



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월27일

(11) 등록번호 10-2049537

(24) 등록일자 2019년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 23/04 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01) C08F 210/16 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7024238

(22) 출원일자(국제) 2013년01월31일

심사청구일자 2018년01월23일

(85) 번역문제출일자 2014년08월28일

(65) 공개번호 10-2014-0120358

(43) 공개일자 2014년10월13일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/051867

(87) 국제공개번호 WO 2013/113797

국제공개일자 2013년08월08일

(30) 우선권주장

1201578.0 2012년01월31일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

W02006045550 A1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 26 항

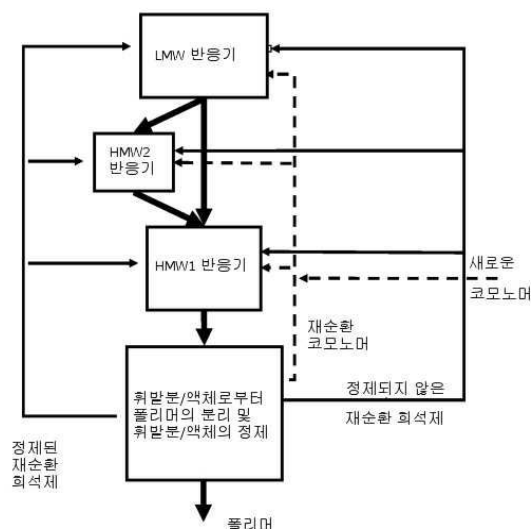
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 다중모드 폴리에틸렌 폴리머 및 상기 폴리머의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 (i) 20 중량% 내지 70 중량%의 저분자량 에틸렌 폴리머; (ii) 20 중량% 내지 70 중량%의 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머; 및 (iii) 0.5 중량% 내지 9.5 중량%의 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머;를 포함하는 폴리에틸렌을 제공한다. 또한, 본 발명은 (i) 20 중량% 내지 70 중량%의 저분자량 에틸렌 폴리머; (ii) 20 중량% 내지

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1

70 중량%의 제1 고분자량 에틸렌 폴리머; 및 (iii) 0.5 중량% 내지 30 중량%의 제2 고분자량 에틸렌 폴리머;를 포함하는 폴리에틸렌의 제조 방법으로서, 상기 방법은 다음의 순차적인 단계들 (a) 내지 (c)를 포함하는 폴리에틸렌의 제조 방법을 제공한다: (a) 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 코모노머를 제1 반응기 내에서 중합하여 저분자량 에틸렌 폴리머를 제조하는 단계; (b) 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 코모노머를 제2 반응기 내에서 중합하여 제2 고분자량 에틸렌 폴리머를 제조하는 단계; 및 (c) 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 코모노머를 제3 반응기 내에서 중합하여 제1 고분자량 에틸렌 폴리머를 제조하는 단계.

(56) 선행기술조사문헌

EP1041113 A

US20080236784 A1

US20090105422 A1

W02004058878 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

다중모드 분자량 분포를 갖는 삼중모드(trimodal) 폴리에틸렌으로서,

(i) 저분자량 에틸렌 호모폴리머 20 중량% 내지 70 중량%;

(ii) 0.3 중량% 내지 2.5 중량%의 코모노머 함량을 가지며, 5 내지 18의 분자량 분포(M_w/M_n)를 갖는 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머 20 중량% 내지 70 중량%; 및

(iii) 1 중량% 내지 20 중량%의 코모노머 함량을 가지며, 5 내지 23의 분자량 분포(M_w/M_n)를 갖는 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머 0.5 중량% 내지 9.5 중량%;를 포함하며,

상기 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머가 상기 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머보다 큰 중량 평균 분자량을 가지며, 상기 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머가 상기 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머보다 높은 중량%의 코모노머 함량을 가지며, 상기 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머는 지글러 나타 폴리머인 폴리에틸렌:

위에서 M_n 은 수 평균 분자량을 나타내고, M_w 은 중량 평균 분자량을 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머가 1.2 중량% 내지 8.5 중량%의 양으로 존재하는 폴리에틸렌.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머가 1.5 중량% 내지 6 중량%의 양으로 존재하는 폴리에틸렌.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머가 1종 이상의 α -올레핀 코모노머를 포함하는 폴리에틸렌.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 α -올레핀이 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 폴리에틸렌.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머가 에틸렌 1-부텐 코폴리머인 폴리에틸렌.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머가 1종 이상의 α -올레핀 코모노머를 포함하는 폴리에틸렌.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 α -올레핀이 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 폴리에틸렌.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머가 에틸렌 1-부텐 코폴리머인 폴리에틸렌.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머가 200,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머가 200,000 g/mol 내지 700,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저분자량 에틸렌 호모폴리머가 50 g/10분 내지 4000 g/10분의 MFR₂를 갖는 폴리에틸렌.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저분자량 에틸렌 호모폴리머, 상기 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머 및 상기 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머가 지글러 나타 촉매 중합(Ziegler Natta catalyst polymerization)에 의해 제조되는 폴리에틸렌.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

945 kg/m³ 내지 962 kg/m³의 밀도를 갖는 폴리에틸렌.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

0.15 g/10분 내지 0.6 g/10분의 MFR₅를 갖는 폴리에틸렌.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 폴리에틸렌의 제조 방법으로서,

에틸렌 및 필요시 적어도 1종의 다른 α -올레핀을 중합하여 상기 폴리에틸렌을 수득하는 단계를 포함하고, 상기 중합이 3개의 단계로 수행되는 폴리에틸렌의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

다음의 순차적인 단계들 (a) 내지 (c)를 포함하는 폴리에틸렌의 제조 방법:

(a) 에틸렌을 제1 반응기 내에서 중합하여 저분자량 에틸렌 호모폴리머를 제조하는 단계;

(b) 에틸렌 및 α -올레핀 코모노머를 제2 반응기 내에서 중합하여 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머를 제조하는 단

계; 및

(c) 에틸렌 및 α -올레핀 코모노머를 제3 반응기 내에서 중합하여 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머를 제조하는 단계.

청구항 18

제16항에 있어서,

다음의 순차적인 단계들 (a) 내지 (c)를 포함하는 폴리에틸렌의 제조 방법:

(a) 에틸렌을 제1 반응기 내에서 중합하여 저분자량 에틸렌 호모폴리머를 제조하는 단계;

(b) 에틸렌 및 α -올레핀 코모노머를 제2 반응기 내에서 중합하여 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머를 제조하는 단계; 및

(c) 에틸렌 및 α -올레핀 코모노머를 제3 반응기 내에서 중합하여 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머를 제조하는 단계.

청구항 19

제16항에 따른 제조 방법에 의해 수득가능한 폴리에틸렌.

청구항 20

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 폴리에틸렌을 포함하는 조성물.

청구항 21

제20항에 있어서,

80℃의 온도에서 8.5 MPa의 하중으로 ISO16770에 따라 측정 시, 20 시간 초과 FNCT 파괴 시간을 갖는 조성물.

청구항 22

제20항에 있어서,

+23℃에서 압축 성형된 시험편에 대하여 ISO179-1/1eA에 따라 측정시, 12 kJ/m² 초과 샤르피 충격 강도(Charpy Impact)를 갖는 조성물.

청구항 23

제20항에 있어서,

디지털 쇼어 경도계(shoremeter)에 따라 측정시, 적어도 50의 쇼어 경도(Shore hardness)를 갖는 조성물.

청구항 24

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 폴리에틸렌; 또는 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 폴리에틸렌을 포함하는 조성물을 포함하는 물품.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 물품은 파이프인 물품.

청구항 26

제24항에 따른 물품의 제조 방법으로서,

상기 폴리에틸렌 또는 상기 조성물을 성형하는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 (i) 20 중량% 내지 70 중량%의 저분자량 에틸렌 폴리머; (ii) 20 중량% 내지 70 중량%의 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머; 및 (iii) 0.5 중량% 내지 9.5 중량%의 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머;를 포함하는 다중모드 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 폴리에틸렌의 제조 방법, 상기 폴리에틸렌을 포함하는 조성물 및 상기 폴리에틸렌 또는 그 조성물을 사용한 물품의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 물품 자체, 특히 파이프는 본 발명의 추가적인 측면이다.

배경 기술

[0002] 폴리에틸렌(PE)는 종종 압력하에서 물 및 가스 분배용으로 사용되는 파이프의 제조를 위해 가장 흔히 사용되는 재료이다. 주요 관심 영역은 HDPE 파이프용 폴리에틸렌이다. 이는 배위 촉매를 사용하여 중간 정도의 압력(moderate pressure) 하에서 중합된 폴리에틸렌을 이용한다.

[0003] HDPE 파이프의 제조를 위해 사용되는 폴리에틸렌은 특정 요건들을 충족하여야 한다. HDPE 파이프는 종종 높은 내부 압력에서 사용되고, 외부 기계적 힘에 가해진다. 보통 전체 압력은 이 폴리머의 항복 응력(yield stress)보다 상당히 아래임에도 불구하고, 기계적 파괴(mechanical failure)는 상기 폴리머가 화학적으로 열화되기 전에 거의 항상 일어난다. 일반적으로 이는 항복 응력을 초과하는 결함 주위의 강한 국지적인 응력 분포를 야기하는 폴리에틸렌 파이프 내의 마이크로미터 크기의 국지적 이질성(local heterogeneities)의 존재 때문인 것으로 받아들여진다. 이러한 항복 집중은 잔금균열 피브릴(craze fibril)의 파열에 의한 잔금균열의 형성 및 성장을 유발한다. 따라서, 이 분명한 취성 파괴 모드(brittle failure mode), 소위 저속 균열 성장(slow crack growth: SCG)이 관찰되고, 폴리에틸렌 파이프의 수명을 제한한다.

[0004] 폴리에틸렌 파이프는 이의 유연성, 변형성 및 긴 길이로 입수가능성 때문에 비정상적인 파이프 설치에 특히 적합하다. 현대 리라이닝(relining) 기술의 광범위한 사용 및 빠른 파이프 설치 관행은, 높은 재료 요건 및 성능 보장, 특히 이러한 기술에 내재되어 있으며 SCG를 촉진하는 스크래치, 노치(notch), 새김눈(nick) 및 충돌(impingement)의 영향에 대한 성능 보장을 요구한다. 현대 노딕(no-dig) 또는 비굴착(trenchless) 설치법(예를 들면, 파이프 파열(bursting), 수평 방향 드릴링(drilling))에 의해 파이프를 설치하는 경우, 파이프는 지면을 수평적으로 통과하도록 끌려진다. 종종 지면, 예를 들면 도로 및 다른 설치장치의 표면이 방해받을 필요가 없고, 설치비가 상당히 감소된다는 매우 유리한 점이 있는 반면에, 노딕법은 돌출된 돌, 바위 등이 종방향(longitudinal direction)에서 파이프의 외부 표면을 스크래치하는 경향이 높다는 단점을 부여한다. 더욱이,

이러한 종방향 스크래치의 하부에서, 압력이 파이프 내부에서 가해지는 경우, 매우 높은 국지적인 접선 방향의 응력(tangential stress)이 있을 수 있다. 따라서, 불행하게도, 이러한 스크래치는 매우 해로운데, 이는 그렇지 않으면 심지어 결코 시작되지 않을 벽을 통한 균열의 전파를 종종 시작하기 때문이다. 추가적으로, HDPE 파이프는 연마제 슬러리를 인도하기 위해, 예를 들면 채광 작업용에서 때때로 사용된다. 이러한 용도를 위하여, 파이프는 높은 내마모성(abrasion resistance)을 갖는 것이 중요하다.

[0005] 개시된 임의의 균열의 SCG에 의한 전파뿐만 아니라 균열의 개시에 대해서도 우수한 저항성을 갖는 폴리에틸렌은 더 나은 그리고 더 길게 지속되는 파이프 및 파이프 제조에 사용되는 폴리에틸렌 물량이 더더욱 증가하는 것을 가능하게 할 수 있다. 특히, 내마모성을 갖는 파이프가 매력적이다.

[0006] 사용 시 내부 압력을 갖는 HDPE 파이프에 대한 다른 중요한 잠재적인 파괴 모드는 고속 균열 전파(rapid crack propagation: RCP)이다. 높은 RCP를 갖는 파이프 내부의 가스 압력을 완화시키는 것 없이 종방향 균열이 개시되는 경우, 상기 균열은 더욱 벌어지려는 경향이 있을 것이어서, 파이프를 매우 빠르고 긴 길이에 걸쳐서 쪼개서 벌어지게 한다. 그러나, 낮은 RCP 특성을 갖는 파이프에서, 파이프의 쪼개짐은 짧은 길이 후 멈춰질 것이다. 따라서, RCP에 대한 우수한 저항성을 갖는 폴리에틸렌이 파이프의 제조용으로 특히 바람직하다.

[0007] 폴리에틸렌이 압력 파이프 응용을 위하여 보유하여야 하는 다음의 몇몇 중요한 특성이 있다:

[0008] 1) 저속 균열 성장(SCG) 저항성

[0009] 2) 고속 균열 전파(RCP) 저항성

[0010] 3) (예를 들면, MFR₅에 의해 나타내는 바와 같은) 파이프 압출이 가능한 가공성

[0011] 4) (예를 들면, 경도, 내스크래치 및 내마모성에 의해 나타내는 바와 같은) 스크래치/함몰(depression)에 대한 저항성

[0012] 5) 파이프의 후속 파열을 갖는 연성 벌짐(ductile bulging)에 대한 저항성.

[0013] SCG 및 RCP 저항성은 존재하는 결함으로부터 균열이 전파되기 쉽지 않다는 것을 의미하고, 스크래치 및 함몰에 대한 저항성은 균열을 유발할 수 있는 결함이 일어나기 쉽지 않다는 것을 의미한다.

[0014] 문헌에는 SCG 향상은 보통 동시에 RCP 악화를 야기한다고 기술되어 있다. 이는 (보통 감소된 밀도에 상응하는) 증가된 코모노머의 수준은 SCG에 대해 이로운 반면, 코모노머의 감소된 수준은 RCP 및 연성 벌짐에 대해 이로운 것으로 보통 이야기되기 때문이다. 더욱이, MFR₅가 감소되는 경우, 이는 FCNT를 증가시킨다는 것이 알려져 있다. 그러나, 이는 용인되지 않을 것인데, 폴리머를 파이프 압출하기 위해서는, MFR₅가 가공성을 위해 통상적으로 사용되는 범위 내에서 유지되어야만 하기 때문이다. 또한, 스크래치에 대한 내마모성이 최대값에서 유지되어야만, 균열이 발달하려는 경향을 증가시키는 결함이 최소화된다. 동일한 이유에서, 폴리머의 경도는 최대화되어야만 한다. 일반적으로, 폴리에틸렌의 경도는 결정성이 증가됨에 따라, 라멜라(lamellar) 두께를 증가시킴에 따라 증가한다. 반면에, SCG에 대한 저항성은 결정성이 감소함에 따라 증가한다고 알려져 있다.

[0015] 이러한 반대로 작용하는 요인들은 필요한 특성의 균형, 예를 들면 RCP, 경도, 내마모성뿐 아니라 가공성에 불리하게 영향을 미치지 않으면서 향상된 SCG를 갖는 파이프의 제조를 위한 폴리에틸렌을 개발하는 것을 매우 어렵게 만든다.

[0016] SCG에 대한 HDPE의 저항성은 보통 HDPE의 내환경 응력 균열성(environmental stress crack resistance : ESCR)을 측정함으로써 결정된다. RCP에 대한 HDPE의 저항성은 보통 HDPE의 내충격성을 측정함으로써 결정된다.

[0017] 현재 HDPE 파이프에 이용되는 폴리머는 주로 다음의 두 가지 유형이다:

[0018] 1) 단일 반응기 내에서 제조되고, Cr(필립스) 촉매를 갖는 단일모드(monomodal) Cr HDPE. 이러한 기술은 요구가 많은 압력 파이프 응용에 대하여 상대적으로 열악한 특성 프로파일을 부여한다.

[0019] 2) 직렬로 운전하는 다음의 2 개의 반응기로 제조된 이중모드(Bimodal) 지글러 HDPE; 저분자량 호모폴리머를 제조하는 하나의 반응기 및 코모노머 함유 고분자량 폴리머를 제조하는 하나의 반응기. 이러한 기술은 단일 모드 Cr HDPE에 비하여 더 나은 물성 프로파일을 부여한다.

[0020] 또한, 선행 기술은 파이프 제조용 몇몇 새로운 폴리에틸렌을 제안해왔다. 예를 들면, US 2009/0105422는 다중 모드 분자 질량 분포를 갖고 45 중량% 내지 55 중량%의 저분자량 에틸렌 호모폴리머, 20 중량% 내지 40 중량%의

고분자량 코폴리머(상기 코폴리머는 에틸렌 및 4 개 내지 8 개의 탄소를 갖는 다른 올레핀을 포함함) 및 15 중량% 내지 30 중량%의 초고분자량 에틸렌 코폴리머를 포함하는 폴리에틸렌 성형 조성물을 개시한다. 상기 폴리에틸렌은 내환경 응력 균열성, 기계적 강도 및 가공 거동(processing behaviour)의 향상된 조합을 갖는 것으로 이야기된다. US' 422의 실시예는 50 중량%의 저분자량 에틸렌 호모폴리머, 32 중량%의 고분자량 에틸렌/1-부텐 코폴리머 및 18 중량%의 초고분자량 에틸렌/1-부텐 코폴리머를 포함하는 삼중모드(trimodal) 폴리에틸렌이 비교예 이중 모드 폴리에틸렌에 비하여 향상된 ESCR을 가짐을 보여준다. 또한, 상기 실시예는 상기 삼중모드 폴리에틸렌의 기계적 성능, 특히 노치드 충격 인성(notched impact toughness) 및 인장 크리프(tensile creep)는 이중모드 비교예의 값과 대체로 유사함을 보여준다. 내스크래치성은 언급되지 않는다.

[0021] US 6,713,561은 유사한 방식으로 제조된 유사한 폴리에틸렌 성형 조성물을 개시하고, 상기 폴리에틸렌 성형 조성물이 그 용융물의 높은 팽윤 속도(swelling rate)뿐만 아니라, 더 나은 응력 균열 저항성(stress cracking resistance)에 대한 강성(stiffness)의 비를 제공함을 교시한다. 상세하게는, 상기 용융물의 높은 팽윤 속도는 취입 성형(blow moulding)에 의해 병 및 용기(canister)와 같은 물품의 제조에 유리하다. US' 561의 실시예는 상응하는 이중모드 조성물에 비하여, 상기 폴리에틸렌 성형 조성물은 유사한 굴곡 크리프 저항성(flexural creep resistance)뿐만 아니라 향상된 응력 균열 저항성 및 팽윤 속도를 갖는다는 것을 보여준다.

[0022] US 7,829,646은 Cr/알루미늄포스페이트 촉매를 갖는 하나의 중합 단계로 HDPE 파이프 재료를 제조하는 것이, 2 단계로 지글러 촉매(Ziegler catalyst)를 사용하는 경우뿐만 아니라 하나의 단계로 통상적인 Cr 촉매를 사용하는 경우보다 더욱 유리한 내마모성을 부여한다는 점을 개시한다.

[0023] 그러나, RCP에 대해 부정적인 영향이 없고 동시에 경도 및/또는 내마모성 및/또는 내스크래치성을 유지하거나 또는 향상시키면서 이중모드 폴리에틸렌에 비하여 향상된 SCG를 제공하는 파이프의 제조를 위한 다중모드 폴리에틸렌을 개시하는 선행 기술 문헌은 없다. 상기한 경도 및 내마모성의 특성은 디텐트(detent), 노치, 및 균열을 순차적으로 개시할 수 있는 결합의 생성을 최소화하면서, 향상된 SCG 성능이 균열이 생겼더라도 하더라도 상기 균열은 더 긴 시간에 걸쳐서 생기기 때문에 이에 의해 파이프의 사용 기간을 향상시키는 것을 의미하므로 이러한 폴리에틸렌은 특히 매력적이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0024] 따라서, RCP의 감소 없이 동시에 향상된 SCG를 나타내는 파이프의 제조를 위한 폴리에틸렌에 대한 요구가 여전히 존재한다. 추가적으로, 현재의 이중모드 폴리에틸렌 파이프에 비하여 유사하거나 또는 증가된 내마모성 및/또는 경도 및/또는 내스크래치성, 및 이에 따라 감소된 SCG-개시 스크래치가 일어날 가능성을 보여주는 폴리에틸렌이 특히 매력적일 것이다. 물론 임의의 새롭게 개발된 폴리에틸렌은 또한 파이프 응용을 위해 용인되는 범위 내, 예를 들면 0.2 g/10 분 내지 1.4 g/10의 MFR₅에 의해 나타내는 바와 같이 가공가능하여야 한다.

[0025] 여기에서 놀랍게도, 다중모드 폴리에틸렌(바람직하게는 삼중모드 조성을 갖는 폴리에틸렌 및/또는 이중모드 또는 삼중모드 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌) 및 상대적으로 소량(예를 들면, 0.5 중량% 내지 9.5 중량%의 폴리에틸렌)의 상대적으로 고분자량 에틸렌 코폴리머를 포함하는 것이 상기 매우 바람직한 특성의 조합을 나타낸다는 것이 발견되었다. 소량의 상대적으로 고분자량 에틸렌 코폴리머가 존재하는 경우, SCG가 다른 중요한 특성(예를 들면, RCP, 경도, 내마모성, 내스크래치성 및 가공성)에 대한 악영향 없이 향상되는 정도는 놀랍다. 심지어, SCG, 경도 및 내스크래치성은 상기 폴리머 조성물이 더 많은 양의 고분자량 에틸렌 코폴리머를 갖는 경우보다 더 작은 양을 갖는 경우에 더욱 나아진다는 증거도 있다.

[0026] 추가적으로 중요한 사안은 본 발명의 다중모드 폴리에틸렌을 제조하는 방법이다. 이러한 폴리머는 예를 들면, 개별적으로 중합된 폴리머의 압출 블렌딩에 의해 또는 순차적인 중합에 의해 제조될 수 있다. 순차적인 중합이 사용되는 경우, 일반적으로 폴리머는 증가된 분자량 및/또는 증가된 코모노머 함량 또는 감소된 분자량 및/또는 감소된 코모노머 함량의 순서로 제조된다.

과제의 해결 수단

[0027] 제1 측면에 있어서, 본 발명은 다음을 포함하는 폴리에틸렌을 제공한다:

[0028] (i) 20 중량% 내지 70 중량%의 저분자량 에틸렌 폴리머;

- [0029] (ii) 20 중량% 내지 70 중량%의 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머; 및
- [0030] (iii) 0.5 중량% 내지 9.5 중량%의 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머.
- [0031] 바람직하게는 상기 폴리에틸렌은 다중모드이다. 바람직하게는 상기 폴리에틸렌은 다중모드 분자량 분포를 갖는다. 바람직하게는 상기 폴리에틸렌은 다중모드 조성을 갖는다.
- [0032] 추가적인 측면에 있어서, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 폴리에틸렌의 제조 방법으로서, 상기 방법은 에틸렌 및, 필요시 적어도 1종의 다른 α -올레핀을 중합하여 상기 폴리에틸렌을 수득하는 단계를 포함하고, 상기 중합은 적어도 3 개의 단계로 수행되는 폴리에틸렌의 제조 방법을 제공한다.
- [0033] 추가적인 측면에 있어서, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 방법에 의해 수득 가능한 폴리에틸렌을 제공한다.
- [0034] 추가적인 측면에 있어서, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 폴리에틸렌을 포함하는 조성물을 제공한다.
- [0035] 추가적인 측면에 있어서, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 폴리에틸렌 또는 상기 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 물품을 제공한다.
- [0036] 바람직한 일 구현예에 있어서, 상기 물품은 파이프이다.
- [0037] 추가적인 측면에 있어서, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 폴리에틸렌 또는 상기 정의된 바와 같은 조성물을 성형, 예를 들면 취입 성형하는 단계를 포함하는 상기 정의된 바와 같은 물품의 제조 방법을 제공한다.
- [0038] 추가적인 측면에 있어서, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 폴리에틸렌 또는 상기 정의된 바와 같은 조성물의 파이프의 제조에 있어서의 용도를 제공한다.
- [0039] 추가적인 측면에 있어서, 본 발명은 다음을 포함하는 폴리에틸렌의 제조 방법을 제공한다:
- [0040] (i) 20 중량% 내지 70 중량%의 저분자량 에틸렌 폴리머;
- [0041] (ii) 20 중량% 내지 70 중량%의 제1 고분자량 에틸렌 폴리머; 및
- [0042] (iii) 0.5 중량% 내지 30 중량%의 제2 고분자량 에틸렌 폴리머;를 포함하는 폴리에틸렌의 제조 방법으로서,
- [0043] 상기 방법은 다음의 순차적인 단계들 (a) 내지 (c)를 포함한다:
- [0044] (a) 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 코모노머를 제1 반응기 내에서 중합하여 저분자량 에틸렌 폴리머를 제조하는 단계;
- [0045] (b) 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 코모노머를 제2 반응기 내에서 중합하여 제2 고분자량 에틸렌 폴리머를 제조하는 단계; 및
- [0046] (c) 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 코모노머를 제3 반응기 내에서 중합하여 제1 고분자량 에틸렌 폴리머를 제조하는 단계.
- [0047] 바람직하게는 상기 폴리에틸렌은 다중모드이다. 바람직하게는 상기 폴리에틸렌은 다중모드 분자량 분포를 갖는다. 바람직하게는 상기 폴리에틸렌은 다중모드 조성을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0048] 정의
- [0049] 본 명세서에서 사용되는 용어 "폴리에틸렌"은 적어도 50 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 75 중량%, 더더욱 바람직하게는 적어도 85 중량% 및 더더욱 바람직하게는 적어도 90 중량%의 에틸렌으로부터 유도된 단위를 포함하는 폴리머를 지칭한다.
- [0050] 본 명세서에서 사용되는 용어 "에틸렌 호모폴리머"는 에틸렌으로부터 유도되는 반복 단위로 본질적으로 이루어진 폴리머를 지칭한다. 예를 들어, 호모폴리머는 적어도 99 중량%, 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 99.9 중량% 및 더더욱 바람직하게는 적어도 99.95 중량%, 예를 들면 100 중량%의 에틸렌으로부터 유도된 단위를 포함할 수 있다.
- [0051] 본 명세서에서 사용되는 용어 "에틸렌 코폴리머"는 에틸렌 및 적어도 하나의 다른 모노머로부터의 반복 단위를 포함하는 폴리머를 지칭한다. 전형적인 코폴리머에서, 적어도 0.05 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 0.1 중량% 및 더더욱 바람직하게는 적어도 0.4 중량%의 반복 단위가 에틸렌 이외의 적어도 1종의 모노머로부터 유도

된다. 전형적으로 에틸렌 코폴리머는 15 중량% 초과인 에틸렌 이외의 모노머로부터 유도된 반복 단위를 포함하지 않을 수 있다.

- [0052] 본 명세서에서 사용되는 "중량%"는 달리 표시되지 않는 한 폴리에틸렌의 중량에 관하여 나타낸다.
- [0053] 본 명세서에서 사용되는 용어 "저(lower)" 및 "고(higher)"는 상대적으로 사용된다. 따라서, 저분자량 에틸렌 폴리머는 고분자량 폴리머보다 낮은 분자량을 갖는다.
- [0054] 본 명세서에서 사용되는 용어 "LMW 폴리머"는 저분자량 에틸렌 폴리머를 지칭한다.
- [0055] 본 명세서에서 사용되는 용어 "HMW1"은 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머를 지칭한다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "HMW2"는 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머를 지칭한다. HMW1 및 HMW2 각각은 LMW 폴리머보다 높은 분자량을 갖는다. HMW1 또는 HMW2 중 어느 하나가 가장 높은 분자량을 가질 수 있거나, 또는 이들은 동일한 분자량을 가질 수 있다. 바람직하게는 따라서 본 발명의 폴리에틸렌은 이중모드 또는 삼중모드이다.
- [0056] 용어 "분자량"이 사용될 때마다, 달리 표시되지 않는 한 중량 평균 분자량을 의미한다.
- [0057] 본 명세서에서 사용되는 용어 "다중모드"는 복수의 성분들 또는 분획물을 포함하는 폴리머를 지칭하고, 상기 성분들 또는 분획물들은 하나의 스테이지(stage) 또는 단계에서 상이한 중합 조건 하에서 및/또는 다중활성부위(multisite) 촉매 시스템(예를 들면, 하나의 유형보다 많은 활성 부위를 갖는 시스템)을 사용하거나 및/또는 중합 스테이지 또는 단계에서 2중 이상의 상이한 촉매를 사용하여 성분들에 대하여 상이한 중량 평균 분자량 및 분자량 분포 및/또는 상이한 코모노머 함량을 나눔으로써 제조된다. 상기 접두어 "다중"은 폴리머 중에 존재하는 상이한 성분들의 수를 지칭한다. 따라서, 예를 들면, 단지 3종의 성분들로 이루어진 폴리머는 "삼중모드"로 불린다.
- [0058] 본 명세서에서 사용되는 용어 "다중모드 조성물"은 복수의 성분들 또는 분획물들을 포함하는 조성물을 지칭하고, 상기 성분들 또는 분획물들은 조성물에서 각각 상이하다. 바람직하게는 성분들 또는 분획물들은 각각 상이한 구성 조성을 갖는다. 따라서, 예를 들면, 에틸렌 호모폴리머, 0.1 중량%의 코모노머를 포함하는 에틸렌 코폴리머 및 0.5 중량%의 코모노머를 포함하는 에틸렌 코폴리머를 포함하는 조성물은 다중모드 조성물, 특히 삼중모드 조성물이다.
- [0059] 본 명세서에서 사용되는 용어 "다중모드 분자량 분포"는 분자량 분포 곡선의 형태, 즉, 폴리머의 분자량의 함수에 따른 폴리머 중량 분획물의 그래프의 외형을 지칭한다. 다중모드 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌은 두 개 이상의 최대값들을 보여줄 수 있거나 또는 적어도 개별적인 성분들에 대한 곡선에 비하여 분명하게 넓혀질 수 있다. 추가적으로, 다중모드성(multimodality)은 성분들의 용융 또는 결정화 온도 곡선에서의 차이로서 나타날 수 있다. 대조적으로, 일정한 중합 조건하에서 제조된 하나의 성분을 포함하는 폴리머는 여기에서 단일모드로서 지칭된다.
- [0060] 본 명세서에서 사용되는 용어 "촉매 시스템"은 중합 반응을 촉진하는 총 활성 개체를 지칭한다. 통상적으로, 상기 촉매 시스템은 전이 금속 화합물(활성 부위 전구체) 및 상기 전이 금속 화합물을 활성화시킬 수 있는 (때때로 공촉매로 지칭되는) 활성제(activator)를 포함하는 배위 촉매 시스템이다.
- [0061] 본 명세서에서 사용되는 용어 "지글러 나타(Ziegler Natta: ZN)" 촉매는 바람직하게는 리간드와 시그마 결합된 전이 금속 성분(예를 들어 Ti) 및 활성제(예를 들면, Al 함유 유기금속 화합물)를 포함하는 촉매를 지칭한다. 바람직한 지글러 나타 촉매는 선택적으로 입자 건축 재료(particle building material)를 포함한다.
- [0062] 본 명세서에서 사용되는 용어 "슬러리 중합"은 상기 폴리머가 액체 내에서 고체로서 형성하는 중합을 지칭한다. 상기 액체는 폴리머의 모노머일 수 있다. 후자의 경우에 있어서, 상기 중합은 때때로 벌크 중합(bulk polymerisation)으로 지칭된다. 상기 용어 슬러리 중합은 때때로 초임계 중합, 즉 폴리머가, 그 임계점, 또는 상기 유체가 혼합물인 경우 유사 임계점(pseudocritical point)에 비교적 근접해 있는 유체 내에 현탁된 고체인 중합으로서 당해 기술 분야에서 지칭되는 것을 포함한다. 유체의 압축률 인자(compressibility factor)가 임계 압축률 인자, 또는 혼합물의 경우 유사 임계 압축률 인자의 2 배 미만인 경우, 유체는 비교적 그 임계점에 근접해 있는 것으로 간주될 수 있다.
- [0063] 본 명세서에서 사용되는 용어 "다단식 중합(multistage polymerisation)"은 2 개 이상의 단계로 수행되는 중합을 지칭한다. 일반적으로, 각각의 단계는 별개의 반응기 내에서 수행된다. 상기 용어 다단식 중합은 다단계 중합으로 교환적으로 사용된다.

- [0064] 폴리에틸렌
- [0065] 물품(예를 들면, 파이프)으로의 가공을 위한 최종 폴리에틸렌은 종종 하기 기술되는 바와 같이 통상적으로 폴리에틸렌 합성이 완료된 후 농축된 마스터배치(masterbatch)로의 폴리에틸렌 내로 컴파운딩되는 카본 블랙 및 착색제(colourant)와 같은 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 폴리에틸렌에 관련된 하기 상세한 설명은 명시적으로 진술되지 않는 한 폴리에틸렌 자체를 지칭하고, 임의의 추가적인 첨가제를 포함하지 않는다.
- [0066] 본 발명의 폴리에틸렌은 바람직하게는 다중모드이다. 바람직하게는, 폴리에틸렌은 다중모드(예를 들면, 이중모드 또는 삼중모드) 분자량 분포를 갖는다. 바람직하게는 폴리에틸렌은 다중모드(예를 들면, 삼중모드) 조성물을 갖는다.
- [0067] 본 발명의 폴리에틸렌 중에 존재하는 에틸렌 모노머의 총량은 바람직하게는 50 중량% 내지 99.9 중량%, 더욱 바람직하게는 50 중량% 내지 99.5 중량%, 더더욱 바람직하게는 75 중량% 내지 99.0 중량%, 예를 들면 85 중량% 내지 97 중량%이다. 특히 바람직하게는, 폴리에틸렌 중 에틸렌 모노머의 총량은 92 중량% 내지 99.8 중량%, 더욱 바람직하게는 98 중량% 내지 99.9 중량%이다.
- [0068] 본 발명의 폴리에틸렌의 총 코모노머의 함량은 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 0.2 중량% 내지 5 중량% 및 더더욱 바람직하게는 0.3 중량% 내지 3 중량%이다. 여기에서 폴리머 중에 존재하는 특정한 모노머의 양이 특정한 양으로 진술되는 경우, 모노머는 반복 단위의 형태로 폴리머 중에 존재하는 것으로 이해된다. 당업자는 임의의 특정한 모노머에 대하여 무엇이 반복단위인 지를 쉽게 결정할 수 있다. 코모노머는 바람직하게는 1종 이상의(예를 들면, 1종의) α -올레핀이다. 특히 바람직하게는, 코모노머는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 그러나, 바람직하게는 α -올레핀은 1-부텐이다.
- [0069] 본 발명의 폴리에틸렌은 바람직하게는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)이다. HDPE는 상대적으로 낮은 고유 중량(inherent weight), 그러나 높은 기계적 강도, 내부식성 및 내화학적, 및 장기 안정성을 갖는 이점을 갖는다. 바람직하게는, 본 발명의 폴리에틸렌은 935 kg/m^3 내지 910 kg/m^3 , 더욱 바람직하게는 935 kg/m^3 내지 970 kg/m^3 , 더더욱 바람직하게는 940 kg/m^3 내지 965 kg/m^3 , 더더욱 바람직하게는 945 kg/m^3 내지 962 kg/m^3 의 밀도를 갖는다.
- [0070] 본 발명의 폴리에틸렌은 바람직하게는 0.05 g/10분 내지 2.0 g/10분, 더욱 바람직하게는 0.05 g/10분 내지 1.0 g/10분, 더더욱 바람직하게는 0.1 g/10분 내지 0.75 g/10분, 더더욱 바람직하게는 0.15 g/10분 내지 0.6 g/10분의 MFR₅를 갖는다. 이는 파이프 응용의 용인가능한 범위이며, 즉, 이는 폴리에틸렌이 압출 성형될 수 있음을 보장한다.
- [0071] 본 발명의 폴리에틸렌은 바람직하게는 2.6 내지 10, 더욱 바람직하게는 2.9 내지 8 및 더더욱 바람직하게는 3 내지 6의 FRR(MFR₅/MFR₂)을 갖는다.
- [0072] 본 발명의 폴리에틸렌은 바람직하게는 100℃ 내지 140℃, 더욱 바람직하게는 110℃ 내지 138℃ 및 더더욱 바람직하게는 120℃ 내지 135℃의 용융 온도를 갖는다.
- [0073] 본 발명의 폴리에틸렌의 Mn(수 평균 분자량)은 바람직하게는 1,000 g/mol 내지 50,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 3,000 g/mol 내지 40,000 g/mol 더더욱 바람직하게는 5,000 g/mol 30,000 g/mol이다. 본 발명의 폴리에틸렌의 중량 평균 분자량(Mw)은 바람직하게는 100,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 150,000 g/mol 내지 750,000 g/mol 및 더더욱 바람직하게는 200,000 g/mol 내지 500,000 g/mol이다.
- [0074] 본 발명의 폴리에틸렌은 다중모드이다. 특히 바람직하게는, 본 발명의 폴리에틸렌은 이중모드 또는 삼중모드, 예를 들면 삼중모드이다. 바람직하게는, 본 발명의 분자량 분포(Mw/Mn)는 5 내지 100, 더욱 바람직하게는 10 내지 50이다.
- [0075] 본 발명의 폴리에틸렌의 삼중모드성 및 넓은 분자량 분포는 매력적인 폴리머 특성의 균형이 달성될 수 있음을 보장한다. 특히, 소량, 예를 들면 0.5 중량% 내지 9.5 중량%의 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머, 특히 초고분자량 에틸렌 코폴리머의 존재는 높은 RCP에 대한 저항성, 내스크래치성 및 경도뿐만 아니라 우수한 SCG 저항성을 갖는 폴리에틸렌을 낳는다.

- [0076] 저분자량 폴리머
- [0077] 본 발명의 폴리에틸렌 중에 존재하는 저분자량 폴리머는 에틸렌 호모폴리머 또는 에틸렌 코폴리머일 수 있다. 바람직한 코폴리머는 1종 이상의(예를 들면, 1종의) α -올레핀을 포함한다. 바람직한 α -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는 α -올레핀은 1-부텐이다. 그러나, 바람직하게는, 저분자량 에틸렌 폴리머는 에틸렌 호모폴리머이다.
- [0078] 바람직하게는, 저분자량 에틸렌 폴리머는 920 kg/m^3 내지 980 kg/m^3 , 더욱 바람직하게는 920 kg/m^3 내지 970 kg/m^3 의 밀도를 갖는다. 일부 경우에 있어서, 저분자량 에틸렌 폴리머는 바람직하게는 930 kg/m^3 내지 965 kg/m^3 , 더욱 바람직하게는 940 kg/m^3 내지 960 kg/m^3 의 밀도를 갖는다. 그러나, 더더욱 바람직하게는, 저분자량 에틸렌 폴리머는 960 kg/m^3 내지 975 kg/m^3 , 더욱 바람직하게는 967 kg/m^3 내지 972 kg/m^3 의 밀도를 갖는다.
- [0079] 바람직하게는, 저분자량 에틸렌 폴리머는 10 g/10분 내지 5000 g/10분 , 더욱 바람직하게는 20 g/10분 내지 2000 g/10분 및 더더욱 바람직하게는 50 g/10분 내지 1500 g/10분 의 MFR_2 를 갖는다.
- [0080] 저분자량 에틸렌 폴리머는 바람직하게는 2.6 내지 10, 더욱 바람직하게는 2.9 내지 8 및 더더욱 바람직하게는 3 내지 6의 FRR ($\text{MFR}_5/\text{MFR}_2$)을 갖는다.
- [0081] 저분자량 에틸렌 폴리머는 바람직하게는 120°C 내지 140°C , 더욱 바람직하게는 125°C 내지 138°C 및 더더욱 바람직하게는 127°C 내지 135°C 의 용융 온도를 갖는다.
- [0082] 저분자량 에틸렌 폴리머의 Mn 은 바람직하게는 $1,000 \text{ g/mol}$ 내지 $100,000 \text{ g/mol}$, 더욱 바람직하게는 $1,500 \text{ g/mol}$ 내지 $80,000 \text{ g/mol}$ 및 더더욱 바람직하게는 $2,000 \text{ g/mol}$ 내지 $60,000 \text{ g/mol}$, 예를 들면, $2,500 \text{ g/mol}$ 내지 $5,000 \text{ g/mol}$ 이다. 저분자량 에틸렌 폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)은 바람직하게는 $5,000 \text{ g/mol}$ 내지 $150,000 \text{ g/mol}$, 더욱 바람직하게는 $10,000 \text{ g/mol}$ 내지 $100,000 \text{ g/mol}$ 및 더더욱 바람직하게는 $15,000 \text{ g/mol}$ 내지 $80,000 \text{ g/mol}$, 예를 들면, $17,000 \text{ g/mol}$ 내지 $35,000 \text{ g/mol}$ 이다.
- [0083] 저분자량 에틸렌 폴리머의 Mw/Mn 은 바람직하게는 3 내지 18, 더욱 바람직하게는 4 내지 15 및 더더욱 바람직하게는 5 내지 13이다.
- [0084] 본 발명의 폴리에틸렌 중에 존재하는 저분자량 에틸렌 폴리머의 양은 바람직하게는 30 중량% 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게는 35 중량% 내지 65 중량%, 더더욱 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량% 및 더더욱 바람직하게는 45 중량% 내지 55 중량%이고, 여기서 중량%는 상기 폴리에틸렌의 중량을 기준으로 한다.
- [0085] 바람직하게는, 저분자량 에틸렌 폴리머는 지글러 나타 폴리머, 즉, 지글러 나타 촉매에 의한 중합에 의해 제조된 것이다.
- [0086] 제1 고분자량 폴리머
- [0087] 본 발명의 폴리에틸렌 중에 존재하는 제1 고분자량 폴리머는 에틸렌 코폴리머이다. 바람직한 코폴리머는 1종 이상의(예를 들면, 1종의) α -올레핀을 포함한다. 바람직한 α -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는 코모노머는 1-부텐, 즉 바람직하게는 제1 고분자량 폴리머는 에틸렌 1-부텐 코폴리머이다.
- [0088] 제1 고분자량 에틸렌 폴리머 중에 존재하는 에틸렌 모노머의 양은 바람직하게는 50 중량% 내지 99.9 중량%, 더욱 바람직하게는 50 중량% 내지 99.5 중량%이다. 일부 제1 고분자량 폴리머에서, 존재하는 에틸렌 모노머의 양은 코폴리머의 중량을 기준으로 바람직하게는 75 중량% 내지 99.0 중량%, 예를 들면 85 중량% 내지 97 중량%이다. 더욱 바람직한 제1 고분자량 폴리머에서, 존재하는 에틸렌 모노머의 양은 코폴리머의 중량을 기준으로 바람직하게는 90 중량% 내지 99.8 중량% 및 더욱 바람직하게는 98 중량% 내지 99.7 중량%이다. 제1 고분자량 폴리머의 총 코모노머의 함량은 코폴리머의 중량을 기준으로 바람직하게는 0.1 중량% 내지 9.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.2 중량% 내지 4.5 중량% 및 더더욱 바람직하게는 0.3 중량% 내지 2.5 중량%이다. 바람직하게는, 제1 고분자량 폴리머 중의 (중량% 기준으로) 코모노머의 함량은 저분자량 코폴리머 보다 200% 초과, 더욱 바람직

하계는 400% 초과, 더더욱 바람직하계는 900% 초과하여 높다.

- [0089] 바람직하계는, 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머는 880 kg/m^3 내지 960 kg/m^3 , 더욱 바람직하계는 880 kg/m^3 내지 940 kg/m^3 의 밀도를 갖는다. 일부 구현예에 있어서, 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머는 890 kg/m^3 내지 930 kg/m^3 및 더욱 바람직하계는 890 kg/m^3 내지 920 kg/m^3 의 밀도를 갖는다. 그러나, 더욱 바람직하계는, 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머는 920 kg/m^3 내지 955 kg/m^3 , 더욱 바람직하계는 930 kg/m^3 내지 950 kg/m^3 의 밀도를 갖는다.
- [0090] 바람직하계는, 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머는 0.1 g/10분 내지 10 g/10분의 MFR_{21} , 더욱 바람직하계는 0.2 g/10분 내지 5 g/10분의 MFR_{21} 및 더더욱 바람직하계는 0.3 g/10분 내지 4 g/10분의 MFR_{21} 을 갖는다.
- [0091] 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머는 바람직하계는 2.6 내지 10, 더욱 바람직하계는 2.8 내지 8 및 더더욱 바람직하계는 3 내지 6의 $\text{FRR}(\text{MFR}_5/\text{MFR}_2)$ 을 갖는다.
- [0092] 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머의 Mn 은 바람직하계는 10,000 g/mol 내지 150,000 g/mol, 더욱 바람직하계는 20,000 g/mol 내지 125,000 g/mol 및 더더욱 바람직하계는 30,000 g/mol 내지 100,000 g/mol이다.
- [0093] 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)은 바람직하계는 저분자량 에틸렌 폴리머의 Mw 보다 높다. 바람직하계는, 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머의 Mw 는 저분자량 에틸렌 폴리머의 Mw 보다 100% 초과, 더욱 바람직하계는 200% 초과 및 더더욱 바람직하계는 400% 초과하여 높다. 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)은 바람직하계는 100,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 더욱 바람직하계는 150,000 g/mol 내지 800,000 g/mol 및 더더욱 바람직하계는 200,000 g/mol 내지 700,000 g/mol이다.
- [0094] 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머의 Mw/Mn 은 바람직하계는 3 내지 25, 더욱 바람직하계는 4 내지 20 및 더더욱 바람직하계는 5 내지 18이다.
- [0095] 본 발명의 폴리에틸렌 중에 존재하는 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머의 양은 바람직하계는 30 중량% 내지 70 중량%, 더욱 바람직하계는 35 중량% 내지 65 중량%, 더더욱 바람직하계는 40 중량% 내지 60 중량% 및 더더욱 바람직하계는 40 중량% 내지 50 중량%이고, 여기서 중량%는 상기 폴리에틸렌의 중량을 기준으로 한다.
- [0096] 바람직하계는, 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머는 지글러 나타 폴리머, 즉, 지글러 나타 촉매에 의한 중합에 의해 제조된 것이다.
- [0097] 제2 고분자량 폴리머
- [0098] 본 발명의 폴리에틸렌 중에 존재하는 제2 고분자량 폴리머는 에틸렌 코폴리머이다. 바람직한 코폴리머는 1종 이상의(예를 들면, 1종의) α -올레핀을 포함한다. 바람직한 α -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하계는 코모노머는 1-부텐, 즉 바람직하계는 제2 고분자량 폴리머는 에틸렌 1-부텐 코폴리머이다.
- [0099] 제2 고분자량 에틸렌 폴리머 중에 존재하는 에틸렌 모노머의 양은 코폴리머의 중량을 기준으로 바람직하계는 50 중량% 내지 99.5 중량%, 더욱 바람직하계는 75 중량% 내지 99.0 중량%, 예를 들면 85 중량% 내지 97 중량%이다. 제2 고분자량 폴리머 중 총코모노머의 함량은 코폴리머의 중량을 기준으로 바람직하계는 0.1 중량% 내지 30 중량%, 더욱 바람직하계는 0.5 중량% 내지 25 중량%, 더더욱 바람직하계는 1 중량% 내지 20 중량%, 예를 들면 2 중량% 내지 10 중량%이다.
- [0100] 바람직하계는, 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머는 제1 고분자량 코폴리머보다 더 높은 중량%의 코모노머 함량을 갖는다. 바람직하계는, 제2 고분자량 코폴리머 중의 (중량% 기준으로) 코모노머의 함량은 제1 고분자량 코폴리머 보다 50% 초과하여 높은, 더욱 바람직하계는 100% 초과하여 높은, 더더욱 바람직하계는 300% 초과하여 높다. 예를 들면, 저분자량 에틸렌 폴리머가 호모폴리머인 경우, 이는 다중모드, 특히 삼중모드를 갖는 폴리에틸렌 조성물을 제공한다.
- [0101] 바람직하계는, 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머는 875 kg/m^3 내지 935 kg/m^3 의 밀도를 갖는다. 일부 바람직한 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머는 885 kg/m^3 내지 920 kg/m^3 및 더욱 바람직하계는 890 kg/m^3 내지 915 kg/m^3 의 밀도를 갖는다. 그러나, 더욱 바람직한 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머는 890 kg/m^3 내지 930 kg/m^3 , 더욱 바람직하계는

905 kg/m³ 내지 925 kg/m³의 밀도를 갖는다.

- [0102] 바람직하게는, 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머는 0.001 g/10분 내지 40 g/10분, 더욱 바람직하게는 0.005 g/10분 내지 30 g/10분 및 더더욱 바람직하게는 0.006 g/10분 내지 20 g/10분, 특히 바람직하게는 0.007 g/10분 내지 10 g/10분, 예를 들면, 0.0075 g/10분 내지 1 g/10분의 MFR₂₁을 갖는다.
- [0103] 바람직하게는, 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머는 4.4 내지 20, 더욱 바람직하게는 6 내지 18 및 더더욱 바람직하게는 7 내지 15의 FRR(MFR₂₁/MFR₅)을 갖는다.
- [0104] 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머의 Mn은 바람직하게는 20,000 g/mol 내지 500,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 30,000 g/mol 내지 400,000 g/mol 및 더더욱 바람직하게는 40,000 g/mol 내지 300,000 g/mol이다.
- [0105] 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)은 바람직하게는 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머의 Mw 보다 높다. 더더욱 바람직하게는, 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머의 Mw는 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머의 Mw보다 5% 내지 1250%, 더욱 바람직하게는 10% 내지 1000% 및 더더욱 바람직하게는 15% 내지 750%, 예를 들면 30% 내지 300%이다. 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)은 바람직하게는 100,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 150,000 g/mol 내지 2,500,000 g/mol, 더더욱 바람직하게는 200,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol 및 특히 바람직하게는 500,000 내지 1,500,000이다. 이러한 폴리머는 초고분자량 에틸렌 코폴리머라고 간주될 수 있다.
- [0106] 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머의 Mw/Mn은 바람직하게는 3 내지 30, 더욱 바람직하게는 4 내지 25 및 더더욱 바람직하게는 5 내지 23이다.
- [0107] 본 발명의 폴리에틸렌 중에 존재하는 제2 분자량 에틸렌 코폴리머의 양은 바람직하게는 0.5 중량% 내지 9.5 중량%이다, 바람직하게는, 제2 분자량 에틸렌 코폴리머의 양은 1.0 중량% 초과, 예를 들면 1.2 중량% 또는 1.5 중량%이다. 바람직하게는, 제2 분자량 에틸렌 코폴리머의 양은 9.5 중량% 미만, 예를 들면 9.0 중량% 또는 8.5 중량%이다. 본 발명의 일부 폴리에틸렌에 있어서, 제2 분자량 에틸렌 코폴리머의 양은 바람직하게는 1.2 중량% 내지 8.5 중량%, 더욱 바람직하게는 1.0 중량% 내지 7.5 중량%, 더더욱 바람직하게는 1.5 중량% 내지 6.0 중량%, 더더욱 바람직하게는 3 중량% 내지 6 중량%이고, 여기서 중량%는 상기 폴리에틸렌의 중량을 기준으로 한다.
- [0108] 이론에 구속됨 없이, 가정하자면, 단지 소량으로 존재하는 에틸렌 코폴리머에 대한 상대적으로 많은 양의 코모노머의 도입은 코모노머가 더 짧은 사슬뿐만 아니라 코폴리머 중에 존재하는 더 긴 사슬 내로 혼입됨을 의미한다. 이는, 코폴리머 중에 존재하는 측쇄의 수준이 증가됨에 따라 사슬 얽힘(chain entanglement) 또한 증가된다는 것을 의미한다. 이러한 영향 모두는 향상된 SCG 성능에 기여할 것으로 믿어진다. 그러나, 동시에, 단지 소량의 폴리에틸렌만이 이러한 방식으로 개질되기 때문에, 선행 기술에서 일반적으로 관찰되는 바와 같이 RCP에 대한 악영향은 있다고 하더라도, 거의 없다.
- [0109] 바람직하게는, 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머는 지글러 나타 폴리머, 즉, 지글러 나타 촉매에 의한 중합에 의해 제조된다.
- [0110] 공정
- [0111] 본 발명의 폴리에틸렌은 여기서 정의된 바와 같은 에틸렌 폴리머 (i), (ii) 및 (iii)를 블렌딩함으로써 제조될 수 있다. 그러나, 더욱 바람직하게는, 본 발명의 폴리에틸렌은 단단식 중합 공정으로 제조된다. 폴리머가 단단식 공정으로 제조되는 경우, 반응기들은 병렬 또는 직렬로 배치될 수 있으나, 직렬의 배치가 바람직하다. 폴리머 성분들이 병렬 배치로 제조되는 경우, 균질화를 위하여 분말들은 바람직하게는 혼합되어 압출된다.
- [0112] 촉매 시스템
- [0113] 본 발명의 폴리에틸렌은 지글러 나타 촉매, 단일 부위 촉매 시스템 또는 전술된 촉매들의 조합을 사용하여 제조될 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 폴리에틸렌은 1종 이상의 지글러 나타 촉매 시스템을 사용하여 제조된다. 바람직하게는, 본 발명의 폴리에틸렌은 1종의 지글러 나타 촉매 시스템을, 예를 들면, 단단식 중합의 각각의 단계에서 사용함으로써 제조된다.
- [0114] 지글러 나타 촉매 시스템은 바람직하게는 전이 금속 성분 및 활성제를 포함한다. 바람직하게는, 전이 금속 성분이 중합 반응에 첨가되는 경우 고체 입자 내에 포함된다. 바람직하게는, 때때로 공촉매로서 지칭되는, 적어

도 일부 활성제가 액체 또는 용액의 형태로 중합 반응에 첨가된다.

- [0115] 지글러 나타 촉매 시스템
- [0116] 전이 금속 성분
- [0117] 촉매 시스템의 활성 부위는 전이 금속이다. 4족(예를 들면 Ti, Zr 및 Hf) 또는 5족(예를 들면, V, Nb 및 Ta) 전이 금속, 특히 4족 금속 및 특히 Ti가 바람직하다. 특히 바람직한 지글러 나타 촉매에서는, 4족 전이 금속(예를 들면 Ti)만이 존재한다.
- [0118] 촉매 시스템의 제조 중, 알콕시 또는 할로겐화 화합물, 특히 염화물의 형태의 전이 금속을 사용하는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는, Ti는, 촉매 시스템 제조 공정으로의 도입 단계에서, $TiCl_4$ 로서 제공된다.
- [0119] 건조된 고체 촉매 성분의 중량을 기준으로 최종 고체 촉매에서의 전이 금속의 함량은 바람직하게는 0.1 mmol/g 내지 5 mmol/g이다.
- [0120] 바람직하게는, 최종 고체 촉매 입자는 또한 2족 금속, 바람직하게는 마그네슘 화합물, 더욱 바람직하게는 Mg-Cl 화합물, 예를 들면 $MgCl_2$ 를 포함한다.
- [0121] 마그네슘 화합물은 Mg-Cl(예를 들면, $MgCl_2$ 화합물 자체)로서 촉매 제조에 도입될 수 있지만, 촉매 제조 절차 내 그 자리에서(in situ) 제조되어 높은 정도의 분산, 전이 금속과의 접촉, 및 다공도를 보장하는 것이 바람직하다. 당업자는 이러한 그 자리에서 반응(in situ reaction)을 수행하는 방법을 알고 있다.
- [0122] 건조된 고체 촉매 성분의 중량을 기준으로 최종 고체 촉매에서 Mg의 함량은 바람직하게는 1 중량% 내지 25 중량%이다.
- [0123] 입자 건축 재료
- [0124] 지글러 나타 촉매를 포함하는 촉매 시스템 중에 존재하는 입자 건축 재료는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 실리카-알루미늄 및 실리카-티타니아와 같은 무기 산화물 지지체일 수 있거나 또는 염화물, 옥시염화물, 알킬 또는 알콕사이드, 또는 유기 음이온을 갖는 금속염과 같은 Mg 또는 Ca 화합물일 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 상기 재료는 선택적인 다른 성분을 갖는 실리카 또는 $MgCl_2$ 이다. 더 바람직하게는, 상기 재료는 $MgCl_2$ 이다. 이는 특히 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머를 제조하기 위한 중합에 유리하다.
- [0125] 입자 건축 재료는, 존재 시, 바람직하게는 최종 건조된 고체 촉매 중 30 중량% 내지 90 중량%를 포함한다. 입자 건축 재료가 Mg-Cl 화합물을 포함하는 경우, 전형적으로 건축 재료는 또한 전술된 마그네슘 화합물로서 기능할 수 있다. 입자 건축 재료가 금속 산화물인 경우, 이 금속 산화물 입자는 전형적으로 최종 촉매 시스템 외부 모폴로지(morphology)를 한정하고, 촉매 시스템 중 다른 성분들은 그 기공 내부에서 합성될 수 있다.
- [0126] 활성제 및 추가적인 성분들
- [0127] 활성제는 전이 금속 성분을 활성화시킬 수 있는 화합물이다. 이는 때때로 공촉매로서 지칭된다. 여러가지 중에서, 유용한 활성제는 알루미늄 알킬 및 알루미늄 알콕시 화합물이다. 특히 바람직한 활성제는 알루미늄 알킬, 특히, 알루미늄 트리알킬(예를 들면, 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄 및 트리-이소부틸 알루미늄)이다. 활성제는 바람직하게는 전이 금속 성분에 대하여 과량으로 사용된다. 예를 들면, 알루미늄 알킬이 활성제로서 사용되는 경우, 이 활성제 중의 알루미늄 대 전이 금속 성분 중의 전이 금속의 몰 비는 바람직하게는 1 mol/mol 내지 500 mol/mol, 바람직하게는 2 mol/mol 내지 100 mol/mol, 예를 들면, 5 mol/mol 내지 50 mol/mol이다. 활성제는 전형적으로 상기 고체 미립자 촉매(particulate catalyst)의 일부가 아니지만, 액체로서 중합 반응기에 첨가된다.
- [0128] 지글러 나타 촉매를 포함하는 촉매 시스템은 추가적으로 공활성제 및/또는 개질제를 포함할 수 있다. 따라서, 예를 들면, 전술한 2 종 이상의 알킬 알루미늄 화합물이 사용될 수 있고 및/또는 촉매 시스템 성분은 선행 기술에 알려진 바와 같이 상이한 유형의 에테르, 에스테르, 규소 에테르 등과 조합되어, 촉매 시스템의 활성 및/또

는 선택성을 바꿀 수 있다.

[0129] 촉매 시스템 제조

[0130] 지글러 나타 촉매를 포함하는 촉매 시스템은 예를 들어 US 6828267, US 4081674 및 US 4792588에 기재된 바와 같이 선행 기술에 알려진 절차에 따라 제조될 수 있다.

[0131] 고체 촉매 시스템 입자는 선택적으로 결합되지 않은 전이 금속을 제거하기 위하여 사용 전 세척될 수 있다. 중합에 첨가된 최종 촉매 시스템 입자에서, 단지 매우 소량의 전이 금속만이 80℃에서 알칸 중에서 추출될 수 있어야 한다.

[0132] 촉매 시스템 입자의 평균 입자 크기는 바람직하게는 1 μm 내지 250 μm , 더욱 바람직하게는 4 μm 내지 100 μm , 더더욱 바람직하게는 6 μm 내지 30 μm , 예를 들면 10 μm 내지 25 μm 의 범위에 있다. 입자는 바람직하게는 구형이다.

[0133] 촉매 시스템 입자의 표면적은 바람직하게는 1 m^2/g 내지 500 m^2/g , 더욱 바람직하게는 2 m^2/g 내지 300 m^2/g 의 범위에 있다. 촉매 시스템 입자의 기공 부피는 바람직하게는 0.1 cm^3/g 내지 5 cm^3/g , 바람직하게는 0.2 cm^3/g 내지 1.5 cm^3/g 의 범위에 있다.

[0134] 단일 부위 촉매 시스템

[0135] 일반적 단일 부위 촉매

[0136] 본 발명의 공정 중 사용될 수 있는 단일 부위 촉매를 포함하는 촉매 시스템은 바람직하게는 메탈로센 함유 촉매 시스템이다. 이러한 촉매 시스템은 당해 기술, 예를 들면 WO 98/02246에 잘 알려져 있는 데, 이의 내용은 참조에 의하여 본 명세서에 통합된다.

[0137] 촉매 시스템은 지지되거나 또는 지지되지 않을 수 있지만, 바람직하게는 지지된다. 지지된 촉매 시스템은 활성 부위 전구체를 상기 촉매 시스템으로 함침시킴으로써 제조될 수 있다. 대안적으로, 촉매 시스템은 별개의 함침 단계 없이, 액체 출발 물질 성분으로부터 직접 고체 입자를 제조함으로써 형성될 수 있다. 바람직하게는 단일 부위 촉매를 포함하는 촉매 시스템은 담체(carrier)를 포함한다.

[0138] 단일 부위 촉매를 포함하는 촉매 시스템은 바람직하게는 담체, 활성제 및 적어도 1종의 전이 금속 활성 부위 전구체(예를 들면, 메탈로센)를 포함한다. 활성제는 알루미늄산, 보란 또는 보레이트일 수 있지만, 바람직하게는 알루미늄산이다. 바람직하게는, 활성 부위 전구체는 메탈로센이다.

[0139] 촉매 모폴로지 및 담체

[0140] 단일 부위 촉매를 포함하는 촉매 시스템은 바람직하게는 미립자 형태(particulate form)이다. 바람직하게는, 촉매 시스템은 1 μm 내지 250 μm , 바람직하게는 4 μm 내지 150 μm 의 중량 평균 입자 크기를 갖는 입자의 형태이다. 바람직하게는, 촉매 시스템은 자유 유동성 분말(free-flowing powder)이다.

[0141] 단일 부위 촉매를 포함하는 촉매 시스템에 사용되기에 적합한 담체 물질은 당해 기술 분야에 잘 알려져 있다. 담체 물질은 바람직하게는 무기 물질, 예를 들면, 규소의 산화물 및/또는 알루미늄의 산화물 또는 MgCl_2 이다. 바람직하게는, 담체는 규소 및/또는 알루미늄의 산화물이다. 더욱 바람직하게는, 담체는 실리카이다.

[0142] 바람직하게는, 담체 입자는 1 μm 내지 500 μm , 바람직하게는 3 μm 내지 250 μm , 예를 들면, 10 μm 내지 150 μm 의 평균 입자 크기를 갖는다. 적절한 크기의 입자는 과대 입자를 제거하기 위하여 체에 거름으로써 얻어질 수 있다. 체 거르기(Seiving)는 촉매 시스템의 제조 전, 제조 중 또는 제조 후에 수행될 수 있다. 바람직하게는, 입자는 구형이다. 담체의 표면적은 바람직하게는 5 m^2/g 내지 1200 m^2/g , 더욱 바람직하게는 50 m^2/g 내지 600 m^2/g 의 범위일 수 있다. 담체의 기공 부피는 바람직하게는 0.1 m^2/g 내지 5 m^2/g , 바람직하게는 0.5 m^2/g 내지 3.5 m^2/g 일 수 있다.

- [0143] 바람직하게는, 담체는 사용 전 탈수(dehydration)된다. 특히 바람직하게는, 담체는 사용 전 100℃ 내지 800℃, 더욱 바람직하게는 150℃ 내지 700℃, 예를 들면 약 250℃에서 가열된다. 바람직하게는, 건조는 0.5 시간 내지 12 시간동안 수행된다.
- [0144] 본 명세서에 기술된 chrao 시스템의 제조에 적합한 담체는 통상적으로 예를 들면 Grace Coporation 및 PQ Corporation에서 입수 가능하다.
- [0145] 활성제
- [0146] 알루미늄산화물은 바람직하게는 활성제로서 촉매 시스템 중에 존재한다. 알루미늄산화물은 바람직하게는 올리고머이다. 더욱 바람직하게는 알루미늄산화물은 예를 들면 근사식(approximate formula) $(Al_{1.4}R_{0.8}O)_n$ (여기서 n 은 10 내지 60 이고, R 은 알킬기, 예를 들면 C_{1-20} 알킬기임)을 갖는 케이지형(cage-like), (예를 들면, 다환식) 분자이다. 바람직한 알루미늄산화물에서, R 은 C_{1-8} 알킬기, 예를 들면 메틸기이다. 메틸알루미늄산화물(MAO)은 바람직하게는 700 내지 1500의 평균 분자량을 갖는 분자량 분포를 갖는 올리고머의 혼합물이다. MAO는 촉매 시스템에서 사용을 위해 바람직한 알루미늄산화물이다.
- [0147] 알루미늄산화물은 알루미늄 알킬 화합물 또는 알루미늄 알콕시 화합물로 개질될 수 있다. 특히 바람직하게 개질 화합물은 알루미늄 알킬, 특히, 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄 및 트리이소부틸 알루미늄과 같은 알루미늄 트리알킬이다. 트리메틸 알루미늄이 특히 바람직하다.
- [0148] 본 명세서에 기술된 촉매 시스템의 제조에 적합한 MAO와 같은 알루미늄산화물은 예를 들면, Albemarle 및 Chemtura로부터 상업적으로 입수 가능하다.
- [0149] 또한, 예를 들면 담체의 기공 내부에서 트리메틸알루미늄의 느린 가수분해에 의해 그 자리에서(in situ) 활성제를 생성하는 것이 가능하다. 이 공정은 당해 기술 분야에 잘 알려져 있다.
- [0150] 대안적으로, 붕소계 활성제가 사용될 수 있다. 바람직한 붕소계 활성제는 EP 520732에 기술된 바와 같이 붕소가 적어도 3 불화 페닐 고리에 결합된 것이다.
- [0151] 대안적으로, US 7312283에 기술된 바와 같은 활성화된 고체 표면은 담체로서 사용될 수 있다. 이는 루이스 산 또는 브론스테드 산 거동을 나타내고, 전자 구인성(electron-withdrawing) 성분, 전형적으로 음이온으로 처리되고, 이후 소성된, 높은 기공도의, 고체 미립자 무기 산화물이다.
- [0152] 전이 금속 활성 부위 전구체
- [0153] 일반적으로, 전이 금속 전구체의 금속은 16 전자 착물이지만, 이는 때때로 Ti, Zr 또는 Hf의 착물과 같이 더 적은 전자들을 포함할 수 있다.
- [0154] 활성 부위 전이 금속 전구체는 바람직하게는 메탈로센이다.
- [0155] 메탈로센은 바람직하게는 하나 이상의 η -결합 리간드에 의해 배위되는 금속을 포함한다. 금속은 바람직하게는 Zr, Hf 또는 Ti, 특히 Zr 또는 Hf이다. n -결합 리간드는 바람직하게는 η^5 -환형 리간드, 즉, 선택적으로 접합된 치환체 또는 펜던트(pendant) 치환체를 갖는 호모 또는 헤테로사이클릭 사이클로펜타디에닐기이다. 2개의 η -결합 리간드는 연결될 수 있다.
- [0156] 메탈로센의 제조는 문헌에 알려진 방법에 따라 또는 유사하게 수행될 수 있고, 폴리머 화학자의 기술 이내에 있다.
- [0157] 단일 부위 전구체 화합물의 다른 유형이 다음에 기술되어 있다:
- [0158] G.J.P. Britovsek et al.: The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life beyond Metallocenes, Angew. Chemie Int. Ed., 38 (1999), p. 428.
- [0159] H. Makio et al.: FI Catalysts: A New Family of High Performance Catalysts for Olefin Polymerization, Advanced Synthesis and Catalysis, 344 (2002), p. 477.

- [0160] Dupont-Brookhart 유형 활성 부위 전구체가 US5880241에 개시되어 있다.
- [0161] 촉매 시스템 제조
- [0162] 단일 부위 촉매 시스템의 제조는 당해 기술 분야에 알려진 방법에 따라 수행될 수 있다. 예를 들면, 미리 형성된 담체 및 알루미늄산을 통해 단일 부위 촉매를 지지하는 방법이 EP 279863, WO 93/23439, EP 793678, WO 96/00245 및 WO 97/29134에 주어진다. 미리 형성된 담체 및 붕소 활성제를 통해 단일 부위 촉매를 지지하는 대안적인 방법은 WO 91/09882 및 WO 97/31038에 주어진다. 미리 형성된 담체를 이용하지 않고 미립자 촉매 시스템을 얻는 방법은 EP 810344 및 EP 792297에 주어진다.
- [0163] 단일 부위 촉매에 비하여 지글러 나타 촉매의 사용이 더 바람직한 데, 지글러 나타 촉매의 경우 중합 단계 중 하나의 목적이 되는 높은 분자량 및 상대적으로 높은 코모노머 혼합의 조합을 달성하기에 더 쉽기 때문이다.
- [0164] 다단계 중합 공정
- [0165] 바람직하게는, 본 발명의 폴리에틸렌은 다단계 중합 공정으로 제조된다. 바람직하게는, 폴리에틸렌은 3 개의 스테이지 또는 단계로, 더욱 바람직하게는 3 개의 상이한 반응기에서 제조된다. 바람직하게는, 상기 공정은 반연속적(semi-continuous) 또는 연속적이다.
- [0166] 본 발명의 폴리에틸렌은 예를 들면, 슬러리, 가스 및/또는 용액 중합 반응에 의해 제조될 수 있다. 가스상 중합 및 슬러리상 중합은 총괄하여 입자 형태 중합으로 지칭된다. 바람직하게는, 본 발명의 공정은 입자 형태 중합을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 중합은 슬러리 중합 반응에 의해 제조된다. 중합은 바람직하게는 통상적인 순환식 루프 또는 교반식 탱크 반응기, 바람직하게는 교반식 탱크 반응기 내에서 수행된다. 희석제는 바람직하게는 3 개 내지 10 개의 탄소 원자의 탄화수소이다. 바람직하게는, 희석제는 n-헥산, 또는 이소부탄이다. 더욱 바람직하게는, 희석제는 n-헥산이다.
- [0167] 코모노머가 존재시, 바람직하게는 3 개 내지 10 개의 탄소 원자의 알파 올레핀이다. 바람직하게는, 프로필렌, n-부텐, n-펜텐, 4-메틸-펜텐-1, n-헥센 또는 n-옥텐이다. 희석제가 n-헥산인 경우, 바람직하게는 코모노머는 프로필렌, n-부텐, n-펜텐 또는 4-메틸-펜텐-1이다. 더욱 바람직하게는, 코모노머는 n-부텐 또는 n-펜텐이고, 가장 바람직하게는 n-부텐이다. 희석제가 이소부탄인 경우, 바람직하게는 코모노머는 n-부텐, n-펜텐, 4-메틸-펜텐-1, n-헥센 또는 n-옥텐이다. 더욱 바람직하게는, 코모노머는 n-부텐, n-펜텐, n-헥센 또는 n-옥텐이고, 가장 바람직하게는 코모노머는 n-헥센이다.
- [0168] 일반적인 슬러리 중합 조건
- [0169] 슬러리 중합을 수행하기 위한 조건은 당해 기술 분야에 잘 확립되어 있다. 반응 온도는 바람직하게는 30℃ 내지 120℃, 예를 들면 50℃ 내지 100℃의 범위이다. 반응 압력은 바람직하게는 1 bar 내지 100 bar, 예를 들면 10 bar 내지 70 bar 또는 2 bar 내지 50 bar의 범위일 것이다. 반응기에서의 총 체류 시간(residence time)은 바람직하게는 0.5 시간 내지 6 시간, 예를 들면 1 시간 내지 4시간의 범위이다. 사용되는 희석제는 일반적으로 -70℃ 내지 100℃ 범위의 끓는 점을 갖는 지방족 탄화수소일 것이다. 바람직한 희석제는 n-헥산, 이소부탄 및 프로판, 특히 n-헥산을 포함한다.
- [0170] 또한, 수소는 바람직하게는 분자량 레귤레이터로서 작용하기 위해 반응기 중 적어도 한 개, 더욱 바람직하게는 적어도 두 개에 도입된다. 수소가 사용되는 경우, 수소와 에틸렌간의 반응기 내 분압의 비는 0.001 내지 5이다.
- [0171] 바람직하게는, 중합 반응은 연속적 또는 반연속적 공정으로 수행된다. 따라서, 모노머, 희석제 및 수소는 바람직하게는 연속적으로 또는 반연속적으로 반응기 내에 도입된다. 추가적으로, 임의의 이전 반응기로부터의 슬러리는 연속적으로 또는 반연속적으로 도입될 수 있다. 바람직하게는, 촉매 시스템이, 직접 도입이 요구되는 경우, 또한 연속적으로 또는 반연속적으로 반응기 내에 도입된다. 더욱 바람직하게는 폴리머 슬러리는 연속적으로 또는 반연속적으로 반응기로부터 제거된다. 반연속적이라는 것은, 추가 및/또는 제거가 제어되어서, 추가 및 제거가 이들이 반응기 내 폴리머 체류 시간에 비하여 상대적으로 짧은 시간 간격, 예를 들면 중합 기간 중의

적어도 75%(예를 들면 100%)에 대해서, 20 초 내지 2 분 사이에 일어남을 의미한다 .

[0172] 바람직하게는 중합하는 동안 반응기 내에 존재하는 폴리머의 농도는 예를 들면, 총 슬러리를 기준으로 15% 내지 55%, 더욱 바람직하게는 총 슬러리를 기준으로 25% 내지 50%의 범위이다. 이러한 농도는 모노머의 첨가 속도, (존재 시) 희석제 및 촉매 시스템의 첨가 속도, 및, 어느 정도까지는, 예를 들면 슬러리 반응기로부터의 폴리머, 예를 들면, 폴리머 슬러리의 제거 속도를 제어함으로써 유지될 수 있다.

[0173] 가스상 중합 조건

[0174] 가스상 중합을 수행하기 위한 조건은 당해 기술 분야에 잘 확립되어 있다. 각각의 반응 시스템은 전형적으로 반응기, 가스 재순환 및 냉각 시스템을 포함하고, 상기 가스 재순환 및 냉각 시스템은 선택적으로 가스의 일부를 응축한다. 반응 온도는 바람직하게는 50℃ 내지 125℃, 예를 들면 70℃ 내지 120℃의 범위이다. 반응 압력은 바람직하게는 1 bar 내지 100 bar, 예를 들면 10 bar 내지 30 bar의 범위이다. 반응기에서의 총 체류 시간은 바람직하게는 2 시간 내지 9 시간, 예를 들면 3 시간 내지 7 시간의 범위이다. 질소와 같은 비활성 가스 및 저비점 알칸, 예를 들면 이소펜탄이 바람직하게는 존재한다.

[0175] 또한, 수소는 바람직하게는 분자량 레귤레이터로서 작용하기 위하여 반응기 시스템 중 적어도 두 개에 도입된다. 수소가 사용되는 경우, 수소와 에틸렌간의 반응기 내 분압의 비는 바람직하게는 0.001 내지 5이다.

[0176] 바람직하게는, 중합 반응은 연속적 또는 반연속적 공정으로 수행된다. 따라서, 모노머, 수소, 질소 및 휘발성 탄화수소는 바람직하게는 연속적으로 또는 반연속적으로 반응 시스템에 도입된다. 또한, 이전 반응기로부터의 폴리머 분말은 바람직하게는 연속적으로 또는 반연속적으로 공급된다. 바람직하게는, 촉매 시스템은, 직접 도입이 요구되는 경우, 또한 연속적으로 또는 반연속적으로 반응기 내에 도입된다. 더더욱 바람직하게는 폴리머는 연속적으로 또는 반연속적으로 반응기로부터 제거된다. 반연속적이라는 것은, 추가 및/또는 제거가 제어되어서, 추가 및 제거가 반응기 내 폴리머 체류 시간에 비하여 상대적으로 짧은 시간 간격, 예를 들면 중합 기간 중의 적어도 75%(예를 들면 100%)에 대해서, 20 초 내지 2 분 사이에 일어남을 의미한다.

[0177] 입자 형태 공정은 슬러리 반응기 및 가스상 반응기 모두를 포함하는 혼성적 성격(hybrid nature)일 수 있다.

[0178] 용액 중합 공정

[0179] 이 유형의 공정에 있어서, 폴리머는 반응기 내에서 용액, 바람직하게는 C₆₋₁₀ 포화 탄화 수소 액체 중에 있다. 온도는 바람직하게는 90℃ 내지 320℃의 범위이다. 바람직하게는, 온도는 각각의 중합 단계 동안 증가한다. 반응 압력은 바람직하게는 20 bar 내지 200 bar의 범위이다. 바람직하게는, 반응 압력은 각각의 단계 동안 감소한다. 반응기에서의 총 체류시간은 바람직하게는 3 분 내지 1.5 시간이다. 용매는 바람직하게는 폴리머 용융물로부터 탈휘발화(devolatilization)에 의해 폴리머로부터 제거된다.

[0180] 제1 바람직한 공정

[0181] 바람직한 일 공정은 다음의 순차적인 단계들 (a) 내지 (c)를 포함한다:

[0182] (a) 에틸렌 및 선택적으로 α-올레핀 코모노머를 제1 반응기 내에서 중합하여 저분자량 에틸렌 폴리머(LMW)를 제조하는 단계;

[0183] (b) 에틸렌 및 α-올레핀 코모노머를 제2 반응기 내에서 중합하여 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머(HMW1)를 제조하는 단계; 및

[0184] (c) 에틸렌 및 α-올레핀 코모노머를 제3 반응기 내에서 중합하여 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머(HMW2)를 제조하는 단계.

[0185] 본 발명의 제1 바람직한 공정에 있어서, (예를 들면, 다중모드) 폴리에틸렌은 가장 낮은 분자량에서 가장 높은 분자량의 순서로 에틸렌 폴리머 성분들을 제조함으로써 제조되는데, 즉, 성분들의 분자량은 LMW<HMW1<HMW2의 순서로 증가한다. 본 발명의 더 바람직한 일 공정에 있어서, (예를 들면, 다중모드) 폴리에틸렌은 가장 낮은 코모노머 함량에서 가장 높은 코모노머 함량의 순서대로 에틸렌 폴리머 성분들을 제조함으로써 제조되는데, 즉,

성분들의 코모노머 함량은 LMW<HMW1<HMW2의 순서로 증가한다. 이 후자의 경우에 있어서, 또한 LMW 폴리머가 일반적으로 가장 낮은 분자량 폴리머일 수 있지만, HMW1과 HMW2 중 둘 중 하나가 가장 높은 분자량 폴리머일 수 있다. 바람직하게는, HMW2가 가장 높은 코모노머 함량 및 가장 높은 분자량을 갖는다.

- [0186] 바람직한 일 공정에 있어서, 상기 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머를 제조하기 위해 중합하는 동안, 상기 저분자량 에틸렌 폴리머 중의 적어도 일부가 상기 제2 반응기 내에 존재한다. 더 바람직한 일 공정에 있어서, 저분자량 에틸렌 폴리머 중의 단지 일 부분만이 제2 반응기 내에 존재한다. 바람직하게는, 저분자량 에틸렌 폴리머 중의 나머지 부분은 제3 반응기 내에서의 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머의 중합으로 직접 이송된다. 특히 바람직한 일 공정에 있어서, 상기 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머를 제조하기 위해 중합하는 동안, 상기 저분자량 에틸렌 폴리머 및 상기 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머가 제3 반응기 내에 존재한다.
- [0187] 이 바람직한 공정에 있어서, 반응기 내에서 사용되는 본질적으로 모든 촉매는 바람직하게는 제1 (LMW) 반응기로 공급된다. 또한, 제1 반응기에는 바람직하게는 에틸렌 및 수소가 공급된다. 또한, 제1 반응기가 각각 슬러리상 반응기 또는 용액상 반응기인 경우, 희석제 또는 용매가 바람직하게는 공급된다. 바람직하게는, 제1 반응기 내에서 중합을 수행하기 위한 조건은 다음과 같다:
- [0188] 온도: 50℃ 내지 270℃. 바람직하게는 60℃ 내지 120℃, 더욱 바람직하게는 50℃ 내지 100℃, 더더욱 바람직하게는 70℃ 내지 90℃
- [0189] 압력: 1 bar 내지 220 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 60 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 20 bar, 더더욱 바람직하게는 5 bar 내지 15 bar
- [0190] 에틸렌의 분압: 1 bar 내지 200 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 15 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 10 bar, 더더욱 바람직하게는 2 bar 내지 10 bar
- [0191] 체류 시간: 1 분 내지 6 시간, 바람직하게는 0.5 시간 내지 4 시간, 더욱 바람직하게는 1 시간 내지 2 시간
- [0192] 희석제/용매: (가스상에 대해서는) 존재하지 않거나 또는 희석제로서 C₄₋₁₀ 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄
- [0193] H₂: 에틸렌의 분압 비: 5:1 내지 0.5:1, 바람직하게는 3:1 내지 1:1
- [0194] 반응기 내 코모노머: 0 내지 1 중량%, 바람직하게는 0 내지 0.1 중량%, 더욱 바람직하게는 0 중량%
- [0195] 바람직하게는, 선택적 코모노머는 1-부텐이다.
- [0196] 제1 반응기내에서의 중합은 바람직하게는 총 폴리에틸렌 중 30 중량% 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게는 35 중량% 내지 65 중량%, 더더욱 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량% 및 가장 바람직하게는 45 중량% 내지 55 중량%를 제조한다.
- [0197] 제1 (LMW) 반응기로부터의 유동(flow)은 바람직하게는 제2 반응기로 향한다. 바람직하게는, 유동의 100%는 제2 반응기로 흐른다. 가장 휘발성인 성분은 바람직하게는 제1 반응기로부터 유출되는 유동으로부터 제거되어, 이 유동이 제2 반응기로 들어가기 전에, 수소 중의 80% 초과, 더욱 바람직하게는 수소 중의 적어도 90%가 제거된다.
- [0198] 제2 반응기에는 에틸렌, 코모노머 및 선택적으로 수소가 공급된다. 제2 반응기가 각각 슬러리상 반응기 또는 용액상 반응기인 경우, 추가적으로, 희석제 또는 용매가 바람직하게 공급된다. 압력은 바람직하게는 제1 반응기에서보다 제2 반응기에서 더 낮다. 바람직하게는, 제2 반응기 내에서 중합을 수행하기 위한 조건은 다음과 같다:
- [0199] 온도: 50℃ 내지 290℃. 바람직하게는 50℃ 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 60℃ 내지 100℃, 더더욱 바람직하게는 70℃ 내지 90℃
- [0200] 압력: 1 bar 내지 200 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 60 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 15 bar, 더더욱 바람직하게는 2 bar 내지 15 bar, 더더욱 바람직하게는 2 내지 10 bar
- [0201] 에틸렌의 분압: 0.2 bar 내지 200 bar, 바람직하게는 0.5 bar 내지 15 bar, 더욱 바람직하게는 0.5 bar 내지 6 bar, 예를 들면 0.7 bar 내지 6 bar
- [0202] 체류 시간: 1 분 내지 4 시간, 바람직하게는 0.5 시간 내지 4 시간, 더욱 바람직하게는 0.5 시간 내지 3 시간,

더더욱 바람직하게는 1 시간 내지 2 시간

- [0203] 희석제/용매: (가스상의 경우) 존재하지 않거나 또는 희석제로서 C_{4-10} 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄
- [0204] H_2 : 에틸렌의 분압 비: 0.01:1 내지 0.5:1, 바람직하게는 0.02:1 내지 0.2:1
- [0205] 반응기 내 코모노머: 에틸렌의 분압의 비: 0.0001:1 내지 0.01:1, 바람직하게는 0.003:1 내지 0.005:1
- [0206] 바람직하게는, 선택적 코모노머는 1-부텐이다.
- [0207] 제2 반응기에서, 바람직하게는 총 폴리에틸렌 중의 30 중량% 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게는 35 중량% 내지 65 중량%, 더더욱 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량% 및 가장 바람직하게는 40 중량% 내지 50 중량%가 제조된다.
- [0208] 제2 반응기로부터의 유동의 본질적으로 전부는 바람직하게는 제3 반응기로 공급된다. 수소는 바람직하게는 제거된다. 제3 반응기로 에틸렌 및 코모노머가 공급된다. 제3 반응기가 각각 슬러리상 반응기 또는 용액상 반응기인 경우, 추가적으로, 희석제 또는 용매가 바람직하게는 공급된다. 바람직하게는, 제3 반응기 내에서 중합을 수행하기 위한 조건은 다음과 같다:
- [0209] 온도: 50℃ 내지 320℃. 바람직하게는 50℃ 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 60℃ 내지 100℃, 더더욱 바람직하게는 70℃ 내지 90℃
- [0210] 압력: 0.5 bar 내지 220 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 60 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 10 bar, 더더욱 바람직하게는 1.5 bar 내지 7 bar
- [0211] 에틸렌의 분압: 0.2 bar 내지 200 bar, 바람직하게는 0.25 bar 내지 10 bar, 더욱 바람직하게는 0.3 bar 내지 4 bar
- [0212] 체류 시간: 0.2 분 내지 2 시간, 바람직하게는 2 분 내지 1 시간, 더욱 바람직하게는 5 분 내지 30 분
- [0213] 희석제/용매: (가스상의 경우) 존재하지 않거나 또는 희석제로서 C_{4-10} 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄
- [0214] H_2 : 에틸렌의 분압 비: 0.000:1 내지 0.05:1, 바람직하게는 0.000:1 내지 0.01:1
- [0215] 반응기 내 코모노머: 에틸렌의 분압의 비: 0.001:1 내지 0.02:1, 바람직하게는 0.003:1 내지 0.03:1
- [0216] 바람직하게는, 선택적 코모노머는 1-부텐이다.
- [0217] 제3 반응기 내에서의 코모노머와 에틸렌간의 몰 비는 제2 반응기 내에서의 코모노머와 에틸렌간의 몰 비보다 바람직하게는 1.5 배 내지 20 배, 더욱 바람직하게는 2 배 내지 15 배 및 더더욱 바람직하게는 3 배 내지 10 배 높다.
- [0218] 제3 반응기에서, 바람직하게는 총 폴리에틸렌 중의 0.5 중량% 내지 9.5 중량%가 제조된다. 바람직하게는, 총 폴리에틸렌 중의 적어도 1.0 중량%, 예를 들면 1.2 중량% 또는 1.5 중량%가 제3 반응기에서 제조된다. 바람직하게는, 총 폴리에틸렌 중의 9.5 중량% 미만, 예를 들면 9.0 중량% 또는 8.5 중량%가 제 3 반응기에서 제조된다. 특히 바람직하게는, 총 폴리에틸렌 중의 1.2 중량% 내지 8.5 중량%, 더욱 바람직하게는 1.0 중량% 내지 7.5 중량%, 더더욱 바람직하게는 1.5 중량% 내지 6 중량% 및 가장 바람직하게는 3 중량% 내지 6 중량%가 제조된다.
- [0219] 제3 반응기에서의 중합에 따르면, 폴리에틸렌은 바람직하게는 원심분리 또는 플래싱(flashing)에 의해 수득된다.
- [0220] 이 공정에서 제조되는 폴리머, 즉, 저분자량 에틸렌 폴리머 및 제1 및 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머의 바람직한 특성은 전술한 바와 같다.
- [0221] 선택적으로, 제2 및 제3 반응기에서의 중합은 단일 반응기 셸(reactor shell) 내의 상이한 중합 조건을 갖는 상이한 구역에서의 중합으로서 수행될 수 있다. 그러나, 이는 바람직하지는 않다.
- [0222]

- [0223] 제2 바람직한 공정
- [0224] 본 발명의 제2 바람직한 공정에 있어서, 폴리에틸렌은 저분자량 에틸렌 폴리머, 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머 및 이후 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머의 순서로 에틸렌 폴리머 성분들을 제조함으로써 제조된다.
- [0225] 이 바람직한 공정은 다음의 순차적인 단계들 (a) 내지 (c)를 포함한다:
- [0226] (a) 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 코모노머를 제1 반응기 내에서 중합하여 저분자량 에틸렌 폴리머(LMW)를 제조하는 단계;
- [0227] (b) 에틸렌 및 α -올레핀 코모노머를 제2 반응기 내에서 중합하여 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머(HMW2)를 제조하는 단계; 및
- [0228] (c) 에틸렌 및 α -올레핀 코모노머를 제3 반응기 내에서 중합하여 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머(HMW1)를 제조하는 단계.
- [0229] 본 발명의 제2 바람직한 공정에 있어서, (예를 들면, 다중모드) 폴리에틸렌은 가장 낮은 분자량, 가장 높은 분자량 및 이후 제2 가장 높은 분자량의 순서대로 에틸렌 폴리머 성분들을 제조함으로써 제조되는데, 즉, 성분들의 분자량은 $LMW < HMW1 < HMW2$ 의 순서로 증가한다. 본 발명의 더 바람직한 제2 공정에 있어서, (예를 들면, 다중모드) 폴리에틸렌은 가장 낮은 코모노머 함량, 가장 높은 코모노머 함량 및 이후 제2 가장 높은 코모노머 함량의 순서대로 에틸렌 폴리머 성분들을 제조함으로써 제조되는데, 즉, 성분들의 코모노머 함량은 $LMW < HMW1 < HMW2$ 의 순서로 증가한다. 이 후자의 경우에 있어서, 또한 LMW 폴리머가 일반적으로 가장 낮은 분자량 폴리머일 것이지만, HMW1과 HMW2 중 둘 중 하나가 가장 높은 분자량 폴리머일 수 있다. 바람직하게는, HMW2가 가장 높은 코모노머 함량 및 가장 높은 분자량을 갖는다.
- [0230] 상기 바람직한 공정은 도 1에 도시되고, 도 1은 아래 더욱 상세하게 논의된다.
- [0231] 바람직한 일 공정에 있어서, 상기 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머를 제조하기 위해 중합하는 동안, 상기 저분자량 에틸렌 폴리머 중의 적어도 일부가 상기 제2 반응기 내에 존재한다. 더 바람직한 일 공정에 있어서, 저분자량 에틸렌 폴리머 중의 단지 일 부분만이 제2 반응기 내에 존재한다. 바람직하게는, 저분자량 에틸렌 폴리머 중의 나머지 부분은 제3 반응기 내에서의 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머의 중합으로 직접 이송된다. 특히 바람직한 일 공정에 있어서, 상기 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머를 제조하기 위해 중합하는 동안, 상기 저분자량 에틸렌 폴리머 및 상기 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머가 제3 반응기 내에 존재한다.
- [0232] 이 바람직한 공정에 있어서, 바람직하게는 반응기 내에서 사용되는 본질적으로 모든 촉매가 제1 반응기로 공급된다. 또한, 제1 반응기에는 바람직하게는 에틸렌 및 수소가 공급된다. 또한, 제1 반응기가 각각 슬러리상 반응기 또는 용액상 반응기인 경우 희석제 또는 용매가 바람직하게는 공급된다. 바람직하게는, 제1 반응기 내에서 중합을 수행하기 위한 조건은 다음과 같다:
- [0233] 온도: 50℃ 내지 270℃. 바람직하게는 50℃ 내지 120℃, 더욱 바람직하게는 50℃ 내지 100℃, 더더욱 바람직하게는 70℃ 내지 90℃
- [0234] 압력: 1 bar 내지 220 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 70 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 20 bar, 더더욱 바람직하게는 2 bar 내지 50 bar, 더더욱 바람직하게는 3 bar 내지 20 bar, 예를 들면 5 bar 내지 15 bar
- [0235] 에틸렌의 분압: 0.2 bar 내지 200 bar, 바람직하게는 0.5 bar 내지 15 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 10 bar, 예를 들면 2 bar 내지 10 bar
- [0236] 체류 시간: 1 분 내지 6 시간, 바람직하게는 0.5 시간 내지 4 시간, 더욱 바람직하게는 1 시간 내지 2 시간
- [0237] 희석제/용매: (가스상의 경우) 존재하지 않거나 또는 희석제로서 C_{4-10} 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄 및 더더욱 바람직하게는 희석제로서 헥산
- [0238] H_2 : 에틸렌의 분압 비: 5:1 내지 0.5:1, 바람직하게는 3:1 내지 1:1
- [0239] 반응기 내 코모노머: 0 내지 1 중량%, 바람직하게는 0 내지 0.1 중량%, 더욱 바람직하게는 0 중량%
- [0240] 바람직하게는, 선택적 코모노머는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 또는 1-옥텐 및 더욱 바람직하게는 1-부텐이다.
- [0241] 제1 반응기 내에서의 중합은 바람직하게는 총 폴리에틸렌 중 30 중량% 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게는 35 중량% 내지 65 중량, 더더욱 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량% 및 가장 바람직하게는 45 중량% 내지 55 중량%

를 제조한다.

- [0242] (수소를 제거한 후) 제1 반응기로부터의 유동은 제2 반응기로 이송될 수 있다. 그러나, 더욱 바람직하게는, 제1 반응기로부터의 유동은 제3 반응기로 직접 흐르는 것과 제2 반응기를 통해 흐르는 것으로 분할된다(split). 바람직하게는, 유동 중의 5% 내지 100%, 더욱 바람직하게는 10% 내지 70%, 가장 바람직하게는 15% 내지 50%, 예를 들면 20% 내지 40%가 제2 반응기를 통해 흐른다. 선택적으로, 원치않는 화합물은 유동으로부터 제거된다. 가장 휘발성인 성분은 바람직하게는 제1 반응기로부터 유출되는 유동으로부터 제거되어, 예를 들면 수소 중의 96% 초과는 유동이 제2 반응기로 직접 들어가기 전에 제거되고, 수소 중의 80% 초과는 유동이 제3 반응기로 들어가기 전에 제거된다. 따라서, 제2 반응기로 들어가는 유동 및 제3 반응기로 직접 들어가는 유동은 주로 폴리 에틸렌 및 희석제를 포함한다. 바람직하게는, 수소 중의 실질적으로 전량(예를 들면, 전량)은 유동이 분할되기 전에 제거된다. 선택적인 분할은, 예를 들면 슬러리의 질량 유동 측정(mass flow measurements)을 통한 제어를 사용함으로써, 및/또는 용적식 공급기(volumetric feeder) 또는 제2 반응기와 제3 반응기 사이의 짧은 연속적인 개폐기 유동(switch flow)을 사용함으로써 달성될 수 있다.
- [0243] 제2 반응기로 에틸렌 및 코모노머가 공급된다. 코모노머 공급의 상당한 분획물은 바람직하게는 제3 반응기로부터의 정제되지 않은 재순환 스트림이다. 제2 반응기가 각각 슬러리상 또는 용액상인 경우 희석제 또는 용매가 바람직하게 공급된다. 선택적으로 수소 또한 상기 반응기로 공급된다. 바람직하게는, 제2 반응기 내에서 중합을 수행하기 위한 조건은 다음과 같다:
- [0244] 온도: 50℃ 내지 290℃. 바람직하게는 55℃ 내지 120℃, 더욱 바람직하게는 50℃ 내지 100℃, 예를 들면 60℃ 내지 90℃, 더더욱 바람직하게는 70℃ 내지 90℃
- [0245] 압력: 0.5 bar 내지 220 bar, 바람직하게는 0.75 bar 내지 70 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 50 bar, 더더욱 바람직하게는 1 bar 내지 16 bar, 예를 들면, 5 bar 내지 11 bar
- [0246] 에틸렌의 분압: 0.2 bar 내지 200 bar, 바람직하게는 0.3 bar 내지 10 bar, 더욱 바람직하게는 0.3 bar 내지 4 bar
- [0247] H_2 : 에틸렌의 분압 비: 0.000:1 내지 0.05:1, 바람직하게는 0.000:1 내지 0.01:1
- [0248] 체류 시간: 0.2 분 내지 1 시간, 바람직하게는 1 분 내지 1 시간, 더욱 바람직하게는 2 분 내지 20 분
- [0249] 희석제: (가스상의 경우) 존재하지 않거나 또는 희석제로서 C_{4-10} 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄 및 더욱 바람직하게는 희석제로서 헥산
- [0250] 반응기 내에서의 코모노머 : 에틸렌의 분압의 비: 0.001:1 내지 0.2:1, 바람직하게는 0.003:1 내지 0.03:1
- [0251] 바람직하게는, 선택적 코모노머는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 또는 1-옥텐 및 가장 바람직하게는 1-부텐이다.
- [0252] 제2 반응기에서, 바람직하게는 총 폴리머의 0.5 중량% 내지 9.5 중량%가 제조된다. 바람직하게는, 총 폴리에틸렌 중의 적어도 1.0 중량%, 예를 들면 1.2 중량% 내지 1.5 중량%가 제2 반응기에서 제조된다. 바람직하게는, 총 폴리에틸렌 중의 9.5 중량% 미만, 예를 들면 9.0 중량% 또는 8.5 중량%가 제2 반응기에서 제조된다. 특히 바람직하게는, 총 폴리에틸렌 중의 1.2 중량% 내지 8.5 중량%, 더욱 바람직하게는 1.0 중량% 내지 7.5 중량%, 더더욱 바람직하게는 1.5 중량% 내지 6 중량% 및 가장 바람직하게는 3 중량% 내지 6 중량%가 제조된다.
- [0253] 바람직하게는, 제2 반응기로부터의 폴리머 유동 중 전부가 본질적으로 제3 반응기로 공급된다. 이러한 유동은 주로 폴리에틸렌 및 희석제를 포함한다. 선택적으로, 휘발분이 유동이 제3 반응기로 들어가기 전 유동으로부터 제거되는 데, 예를 들면, 휘발성 코모노머(예를 들면, 1-부텐)는 유동으로부터 제거될 수 있다. 바람직하게는, 제2 반응기를 들어가지 않는 제1 반응기로부터의 어떠한 폴리머 유동이라도 제3 반응기로 공급된다.
- [0254] 제3 반응기로 에틸렌 및 수소가 공급된다. 제3 반응기가 각각 슬러리상 또는 용액상인 경우 희석제 또는 용제가 바람직하게는 공급된다. 또한, 코모노머가 바람직하게는 공급된다. 바람직하게는, 코모노머 공급 중의 주요한 양은 제2 반응기로부터의 폴리머로 온다. 바람직하게는, 제3 반응기 내에서 중합을 수행하기 위한 조건은 다음과 같다:
- [0255] 온도: 50℃ 내지 320℃. 바람직하게는 50℃ 내지 120℃, 더욱 바람직하게는 50℃ 내지 100℃, 더더욱 바람직하게는 70℃ 내지 90℃
- [0256] 압력: 1 bar 내지 220 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 70 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 50 bar, 더더욱

바람직하게는 1 bar 내지 15 bar 및 더더욱 바람직하게는 2 bar 내지 10 bar

[0257] 에틸렌의 분압: 0.4 bar 내지 200 bar, 바람직하게는 0.5 bar 내지 15 bar, 더욱 바람직하게는 0.5 bar 내지 6 bar

[0258] 체류 시간: 1 분 내지 4 시간, 바람직하게는 0.5 시간 내지 4 시간, 더욱 바람직하게는 1 시간 내지 2 시간

[0259] 희석제: (가스상의 경우) 존재하지 않거나 또는 희석제로서 C_{4-10} 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄, 더더욱 바람직하게는 희석제로서 헥산

[0260] H_2 : 에틸렌의 분압 비: 0.01:1 내지 0.5:1, 바람직하게는 0.02:1 내지 0.2:1

[0261] 반응기 내에서의 코모노머: 에틸렌의 분압의 비: 0.0001:1 내지 0.01:1, 바람직하게는 0.0003:1 내지 0.005:1

[0262] 바람직하게는, 선택적 코모노머는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 또는 1-옥텐 및 가장 바람직하게는 1-부텐이다.

[0263] 코모노머/에틸렌의 몰 비는 제2 반응기에서의 몰 비의 5% 내지 90%, 더욱 바람직하게는 제2 반응기에서의 몰 비의 10% 내지 40%이다. 압력은 바람직하게는 제2 반응기에서보다 제3 반응기에서 더 낮다.

[0264] 제3 반응기에서, 바람직하게는 총 폴리머 중의 30 중량% 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게는, 35 중량% 내지 65 중량%, 더욱 바람직하게는 40% 내지 60 중량% 및 가장 바람직하게는 40 중량% 내지 50 중량%가 제조된다.

[0265] 선택적으로, 제3 반응기를 빠져나온 유동의 일 부분 또는 일부가 제2 반응기로 재순환된다.

[0266] 제3 반응기에서의 중합 이후에, 폴리에틸렌은 바람직하게는 원심분리 또는 플래싱에 의해 수득된다.

[0267] 이 공정에서 제조되는 폴리머, 즉, 저분자량 에틸렌 폴리머 및 제1 및 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머의 바람직한 특성은 전술한 바와 같다.

[0268] 일반적으로, 상기 중합은 다중모드, 예를 들면 삼중모드 폴리에틸렌의 제조에 이용가능하다. 따라서, 추가적인 측면에 있어서, 본 발명은 다음을 포함하는 폴리에틸렌의 제조 방법을 제공한다:

[0269] (i) 20 중량% 내지 70 중량%의 저분자량 에틸렌 폴리머;

[0270] (ii) 20 중량% 내지 70 중량%의 제1 고분자량 에틸렌 폴리머; 및

[0271] (iii) 0.5 중량% 내지 30 중량%의 제2 고분자량 에틸렌 폴리머;를 포함하는 폴리에틸렌의 제조 방법으로서,

[0272] 상기 방법은 다음의 순차적인 단계들 (a) 내지 (c)를 포함한다:

[0273] (a) 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 코모노머를 제1 반응기 내에서 중합하여 저분자량 에틸렌(LMW) 폴리머를 제조하는 단계;

[0274] (b) 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 코모노머를 제2 반응기 내에서 중합하여 제2 고분자량 에틸렌(HMW2) 폴리머를 제조하는 단계; 및

[0275] (c) 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 코모노머를 제3 반응기 내에서 중합하여 제1 고분자량 에틸렌 폴리머(HMW1)를 제조하는 단계.

[0276] 바람직하게는 폴리에틸렌은 다중모드이다. 바람직하게는 폴리에틸렌은 다중모드 분자량 분포를 갖는다. 바람직하게는, 폴리에틸렌은 다중모드 조성을 갖는다.

[0277] 본 발명의 이러한 공정에 있어서, 폴리에틸렌은 저분자량 에틸렌 폴리머, 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머 및 이후 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머의 순서대로 에틸렌 폴리머 성분들을 제조함으로써 제조된다. 바람직하게는, (예를 들면, 다중모드) 폴리에틸렌은 가장 낮은 분자량, 가장 높은 분자량 및 이후 제2 가장 높은 분자량의 순서로 에틸렌 폴리머 성분들을 제조함으로써 제조되는데, 즉, 성분들의 분자량은 $LMW < HMW1 < HMW2$ 의 순서로 증가한다. 본 발명의 더 바람직한 제2 공정에 있어서, (예를 들면, 다중모드) 폴리에틸렌은 가장 낮은 코모노머 함량, 가장 높은 코모노머 함량 및 이후 제2 가장 높은 코모노머 함량의 순서대로 에틸렌 폴리머 성분들을 제조함으로써 제조되는데, 즉, 성분들의 코모노머 함량은 $LMW < HMW1 < HMW2$ 의 순서로 증가한다. 이 후자의 경우에 있어서, 또한 LMW 폴리머가 일반적으로 가장 낮은 분자량 폴리머일 것 이지만, HMW1과 HMW2 중 둘 중 하나가 가장 높은 분자량 폴리머일 수 있다. 바람직하게는, HMW2가 가장 높은 코모노머 함량 및 가장 높은 분자량을 갖는다.

- [0278] 바람직한 일 공정에 있어서, 상기 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머를 제조하기 위해 중합하는 동안, 상기 저분자량 에틸렌 폴리머 중의 적어도 일부가 상기 제2 반응기 내에 존재한다. 더 바람직한 공정에 있어서, 저분자량 에틸렌 폴리머 중의 단지 일 부분이 제2 반응기 내에 존재한다. 바람직하게는, 저분자량 에틸렌 폴리머 중의 나머지 부분은 제3 반응기 내에서의 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머의 중합으로 직접 이송된다. 더 바람직한 일 공정에 있어서, 상기 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머를 제조하기 위해 중합하는 동안, 상기 저분자량 에틸렌 폴리머 및 상기 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머가 제3 반응기 내에 존재한다. 따라서, 상기 제2 반응기 내에 존재하지 않는 임의의 저분자량 에틸렌 폴리머는 제3 반응기로 직접 통과한다.
- [0279] 선택적으로, 제2 및 제3 반응기에서의 중합은 단일 반응기 셀 내의 상이한 중합 조건을 갖는 상이한 구역에서의 중합으로서 수행될 수 있다. 그러나, 이는 바람직하지는 않다.
- [0280] 제3 반응기에서의 중합 이후에, 폴리에틸렌은 바람직하게는 원심분리 또는 플래싱에 의해 수득된다.
- [0281] 이러한 공정에 있어서, 저분자량 에틸렌 폴리머는 바람직하게는 에틸렌 호모폴리머이다. 바람직하게는, 제1 고분자량 에틸렌 폴리머는 에틸렌 코폴리머이다. 바람직하게는, 제2 고분자량 에틸렌 폴리머는 에틸렌 코폴리머이다. 바람직하게는, 상기 제2 고분자량 에틸렌 폴리머의 양은 0.5 중량% 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 1 중량% 내지 15 중량%, 더더욱 바람직하게는 1.5 중량% 내지 9.5 중량% 및 더더욱 바람직하게는 1.2 중량% 내지 8.5 중량%, 예를 들면 1.5 중량% 내지 6 중량%이다.
- [0282] 이러한 공정에 있어서, 바람직하게는 제2 고분자량 에틸렌 폴리머는 제1 고분자량 에틸렌 폴리머보다 높은 중량%의 코모노머 함량을 갖는다. 바람직하게는, 상기 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머는 1 중량% 내지 20 중량%의 코모노머 함량을 갖는다. 바람직하게는, 제2 고분자량 코폴리머는 1종 이상의 α -올레핀 코모노머, 특히 바람직하게는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 α -올레핀 코모노머를 포함한다. 특히 바람직하게는, 제2 고분자량 코폴리머는 에틸렌 1-부텐 코폴리머이다.
- [0283] 이러한 공정에 있어서, 바람직하게는 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머는 0.3 중량% 내지 2.5 중량%의 코모노머 함량을 갖는다. 바람직하게는, 제1 고분자량 코폴리머는 1종 이상의 α -올레핀 코모노머, 예를 들면 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 α -올레핀 코모노머를 포함한다. 특히 바람직하게는, 제1 고분자량 코폴리머는 에틸렌 1-부텐 코폴리머이다.
- [0284] 이러한 공정에 있어서, 바람직하게는 제2 고분자량 코폴리머는 상기 제1 고분자량 코폴리머보다 큰 중량 평균 분자량을 갖는다. 바람직하게는, 제2 고분자량 코폴리머는 200,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는다. 바람직하게는, 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머는 200,000 g/mol 내지 700,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는다.
- [0285] 이러한 공정에 있어서, 바람직하게는 제1 고분자량 코폴리머는 40 중량% 내지 60 중량%의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 저분자량 에틸렌 폴리머는 에틸렌 호모폴리머이다. 바람직하게는, 저분자량 에틸렌 폴리머는 50 g/10분 내지 4000 g/10분의 MFR₂를 갖는다.
- [0286] 이러한 공정에 있어서, 바람직하게는 폴리에틸렌은 945 kg/m³ 내지 962 kg/m³의 밀도 및/또는 0.15 g/10분 내지 0.6 g/10분의 MFR₅를 갖는다.
- [0287] 이러한 공정에 있어서, 바람직하게는 각각의 중합은 지글러 나타 촉매와 함께한다.
- [0288] 각각의 폴리머 성분 및 폴리에틸렌의 더욱 바람직한 특성은 전술한 바와 같다. 추가적으로, 각각의 중합 스테이지를 수행하기 위한 바람직한 조건은 제2 바람직한 공정에 대하여 전술한 바와 같다.
- [0289] 도 1에 전술한 공정을 도식적으로 보여준다. 도 1은, 어떻게 제1 (LMW 폴리머) 반응기로부터의 유동이 제2 (HMW2 폴리머) 반응기 및 제3 (HMW1 폴리머) 반응기로 나뉘지는 지 보여준다. 또한, 도 1은 어떻게 이러한 공정이 회석제 및/또는 코모노머가 재순환되는 것을 유리하게 가능하게 하는 지를 보여준다. 도 1의 파선(dashed line)은 반응기들의 각각으로의 폴리에틸렌 생성물로부터 분리된 코모노머의 재순환을 도시한다. 도 1의 얇은 실선은 정제되거나 또는 정제되지 않은 형태 중 하나인, 회석제의 재순환을 도시한다. 본 명세서에서 사용되는 비정제된 회석제는 왁스(헥산 중에 용해가능한 PE 분획물)가 제거되지 않고, 코모노머가 완전히 제거되지 않은 회석제를 지칭한다. 대조적으로, 수소는 예를 들면, 제3 반응기로 재순환 전에, 선택적으로 제거될 수 있고, 바람직하게는 제거된다. 따라서, 정제된 회석제는 본질적으로 왁스 및 코모노머가 존재하지 않는 회석제를 의미한다.

- [0290] 바람직한 공정에 있어서, 정제된 희석제는 재순환된 희석제 중의 30% 내지 100%를 포함한다. 바람직하게는, 제 1 (LMW 폴리머) 반응기에는 정제된 희석제가 공급된다. 바람직하게는, 제2 (HMW2 폴리머) 반응기에는 정제되지 않은 및/또는 정제된 희석제가 공급된다. 바람직하게는, 제3 (HMW1 폴리머) 반응기에는 정제되지 않은 및/또는 정제된 희석제가 제공된다. 추가적으로, 일정량(예를 들면, 0.1 부피% 내지 4 부피%)의 새로운(fresh) 희석제가 바람직하게는 예를 들면, 희석제 손실을 보충하기 위하여 반응기 시스템으로 도입된다.
- [0291] 추가적으로 바람직한 일 공정에 있어서, 제1 (LMW 폴리머), 제2 (HMW 폴리머) 및 제3 (HMW1 폴리머) 반응기에는 새로운 코모노머 및/또는 재순환된 코모노머가 공급된다. 바람직하게는, 코모노머는 제1 (LMW 폴리머) 반응기로는 공급되지 않는다. 바람직하게는, 제3 (HMW1) 반응기로의 코모노머의 총 공급의 40 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 60 중량% 초과(예를 들면, 40 중량% 내지 80 중량%)는 제2 (HMW2) 반응기로부터의 희석제 및 폴리머 유동으로 온다.
- [0292] 종래의 공정에 비하여, 증가하는 분자량 및 코모노머 함량의 폴리머가 순차적으로 제조되는 도 1에서 보여주는 공정의 이점은 다음을 포함한다:
- [0293] · 분리로부터 코모노머의 총 질량 유동이 감소되는데, 이는 코모노머 농도가 전형적으로 HMW2 폴리머 반응기에서 보다 HMW1 폴리머 반응기에서 더 낮기 때문이다. 이는 낮은 부피에 의해 코모노머의 취급을 손쉽게 값싸게 할 뿐 아니라, 희석제 및 폴리에틸렌 왁스로부터 코모노머를 분리되게 한다. 또한, 코모노머의 일부가 재순환 시스템 내에서 바람직하지 않은 화학 반응을 겪게 되는 경우에 유리하다. 코모노머를 덜 필요로 하는 등급(grade)으로 생성물의 전환 중, 여분의 코모노머의 저장에 요구되는 부피가 더 작아질 것이다.
- [0294] · HMW2 폴리머 반응기 부피가 훨씬 더 낮아질 수 있는 데, 이는 HMW2 폴리머 반응기 내에서의 촉매 농도가 훨씬 더 높아지고, 압력은 전형적으로 공정 초기보다 높아질 수 있기 때문이다. 또한, HMW2 폴리머 반응기 내에서, 전형적으로 꽤 높은 코모노머 함량을 혼입하기 더 쉬운데, 이는 HMW2 폴리머 단계의 반응기 시스템 내에서의 촉매의 체류 시간은 종래의 공정에서보다 더 낮고, 지글러 촉매의 코모노머를 혼입(incorporation)하는 능력이 체류 시간은 증가할수록 감소되기 때문이다.
- [0295] · 높은 분율의 재순환된 희석제는 정제되지 않은 희석제로 이용될 수 있다.
- [0296] · 3 개의 모든 반응기 내 동일한 총 체류 시간에서의 더 낮은 촉매 소비량(실시에 참조)
- [0297] · 코모노머 및 희석제의 블렌드를 제2 반응기로 재순환시키는 것이 가능하다.
- [0298] · LMW 폴리머가 코폴리머이거나 또는 소량의 코모노머가 LMW 폴리머 내에 용인될 수 있는 경우, 제3 반응기로부터의 희석제를 코모노머의 제거 없이 제1 반응기로 복귀시켜 재순환시키는 것이 가능하다.
- [0299] 또한, 여기에서 중합이 3 개의 단계 및 3 개의 반응기 순서에 관하여 기술되었지만, 이는 당연히 추가적인 반응기들을 포함하는 더 긴 (예를 들면, 4 개 이상의) 순서대로 통합될 수 있음을 주목하여야 한다. 예를 들면, 사용되는 공정에 관계없이, 선택적으로 제3 반응기에 후속의 반응기가 존재할 수 있다. 이는 바람직하게는 코폴리머를 생성한다. 이러한 반응기에서, 총 폴리머 중의 1 중량% 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 2 중량% 내지 20 중량% (예를 들면, 2 중량% 내지 9.5 중량%), 더더욱 바람직하게는 3 중량% 내지 15 중량%, 예를 들면 4 중량% 내지 9.5 중량%가 제조될 수 있다. 유사하게는, 전술된 제1 반응기 이전에 반응기(예를 들면, 예비중합 반응기)가 존재할 수 있다.
- [0300] 하류부 공정(downstream processing)
- [0301] 최종 폴리에틸렌이 슬러리 반응기로부터 수득되는 경우, 이 폴리머는 상기 반응기로부터 제거되고, 희석제는 바람직하게는 플래싱 또는 여과에 의하여 상기 반응기로부터 분리된다. 희석제 및 전환되지 않은 코모노머의 주요 부분은 바람직하게는 중합 반응기(들)로 복귀되어 재순환된다. 바람직하게는, 이후 상기 폴리머는 (예를 들면, 반응기로부터 액체 및 가스의 잔류물을 제거하기 위해) 건조된다. 선택적으로, 상기 폴리머에는 회분 제거(deashing) 단계, 즉, 선택적으로 탄화수소 액체와 혼합된 알콜 또는 물로 세척하는 단계가 실시된다. 바람직하게는, 회분 제거 단계가 없다.
- [0302] 상기 폴리에틸렌이 어려움 없이 취급될 수 있도록, 중합 공정 내 및 하류부 모두에서, 바람직하게는 높은 벌크 밀도의 상대적으로 큰 입자들, 예를 들면, 폴리머 분말 중의 20 중량% 미만은 100 μm 크기보다 작고, 헐거운 벌크 밀도(loose bulk density)는 300 kg/m^3 보다 큰 입자들을 가짐으로써, 반응기로부터의 폴리에틸렌은 바람직

하게는 자유 유동 상태에 있다.

- [0303] 바람직하게는, 중합으로부터 펠렛화 압출기 유출구까지의 공정은 비활성(예를 들면, N_2) 가스 분위기 하에서 수행된다.
- [0304] 산화방지제(공정 안정화제 및 장기 산화 방지제)가 바람직하게는 상기 폴리에틸렌에 첨가된다. 산화방지제로서, 본 목적을 위해 알려진 모든 유형의 화합물이 사용될 수 있는 데, 예를 들면 입체 장애(semi-hindered) 또는 반 입체장애(semi-hindered) 페놀류, 방향족 아민, 지방족 입체 장애 아민, 유기 포스페이트 및 황 함유 화합물(예를 들면, 티오에테르)이다. 선택적으로, 다른 첨가제(블록방지제, 착색제 마스터배치, 정전기방지, 슬립제(slip agent), 충전제, UV 흡수제, 윤활제, 산 중화제 및 플루오로엘라스토머 및 다른 폴리머 가공제)가 상기 폴리머에 첨가될 수 있다.
- [0305] 상기 폴리에틸렌이 파이프 제조용으로 사용되는 경우, 안료(예를 들면, 카본 블랙)는 바람직하게는 압출 전에 첨가된다. 안료는 바람직하게는 마스터배치의 형태로 첨가된다.
- [0306] 폴리에틸렌은 바람직하게는 펠렛으로 압출되고 과립화된다. 바람직한 펠렛은 400 kg/m^3 초과, 루스 벌크 밀도를 갖고 펠렛들의 10 중량% 미만이 2 mm 보다 작은 크기를 갖는다.
- [0307] 추가적인 첨가제(예를 들면, 폴리머 가공제 또는 블록방지제)가 상기 폴리에틸렌의 펠렛화 이후에 첨가될 수 있다. 이러한 경우에, 첨가제는 바람직하게는 마스터배치로서 사용되고, 예를 들면 물품으로 성형되기 전 펠렛과 함께 혼합된다.
- [0308] 폴리에틸렌 조성물
- [0309] 본 발명의 폴리에틸렌 조성물은 바람직하게는 다음의 물성 중 적어도 하나를 갖는다:
- [0310] 상기 폴리에틸렌은, 예를 들면 아래의 실시예에서 기술되는 조건 하에서, 바람직하게는 10 시간 초과, 더욱 바람직하게는 15 시간 초과 및 더더욱 바람직하게는 20 시간 초과, FNCT 파괴 시간(FNCT time to failure)을 갖는다. 최대 FNCT 파괴 시간은 예를 들면 50 시간일 수 있다.
- [0311] 상기 폴리에틸렌은, 예를 들면 아래의 실시예에서 기술되는 조건 하에서, 바람직하게는 5 kJ/m^2 초과, 더욱 바람직하게는 10 kJ/m^2 초과 및 더더욱 바람직하게는 12 kJ/m^2 초과, $+23^\circ\text{C}$ 에서의 샤르피 충격 강도(Charpy Impact)를 갖는다. 최대 샤르피 충격 강도는 예를 들면 50 kJ/m^2 일 수 있다.
- [0312] 상기 폴리에틸렌은, 예를 들면 아래의 실시예에서 기술되는 조건 하에서, 바람직하게는 적어도 30, 더욱 바람직하게는 적어도 40, 더더욱 바람직하게는 적어도 50 및 더더욱 바람직하게는 적어도 60의 쇼어 경도(Shore hardness)를 갖는다. 최대 쇼어 경도는 90일 수 있다.
- [0313] 상기 폴리에틸렌은, 예를 들면 아래의 실시예에서 기술되는 조건 하에서, 바람직하게는 40% 미만, 더욱 바람직하게는 30% 미만 및 더더욱 바람직하게는 25% 미만의 마모성(Abrasion)을 갖는다. 최대 마모성은 5%일 수 있다.
- [0314] 상기 본 발명의 폴리에틸렌 조성물의 이점은 달성될 수 있는 특성의 조합이다. 본 발명의 바람직한 폴리머 조성물은, 예를 들면 아래의 실시예에서 기술되는 조건 하에서, 다음의 특성들 중의 적어도 2 개, 더욱 바람직하게는 적어도 3개 및 더더욱 바람직하게는 4 개 모두를 갖는다:
- [0315] FNCT 파괴 시간: >10 시간
- [0316] 샤르피 충격 강도: $>5 \text{ kJ/m}^2$
- [0317] 쇼어 경도: >30
- [0318] 마모성: $<40\%$.
- [0319] 더더욱 바람직하게는, 본 발명의 폴리에틸렌 조성물은, 예를 들면 아래의 실시예에서 기술되는 조건 하에서, 다음의 특성들 중의 적어도 2 개, 더욱 바람직하게는 적어도 3개 및 더더욱 바람직하게는 4 개 모두를 갖는다:

- [0320] FNCT 파괴 시간: >20 시간
- [0321] 샤르피 충격 강도: $>12 \text{ kJ/m}^2$
- [0322] 쇼어 경도: >50
- [0323] 마모성: <25%.
- [0324] 응용
- [0325] 본 발명의 폴리에틸렌은 취입 성형과 같은 임의의 성형 응용 또는 파이프 압출 및 필름 압출과 같은 압출에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 그러나, 상기 폴리에틸렌은 압출, 특히 파이프 압출에 사용된다.
- [0326] 본 발명의 폴리에틸렌은 바람직하게는 파이프 응용에 사용된다. 바람직하게는, 예를 들면 PE80 또는 PE100 규격에 따른 HDPE 파이프에 사용된다. 파이프는 예를 들면, 물 및 가스 분배, 하수, 폐수, 농업용, 슬러리, 화학 물질 등에 사용될 수 있다.
- [0327] 본 발명은 다음의 비제한적인 실시예 및 도면을 참조하여 이하 상세하게 설명될 것이다:
- [0328] 도 1은 본 발명의 바람직한 공정의 개략도이다.
- [0329] 도 2는 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머의 분획물에 대한 FCNT를 나타내는 그래프이다.
- [0330] 도 3은 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머의 분획물에 대한 +23℃에서의 샤르피 충격 강도를 나타내는 그래프이다.
- [0331] 도 4는 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머의 분획물에 대한 -20℃에서의 샤르피 충격 강도를 나타내는 그래프이다.
- [0332] 도 5는 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머의 분획물에 대한 스크래치성을 나타내는 그래프이다.
- [0333] 도 6은 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머의 분획물에 대한 마모성을 나타내는 그래프이다.
- [0334] 도 7은 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머의 분획물에 대한 쇼어 경도를 나타내는 그래프이다.
- [0335] 실시예
- [0336] 폴리머의 결정 방법
- [0337] 달리 진술되지 않는 한, 다음의 파라미터를 아래 표에 나타낸 바와 같은 폴리머 샘플에 대하여 측정하였다.
- [0338] ISO 1133에 따라서 2.16 kg, 5.0 kg 및 21.6 kg 하중에서 각각 MFR₂, MFR₅ 및 MFR₂₁를 측정하였다.
- [0339] 다음의 방법에 따라서 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의하여 분자량 및 분자량 분포(Mn, Mw 및 MWD)를 측정하였다: ISO 16014-4:2003에 기초한 방법에 의하여 중량 평균 분자량(Mw) 및 분자량 분포(MWD = Mw/Mn, 여기서, Mn은 수 평균 분자량이고, Mw는 중량 평균 분자량임)를 측정하였다. 굴절률 검출기 및 온라인 점도계를 구비한 Waters Alliance GPCV2000 기기를 140℃ 및 1 mL/분의 일정 유속(flow rate)에서 1 PLgel GUARD + 3 PLgel MIXED-B 및 용매로서 (250 mg/L의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸-페놀로 안정화된) 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)과 함께 사용하였다. 분석할 때마다 200 μL 의 샘플 용액을 주입하였다. 1.0 kg/mol 내지 12000 kg/mol 범위의 15 개의 좁은 분자량 분포 폴리스티렌(PS) 표준들을 구비한 (ISO 16014-2:2003에 따른) 범용 캘리브레이션(universal calibration)을 사용하여 컬럼 세트를 캘리브레이션 하였다. Polymer Labs에서 상기 표준들을 입수하였고, 상기 표준들은 1.02 내지 1.10의 Mw/Mn을 가졌다. 폴리스티렌 및 폴리에틸렌에 대하여 Mark Houwink 상수(PS의 경우, K: $0.19 \times 10^{-5} \text{ dL/g}$ 및 a: 0.655, 및 PE의 경우, K: $3.9 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$ 및 a: 0.725)를 사용하였다. 모든 샘플들을, GPC 기기 내로 샘플링 전에, 4 mL(140℃에서)의 안정화된 TCB 중에 0.5 mg 내지 3.5 mg의 폴리머를 (이동상과 동일하게) 용해시키고, 140℃에서 3 시간 및 160℃에서 추가 1 시간 동안 간헐적 교반(occasional shaking)을 하면서 유지함으로써 제조하였다.
- [0340] ISO 11357-1에 따라서 Perkin Elmer DSC-7 시차 주사 열량계(differential scanning calorimetry)로 용융 온도를 측정하였다. -10℃부터 200℃까지 10℃/분으로 가열 곡선을 취하였다. 200℃에서는 10 분동안 고정시켰다. 200℃부터 -10℃까지 10℃/분으로 냉각 곡선을 취하였다. 두 번째 가열의 흡열(endotherm) 피크

를 용융 온도로 하였다. 관찰된 용융 피크를 완벽하게 결정성인 폴리에틸렌의 용융열(일반적으로 290 J/g임)로 나눔으로써, 결정화도(degree of crystallinity)를 계산하였다.

[0341] C13-NMR로 캘리브레이션된 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR)에 기초하여 코모노머 함량(중량%)을 결정하였다.

[0342] 그라디언트 액체(gradient liquid)로서 이소프로판올-물을 구비한 ISO 1183:1987 (E)의 방법 D에 따라서 물질의 밀도를 측정하였다. 상기 플라크(plaque) 샘플을 결정화하는 경우, 이 플라크 샘플의 냉각 속도는 15 °C/분이었다. 상태 조정 시간(conditioning time)은 16 시간이었다.

[0343] 평행판 기하구조(25 mm의 직경판 및 1.2 mm의 갭)를 구비한 Rheometrics RDA II Dynamic Rheometer를 사용하여, ISO 6721-10에 따라 질소 분위기 하에서 190°C에서의 진동수 스위프(frequency sweep)에 의거한 폴리머의 레올로지(rheology)를 측정하였다. 상기 측정으로, 모두 진동수(ω)의 함수로써, 저장 탄성률(storage modulus, G'), 손실 탄성률(loss modulus, G'') 및 복소 점도(η^*)와 함께 취해지는 복소 탄성률(complex modulus, G^*)을 얻었다. 이러한 파라미터들은 다음과 같은 관련이 있다: 임의의 진동수(ω)에 대하여, 복소 탄성률(G^*) = $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$ 이다. 복소 점도(η^*) = G^*/ω 이다. 탄성률에 사용되는 단위(denomination)는 Pa(또는 kPa)이고, 점도의 경우 Pa·s이며, 진동수는 1/s이다. $\eta^*_{0.05}$ 는 0.05 s⁻¹의 진동수에서의 복소 점도이고, η^*_{300} 은 300 s⁻¹의 진동수에서의 복소 점도이다. 실험적인 Cox-Merz 법칙에 따르면, 주어진 폴리머 및 온도에 대하여, 상기 동역학 방법에 의해 측정된 진동수의 함수로서의 복소 점도는, 정상 상태 유동(예를 들면, 모세관)에 대한 전단 속도의 함수로서의 점도와 동일하다.

[0344] 벤치 스케일 중합 반응(polymerisation runs)에 대한 활동도 계수는 다음 방정식에 의해 계산된다:

$$\text{활동도 계수}(kg/(g, bar, h)) = \frac{(\text{폴리머의 수득량}(kg))}{(\text{촉매량}(g)) \cdot (\text{에틸렌의 분압}(bar)) \cdot (\text{중합 시간}(h))}$$

[0345]

[0346] 다분산도(Polydispersity Index: PI)는 G' 와 G'' 이 같은 경우인 RDA 진동수 스위프의 교차점이고, 이 때 $PI = 10^5 \text{ Pa}/G'$ 으로 주어진다.

[0347] 고유 점도(intrinsic viscosity): EN-ISO 1628-3:20에 따라서 135°C에서 데칼린 중에서 점도 수(viscosity numbers)를 측정하였고, 이로부터 고유 점도를 다음과 같이 계산하였다. 각각의 중합 단계 후 측정으로부터, 0.0475 ml/g의 지수 앞자리 인자(preexponential factor) 및 0.725의 지수를 사용한 Marks-Houwink 방정식에 의하여 Mv (점도 평균 분자량)를 계산하였다. 이로써, 하기의 추가적인 방정식을 통해, 각각의 단계에서 제조된 폴리머의 Mv 의 계산이 가능하였다:

$$M_w = \sum_{i=1}^n (W_i \cdot M_{w,i})$$

[0348]

$$\frac{1}{M_n} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{W_i}{M_{n,i}} \right)$$

[0349]

$$M_v = \frac{M_w}{\left(\frac{M_w}{M_n} \right)^{0.22}}$$

[0350]

[0351] 여기서, M_w , M_n 및 M_v 는 각각 중량 평균 분자량, 수 평균 분자량 및 점도 평균 분자량이고, W 는 폴리머의 중량 분율이고, i 는 폴리머 성분이며, n 은 상기 단계 후의 성분들의 총 수이다. 상기 처음 2 개의 방정식은 정확하고, 3 번째 방정식은 실험값이다. 추가적으로, 각각의 폴리머 성분의 M_w/M_n 은 7로 취하여졌다.

[0352] 폴리머 조성물의 측정 방법

[0353] 달리 진술되지 않는 한, ISO 293-186, ISO1872-2-1197 및 ISO1873-2-1997을 참조하여, Collin 300 P 압축 성형

기에서 압축 성형된 4 mm의 판에 대하여 다음의 파라미터들을 측정하였다:

- [0354] FNCT 파괴 시간을, 모든 점의 노치 깊이(notch depth)가 1.6 mm인 압축 성형판으로부터 밀링된, 10 mm의 압축 성형된 도그본(dogbone)에 대하여, 80℃의 온도에서 탈이온수 중의 2 중량%의 Arkopal N110 내에서 8.5 MPa 하중으로 ISO16770에 따라 측정하였다.
- [0355] 샤르피 충격 강도를, +23℃ 및 -20℃에서 압축 성형된 시험편에 대하여 V-노치드 샘플을 사용한 ISO179-1/1eA에 따라 측정하였다.
- [0356] 쇼어 경도: 쇼어 D를, 개시된 임의의 균열에 따라, 디지털 경도계(Bareiss type HHP-2001)로 측정하였다. 시험 상태 조정은 ISO291:1997에 따라서 수행하였다.
- [0357] 내마모성을, 23℃에서 10 N의 힘으로 ISO 4649의 유형 B 테스트(비회전 샘플)에 따라서 측정하였다.
- [0358] 스크래치성: 1 mm의 선단부 직경(tip diameter) 및 10 N의 수직력(normal force)을 갖는 Erichsen 내스크래치 테스터로 +23℃에서 폴리머 조성물의 압축 성형판을 스크래치 내었다. 스크래치된 판을 스크래치에 대하여 수직으로 절단하고, 그 단면을 현미경으로 사진 찍은 후, 이로부터 상기 스크래치의 깊이를 측정하였다.
- [0359] 파이크가 제조되고 시험될 수 없는 작은 규모의 실험의 경우, SCG의 척도로서, 컴파운드에 대한 FCNT 측정을 사용하고, RCP의 척도로서 컴파운드에 대한 샤르피 충격 강도를 사용하는 것이 통상적이다. 유사하게는, 쇼어 경도 D는 샘플의 경도를 측정하고, 이는 스크래치가 일어날 수 있는 가능성의 척도이다. ISO4649에 따른 내마모성은, 기준 컴파운드에 대하여 동일하게 규정된 테스트 조건하에서 정의된 질량의 손실을 야기할 수 있는 연마제 시트에 의한 마모를 겪게 된 후, 테스트 물질의 부피 손실을 측정한다. 예를 들면, 폴리머 표면에 따른 연마제 슬러리의 이동에 의한 마모의 정도의 측정을 제공하는 것 이외에도, 경도 테스트와 마찬가지로, 이는 또한 스크래치가 일어날 수 있는 가능성의 척도를 제공한다.
- [0360] 실험
- [0361] 실시예 1 내지 4
- [0362] 전이 금속으로서 Ti를 갖는 통상적인 지글러 나타 촉매를 사용하였다. 상기 촉매는 US 4792588에 기술되어 있다. 타이타늄 함량은 3.4 중량%였다.
- [0363] 교반기 및 온도 제어 시스템을 갖춘 8 L의 플라스크 내에서 중합을 수행하였다. 촉매를 진흙(mud) 형태로 첨가하였다. TEA(트리에틸 알루미늄)를 활성제로서 사용하였다. 모든 반응수행(all runs)에 대하여 동일한 코모노머 공급 시스템을 사용하였다. 실험 절차는 다음의 단계들을 포함하였다:
- [0364] 저분자량 에틸렌 폴리머의 중합:
- [0365] 반응기를 질소로 퍼징하고 110℃까지 가열하였다. 이후, 20℃에서 수소를 가하여 3.05 bar의 압력을 부여하였다. 이후, 상기 반응기에 3000 ml의 액체 헥산과 함께 첨가하고 300 rpm으로 교반을 시작하였다. 상기 반응기의 온도는 70℃였다. 이후, 공촉매 및 TEA를 진흙 중에서 5 분 동안 미리 접촉시키고, 800 ml의 헥산을 가하였다. 이후, 에틸렌을 공급하여 12.3 bar의 총 압력을 얻었다. 이후, 질량 유동 미터를 통하여 에틸렌을 연속적으로 공급하였다. 충분한 양의 분말이 제조된 경우, 중합을 멈추고, 헥산을 증발시켰다.
- [0366] 제1 고분자량 에틸렌 폴리머의 중합:
- [0367] 20℃에서 0.16 bar까지 수소를 가하였다. 이후, 300 rpm으로 교반을 시작하였다. 이후, 상기 반응기를 > 70℃로 가열하였다. 상기 온도가 72℃에 도달하는 경우, 35 ml의 1-부텐을 첨가하고, 에틸렌을 공급하여 5.7 barg의 총 압력을 얻었다. 이후, 에틸렌 및 1-부텐을 연속적으로 공급하였다. 충분한 양의 분말이 제조된 경우, 중합을 멈추고, 헥산을 증발시켰다.
- [0368] 제2 고분자량 에틸렌 폴리머의 중합:
- [0369] 반응기를 > 70℃로 가열하고, 3000 ml의 헥산을 가한 후, 300 rpm으로 교반을 시작하였다. 상기 온도가 72℃에 도달하는 경우, 에틸렌 및 180 ml의 1-부텐을 공급하여 5.3 bar의 총 압력을 얻었다. 이후, 에틸렌 및 1-부텐을 연속적으로 공급하였다. 충분한 양의 분말이 제조된 경우, 중합을 멈추고, 헥산을 증발시켰다.
- [0370] 실시예 1, 3 및 4에서는, (i) 저분자량 에틸렌 폴리머, (ii) 제1 고분자량 에틸렌 폴리머(HMW1) 및 (iii) 제2

고분자량 에틸렌 폴리머(HMW2)의 순서로 중합을 수행하였다. 따라서, HMW1이 중합된 때에는 LMW 폴리머가 존재하고, HMW2가 중합된 때에는 LMW 및 HMW1 폴리머 모두가 존재한다. 실시예 2에서는, (i) 저분자량 에틸렌 폴리머, (ii) 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머(HMW2) 및 (iii) 제1 고분자량 에틸렌 코폴리머(HMW1)의 순서로 중합을 수행하였다. 따라서, HMW2가 중합된 때에는 LMW 폴리머가 존재하고, HMW1이 중합된 때에는 LMW 및 HMW2 폴리머 모두가 존재한다.

또한 4 개의 비교예 중합을 수행하였다. 제2 고분자량 에틸렌 폴리머의 중합에 1-부텐을 첨가하지 않는 것을 제외하고는 전술한 방법과 동일하게 제1 비교예 중합(C1)을 수행하였다. 제1 고분자량 에틸렌 폴리머 중합 후에 중합을 멈춘 것을 제외하고는 전술한 방법과 동일하게 비교예 중합들(C2 및 C4)을 수행하였다. 많은 양(10 중량%)의 제2 고분자량(HMW2) 폴리머로 비교예 중합(C3)을 수행하였다.

하기 표 1A에 중합 절차 및 중합 결과의 추가적인 세부사항을 나타내었고, 하기 표 1B에 수득된 폴리에틸렌 폴리머의 세부사항을 요약하였는데, 여기서 RI는 제1 반응기 내에서의 중합 및 제1 반응기의 생성물을 지칭하고, RII는 제2 반응기 내에서의 중합 및 제1 및 제2 반응기 함께의 생성물을 지칭하며, RIII는 제3 반응기 내에서의 중합 및 제1, 제2 및 제3 반응기 함께의 생성물, 즉 최종 폴리에틸렌 생성물을 지칭한다.

[illegible]

[0374] # 모든 스테이지(단계)의 유효 평균 활성도는 각 단계들에서의 시간으로 가중된 촉매 활성도의 평균이다.

[0375] α 모든 RI 중합 단계가 명목상 동일한 조건에서 수행되기 때문에, 이 비율은 촉매량, 촉매독, 공촉매 품질/양 등에서의 임의의 오류에 기인한 촉매 활성도의 임의의 편차에 대하여 정규화 후의 유효 평균 촉매 활성도를 나타낸다.

| 표 1A (계속) | | 비교예 1- RI | 비교예 1- RI1 | 비교예 1- RI11 | 비교예 2- RI | 비교예 2- RI1 | 비교예 3- RI | 비교예 3- RI1 | 비교예 3- RI11 | 비교예 4- RI | 비교예 4- RI1 |
|-------------------------------------|---------------|--------------|---------------|----------------|--------------|---------------|--------------|---------------|----------------|--------------|---------------|
| 촉매량 | R | 0.156 | 0.152 | 0.149 | 0.144 | 0.140 | 0.152 | 0.145 | 0.142 | 0.14 | 0.13 |
| Al/Ti | 물/물 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| TEA 양 (1 mol/l 용액) | ml | 2.21 | 2.16 | 2.12 | 2.04 | 1.99 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 중합 유형 | 단일중합 | 공중합 | 단일중합 | 단일중합 | 공중합 | 공중합 | 공중합 | 공중합 | 단일중합 | 공중합 | 공중합 |
| 온도 | °C | 72 | 72 | 72 | 82 | 72 | 82 | 72 | 72 | 82 | 72 |
| 총 압력 | bar | 12.30 | 5.70 | 5.30 | 12.30 | 5.70 | 12.3 | 5.6 | 5.2 | 12.1 | 5.5 |
| 희석제 유형 | hexan | hexan | hexan | hexan | hexan | hexan | hexan | hexan | hexan | hexan | hexan |
| 희석제의 분압 | bar | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.8 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.8 | 2.5 |
| 희석제의 양 | ml | 3800 | 3800 | 3800 | 3800 | 3800 | 3800 | 3800 | 3800 | 3800 | 3800 |
| 교반 속도 | rpm | 270 | 270 | 270 | 270 | 270 | 270 | 270 | 270 | 270 | 270 |
| 에틸렌 분압 | bar | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 시작 시 탭빈 반응기에 충전 후 20 °C에서의 B의 분압 | bar | 3.05 | 0.16 | 0.00 | 3.15 | 0.13 | 3.06 | 0.1 | 0 | 3.05 | 0.07 |
| 코모노머 유형 | | - | 1-부텐 | - | - | 1-부텐 | 1-부텐 | 1-부텐 | 1-부텐 | - | 1-부텐 |
| 코모노머 예치 (시각 시) | ml | 0 | 35 | 0 | 0 | 35 | 0 | 10 | 140 | 0 | 35 |
| 총 코모노머 | ml | 0 | 102 | 0 | 0 | 106 | 0 | 38 | 170 | 0 | 106 |
| 희석제 내 코모노머 | 중합률 | 0 | 0.83 | 0 | 0 | 0.84 | 0 | 0.57 | 3.69 | 0 | 1.68 |
| 중합 시간 | 분 | 90 | 69 | 9 | 90 | 73 | 90 | 62 | 14 | 90 | 73 |
| 수득량 | g | 885 | 790 | 90 | 935 | 895 | 960 | 730 | 180 | 750 | 1080 |
| 활성도 | kg PE/g 촉매, h | 3.8 | 4.5 | 4.0 | 4.3 | 5.3 | 4.2 | 4.9 | 5.4 | 3.7 | 6.6 |
| 모든 스테이지들의 유효 평균 활성도 # | kg PE/g Ti, h | 111 | 133 | 118 | 127 | 155 | 124 | 143 | 160 | 108 | 195 |
| 모든 단계들의 유효 평균 활성도/ RI 단계의 활성도 | kg PE/g Ti, h | | | 120.4 | | 139.5 | | | 134.1 | | 147.0 |
| 생산성 | kg PE/g 촉매 | 5.7 | 5.2 | 0.6 | 6.5 | 1.10 | 6.3 | 5 | 1.08 | 5.5 | 8.1 |
| 단계에서 제조된 폴리머 성분 | kg PE/g Ti | 167 | 153 | 18 | 191 | 188 | 186 | 148 | 37 | 162 | 237 |
| 슬러리 농도 (중로 시) | 중합률 | 50 | 45 | 5 | 50 | 50 | 50 | 40 | 10 | 40 | 60 |
| | g 분말/l hexan | 233 | 208 | 24 | 246 | 236 | 253 | 192 | 47 | 197 | 284 |

[0376]

[0377] # 모든 스테이지(단계)의 유효 평균 활성도는 각 단계들에서의 시간으로 가중된 촉매 활성도의 평균이다.

[0378] α 모든 RI 중합 단계가 명목상 동일한 조건에서 수행되기 때문에, 이 비율은 촉매량, 촉매독, 공촉매 품질/양 등에서의 임의의 오류에 기인한 촉매 활성도의 임의의 편차에 대하여 정규화 후의 유효 평균 촉매 활성도를 나타낸다.

| 표 1B | | 실시예 1-R1 | 실시예 1-R1I | 실시예 1-R1II | 실시예 2-R1 | 실시예 2-R1I | 실시예 2-R1II | 실시예 3-R1 | 실시예 3-R1I | 실시예 3-R1II | 실시예 4-R1 | 실시예 4-R1I | 실시예 4-R1II |
|-----------------------------|--------------------|----------|-----------|------------|----------|-----------|------------|----------|-----------|------------|----------|-----------|------------|
| 폴리머 분석 | | | | | | | | | | | | | |
| MFR2 | g/10 분 | 101 | | | | | | | | | | | |
| 밀도 | kg/dm ³ | | | | | | | | | | | | |
| MFR5 | g/10 분 | | 0.87 | 0.48 | | | | | | | | | 0.41 |
| $\eta_{0.05}$ (레올로지) | Pa s | | | 96.179 | | | | | | | | | |
| $\eta_{0.05}^{*300}$ (레올로지) | Pa s | | | 817 | | | | | | | | | |
| PI | | | | 5.2 | | | | | | | | | |
| 단계에서의 고유 점도 | ml/g | | | | | | | 75 | 799 | 1082 | | | |
| 단계에서의 점도 평균 MW (Mw) | kg/mol | | | | | | | 25.8 | 673.7 | 1 024.0 | | | |
| 단계에서 제조된 폴리머의 MFR21 (균사치) | g/10 분 | | 0.83 | 0.03 | | | | | | | | | |

| 표 1B (계속) | | 비교예 1-R1 | 비교예 1-R1I | 비교예 1-R1II | 비교예 2-R1 | 비교예 2-R1I | 비교예 3-R1 | 비교예 3-R1I | 비교예 3-R1II | 비교예 4-R1 | 비교예 4-R1I | 비교예 4-R1II |
|-----------------------------|--------------------|----------|-----------|------------|----------|-----------|----------|-----------|------------|----------|-----------|------------|
| 폴리머 분석 | | | | | | | | | | | | |
| MFR2 | g/10 분 | 102 | | | 108 | | | | | | | |
| 밀도 | kg/dm ³ | | | 0.48 | | 0.47 | | | | | | 0.34 |
| MFR5 | g/10 분 | | 1.36 | 0.49 | | 0.47 | | | | | | |
| $\eta_{0.05}$ (레올로지) | | | | 126.253 | | 119.792 | | | | | | |
| $\eta_{0.05}^{*300}$ (레올로지) | | | | 761 | | 888 | | | | | | |
| PI | | | | 교차없음 | | 4.9 | | 26.8 | 517.9 | 534.8 | | |
| 단계에서 제조된 폴리머의 MFR21 (균사치) | g/10 분 | | 1.4 | 0.01 | | 0.50 | | | | | | |

[0379]

[0380] 상기 중합의 활성도 결과에서, 제2 단계에서 HMW2를 갖도록 실행된 3 단계 실행에서의, 단계 RI의 활성도에 대한 모든 단계에서의 유효 평균 활성의 비가 다른 3 단계 중합 및 2 단계 중합에 비하여 10% 초과하여 높았다는 점에 놀랄 만하다. 이 비는 주어진 제조 속도로 주어진 총 체류 시간에서 주어진 촉매를 갖는 제조 시설에서 촉매 소비량의 역수(inverse)의 관련 척도이다. 이는 제3 중합 단계가 아닌, 제2 중합 단계에서 HMW2 폴리머를 제조하는 것이 연속적 상업 생산에서 상당히 더욱 낮은 촉매의 소비량을 예상하게 한다는 것을 의미한다. 유사하게는, 제3 중합 단계가 아닌, 제2 중합 단계에서 HMW2 폴리머를 제조하는 것은 단지 2 단계로 폴리머를 제조하는 것보다 상당히 더욱 낮은 촉매의 소비량을 나타낼 것이다. 촉매 소비량의 비용은 상업 생산에서 상당한 제조 비용이므로, 이러한 감소는 이익을 증가시키기 위한 상당한 절감을 나타낸다. 또한, 제3 반응기에서 HMW2 폴리머를 제조하는 것은 단지 2 단계로 상기 폴리머를 제조하는 것에 비하여 꽤 유리하다.

[0381] L/D=25를 갖는 Prism16 압출기에서 상기 폴리머들을 1550 ppm의 Irganox B215(산화방지제)와 함께 컴파운딩하였다. 상기 압출기는 1kg/h, 500 rpm의 생산 속도로, 진공 없이 질소 플러싱으로 실행되었다. 압출기 온도 프로파일은 180-200x4-180(다이)였다. 이후, 수득된 펠렛을 ISO293-1986, 1872-2 및 1873-2에 따라 4 mm 판으로 프레스하였다. 이후, 이 판으로부터 적절한 테스트 시험편을 제조하였다.

[0382] 상기 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0383] [표 2]

| 폴리에틸렌 (나타낸 순서의) 중합 단계들에 의하여 제조 | | 실시에 1 | 실시에 2 | 실시에 3 | 실시에 4 | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 | 비교예 4 |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------|
| | | RI RII RIII | RI RIII RII | RI RII RIII | RI RII RIII | RI RII RIII | RI RII RII | RI RII RIII | RI RII |
| 분할: RI/RII/RIII | 중량% | 50/45/5 | 50/5/45 | 50/42,5/7,5 | 50/47,5/2,5 | 50/45/5 | 50/50 | 50/40/10 | 40/60 |
| RII에서의 코모노머(C4) | | 있음 | 있음 | 있음 | 있음 | 없음 | - | 있음 | 있음 |
| MFR5 | g/10 분 | 0,48 | 0,46 | 0,48 | 0,41 | 0,49 | 0,47 | 0,45 | 0,34 |
| | | | | | | | | | |
| 밀도 | kg/m ³ | 948 | 948,3 | 949,9 | 948,5 | 948 | 948 | 948,7 | 943 |
| FNCT 파괴 시간* | 시간 | 31 [11] | 30 [2] | 26 [4] | 45 [3] | 13 [7] | 15 [3] | 23 [4] | - |
| 샤르피 충격 강도 (23℃) | kJ/m ² | 19 [0,5] | 19,6 | 16,7 [0,4] | 29 [0,5] | 18 [0,3] | 19 [0,4] | 15,2 [0,3] | 22,9 [0,4] |
| 쇼어 경도 | - | 67 [0,3] | 68,6 [0,3] | 68,5 [0,7] | 69,5 [0,7] | 67 [0,5] | 68 [0,4] | | |
| 마모성 (ISO 4649) | % | 16,6 | | | | 19,4 | 18,7 | 19,4 | |
| 스크래치성 | μm | | 12 | 13 | 10 | | | 13 | |
| 샤르피 충격 강도 (-20℃) | kJ/m ² | | | 15 | 20 | | | 13 | |

[0384]

[0385] * 모든 샘플은 FNCT에서 취성 파괴(brittle failure)를 나타내었다.

[0386] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4의 최종 폴리머는 매우 유사하거나 또는 동일한 밀도값 및 매우 유사한 MFR₅ 값을 가지며, 이는 이들의 실제 압출 가공성과 마찬가지로 이들의 강성 또한 매우 유사하다는 것을 의미한다. 결과적으로, 이들은 공정하게 비교될 수 있다.

[0387] 놀랍게도, 본 발명의 폴리에틸렌 조성물은 비교예의 폴리머 조성물 전부보다 훨씬 더 높은 FNCT 결과값을 갖는다. 놀랍게도, 더 낮은 함량의 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머를 포함하는 본 발명의 폴리에틸렌 조성물의 FNCT가, 더 높은 함량의 동일한 에틸렌 코폴리머를 갖는 조성물의 FNCT보다 더 높다. 또한, 이를 도 2에 나타내었다.

[0388] 훨씬 더 놀랍게도, RCP 저항을 나타내는 샤르피 충격 강도는, 감소되지 않았는데, 이는, 언급한 바와 같이, FNCT를 증가시키도록 폴리머가 깨질된 경우 통상적으로 일어난다. 이를 도 3 및 도 4에 나타내었다. 더 낮은 함량의 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머를 포함하는 폴리에틸렌 조성물에 대한 저온 샤르피 충격 강도(도 4)뿐만 아니라 실온 샤르피 충격 강도(도 3) 모두, 더 높은 함량의 동일한 코폴리머에 대한 것보다 더 좋았다.

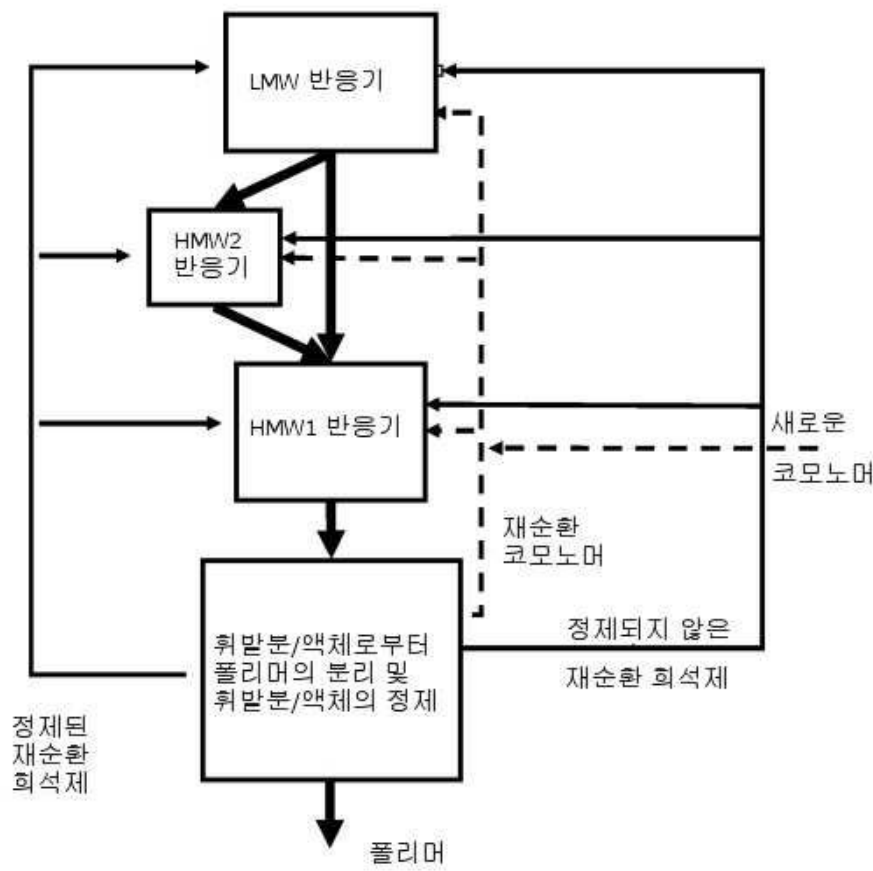
[0389] 추가적으로, 더 낮은 함량의 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머를 포함하는 폴리에틸렌 조성물에 대한 스크래치성이, 더 높은 함량의 동일한 코폴리머에 대한 것보다 더 우수함(더 낮은 값)이 발견되었다. 이를 도 5에 나타내었다. 또한, 더 낮은 함량의 제2 고분자량 에틸렌 코폴리머를 포함하는 폴리에틸렌 조성물에 대한 내마모성이, 더 높은 함량의 동일한 코폴리머에 대한 것보다 더 우수함(더 낮은 값)이 발견되었다. 이를 도 6에 나타내었다. 심지어, 제3 성분/분획물은 높은 코모노머 함량으로 인하여 상대적으로 부드러운 성분이라는 사실에도 불구하고, 쇼어 경도가 유지되었다. 이를 도 7에 나타내었다.

[0390] 이러한 기계적인 특성, 특히 SCG 및 RCP의 상당한 향상은 이러한 소량의 제2 고분자량 코폴리머의 혼입에 의해 얻어질 수 있었다는 점이 인상적이다. 더욱 바람직하게는, 상기 결과들(쇼어 경도, 내스크래치성 및 내마모성)은 본 발명의 폴리에틸렌이 현장에서 파이프의 취급에 의해 처음으로 스크래치되거나, 새김눈이 내지거나(nicked), 또는 노치되는(notched) 것에 대하여 훨씬 저항성 있음을 보여주고, 이는 균열을 전파할 수 있는 결합의 수 및 크기 또한 감소시킨다는 것을 의미한다. 이러한 특성의 조합은 파이프, 특히 고압 파이프의 제조에 매우 바람직하다.

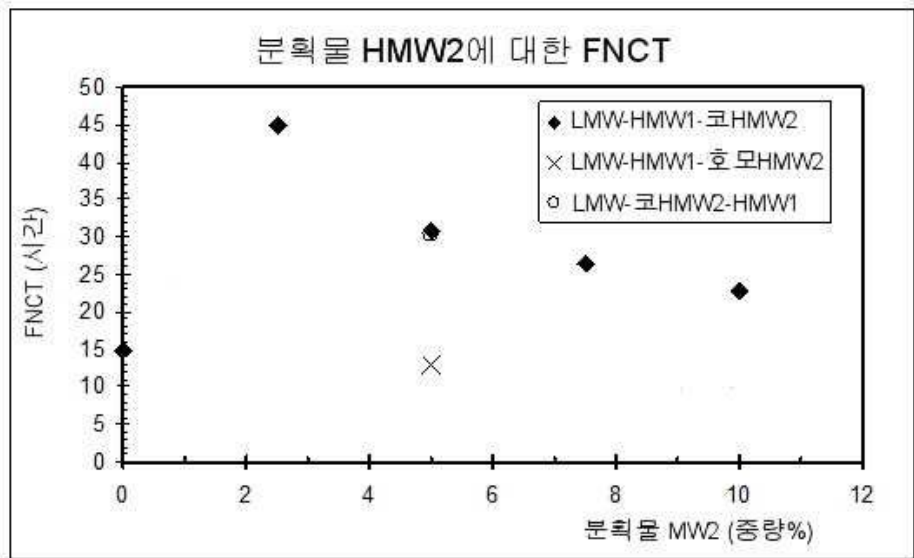
[0391] 가정하자면, 상대적으로 고분자량 및 상대적으로 높은 코모노머 함량을 갖는 상기 제3 폴리머가 상기 폴리에틸렌 조성물에서의 연결 체인(tie-chain) 및 얽힘(entanglement)의 수준을 증가시킨다. 이 증가된 수준의 타이 체인 및 얽힘은 개시된 균열에서의 응력장(stress field)과 관련된 에너지를 소산시킬 것이고, 균열이 전파되려는 경향을 감소시킬 것이다. 더욱이, 본 발명의 폴리머는 또한 제조에 편리하다. 상대적으로 소량의 제2 고분자량 코폴리머는 짧은 체류시간을 갖는 비교적 작은 반응기 내에서, 또는 대안적으로 매우 온건한(conservative) 반응기 조건이 이용되는 중간 크기 반응기 내에서 제조될 수 있다.

도면

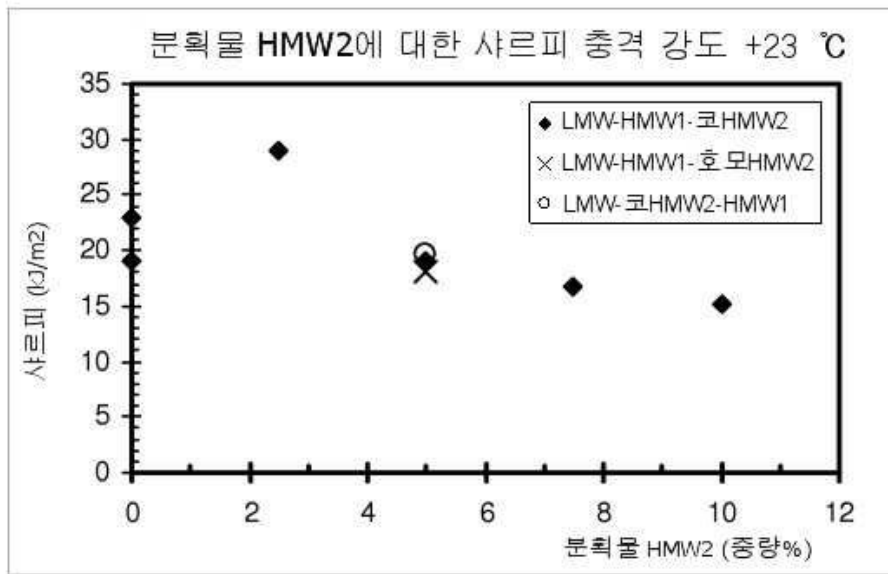
도면1



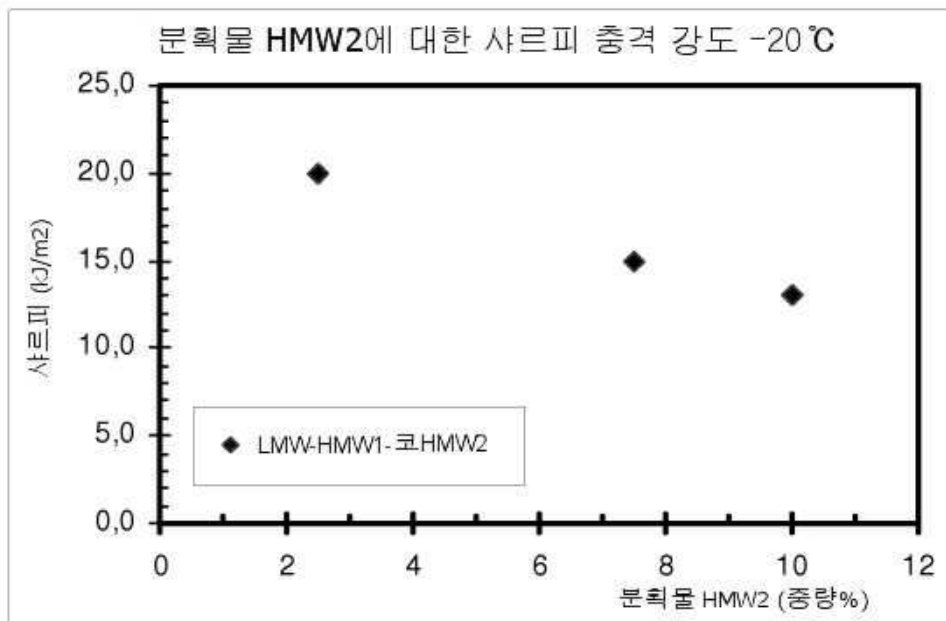
도면2



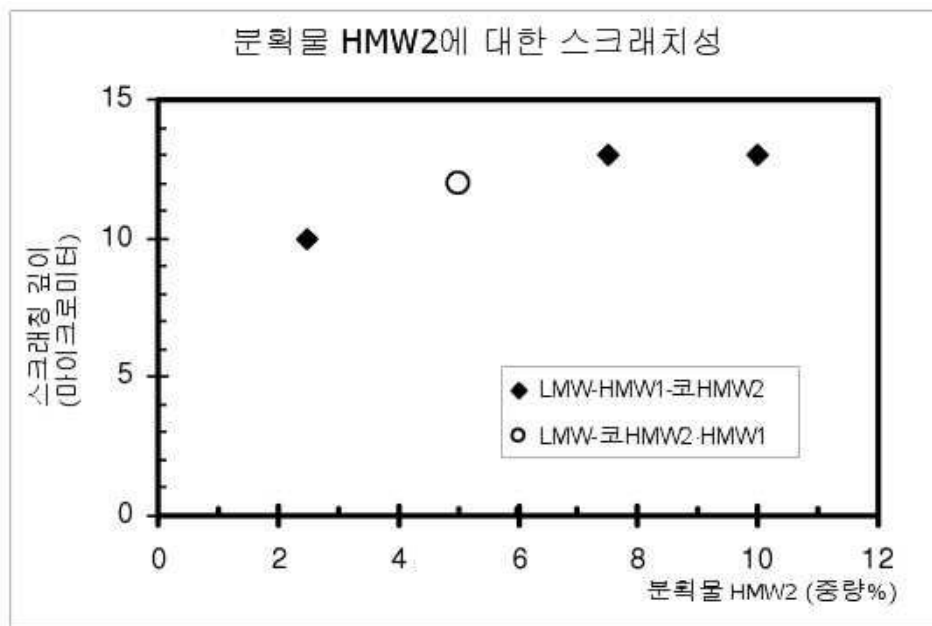
도면3



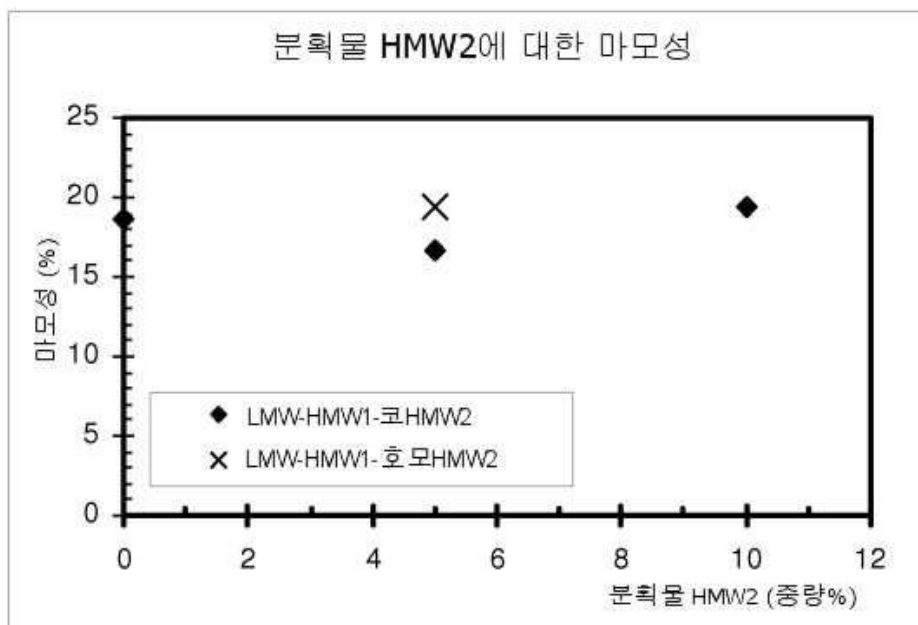
도면4



도면5



도면6



도면7

