운전 안정성을 떨어뜨리며, 촉매 마일리지를 감소시킬 수 있다.
- [0075] 올레핀 중합용 촉매 조성물은 상술한 바와 같은 내부전자공여체, 전이금속 화합물, 담지체, 조촉매, 외부전자공여체 등 이외에 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 채용하는 부형제 또는 첨가제 등을 추가로 포함할 수 있다.
- [0076] 본 발명에서 중합가능한 올레핀계 단량체는, 반드시 이에 제한되지는 않지만, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리넨노보넨, 페닐노보넨, 비닐노보넨, 디시클로헵타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0077] 또한, 상기 일 구현예의 촉매 조성물을 사용하여 제조된 올레핀은 통상적으로 첨가되는 열안정제, 광안정제, 난연제, 카본블랙, 안료, 산화방지제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 그리고, 상기 제조된 올레핀은 선형 저밀도폴리에틸렌(LLDPE), 고밀도폴리에틸렌(HDPE), 폴리프로필렌, 폴리부텐, EP(에틸렌/프로필렌)고무 등과 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0078] 중합반응은 기상, 액상, 또는 용액 상으로 이루어질 수 있다. 액상으로 중합 반응을 행할 때는 탄화수소 용매를 사용할 수 있고, 올레핀 자체를 용매로 사용할 수도 있다.
- [0079] 중합 압력은 1 내지 100 bar에서 진행할 수 있고, 2 내지 50 bar 또는 5 내지 40 bar 조건에서 진행하는 것이 바람직하다. 여기서, 폴리올레핀 제조 공정의 중합 성능 및 공정 효율을 향상시키는 측면에서 상술한 바와 같은 압력 범위로 중합 공정을 수행할 수 있다. 특히, 중합 압력이 100 bar를 초과하는 경우에는 공업적, 경제적 측면에서 바람직하지 않다.
- [0080] 상기 중합반응은 회분식, 반연속식, 연속식 중의 어느 방법으로도 행할 수 있다.
- [0081] 또한, 상기 올레핀의 제조방법은 상술한 단계 외에 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 채용하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0082] 이와 같이 제조된 본 발명에 의한 올레핀 중합체는 겉보기밀도가 0.40g/ml 이상, 입도분포도(D90-D10)/D50가 0.68g/ml 이하이며 구형도가 0.80 이상인 특징을 나타낸다.

[0084] 이하, 본 발명을 구체적인 실시예를 참조하여 상세하게 설명한다. 제시된 실시예는 단지 본 발명을 구체적으로 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 청구범위를 제한하는 것은 아니다.

[0086] <제조예 1: 디알콕시마그네슘 고체 담체의 제조>

[0087] 오일허터 및 냉각환류기가 장착된 0.5L 크기의 초자 반응기를 질소로 충분히 환기시킨 후 120ml의 에틸 알코올을 투입한 후 0.15g의 요오드(I₂)를 적가하여 완전히 용해시켰다. 반응기의 내온을 75℃로 유지시킨 후 105 μ m의 마그네슘 분말 1.5g을 반응기로 투입하고 15ml 에틸 알코올을 투입하여 기벽에 묻은 마그네슘 분말을 씻어준 후 240rpm의 속도로 교반하여 10분 동안 반응을 진행하였다. 마그네슘과 알코올을 적가하여 10분 동안 반응하는 과정을 추가적으로 4회 반복한 후 5시간 동안 추가적으로 반응시켜 수소가 발생하지 않는 것을 확인 후 반응기 온도를 25℃로 냉각하여 반응을 종료하였다. 반응 후 2회에 걸쳐 에틸 알코올 120ml를 투입하여 교반을 멈추고 침전시켜 상등액을 제거하는 방법으로 담체를 씻어 주었다.

[0089] <제조예 2: 디에톡시마그네슘 고체 담체의 후-처리(post-treatment)>

[0090] 제조예 1에서 제조된 디알콕시마그네슘 고체 담체 30g에 에틸 알코올 120ml를 적가하여 240rpm의 속도로 교반하였다. 이어서 담체 무게의 10wt%에 해당하는 메틸 알코올을 적가하여 60℃ 온도에서 1시간 동안 240rpm의 속도로 교반한 후 침전시키고 상등액을 제거하였다. 그 후 2회에 걸쳐 에틸 알코올 120ml를 투입하여 씻어준 후 동일한 방법으로 노말 헥산을 120ml를 사용하여 2회 씻어준 후 70℃의 온도에서 질소 퍼지를 통해 용매를 완전히 제거하였다. 용매가 제거된 담체를 질소가 채워진 글로브박스(Glovebox)로 옮겨 겔보기밀도를 측정하였다. 일부의 담체 시료를 취해 입도분석을 실시하여 하기 표 1에 나타내었고, 후처리 담체의 입도 분포 그래프를 도 1에 도시하였다. 또한, 후처리 담체의 SEM 이미지를 도 2(a) 및 도 2(b)로 각각 도시하였다. 도 1 및 도 2에 의하면 본 발명에 의한 지글러-나타 올레핀 중합 촉매용 담체는 디알콕시마그네슘의 표면을 극성 용매로 후처리하여 담체 표면의 모폴로지가 개선되어 구형도가 크고 미세 입자를 완전히 용해하여 제거할 수 있기 때문에 입도분포가 균일함을 알 수 있다.

[0092] <제조예 3: 폴리프로필렌 중합용 고체 촉매의 제조>

[0093] 고순도 질소 분위기 하에서, 교반기가 있는 이중 재킷 초자 반응기 내에 제조예 2에 의한 후처리 과정을 거친 디에톡시마그네슘 10g과 톨루엔 80ml를 투입하고 15℃로 유지하면서 사염화티타늄 20ml와 톨루엔 30ml를 투입하였다. 1시간에 걸쳐 교반하고 반응기의 온도를 110℃로 올려준 후 디이소부틸프탈레이트(DIBP) 3g을 투입하였다. 110℃에서 1시간 반응 후 교반을 멈추고 상등액을 제거하고, 톨루엔 80ml와 사염화티타늄 20ml를 투입하여 1시간 추가 반응하였다. 교반을 멈추고 100℃에서 침전시켜 상등액을 제거하였다. 고체 성분을 톨루엔 3회 및 노말 헥산 3회 세정한 후 70℃의 온도에서 질소 퍼지를 통해 용매를 완전히 제거하여 고체 촉매를 얻었다.

[0095] 실시예 1: 고체 촉매를 이용한 프로필렌 벌크(Bulk) 중합

[0096] 제조예 3에 의해 제조된 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매의 성능을 평가하기 위하여 2ℓ 크기의 중합 반응기를 이용하여 프로필렌의 중합을 시행하였다. 반응기 내부를 3토르(torr) 이하의 진공으로 감압시키고 고순도의 질소를 채워 넣는 과정을 5회 반복하였다. 반응기에 500 g의 프로필렌과 750 cc의 수소를 상온에서 채워 넣은 후, 삼에틸알루미늄 3mmol, 디시클로펜틸디메톡시실란 0.18mmol, 제조예 3에 의해 제조된 촉매 0.0044 mmol을 투입하고, 반응기 온도를 70℃로 올려 1시간 동안 반응시켰다. 상기 중합체에서 프로필렌을 제거하고 최종 중합 생성물을 얻었다.

[0097] 촉매의 활성은 최종 중합 생성물의 무게로부터 g-폴리머/g-촉매의 단위로 구하였다. 폴리프로필렌의 입체 규칙성(I.I.:Isotacticity Index)은 끓는 자일렌에 녹인 후 온도를 하강하면서 추출된 폴리머와 용해된 폴리머의 무게비로 구하였다. 중합 파우더의 겔보기밀도 측정과 입도 분석을 실시하였다. 촉매의 중합 활성, 중합 생성물의 입체 규칙성, 겔보기밀도, 입도 특성을 하기 표 2에 나타내었다.

[0099] 실시예 2: 고체 촉매를 이용한 프로필렌 벌크 중합

[0100] 제조예 2에서 디에톡시마그네슘 고체 담체의 후처리 과정에서 메틸알코올을 담체 무게의 5wt% 투입하는 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 고체 담체를 제조하고 후처리를 진행하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이와 같이 제조된 고체 담체를 이용하여 제조예 3과 동일한 방법으로 제조된 고체 촉매를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌 벌크 중합 평가를 실시하여 표 2에 나타내었다.

- [0102] 실시예 3: 고체 촉매를 이용한 프로필렌 벌크 중합
- [0103] 제조예 2에서 디에톡시마그네슘 고체 담체의 후처리 과정에서 메틸알코올을 담체 무게의 20wt% 투입하는 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 고체 담체를 제조하고 후처리를 진행하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이와 같이 제조된 고체 담체를 이용하여 제조예 3과 동일한 방법으로 제조된 고체 촉매를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌 벌크 중합 평가를 실시하여 표 2에 나타내었다.
- [0105] 실시예 4: 고체 촉매를 이용한 프로필렌 벌크 중합
- [0106] 제조예 2에서 디에톡시마그네슘 고체 담체의 후처리 과정에서 메틸알코올을 담체 무게의 40wt% 투입하는 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 고체 담체를 제조하고 후처리를 진행하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이와 같이 제조된 고체 담체를 이용하여 제조예 3과 동일한 방법으로 제조된 고체 촉매를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌 벌크 중합 평가를 실시하여 표 2에 나타내었다.
- [0108] 실시예 5: 고체 촉매를 이용한 프로필렌 벌크 중합
- [0109] 제조예 2에서 디에톡시마그네슘 고체 담체의 후처리 과정에서 후처리 온도를 0℃로 낮추는 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 고체 담체를 제조하고 후처리를 진행하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이와 같이 제조된 고체 담체를 이용하여 제조예 3과 동일한 방법으로 제조된 고체 촉매를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌 벌크 중합 평가를 실시하여 표 2에 나타내었다.
- [0111] 실시예 6: 고체 촉매를 이용한 프로필렌 벌크 중합
- [0112] 제조예 2에서 디에톡시마그네슘 고체 담체의 후처리 과정에서 후처리 온도를 에틸 알코올의 비점인 78℃로 올리는 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 고체 담체를 제조하고 후처리를 진행하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이와 같이 제조된 고체 담체를 이용하여 제조예 3과 동일한 방법으로 제조된 고체 촉매를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌 벌크 중합 평가를 실시하여 표 2에 나타내었다.
- [0114] 실시예 7: 고체 촉매를 이용한 프로필렌 벌크 중합
- [0115] 제조예 2에서 디에톡시마그네슘 고체 담체의 후처리 과정에서 메틸 알코올 대신 유전 상수가 37.5인 아세토니트릴을 담체 무게의 10wt% 투입하는 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 고체 담체를 제조하고 후처리를 진행하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이와 같이 제조된 고체 담체를 이용하여 제조예 3과 동일한 방법으로 제조된 고체 촉매를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌 벌크 중합 평가를 실시하여 표 2에 나타내었다.
- [0117] 실시예 8: 고체 촉매를 이용한 프로필렌 벌크 중합
- [0118] 제조예 2에서 디에톡시마그네슘 고체 담체의 후처리 과정에서 메틸 알코올 대신 유전 상수가 46.7인 디메틸설폭사이드를 담체 무게의 10wt% 투입하는 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 고체 담체를 제조하고 후처리를 진행하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이와 같이 제조된 고체 담체를 이용하여 제조예 3과 동일한 방법으로 제조된 고체 촉매를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌 벌크 중합 평가를 실시하여 표 2에 나타내었다.
- [0120] 실시예 9: 고체 촉매를 이용한 프로필렌 벌크 중합
- [0121] 제조예 2에서 디에톡시마그네슘 고체 담체의 후처리 과정에서 메틸 알코올 대신 유전 상수가 30인 헥사메틸포스포아마이드를 담체 무게의 10wt% 투입하는 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 고체 담체를 제조하고 후처리를 진행하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이와 같이 제조된 고체 담체를 이용하여 제조예 3과 동일한 방법으로 제조된 고체 촉매를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌 벌크 중합 평가를 실시하여 표 2에 나타내었다.
- [0123] <비교제조예 1: 폴리프로필렌 중합용 고체 촉매의 제조>
- [0124] 제조예 2에 의한 디에톡시마그네슘 고체 담체의 후처리 과정을 생략하는 것을 제외하고 제조예 3과 동일한 방법으로 고체 담체를 제조하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었고, 후처리 담체의 입도 분포 그래프를 도 3에 도시하였다. 또한, 후처리 담체의 SAM 이미지를 도 4(a) 및 도 4(b)로 각각 도시하였다.
- [0126] 비교예 1: 고체 촉매를 이용한 프로필렌 벌크 중합

- [0127] 비교제조에 1에 의해 제조된 폴리프로필렌 중합용 고체 촉매를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 고체 촉매를 이용한 프로필렌 벌크 중합 평가를 실시하여 표 1에 나타내었다.
- [0129] 비교예 2: 고체 촉매를 이용한 프로필렌 벌크 중합
- [0130] 제조예 2에서 디에톡시마그네슘 고체 담체의 후처리 과정에서 메틸알코올을 담체 무게의 50wt% 투입하는 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 고체 담체를 제조하고 후처리를 진행하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이와 같이 제조된 고체 담체를 이용하여 제조예 3과 동일한 방법으로 제조된 고체 촉매를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌 벌크 중합 평가를 실시하여 표 2에 나타내었다.
- [0132] 비교예 3: 고체 촉매를 이용한 프로필렌 벌크 중합
- [0133] 제조예 2에서 디에톡시마그네슘 고체 담체의 후처리 과정에서 메틸 알코올 대신 유전상수가 24.5인 에틸 알코올을 담체 무게의 10wt% 투입하는 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 고체 담체를 제조하고 후처리를 진행하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이와 같이 제조된 고체 담체를 이용하여 제조예 3과 동일한 방법으로 제조된 고체 촉매를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌 벌크 중합 평가를 실시하여 표 2에 나타내었다.
- [0135] 비교예 4: 고체 촉매를 이용한 프로필렌 벌크 중합
- [0136] 제조예 2에서 디에톡시마그네슘 고체 담체의 후처리 과정에서 메틸 알코올 대신 유전상수가 80.1인 순수를 담체 무게의 10wt% 투입하는 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 고체 담체를 제조하고 후처리를 진행하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이와 같이 제조된 고체 담체를 이용하여 제조예 3과 동일한 방법으로 제조된 고체 촉매를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌 벌크 중합 평가를 실시하여 표 2에 나타내었다.

표 1

구분	후처리 조건				겉보기밀도 ¹⁾ (g/ml)	평균입경 ²⁾ (μ m)	입도분포도 ³⁾ (D90-D10)/D50	구형도 ⁴⁾
	용매	유전상수 (ϵ)	사용량 (wt%)	온도 ($^{\circ}$ C)				
실시예 1	MeOH	32.7	10	60	0.32	22	0.60	0.86
실시예 2	MeOH	32.7	5	60	0.30	23	0.62	0.84
실시예 3	MeOH	32.7	20	60	0.31	19	0.66	0.85
실시예 4	MeOH	32.7	40	60	0.29	23	0.69	0.82
실시예 5	MeOH	32.7	10	0	0.30	22	0.68	0.83
실시예 6	MeOH	32.7	10	78	0.29	22	0.69	0.80
실시예 7	Acetonitrile	37.5	10	60	0.30	19	0.69	0.81
실시예 8	DMS a)	46.7	10	60	0.29	23	0.69	0.80
실시예 9	HMPA b)	30	10	60	0.29	25	0.69	0.80
비교예 1	-	-	-	-	0.26	20	0.70	0.79
비교예 2	MeOH	32.7	50	60	0.20	14	1.65	0.65
비교예 3	EtOH	24.5	10	60	0.27	20	0.70	0.79
비교예 4	Water	80.1	10	60	Agglomeration(응집)			

- [0138]
- [0139] a) Dimethyl sulfoxide, b) Hexamethylphosphoramide
- [0141] ¹⁾ 20ml 부피를 가지는 용기에 담체 샘플을 깔대기 상부에 일정한 속도로 부어 용기면에 가득찬 시료의 무게를 구하여 겉보기밀도를 측정하였다.
- [0142] ²⁾ Microtrac S3500 기기를 이용하여 에틸 알코올 Medium 하에서 제조한 담체 시료를 투입하여 5회 측정하여 평균을 산출하였다.
- [0143] ³⁾ Microtrac S3500 기기를 이용하여 측정된 D90, D50, D10의 수치를 통해 입도분포도를 산출하였다.

[0144] ⁴⁾ Microtrac S3500 기기를 이용하여 구형도(Circularity)를 측정하였다.

[0145] * Circularity = 부피평균(Mv)/표면적평균(Ma)

표 2

구분	활성 (kg·PP/g·Cat)	II (wt%)	겉보기밀도 ⁵⁾ (g/ml)	PWD 평균입경 (μ m)	입도분포도 (D90- D10)/D50	구형도
실시예 1	50	98.5	0.42	750	0.60	0.87
실시예 2	48	98.4	0.41	720	0.63	0.85
실시예 3	45	98.6	0.41	714	0.64	0.83
실시예 4	47	98.5	0.41	725	0.68	0.80
실시예 5	50	98.4	0.41	750	0.67	0.82
실시예 6	48	98.5	0.40	755	0.67	0.81
실시예 7	45	98.4	0.41	740	0.68	0.81
실시예 8	47	98.4	0.40	760	0.69	0.80
실시예 9	49	98.5	0.40	790	0.69	0.80
비교예 1	47	98.5	0.33	745	0.74	0.75
비교예 2	35	98.4	0.32	475	1.78	0.60
비교예 3	46	98.5	0.33	690	0.72	0.77
비교예 4	측매 합성 불가					

[0147]

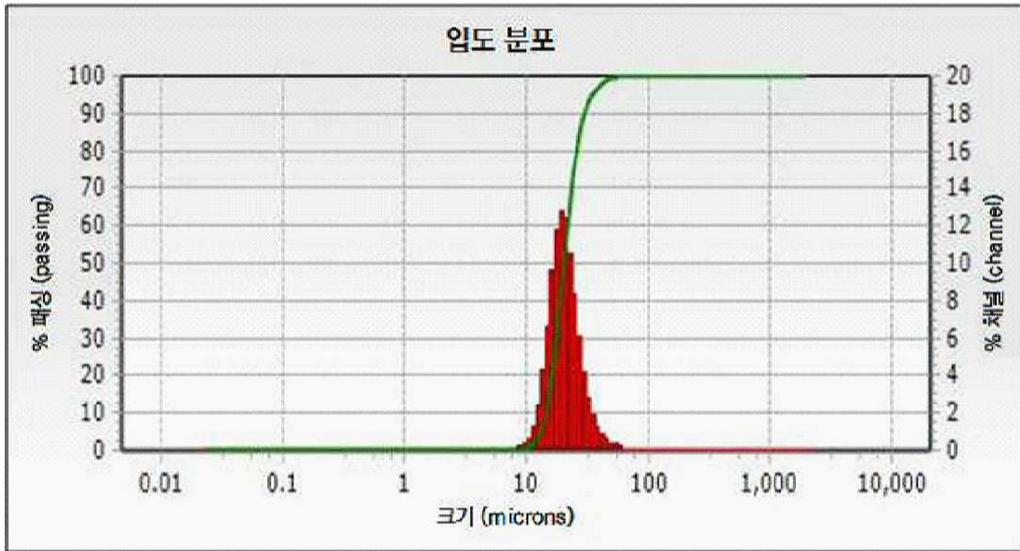
[0148] ⁵⁾ PP Powder의 겉보기밀도는 ASTM D1895 A_Type을 통해 측정하였다.

[0150] 상기 표 1 및 2에 의하면, 본 발명에 의한 올레핀 중합 촉매의 담체는 표면 모폴로지가 향상되어 입도분포가 균일하고 겉보기밀도가 높다. 이러한 담체를 이용하여 제조된 올레핀 중합용 촉매는 고효성을 나타낼 뿐 아니라 미세 분말이 없고 겉보기밀도가 높은 올레핀을 제조할 수 있기 때문에 중합 공정에서 공정안정성이 우수하다. 또한, 겉보기밀도(bulk density) 0.01 증가시 단위 시간 당 올레핀 생산성을 약 3% 증가시킬 수 있다.

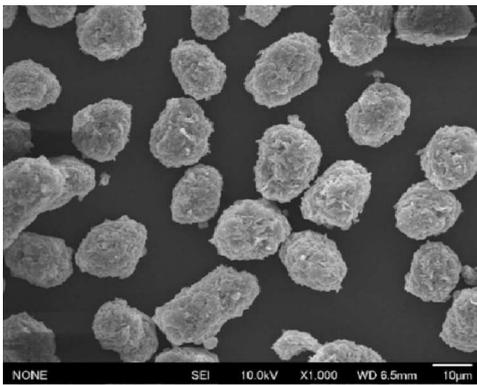
[0152] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상술한 실시예에 국한되는 것은 아니고, 본 발명의 취지 또는 범위를 벗어나지 않고 본 발명의 구조를 다양하게 변경하고 변형할 수 있다는 사실은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부한 특허청구범위 및 그와 균등한 범위로 정해져야 할 것이다.

도면

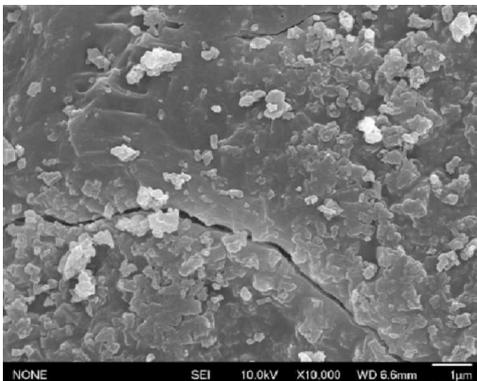
도면1



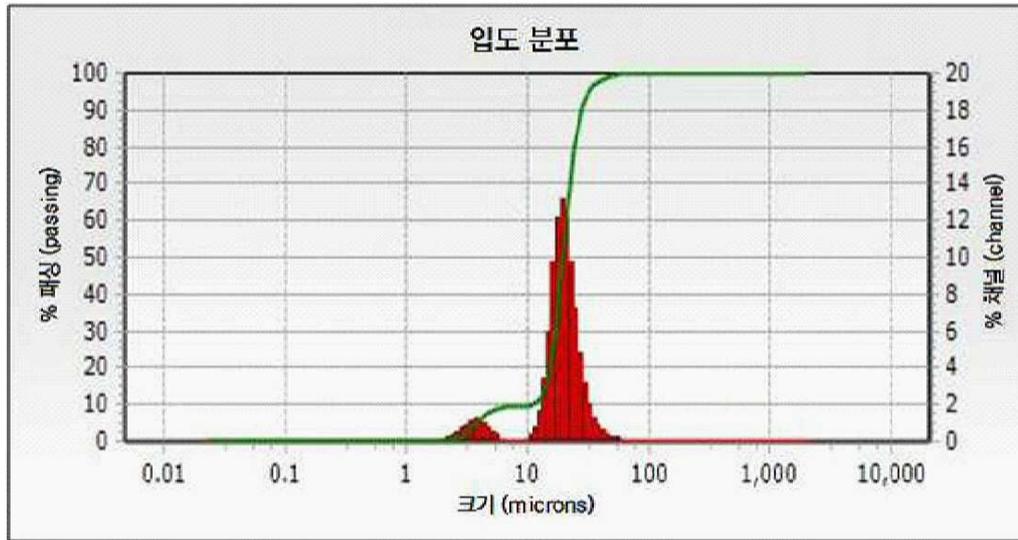
도면2a



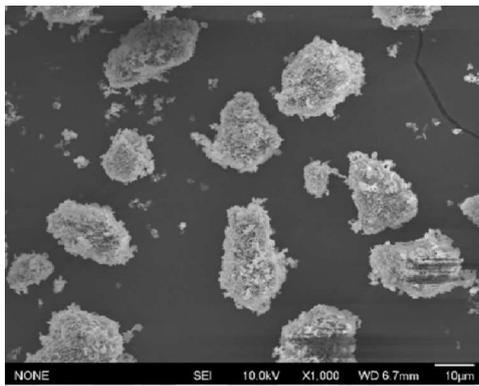
도면2b



도면3



도면4a



도면4b

