



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08F 4/643 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월15일 10-0682312 2007년02월07일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1999-0064650	(65) 공개번호	10-2000-0048466
(22) 출원일자	1999년12월29일	(43) 공개일자	2000년07월25일
심사청구일자	2004년12월24일		

(30) 우선권주장      98126384.4      1998년12월30일      중국(CN)

(73) 특허권자      차이나 피트로케미컬 코퍼레이션  
중국 100029 베이징 차오양 디스트릭트 후이신동 스트리트 6A

베이징 리서치 인스티튜트 오브 케미컬 인더스트리, 시노펙  
중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산후안동글루 넘버 14

(72) 발명자      진,마오쥬  
중국100013베이징차오양디스트릭트베이산후안동글루넘버14

리유,유이시양  
중국100013베이징차오양디스트릭트베이산후안동글루넘버14

펑,렌궈  
중국100013베이징차오양디스트릭트베이산후안동글루넘버14

셴,후이보  
중국100013베이징차오양디스트릭트베이산후안동글루넘버14

인,메이젠  
중국100013베이징차오양디스트릭트베이산후안동글루넘버14

마,자오웬  
중국100013베이징차오양디스트릭트베이산후안동글루넘버14

씨,창빙  
중국100013베이징차오양디스트릭트베이산후안동글루넘버14

썬,이징  
중국100013베이징차오양디스트릭트베이산후안동글루넘버14

쥬,마오란  
중국100013베이징차오양디스트릭트베이산후안동글루넘버14

썩,마오관  
중국100013베이징차오양디스트릭트베이산후안동글루넘버14

(74) 대리인      유동호

(56) 선행기술조사문헌  
 JP09012624 A  
 \* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 허수준

전체 청구항 수 : 총 15 항

**(54) 두가지 형태의 또는 광범위한 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌 또는 에틸렌공중합체를 합성하기 위한 화합물촉매 시스템, 그 제조방법 및 그 용도**

**(57) 요약**

본 발명은 두 가지 형태 또는 광범위한 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌 또는 에틸렌공중합체의 합성을 위해 사용되는 화합물촉매시스템을 제공한다. 이 화합물촉매시스템은 전자공여체 화합물로서의 유기알콜 및 알루미늄산화물 화합물을 종래 기술 화합물촉매시스템에 혼합함으로써 제조되고 이는 촉매시스템의 활성을 상당히 개선할 뿐 만 아니라, 두 가지 형태 또는 광범위한 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌 또는 에틸렌공중합체를 합성케 하는 두가지 활성중심의 활성을 증진시키고, 결국, 우수한 가공가능성 및 기계적인 성질을 갖는 중합체를 제공한다. 본 발명의 화합물촉매시스템에서 사용되는 고체촉매부분의 제조방법 및 화합물촉매시스템 또한 개시되어 있다.

**대표도**

도 1

**특허청구의 범위**

**청구항 1.**

하기의 (A) 및 (B)를 포함하고 (B)부분에 대한 고체촉매시스템부분 (A)의 비율은 (B)부분에 포함된 알루미늄에 대한 비금속 전이금속화합물 및 금속화합물에 함유된 총 전이 금속의 몰분율로 판단 시 0.0001:1-0.05:1인 두 가지 형태의 또는 광범위한 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌 공중합체의 합성에 유용한 화합물 촉매시스템.

(A) 하기의 화합물이 반응하여 생성되는 비금속전이금속 화합물에서 유도된 금속화합물 및 티타늄 또는 바나듐을 포함하는 고체 촉매 부분.

(1) 필수적으로 유기에폭시화합물 및 유기인화합물로 구성되고 상기 유기에폭시화합물 및 상기 유기인화합물은 마그네슘 할로겐화물 1몰당 각각 0.2-10몰 및 0.1-3 몰의 양으로 구성된 용매 시스템에서 용해되어 수득된 균질한 마그네슘 할로겐화물 용액,

(2) 하나 또는 그이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 유기 알콜,

(3) 비금속 전이 금속화합물로서, 일반식 Ti(OR')<sub>4-n</sub>X<sub>n</sub> 인 티타늄 화합물 또는 일반식 V(OR')<sub>x</sub>(O)<sub>y</sub>X<sub>z</sub> 인 바나듐 화합물

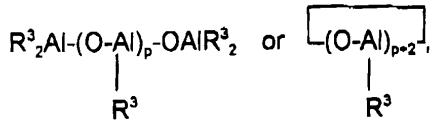
(상기 일반식에서 R'는 탄소수 1 내지 12의 선형 또는 측쇄형 알킬, X는 할로젠, n 은 0 또는 1 내지 4의 정수, x 는 0 또는 1 내지 5의 정수, y 는 0 또는 1, z =(2-x-2y) 또는 x 및 y가 0 일때 3, 4 또는 5임),

(4) 일반식 (Cp)(Cp')MeR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>로 대표되는 금속화합물,

(상기 일반식에서 Cp 및 Cp'는 동일하거나 상이할 수 있고 독립적으로 비치환되거나 치환된 사이클로펜타디에닐, 프루오레닐, 인데닐 또는 테트라하이드로인데닐이고, Cp 및 Cp'는 탄소 또는 다른 원자를 포함하는 기에 의하여 또한 가교될 수 있으며, Me는 티타늄, 하프늄 및 지르코늄에서 선택된 전이금속이고 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이하고 독립적으로 할로젠 또는 알콕시기임), 및

(5) 하기의 일반식으로 대표될 수 있는 알루미늄산화물

일반식



(상기 일반식에서 R<sup>3</sup>은 탄소수 1 내지 12의 알킬기이고 p는 1 내지 20임)

(상기 (2) 내지 (5) 는 상기 마그네슘 할로젠화물 1몰당 각각 0.2-95 몰, 0.2-4.0몰, 0.05-0.6몰 및 0.15-20몰임)

(B) 일반식  $AlR_mX_{3-m}$  인 유기알루미늄 화합물 (R 은 수소 또는 탄소수 1 내지 20인 하이드로카르보닐 기이고, X는 할로젠, m 은 0 초과 3 미만의 값임) 및/또는 고체 촉매부분(A)에서 사용된 알루미늄산화물.

## 청구항 2.

삭제

## 청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 비금속 전이금속화합물은 티타늄테트라클로라이드, 티타늄테트라브로마이드, 티타늄테트라아이오다이드, 티타늄테트라부톡사이드, 티타늄테트라에톡사이드, 트라이에톡시티타늄클로라이드, 다이에톡시티타늄다이클로라이드, 에톡시티타늄트라이클로라이드, 바나듐트라이클로라이드, 바나듐테트라클로라이드, 바나듐펜타클로라이드, 바나듐펜타브로마이드, 바나듐헥사클로라이드 및 이들의 혼합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물촉매시스템.

## 청구항 4.

제 3항에 있어서 상기 비금속전이금속화합물은 티타늄테트라클로라이드 또는 티타늄테트라브로마이드인 것을 특징으로 하는 화합물촉매시스템.

## 청구항 5.

삭제

## 청구항 6.

삭제

## 청구항 7.

제 1항에 있어서 상기 마그네슘 할로젠화물은 하나 또는 그 이상의 마그네슘 이할로젠화물, 그것과 물, 알코올의 복합물 및 하나의 할로젠 원자가 하이드로카르보닐기 또는 하이드로카르복실기로 치환된 유도체이고 그 중 염화마그네슘, 브롬화마그네슘 또는 요오드화마그네슘이 바람직한 것을 특징으로 하는 화합물촉매시스템.

**청구항 8.**  
삭제

**청구항 9.**

제 8항에 있어서, 상기 에폭시화합물 및 상기 유기인화합물의 양은 마그네슘 할로젠화물 1몰당 각각 0.5-4몰 및 0.3-1 몰인 것을 특징으로 하는 화합물축매시스템.

**청구항 10.**

제 1항에 있어서, 고체축매 부분(A)에 사용된 상기 탄소수 1 내지 20의 유기알콜은 한개 또는 그 이상의 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 프로판올, 부탄올, 헥산올 또는 옥탄올인 것을 특징으로 하는 화합물축매시스템.

**청구항 11.**

제 1항에 있어서, 상기 금속화합물은 하나 또는 그 이상의 비스(사이크로펜타디에닐)다이클로로지르코늄, 비스(사이크로펜타디에닐)다이클로로티타늄, 비스(사이크로펜타디에닐)다이클로로하프늄, 비스(사이크로펜타디에닐)메틸클로로티타늄, 비스(사이크로펜타디에닐)다이메틸지르코늄, 비스(사이크로펜타디에닐)다이메틸티타늄, 에틸렌비스(인데닐)다이클로로지르코늄, 에틸렌비스(인데닐)다이클로로하프늄, 에틸렌비스(2,4,7-트리메틸-인데닐)다이클로로지르코늄, 에틸렌비스(테트라하이드로인데닐)다이클로로지르코늄, 다이페닐메틸렌(인데닐)(사이클로펜타디에닐)다이클로로지르코늄, 다이메틸메틸렌(인데닐)(사이크로펜타디에닐)다이클로로지르코늄, 다이메틸메틸렌(인데닐)(3-메틸사이크로펜타디에닐)다이클로로지르코늄, 다이페닐메틸렌(플루오레닐)(사이크로펜타디에닐)다이클로로지르코늄, 다이메틸메틸렌(플루오레닐)(사이크로펜타디에닐)다이클로로지르코늄, 다이메틸메틸렌(플루오레닐)(사이크로펜타디에닐)다이클로로하프늄, 및 다이메틸저메틸렌비스(2-메틸-4-페닐-인데닐)다이클로로지르코늄인 것을 특징으로 하는 화합물축매시스템.

**청구항 12.**

제 11항에 있어서, 상기 금속화합물은 비스(사이크로펜타디에닐)다이클로로지르코늄 또는 에틸렌비스(인데닐)다이클로로지르코늄인 것을 특징으로 하는 화합물축매시스템.

**청구항 13.**

제 1항에 있어서, (2) 내지 (5) 부분의 양은 상기 마그네슘 할로젠화물 1 몰당 각각 0.5-50몰, 0.3-3.0몰 및 0.3-15몰인 것을 특징으로 하는 화합물축매시스템

**청구항 14.**

하기의 단계로 구성된, 상기 1항, 3항, 4항, 7항, 9 내지 13항의 어느 한 항에 있어서의 화합물축매시스템에 사용되는 고체축매부분(A)의 제조방법.

(1) 0℃ 내지 150℃의 온도에서 필수적으로 유기에폭시화합물 및 유기인화합물로 구성된 용매시스템에 마그네슘할로젠화물을 용해시킴으로서 마그네슘할로젠화물 용액을 제조하는 단계;

(2) -30℃ 내지 100℃의 온도에서 상기 (1)에서 제조된 마그네슘할로젠화물 용액과 티타늄 또는 바나듐의 비금속전이금속화합물, 금속화합물 및 알루미늄산화합물을 반응시키는 단계; 및

(3) 지지되지 않는 금속화합물 및 알루미늄산화합물을 제거하기 위하여 (2)단계에서 수득된 생성물을 비활성 용매로 세척한 후 건조하여 고체촉매부분(A)를 수득하고 이때 상기 유기알콜은 1 및 2 단계에 첨가되는 단계.

**청구항 15.**

제 14항에 있어서, 단계(2)에서 상기 마그네슘 할로겐화물용액은 처음에 상기 비금속전이금속 화합물과 반응하여 침전을 형성하고 이 침전물은 세척후 상기 알루미늄산화합물과 반응한 후 상기 금속화합물과 반응하는 것을 특징으로 하는 고체촉매부분(A)의 제조방법.

**청구항 16.**

제 15항에 있어서, 상기 침전물은 세척단계 없이 직접 상기 알루미늄산화합물/상기 금속화합물 혼합물과 반응하는 것을 특징으로 하는 고체촉매부분(A)의 제조방법.

**청구항 17.**

제 14항에 있어서, 상기 마그네슘할로겐화물 용액이 처음 상기 알루미늄산화합물/상기 금속화합물 혼합물과 반응하고 난 후 상기 비금속전이금속화합물과 반응하는 것을 특징으로 하는 고체촉매부분(A)의 제조방법.

**청구항 18.**

제 14항에 있어서, 마그네슘 할로겐화물 용액의 제조방법에 있어서, 헥산, 헵탄, 옥탄, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 1,2-다이클로로에탄, 클로로벤젠, 기타 탄화수소, 할로겐화탄화수소 및 이들의 2 또는 그 이상의 혼합물에서 선택된 비활성 희석제가 사용되는 것을 특징으로 하는 고체촉매부분(A)의 제조방법.

**청구항 19.**

중합과정에 있어 상기 1항, 3항, 4항, 7항, 9 내지 13항의 어느 한 항의 화합물촉매시스템을 사용하여 두가지 형태 또는 광범위한 분자량을 갖는 폴리에틸린과 폴리에틸렌 중합체의 제조방법에 있어;

에틸렌과 알파 올레핀을 반응시키는 것을 특징으로 하고;

상기 알파 올레핀은 프로필렌, 부텐-1, 4-메틸펜텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 스티렌, 메틸스티렌에서 선택되는 것을 특징으로 하는 두가지 형태 또는 광범위한 분자량을 갖는 폴리에틸린과 폴리에틸렌 중합체의 제조방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 두가지 형태 또는 광범위한 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌 또는 에틸렌의 공중합체의 합성에 유용한 화합물 촉매 시스템, 그 제조 방법 및 본 발명에 의한 화합물 촉매의 용도에 관한 발명이다.

금속 촉매시스템을 사용하여 수득된 중합체는 매우 다양한 용도를 갖으나, 그들의 분자량 분포는 예컨대 2 내지 3으로 매우 좁으므로 그러한 중합체를 가공하는 것이 매우 어렵다는 것은 공지의 사실이다. 이러한 촉매시스템을 이용하여 수득한 중합체의 가공성을 높이기 위하여 즉, 분자량 분포를 확장하기 위하여 화합물 촉매에 관하여 많은 시도가 있어 왔다. 화합물촉매시스템이란 둘 또는 그 이상의 다른 활성 중심이 서로 혼합하여 가공가능성과 기계적인 성질의 우수한 균형을 갖는 중합체를 합성하게 되는 것을 의미한다.

화합물 촉매 시스템의 형태는 주로 금속/금속 화합물 촉매시스템 및 금속/지글러-나타(Ziegler-Natta)화합물촉매시스템을 포함하나 후자가 특히 선호된다. 금속 화합물과 지글러-나타(Ziegler-Natta)화합물을 혼합함으로써 결과 화합물의 우수한 입체규칙성, 우수한 중화합성 및 기타의 장점 등은 유지하면서 단일의 활성중심, 낮은 가공성결과 화합물의 좁은 분자량 분포 등의 단점은 극복하는 것이 가능하다. 예컨대, 유럽 특허 출원 공고 제 0 447 070 A1호는 (1) 80 내지 99.5 몰%의 염화마그네슘 및 불안정한 수소를 포함하지 않는 0.5 내지 20 몰%의 전자 공여체 화합물을 함유하는 고체 지지체, (2) 불안정한 수소를 포함하는 전자 공여체 화합물, (3) 지르코늄 금속체, (4) 티타늄, 바나듐으로부터 선택된 전이 금속의 적어도 하나의 할로겐화물 및 (5) 유기알루미늄화합물 특히 알루미늄산화합물을 함유하는 불균일 공정에서 올레핀을 중합하는데 적합한 고체 촉매를 개시하고 있다. 거기에 개시된 촉매는 염화마그네슘으로부터 형성된 지지체에 지르코늄, 티타늄 또는 바나듐을 지지함으로써 제조되고 올레핀의 불균일한 중합과정에 적합하나, 그러한 촉매는 비교적 낮은 활성을 갖고 결과중합체의 분자량 분포는 약 4로서 여전히 비교적 좁다. 유럽 특허 출원 공고 제 0 447 071 A1호는 (1) 90 내지 99.9 몰 %의 염화마그네슘 및 불안정한 수소를 포함하지 않는 0.1 내지 10 몰%의 전자 공여체 화합물을 포함하는 지지체, (2) 지르코늄 금속체, (3) 티타늄, 바나듐으로부터 선택된 전이 금속의 적어도 하나의 할로겐화물 및 (4) 유기알루미늄화합물 특히 알루미늄산화합물을 함유하는 올레핀을 중합하는데 적합한 고체 촉매를 개시하고 있다. 거기에 개시된 촉매는 염화마그네슘으로부터 형성된 지지체에 지르코늄, 티타늄 또는 바나듐을 지지함으로써 제조되고 올레핀의 불균일한 중합과정에 적합하고 더 나은 입자 형태 (Dm/Dn; 1.5; 부피밀도; 0.3-0.4 g/cm<sup>3</sup>)를 갖는 중합체를 생성할 수 있다. 그러한 촉매는 Ti에 대한 Zr의 향상된 비율 예컨대, 2 내지 20을 갖음에도 불구하고, 그러한 촉매는 비교적 낮은 활성을 갖고 결과 중합체의 분자량 분포는 여전히 비교적 좁은 약 4에 불과하다. 그 이유는 지지되는 지르코늄의 일부분이 커버되어 불활성이고, 따라서 전체 촉매의 활성을 감소시키기 때문이다.

중국 특허 출원 공고 CN 1138589A는 올레핀을 중합하기에 유용한 고체 화합물 촉매 및 촉매시스템을 개시한다. 고체 화합물촉매는 금속화합물, 주기표상 IIIB, IVB, VB 및 VIB 군의 원소에서 선택된 전이 금속의 할로겐화물 및 마그네슘 할로겐화물을 함유한다. 전체 촉매의 활성은 대부분 향상되었고 결과 화합물은 3.5 내지 9.8의 분자량 분포를 보이나, 두 가지 형태의 분자량 분포는 발견되지 않는다. 이는 촉매 내에서 금속은 그것의 활성을 충분히 내지 못한다는 것을 보여주는 것이다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명의 목적은 두 가지 형태의 또는 광범위한 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌 및 폴리에틸렌의 공중합체의 합성에 유용한 화합물 촉매 시스템을 제공하는 것이고, 이 촉매시스템은 종래 기술의 화합물촉매시스템의 단점을 개선하고 전자공여체 화합물로서 유기알콜과 알루미늄산화합물을 종래의 화합물 촉매시스템에 혼합함으로써 제조되고, 따라서 두 개의 활성 중심의 활성을 개선하여 촉매시스템의 활성을 상당히 향상시킬 뿐 만 아니라, 두 가지 형태의 또는 광범위한 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌 및 폴리에틸렌의 공중합체의 형성케 하여 결국, 이는 또한 우수한 가공성 및 기계적 성질을 갖는 중합체를 생성하게 되는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 본 발명에 따라서 화합물 촉매시스템에 이용되는 고체 촉매 요소를 합성하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 또 하나의 목적은 본 발명에 따른 화합물 촉매시스템을 이용하여 두 가지 형태의 또는 광범위한 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌 및 폴리에틸렌의 공중합체를 합성하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 특징 및 장점에 관한 이러한 목적 및 다른 목적은 하기에 첨부된 도면의 설명으로부터 당업자에게 명백하다.

**발명의 구성**

본 발명은 하나의 측면에서 관찰시 두 가지형태의 또는 광범위한 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌 중합체의 합성에 유용한 화합물 촉매시스템을 제공하고 이는 하기의 (A) 및 (B)를 함유하고 (B)부분에 대한 고체촉매시스템부분 (A)의 비율은 (B)부분에 포함된 알루미늄에 대한 비금속 전이금속화합물 및 금속화합물에 함유된 총 전이 금속의 몰분율로 판단 시 0.0001:1-0.05:1이다.

(A) 하기의 화합물이 반응하여 생성되는 비금속 전이 금속 화합물에서 유도된 금속화합물 및 티타늄 또는 바나듐을 함유하는 고체 촉매 부분

- (1) 마그네슘 할로젠화물 용액,
- (2) 하나 또는 그이상의  $C_1-C_{20}$  의 유기알콜,
- (3) 티타늄 또는 바나듐의 비금속 전이 금속화합물,
- (4) 금속화합물, 및
- (5) 알루미늄산화합물

(상기 (2) 내지 (5) 는 상기 마그네슘 할로젠화물 1몰당 각각 0.2 내지 95 몰, 0.2-4.0몰, 0.05-0.6몰 및 0.15-20몰임)

(B) 일반식  $AlR_mX_{3-m}$  인 유기알루미늄 화합물 (R 은 수소 또는 탄소수 1 내지 20인 하이드로카르보닐기이고, X는 할로젠, m은 0 초과 3 미만의 값을 가짐) 및 또는 (A) 부분에서 사용된 알루미늄산화합물

하기의 (A) 및 (B)로 구성되고 (B)부분에 대한 고체촉매시스템부분 (A)의 비율은 (B)부분에 포함된 알루미늄에 대한 비금속 전이금속화합물 및 금속화합물에 함유된 총 전이 금속의 몰분율로 판단 시 0.0001:1-0.05:1이다.

본 발명을 또 하나의 측면에서 판단 시 하기와 같은 화합물 촉매시스템에 사용되는 고체촉매부분(A) 의 제조 방법을 제공한다.

- (1) 0℃ 내지 150℃의 온도에서 필수적으로 유기에폭시화합물 및 유기인화합물로 구성된 용매시스템에서 마그네슘 할로젠화물을 용해시킴으로서 마그네슘 할로젠화물 용액의 합성;
- (2) -30℃-100℃의 온도에서 (1) 단계로부터 생성된 마그네슘 할로젠화물과 티타늄 또는 바나듐의 비금속전이금속화합물, 금속화합물 및 알루미늄산화합물

의 반응; 및

- (3) 지지되지 않는 금속화합물 및 알루미늄산화합물을 제거하기 위하여 (2) 단계의 생성물을 비활성 용매로 세척하고 (A) 부분의 고체 촉매를 수득하기 위한 건조

이때 한개 또는 그이상의  $C_1-C_{20}$  의 유기알콜이 (1) 또는 (2)단계에 첨가된다.

본 발명의 세 번째 측면에서 두 개의 또는 광범위한 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌 중합체를 합성하는 본 발명에 따른 화합물 촉매시스템의 사용을 제공한다.

본 발명에 따른 화합물 촉매시스템 (A) 의 고체촉매부분에 사용된 마그네슘 할로젠화물 용액은 필수적으로 유기에폭시화합물 및 유기인 화합물로 구성되고 상기 유기에폭시 화합물 및 상기 유기인화합물은 마그네슘 할로젠화물 1몰당 각각 0.2-10몰, 바람직하게는 0.5-4몰 및 0.1-3 몰, 바람직하게는 0.3-1.0 몰의 양으로 구성된 용매 시스템에 마그네슘 할로젠화물을 용해시킴으로서 수득된 균질한 용액이다. 필요하다면, 하기에 기재된 비활성 희석제를 상기 용매시스템에 첨가할 수 있다.

본 발명에서 사용될 수 있는 마그네슘 할로겐화물은 하나 또는 그 이상의 마그네슘 이할로겐화물, 그것과 물, 알콜 등의 혼합물, 및 하나의 할로겐 원자가 하이드로카르보닐기 또는 하이드로카르복실기로 치환된 유도체이고 그 중 염화마그네슘, 브롬화마그네슘 또는 요오드화마그네슘이 바람직하다.

본 발명에서 사용될 수 있는 유기에폭시 화합물은 탄소수 2 내지 8로 구성된 지방족올레핀 및 다이올레핀의 산화물, 이들의 할로겐화 유도체, 글리시딜에테르, 비활성에테르 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이 중 에틸렌산화물, 프로필렌산화물, 부틸렌산화물, 부타디엔산화물, 부타디엔이산화물, 에피클로로하이드린, 메틸그리시딜에테르, 다이글리시딜에테르, 테트라하이드로퓨란 등이 바람직하다.

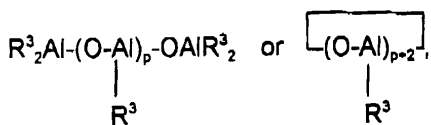
본 발명에 사용될 수 있는 유기인산화합물은 인산 또는 아인산의 하이드로카르보닐 또는 할로하이드로카르보닐 에스테르를 포함한다. 이 중 트리메틸인산염, 트리에틸인산염, 트리부틸인산염, 트리페닐인산염, 트리메틸아인산염, 트리에틸아인산염, 트리부틸아인산염, 페닐메틸아인산염 등이 바람직하다.

본 발명에서 사용될 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 유기알콜은 전자공여체로서 사용되는 것이고 이는 측쇄형 또는 선형일수 있다. 이러한 알콜로는 하나 또는 그 이상의 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 옥탄올 등을 사용할 수 있으며, 이 중 에탄올, 프로판올, 부탄올이 바람직하다.

본 발명의 화합물 촉매시스템에서 사용할 수 있는 비금속전이금속화합물은 일반식 Ti(OR')<sub>4-n</sub>X<sub>n1</sub> 인 티타늄화합물 또는 일반식 V(OR')<sub>x</sub>(O)yXz'인 바나듐화합물을 포함하고 이때, R'는 탄소수 1 내지 12의 측쇄형 또는 선형의 알킬이고, X는 할로젠, n은 0 또는 1 내지 4의 정수이고 x는 0 또는 1 내지 5의 정수이고 y는 0 또는 1, z는 (2-x-2y)xy 또는 x, y가 모두 0 일 때 3, 4, 또는 5이다. 특히, 비금속 전이금속화합물은 티타늄테트라클로라이드, 티타늄테트라브로마이드, 티타늄테트라아이오다이드, 티타늄테트라부톡사이드, 티타늄테트라에톡사이드, 트리에톡시티타늄클로라이드, 다이에톡시티타늄다이클로라이드, 에톡시티타늄트리클로라이드, 바나듐트라이클로라이드, 바나듐테트라클로라이드, 바나듐펜타클로라이드, 바나듐펜타브로마이드, 바나듐헥사클로라이드 및 이들의 혼합물에서 선택될 수 있으며, 이 중, 티타늄테트라클로라이드 또는 티타늄테트라브로마이드가 바람직하다.

본 발명의 화합물촉매시스템에 사용될 수 있는 금속화합물은 (Cp)(Cp')MeR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>로 대표될 수 있으며, 이때 Cp 및 Cp'는 동일하거나 상이할 수 있고 독립적으로 비치환되거나 치환된 사이클로펜타디에닐, 프루오레닐, 인데닐 또는 테트라하이드로인데닐이고, Cp 및 Cp'는 탄소 또는 다른 원자를 포함하는 기에 의하여 또한 가교될 수 있으며, Me는 티타늄, 하프늄 및 지르코늄에서 선택된 전이금속이고, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이하고 독립적으로 할로젠 또는 알콕시 기이다. 특히, 금속화합물은 비스(사이클로펜타디에닐)다이클로로지르코늄, 비스(사이클로펜타디에닐)다이클로로티타늄, 비스(사이클로펜타디에닐)다이클로로하프늄, 비스(사이클로펜타디에닐)메틸클로로티타늄, 비스(사이클로펜타디에닐)다이메틸지르코늄, 비스(사이클로펜타디에닐)다이메틸티타늄, 에틸렌비스(인데닐)다이클로로지르코늄, 에틸렌비스(인데닐)다이클로로하프늄, 에틸렌비스(2,4,7-트리메틸-인데닐)다이클로로지르코늄, 에틸렌비스(테트라하이드로인데닐)다이클로로지르코늄, 다이페닐메틸렌(인데닐)(사이클로펜타디에닐)다이클로로지르코늄, 다이메틸메틸렌(인데닐)(사이클로펜타디에닐)다이클로로지르코늄, 다이메틸메틸렌(인데닐)(3-메틸사이클로펜타디에닐)다이클로로지르코늄, 다이페닐메틸렌(플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)다이클로로지르코늄, 다이메틸메틸렌(플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)다이클로로지르코늄, 다이메틸메틸렌(플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)다이클로로하프늄, 및 다이메틸저밀렌비스(2-메틸-4-페닐-인데닐)다이클로로지르코늄에서 선택될 수 있고, 특히 비스(사이클로펜타디에닐)다이클로로지르코늄 또는 에틸렌비스(인데닐)다이클로로지르코늄이 바람직하다.

본 발명의 화합물촉매시스템에 사용될 수 있는 알루미늄산 화합물은 하기의 식으로 표시될 수 있다.



여기서 R<sup>3</sup>는 탄소수 1 내지 12를 갖는 알킬기이고, 이 중 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸이 바람직하고 이 중 메틸이 가장 바람직하고 p는 1 내지 25이고, 1 내지 20이 바람직하다.



본 발명의 화합물촉매시스템에 사용될 수 있는 유기알루미늄화합물은 일반식  $AlR_mX_{3-m}$  으로 표시될 수 있으며, 이때, R 은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르보닐기이고, 특히, 알킬, 아릴 및 아릴이 바람직하고, X는 수소 바람직하게는 염소 및 브롬마이드이고 m의 값은 0보다 크고 3이하이다. 적당한 유기알루미늄화합물의 예로 트라이메틸알루미늄, 트라이에틸알루미늄, 트라이이소부틸알루미늄, 트라이옥틸알루미늄, 다이에틸일루미늄하이드라이드, 다이이소부틸아루미늄하이드라이드, 다이에틸알루미늄클로라이드, 다이이소부틸알루미늄클로라이드, 에틸알루미늄세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄다이클로라이드 등이 있고 그중 트라이에틸아루미늄 및 트라이이소부틸알루미늄이 가장 바람직하다.

본 발명에 따른 화합물 촉매시스템의 고체촉매부분(A)부분의 (2)-(5)부분의 양은 상기 마그네슘 할로겐화물이 1몰당 각각 0.2 - 95몰, 0.2-4.0몰, 0.05 - 0.6몰 및 0.15-20몰이고 바람직하게는, 상기 마그네슘 할로겐화물 1몰당 0.5 - 50몰, 0.3-3.0몰, 0.1-0.5몰 및 0.3-15몰이다.

본 발명의 화합물 촉매시스템의 고체촉매부분(A)의 제조에 있어 그 첫 번째 단계는 마그네슘 할로겐화물 용액을 제조하는 것이다. 이러한 용액을 제조하기 위해서는 마그네슘할로겐화물은 0℃-150℃, 바람직하게는 20℃-80℃의 온도에서 필수적으로 유기에폭시화합물 및 유기인산화합물을 함유하는 용매에 용해된다. 용해시키는 동안 핵산, 헵탄, 옥탄, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 1,2-다이클로로에탄, 클로로벤젠, 기타 탄화수소 또는 할로겐화 탄화수소 등의 마그네슘 할로겐화물의 용해를 촉진하는 비활성 희석제를 상기 용매시스템에 첨가할 수 있다. 상기 비활성 희석제는 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 화합물 촉매시스템의 고체촉매부분(A)의 제조에 있어, 두 번째 단계는 -30℃-100℃에서 첫 번째 단계에서 수득된 마그네슘 할로겐화물용액과 티타늄 또는 바나듐의 비금속전이금속화합물, 금속화합물 및 알루미늄산화합물을 반응시킨다. 이러한 반응에서 티타늄 또는 바나듐의 비금속전이금속화합물, 금속화합물 및 알루미늄산화합물의 첨가 순서는 결정적이지 않다. 예컨대, 마그네슘 할로겐화물용액이 먼저 비금속전이금속화합물과 반응하여 침전되고 세척후 알루미늄산화합물과 반응하고 그후 금속화합물과 반응하거나 또는 그 침전은 세척되지 않고 직접 알루미늄산화합물/금속화합물의 혼합물과 반응할 수 있다. 차선으로 마그네슘할로겐화물 용액은 먼저 알루미늄산화합물/금속화합물 혼합물과 반응한 후 비금속전이금속화합물과 반응할 수 있다.

본 발명의 화합물 촉매시스템의 고체촉매부분(A)의 제조에 있어, 세 번째 단계는 두 번째 단계의 생성물을 비활성 용매로 세척하여 지지되지 않는 금속화합물 및 알루미늄산화합물을 제거하고, 고체 촉매부분(A)를 수득하기 위하여 건조시킨다. 적당한 비활성 용매로는 핵산, 헵탄, 옥탄, 이소펜탄, 톨루엔, 자일렌 등이 있다.

본 발명에 따른 화합물촉매시스템은 에틸렌의 단일중합반응에 사용될 수 있으며, 또한 에틸렌과 다른 알파 올레핀과의 공중합 반응 시에도 사용될 수 있다. 기타 알파 올레핀의 적당한 예는 프로필렌, 부텐-1, 4-메틸펜텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 스티렌, 메틸스티렌 등등을 포함한다. 중합반응은 배치모드, 반연속모드, 연속모드중 하나의 모드에 의하여 액상 또는 기체 상에서 수행될 수 있다. 액상에서 중합반응을 진행시 중합매질로서 비활성 용매의 존재 하에서 수행될 수 있다. 비활성 용매의 적당한 예는 핵산, 헵탄, 사이크로헥산, 나프타, 라피네이트유, 수소화가술린, 케로센, 벤젠, 톨루엔, 자이렌 등의 포화 지방족 또는 방향족 탄화수소를 포함한다. 중합 반응될 올레핀은 또한 중합반응매질로서 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 화합물촉매시스템은 중합반응에서 또는 올레핀 예비중합체의 형태로 이용될 수 있다.

중합반응은 0℃ 내지 150℃, 바람직하게는 40℃ 내지 100℃의 온도역에서 수행될 수 있다. 수소는 중합체의 분자량을 조절하는 분자량 변환체로 사용될 수 있다. 보조촉매로서의 알킬알루미늄의 첨가에 있어서 알루미늄산화 화합물의 첨가는 본 발명에 따른 화합물촉매시스템의 활성을 더욱 증진할 수 있고 중합체의 분자량분포를 넓힐 수 있다.

(실시예)

하기의 실시예는 본 발명을 설명하는 것이나, 이에 제한되지는 않는다.

실시예에서 분자량 (Mw 및 Mn) 및 중합체의 분자량분포(Mw/Mn)는 GPC(용매는 오르토-다이클로로벤젠, 135℃)로 측정되고; 장력강도는 ASTM D 638로 측정되고; 파열시 신장치 및 아이조드충격도는 ASTM DM256으로 측정되며, 용융지수는 ASTM D 1238로 측정하였다.

(실시예 1)

### 촉매성분의 제조

질소로 완전히 닦은 500ml 유리반응기에 50℃에서 염화 마그네슘 8.0g, 톨루엔 100ml, 에탄올 12ml, 트라이부틸인산염 5.6ml, 에피클로로하이드린 5.0ml를 채운다. 결과 혼합물은 염화 마그네슘이 완전히 용해될 때까지 상기 온도에서 교반한 후 결과 용액을 -11℃로 냉각한 후  $TiCl_4$  40ml를 첨가한 후 교반하여 결과 용액의 온도를 90℃로 올리고 30분 동안 그 온도에 유지한다. 흡입과정을 거친 후 결과 고체물은 톨루엔 (2×100ml) 로 세척한 후 헥산(2×100ml)으로 세척한다. 세척된 고체물에 10ml 메틸알루미늄옥산(MAO)(10중량% 톨루엔에 용해, 미국 에틸컴파니에서 입수가 가능) 및 톨루엔 40ml를 첨가한 후 1.0g 비스(사이클펜타디에닐)다이클로로지르코늄을 첨가한다. 결과 혼합물을 50℃로 가열하고 그 온도에서 30분간 방치한 후 흡입과정을 행하고 톨루엔(2×50ml)으로 세척한 후 헥산(2×50ml)으로 세척한다. 세척된 고체는 진공 하에 건조되어 분말의 18.0g 고체촉매요소를 생성한다.

상기와 같이 수득된 고체촉매부분은 분석을 통하여 그 조성이 하기와 같이 밝혀진다 : 마그네슘 10.2 중량%, 알루미늄 12.23 중량%, 지르코늄 2.91 중량%, 염소 67.66 중량% 및 티타늄 6.99 중량%

### 중합반응

질소로 완전히 닦은 2l 고압멸균기에 헥산 1000ml, 트리에틸알루미늄 3.0ml (1.0몰 헥산용액), 10ml MAO(10% 톨루엔 용액) 및 상기에서 생성된 고체 촉매성분 2.5.mg을 채운다. 에틸렌은 압력이 0.8MPa에 도달할 때까지 채운 뒤 2시간 동안 70℃ 온도의 상기 압력 하에서 중합반응을 진행한다. 건조 후 290g의 폴리에틸렌분말이 수득된다 중합반응활성은 충전이금속의 1몰당  $6.5 \times 10^7$  gPE 이다.

### (실시예 2)

#### 촉매부분의 합성

실시예 1에서 개시된 동일한 방법이 사용된다.

### 중합반응

고체촉매성분의 양이 5.2mg으로 변화되고, 에틸렌의 충전 전에 수소를 압력이 0.2MPa에 도달할 때까지 충전하는 점을 제외하고는 실시예 1에서 개시된 방법과 동일하다. 110g 폴리에틸렌 분말이 수득되고 중합반응활성은 충전이금속의 1몰당  $1.2 \times 10^7$  gPE이다. 결과폴리에틸렌은 분석되고 하기의 성질을 갖고 있음이 발견되었다. :  $MI_{2.16}$ , 0.021,  $MI_{21.6}/MI_{2.16}$ , 173(용융지수)는 190℃의 온도 및 2.16kg( $MI_{2.16}$ ) 또는 21.6Kg( $MI_{21.6}$ )에서 측정된다.

### (실시예 3)

#### 촉매부분의 합성

A. 질소로 완전히 닦은 500ml 유리반응기에 50℃에서 염화 마그네슘 15g, 톨루엔 120ml, 에탄올 23ml, 트리부틸인산염 8.4ml, 에피크로로하이드린 6ml를 채운다. 결과 혼합물은 염화 마그네슘이 완전히 용해될 때까지 상기 온도에서 교반한 후 결과 용액을 -6℃로 냉각한 후  $TiCl_4$  40ml를 첨가한 후 교반하여 결과 용액의 온도를 50℃까지 올리고 30분 동안 그 온도에 유지한다. 흡입과정을 거친 후 결과 고체물을 톨루엔 (2×50ml), 헥산(2×50ml)으로 세척한 후 추후 사용을 위하여 보관한다.

B. 질소로 완전히 닦은 500ml 유리반응기에 비스(사이크로펜타디에닐)다이클로로지르코늄 2.9g, MAO(톨루엔용액 10 중량%) 10ml 및 톨루엔 70ml를 첨가하고 비스(사이크로펜타디에닐)다이클로로지르코늄을 용해하기 위하여 교반한다. 비스(사이크로펜타디에닐)다이클로로지르코늄이 완전히 용해한 후 A단계에서 수득된 생성물 6.5g을 결과용액에 첨가한다. 결과혼합물을 교반하면서 60℃의 온도로 가열하고 1시간동안 그 온도에서 유지한다. 실온으로 냉각한 후 반응혼합물은 흡입과정을 거치고 톨루엔 (2×50 ml) 및 헥산(2×50ml)로 세척한다. 세척된 고체물은 그 후 진공 하에서 건조되어 고체 촉매부분을 생성한다.

이렇게 생성된 고체 촉매부분은 분석되어 그 조성이 하기와 같이 밝혀졌다.: 마그네슘 7.43 중량%, 알루미늄 23.3 중량%, 지르코늄 4.82 중량%, 염소 53.45 중량% 및 티타늄 10.96 중량%

#### 중합반응

질소로 완전히 닦은 2l 고압멸균기에 헥산 1000ml, 트리에틸알루미늄 3.0ml(1.0몰 헥산용액), MAO(10% 톨루엔 용액) 30ml 및 상기에서 생성된 고체 촉매성분 17.1mg을 채운다. 수소를 압력이 0.5MPa에 도달할 때까지 채운 뒤 2시간 동안 70°C 온도의 상기 압력 하에서 중합반응을 진행한다. 건조 후 125g의 폴리에틸렌분말이 수득된다.

결과 중합체는 분석되고 하기의 성질을 갖고 있음이 발견되었다. :  $MI_{2.16}$ , 0.094,  $MI_{21.6}/MI_{2.16}$ , 67, 부피밀도 0.30g/cm<sup>3</sup>, 분자량 237204, 분자량분포 60, 짧은 사슬 측쇄 6.8 메틸/1000C (IR스펙트럼으로 측정됨).

이 결과 중합체는 도면 1에서 도시된 분자량분포를 갖는다.

{비교 실시예 (짧은 사슬 측쇄 및 분자량 분포 Mw/Mn의 비교)}

#### 중합반응

질소로 완전히 닦은 2l 고압멸균기에 헥산 1000ml, 헥센 30ml, 트리에틸알루미늄 3.0ml(1.0몰 헥산용액) 및 상기 실시예 3 A에서 생성된 고체 촉매성분 (즉, 단일의 활성중심을 갖는 Ziegler-Natta 촉매) 12.2mg을 채운다. 압력이 0.25MPa에 도달할 때까지 수소를 채운 뒤 총압력이 1.0MPa에 도달할 때까지 에틸렌을 채우고 상기 압력하에 70°C의 온도에서 2시간 동안 중합반응을 진행한다. 건조 후 156g의 폴리에틸렌분말이 수득된다.

결과 중합체는 분석되고 하기의 성질을 갖고 있음이 발견되었다. :  $MI_{2.15}$ , 0.11,  $MI_{21.6}$ , 4.04,  $MI_{21.6}/MI_{2.16}$ , 36.7, Mw 228215, Mn, 57804, 분자량분포Mw/Mn 3.95, 짧은 사슬 측쇄 2.7 메틸/1000C (IR스펙트럼으로 측정됨).

(실시예 4)

#### 촉매성분의 제조

실시예 3과 동일한 방법이 사용된다.

#### 중합반응

고체촉매 성분의 양이 16.3mg으로, 수소의 부분압이 0.3MPa으로, 중합반응 온도가 50°C로 바뀌는 점을 제외하고는 실시예 3에서 개시된 방법과 동일하다. 결과 중합체는 하기의 성질을 갖고 있음이 발견되었다. : 분자량, 209798, 분자량분포, 76.

결과 중합체의 분자량 분포곡선은 도2에서 도시되어 있다.

(실시예 5)

#### 촉매성분의 제조

실시예 3과 동일한 방법이 사용된다.

#### 중합반응

고체촉매 성분의 양이 12.4mg으로, 수소의 부분압이 0.3MPa으로, 중합반응 온도가 90°C로 바뀌는 점을 제외하고는 실시예 3에서 개시된 방법과 동일하다. 결과 중합체는 하기의 성질을 갖고 있음이 발견되었다. : 분자량, 284011, 분자량분포, 54.5.

결과 중합체의 분자량 분포곡선은 도 3에서 도시되어 있다.

(실시예 6)

촉매성분의 제조

실시예 3과 동일한 방법이 사용된다.

중합반응

질소로 완전히 닦은 5l 고압멸균기에 헥산 2500ml, 트리에틸알루미늄 5ml, 30ml, MAO 20ml 및 상기에서 생성된 고체 촉매성분 17.9mg을 채운다. 그 고압멸균기에 압력이 0.1MPa에 도달할 때까지 수소를 채우고 총 압력이 1.0MPa에 도달할 때까지 에틸렌을 채운 후 2시간 동안 70℃ 온도의 상기 압력 하에서 중합반응을 진행한다.

결과 중합체는 분석되고 하기의 성질을 갖고 있음이 발견되었다. : 장력강도 32.0MPa, 파열시 신장치 545%, 아이조드층격도 (툽니모양) 1001J/m

(실시예 7)

촉매성분의 제조

질소로 완전히 닦은 500ml 유리반응기에 에틸렌비스(인테닐)다이크로로지르코늄 1.22g 및 MAO(10% 톨루엔용액)10ml를 채운다. 결과 혼합물은 에틸렌비스(인테닐)다이크로로지르코늄이 완전히 용해될 때까지 교반한다. 결과 용액에 실시예 3A에서 수득된 생성물 6.2g을 첨가한 후 결과혼합물은 1시간동안 50℃로 올린다. 실온으로 냉각 및 흡입과정을 거친 후 결과 고체물을 톨루엔 (2×50ml)으로 세척후 또 헥산 (2×50ml)으로 세척한다. 세척된 고체물은 진공 하에 건조하여 분말의 고체촉매성분 10.9g을 생성한다.

상기와 같이 수득된 고체촉매성분은 분석을 통하여 그 조성이 하기와 같이 밝혀진다 : 마그네슘 5.93 중량%, 알루미늄 37.20 중량%, 지르코늄 5.23 중량%, 염소 43.88 중량% 및 티타늄 7.76 중량%

중합반응

질소로 완전히 닦은 2l 고압멸균기에 헥산 1000ml, 트리에틸알루미늄 5ml, MAO 20ml 및 상기에서 생성된 고체 촉매성분 18.2mg을 채운다. 그 고압멸균기에 압력이 0.4MPa에 도달할 때까지 수소를 채우고 총 압력이 1.0MPa에 도달할 때까지 에틸렌을 채운후 2시간 동안 70℃ 온도의 상기 압력 하에서 중합반응을 진행한다.

결과 중합체는 하기의 성질을 갖고 있음이 발견되었다. : 분자량, 53038, 분자량분포, 8.1.

(실시예 8)

촉매성분의 제조

질소로 완전히 닦은 500ml 유리반응기에 50℃에서 염화 마그네슘 5.0g, 톨루엔 50ml, 이소프로판올 6ml, 트리부틸인산염 5ml, 에피클로로하이드린 5ml을 채운다. 결과 혼합물은 염화 마그네슘이 완전히 용해될 때까지 상기 온도에서 교반한다. 결과 용액을 0℃로 냉각한 후  $TiCl_4$  20ml를 첨가한 후 교반하여 결과 용액의 온도를 50℃로 올리고 30분동안 그 온도에 유지한다. 흡입과정을 거친 후 결과 고체물은 톨루엔 (2×70ml) 로 세척한 후 헥산(2×70ml)으로 또 한번 세척한다. 세척된 고체물에 비스(사이클로펜타디에닐)다이클로로지르코늄 2.0g 및 MAO 50ml를 첨가한다. 그 후 결과 혼합물을 50℃로 가열하여 그 온도에서 30분간 방치한 후 흡입과정을 행하고 톨루엔(2×70ml)으로 세척한 후 헥산 (2×70ml)으로 또 한번 세척한다. 세척된 고체물은 진공하에서 건조되어 분말의 고체촉매성분 15.7g을 생성한다.

상기와 같이 수득된 고체촉매요소는 분석을 통하여 그 조성이 하기와 같이 밝혀진다 : 마그네슘 12.95 중량%, 알루미늄 15.57 중량%, 지르코늄 6.55 중량%, 염소 55.83 중량% 및 티타늄 7.06 중량%.

중합반응

고체촉매 성분의 양이 12.5mg으로, 수소의 부분압이 0.3MPa으로 바뀌는 점을 제외하고는 실시예 7에서 개시된 방법과 동일하다.

결과 중합체는 하기의 성질을 갖고 있음이 발견되었다. :

부피밀도 0.356/cm<sup>3</sup>, MI<sub>2.16</sub>, 0.31, MI<sub>21.6</sub>/MI<sub>2.16</sub>, 52, 분자량 236243, 분자량분포 15.8.

(실시예 9)

중합반응

질소로 완전히 닦은 2l 고압멸균기에 헥산 1000ml, 헥센 60ml, 트리에틸알루미늄 (1몰 헥산용액) 3ml 및 실시예 8에서 생성된 고체 촉매성분 22.5mg을 채운다. 그 고압멸균기에 압력이 0.3MPa에 도달할 때까지 수소를 채운 뒤 총 압력이 1.0MPa에 도달할 때까지 에틸렌을 채운후 2시간 동안 70℃ 온도의 상기 압력 하에서 중합반응을 진행한다. 분말의 폴리에틸렌 501g이 수득된다.

결과 중합체는 분석되고 하기의 성질을 갖고 있음이 발견되었다. : 장력강도

33.1MPa, 파열시 신장치 444%, 아이조드충격도 (툽니모양) 842J/m.

(실시예 10)

촉매성분의 제조

실시예 3과 동일한 방법이 사용된다.

중합 반응

고체촉매 성분의 양이 11.5mg으로, 헥센의 양이 100ml로 바뀌는 점을 제외하고는 실시예 3에서 개시된 방법과 동일하다.

결과 중합체는 분석을 통하여 하기의 성질을 갖고 있음이 발견되었다.:

분자량 172061, 분자량분포 31.03.

결과 중합체의 분자량 분포곡선은 도 4에 도시되어 있다.

(실시예 11)

촉매성분의 제조

질소로 완전히 닦은 500ml 유리 반응기에 50℃에서 염화 마그네슘 6.0g, 톨루엔 90ml, 에탄올 1ml, 트리부틸인산염 7.5ml, 에피크로로하이드린 7.5ml을 채운다. 결과 혼합물은 염화마그네슘이 완전히 용해될 때까지 상기 온도에서 교반한다. 결과 용액을 0℃로 냉각하여 TiCl<sub>4</sub> 20ml를 첨가한 후 교반하여 결과 용액의 온도를 90℃로 올리고 1시간동안 그 온도에 유지한다. 흡입과정을 거친 후 결과 고체물은 톨루엔 (2×70ml)으로 세척한 후 헥산(2×70ml)으로 또 한번 세척한다. 세척된 고체물에 비스(사이크로펜타디에닐)다이클로로지르코늄 2.0g 및 MAO 50ml를 첨가한다. 그 후 결과 혼합물을 50℃로 가열한 후 그 온도에서 30분간 방치한 후 실온으로 냉각하여 흡입과정을 행하고 톨루엔(2×70ml)으로 세척한 후 헥산 (2×70ml)으로 또 한번 세척한다. 세척된 고체물은 진공하에서 건조되어 분말의 고체촉매성분 10g을 생성한다.

중합반응

질소로 완전히 닦은 2l 고압멸균기에 헥산 1000ml, 트리에틸알루미늄 (1몰 헥산용액) 5ml, MAO 10ml 및 상기에서 생성된 고체 촉매성분 12mg을 채운다. 그 고압멸균기에 압력이 0.2MPa에 도달할 때까지 수소를 채운 뒤 총 압력이 1.0MPa에 도달할 때까지 에틸렌을 채운후 2시간 동안 80℃ 온도의 상기 압력 하에서 중합반응을 진행한다. 건조 후 분말의 폴리 에틸렌 402g이 수득되었다.

결과 중합체는 분석되고 하기의 성질을 갖고 있음이 발견되었다. : 장력강도

34MPa, 파열시 신장치 766%, 아이조드충격도 (툽니모양) 1053J/m.

### 발명의 효과

중래의 화합물 촉매시스템과 비교할 때, 본 발명에 따른 화합물촉매시스템은 에틸렌의 (공)중합하는데 사용시 하기와 같은 중요한 장점을 갖는다. :

- 1 본 발명에 따른 화합물촉매시스템은 에틸렌의 중합에 사용시 증진된 중합활성을 갖는다. 예컨대, 수소가 없을 때 그 활성은 총 전이 금속 1 몰당  $6.5 \times 10^7$  gPE이고(중합시간: 2시간 ; 70℃ ; 0.8 MPa) 수소가 존재 시 그 활성은 총 전이 금속 1 몰당  $1.2 \times 10^7$  gPE (중합시간: 2시간 ; 70℃ ; 0.2 MPaH<sub>2</sub>)이다. 그러나, 유럽특허 제 EP0447071A1에 개시된 촉매의 중합활성은 총전이금속 1몰당  $1.4 \times 10^6$ gPE이다.(중합시간: 2시간 ; 70℃ ; 0.2 MPaH<sub>2</sub>)
2. 본발명에 따른 화합물촉매시스템을 이용하여 수득된 에틸렌 (공)중합체는 3 내지 76의 광범위한 분자량 분포를 갖고 분자량 분포 곡선은 전형적인 두가지 형태 또는 매우 넓은 단일형태를 갖는다. 그러나, 중국 특허출원 공고 CN 1138589A호에 개시된 중합체는 3.5 내지 9.8의 광범위한 분자량 분포를 보이며, 두가지 형태의 분자량분포는 보고되지 않고 있다.
3. 분자량분포곡선의 폭 및 형태는 예컨대 동일한 중합체를 사용하여 중합체조건을 변화시킴으로서 조절될 수 있고 상이한 분자량 분포를 갖는 중합체는 중합온도 등의 중합조건을 변화시킴으로서 수득될 수 있는 바, 특정한 요구에 적합한 분자량 분포를 갖는 중합체를 편리하게 생성할 수 있다.
4. 본 발명에 따른 화합물촉매시스템은 에틸렌 및 알파올레핀을 공중합하기 위하여 사용될 때, 우수한 공중합가능성을 나타낸다.
5. 에틸렌을 공중합 하기 위한 본 발명에 따른 화합물촉매시스템을 사용함으로써 결과 중합체는 40 내지 180 범위 ( $MI_{2.16}=0.01-2$ )의 용융유량비율( $MI_{21.6}/MI_{2.16}$ )을 갖고 중합체의 가공가능성은 증가된 용융유량비율로 인하여 때문에 상당히 개선된다.
6. 본 발명에 따른 화합물촉매시스템을 사용함으로써 수득된 중합체는 32.0MPa 의 인장강도, 5005 이상의 파열시 신장치 및 1000 J/m 이상의 이조드충격도(툽니모양)를 갖는다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 3에서 합성된 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)이다.

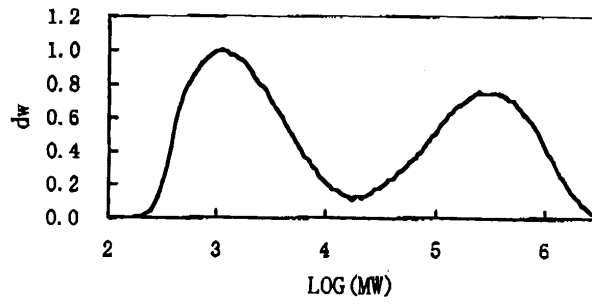
도 2는 본 발명의 실시예 4에서 합성된 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)이다.

도 3은 본 발명의 실시예 5에서 합성된 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)이다.

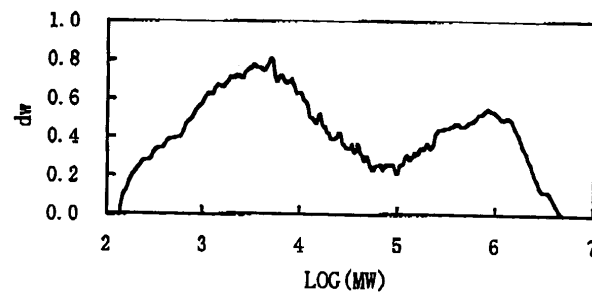
도 4는 본 발명의 실시예 10에서 합성된 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)이다.

도면

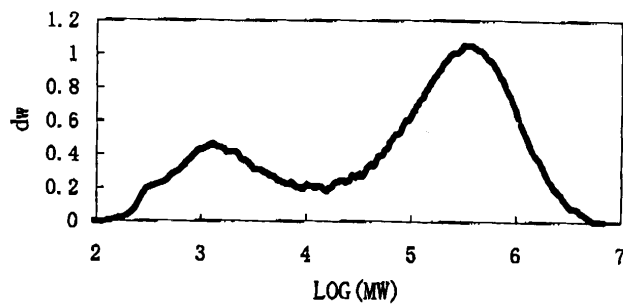
도면1



도면2



도면3



도면4

