

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. *C08F 10/00* (2006.01) (45) 공고일자 2006년09월20일
 (11) 등록번호 10-0626476
 (24) 등록일자 2006년09월13일

(21) 출원번호	10-2002-7002631	(65) 공개번호	10-2002-0025999
(22) 출원일자	2002년02월27일	(43) 공개일자	2002년04월04일
번역문 제출일자	2002년02월27일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/022959	(87) 국제공개번호	WO 2001/16189
국제출원일자	1999년10월14일	국제공개일자	2001년03월08일

(81) 지정국 국내특허 : 브라질, 캐나다, 중국, 체코, 일본, 대한민국, 멕시코, 우크라이나, 러시아, 싱가포르, 인도,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 09/387,598 1999년08월31일 미국(US)

(73) 특허권자 이스트만 케미칼 컴파니
 미국 테네시주 37660 킹스포트 노쓰 이스트만 로드 100

(72) 발명자 포드랜들레이
 미국텍사스주75605-1505롱뷰라토니아3013

반더빌트제프리제임스
 미국텍사스주75604-3637롱뷰로즈다운스트리트1417

휘트필드록사나리
 미국텍사스주75604-2120롱뷰트와일라이트코트404

무어클렌에드워드
 미국텍사스주75605-9292롱뷰오크아일드라이브110

(74) 대리인 김창세

심사관 : 박종일

(54) 폴리올레핀의 제조방법

요약

본 발명에 따라, 중합 조건하에서 올레핀 및/또는 올레핀과 1종 이상의 다른 올레핀을, 메탈로센 촉매 및 중합 매질의 정전하를 감소시키는 데 충분한 양의 일산화이질소와 접촉시키는 단계를 포함하는, 올레핀의 단일중합체 및 상호중합체의 제조방법을 제공한다. 또한, 일산화이질소를 첨가함으로써 올레핀의 중합시 정전하를 감소시키는 방법을 제공한다.

명세서

기술분야

본 발명은 메탈로센 촉매와 중합 반응기 내의 정전하를 감소시키는 데 충분한 양의 일산화이질소를 사용하여 폴리올레핀을 제조하는 중합 방법에 관한 것이다. 또한, 촉매제로서 일산화이질소를 사용함으로써 성형 및 필름 응용분야에 적합한 폴리올레핀을 제공한다.

배경기술

폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀은 널리 알려져 있으며 많은 응용분야에 유용하다. 특히, 선형 폴리에틸렌 중합체는, 보통 LDPE(저밀도 폴리에틸렌)로 언급되는 분지형 에틸렌 단일중합체와 같은 다른 폴리에틸렌 중합체와는 구별되는 특성을 갖는다. 그 몇 가지 특성이 앤더슨(Anderson) 등의 미국 특허 제 4,076,698 호에 기술되어 있다.

폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 중합체를 제조하는 특히 유용한 중합 수단은 기체상 방법이다. 그러한 예들은 미국 특허 제 3,709,853 호, 제 4,003,712 호, 제 4,011,382 호, 제 4,302,566 호, 제 4,543,399 호, 제 4,882,400 호, 제 5,352,749 호 및 제 5,541,270 호, 및 캐나다 특허 제 991,798 호 및 벨기에 특허 제 839,380 호에 제공된다.

메탈로센 촉매는 에틸렌과 같은 올레핀을 중합 및 상호중합시키는데 공지되어 있다. 메탈로센 촉매는 전형적으로 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐, 치환 또는 비치환 펜타디에닐, 치환 또는 비치환 피롤, 치환 또는 비치환 포스풀, 치환 또는 비치환 아르솔, 치환 또는 비치환 보라타벤젠, 및 치환 또는 비치환 카르보란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 잔기를 갖는 1종 이상의 전이금속 성분, 및 1종 이상의 조촉매 성분을 포함한다. 전형적으로 유기 금속 조촉매는, 메틸 알루미늄산과 같은 알킬알루미늄산, 및, 트리스(페플루오로페닐)보란 및 테트라키스(페플루오로페닐)보레이트 염과 같은 봉소함유 화합물이다.

메탈로센 촉매는 불활성 다공성 미립자 담체에 지지될 수 있다.

중합 방법, 특히 기체상 중합 방법에서 일반적으로 마주치는 문제는 응집괴(agglomerate)의 형성이다. 응집괴는 중합 반응기 및 기체상 흐름을 재순환시키는 라인(line)과 같은 다양한 장소에서 발생할 수 있다. 응집괴가 형성되면 반응기를 정지시켜야 할 수 있다.

응집괴가 중합 반응기 내에 형성되는 경우 많은 부작용이 발생할 수 있다. 예를 들면, 응집괴는 중합체 배출 시스템을 차단하여 중합 반응기로부터 중합체가 제거되는 것을 중단시킬 수 있다. 더욱이, 응집괴가 침강하여 유동화 격자(grid) 부분을 덮는 경우 유동화 효율이 저하될 수 있다. 이 경우 보다 큰 응집괴가 형성되어 전체 유동상의 손실을 야기할 수 있다. 이러한 경우 반응기를 정지시켜야 한다.

응집괴는 중합 매질 중에 매우 미세한 중합체 입자가 존재할 때 형성될 수 있음이 밝혀졌다. 이 미세한 중합체 입자는 미세한 촉매 입자를 도입하거나 중합 매질 내에서 촉매를 파손시키는 경우 생성될 수 있다.

이러한 미세 입자는 중합 반응기의 내벽, 및 기체상 흐름을 재순환시키는 부속 장치(예를 들어, 열교환기)에 침착되고 정전기적으로 부착되는 것으로 보인다. 미세 입자가 활성적으로 잔존하고 중합 반응이 계속되면, 입자의 크기가 성장하여 응집괴를 형성하게 된다. 이 응집괴는 중합 반응기 내에 형성되는 경우 시이트 형태가 되는 경향이 있다.

기체상 중합 방법에서 응집괴 형성의 문제를 해결하기 위한 몇 가지의 방법이 제안되었다. 이 방법은 미세 중합체 입자의 불활성화, 촉매 활성의 조절 및 정전하의 감소를 포함한다. 이러한 방법의 예는 다음과 같다:

유럽 특허 출원 제 0 359 444 A1 호는, 중합 속도 또는 제조된 중합체중의 전이금속의 함량을 실질적으로 일정하게 유지시키기 위하여 소량의 활성 억제제를 중합 반응기에 도입하는 방법을 기술하고 있다. 이 방법은 응집괴의 형성 없이 중합체를 생성시킨다고 한다.

미국 특허 제 4,739,015 호는, 중합체들끼리 부착되거나 중합체가 중합 장치의 내벽에 부착되는 것을 방지하기 위하여 기체상 산소 함유 화합물 또는 액체 또는 고체 활성 수소 함유 화합물을 사용하는 방법을 기술하고 있다.

미국 특허 제 4,803,251 호는, 바람직하지 않은 양성 또는 음성 전하의 형성을 방지하기 위하여 반응기에 양성 및 음성 전하 모두를 발생시키고 단량체 1부당 수 ppm의 양으로 반응기로 공급되는 화학 첨가제의 일군을 사용하여 시트화(sheeting)를 감소시키는 방법을 기술하고 있다.

유동상 반응기에서 정전하를 중화시키는 다른 방법 및 첨가제는 미국 특허 제 4,792,592 호, 제 4,803,251 호, 제 4,855,370 호, 제 4,876,320 호, 제 5,162,463 호, 제 5,194,526 호 및 제 5,200,477 호에 기술되어 있다.

정전하를 감소 또는 제거하는 추가의 방법은, (1) 유동상에 접지 장치를 설치하는 방법, (2) 전기방전으로 기체 또는 입자를 이온화하여 입자의 정전하를 중화시키는 이온을 발생시키는 방법, 및 (3) 방사성 공급원을 사용하여 입자의 정전하를 중화시키는 이온을 발생시킬 수 있는 방사능을 생성하는 방법을 포함한다.

그러므로, 정전하와 관련된 문제들이 제거된 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌의 제조방법의 제공이 요망된다.

발명의 요약

본 발명의 중합 방법은,

올레핀, 특히 에틸렌 및 선택적으로 1종 이상의 다른 올레핀을 포함하는 중합 매질에, 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐, 치환 또는 비치환 펜타디에닐, 치환 또는 비치환 피롤, 치환 또는 비치환 포스폴, 치환 또는 비치환 아르솔, 치환 또는 비치환 보라타벤젠, 및 치환 또는 비치환 카르보란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 잔기를 갖는 1종 이상의 전이금속 성분, 및 1종 이상의 조촉매 성분을 포함하는, 1종 이상의 메탈로센 촉매; 및 상기 중합 매질 중의 정전하를 동일 중합 공정에서 일산화이질소가 존재하지 않는 경우 발생하는 것보다 적은 수준으로 감소시키는데 충분한 양의 일산화이질소(N_2O)를 도입하는 단계를 포함한다.

또한, 본 발명은,

올레핀, 특히 에틸렌 및 선택적으로 1종 이상의 다른 올레핀; 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐, 치환 또는 비치환 펜타디에닐, 치환 또는 비치환 피롤, 치환 또는 비치환 포스폴, 치환 또는 비치환 아르솔, 치환 또는 비치환 보라타벤젠, 및 치환 또는 비치환 카르보란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 잔기를 갖는 1종 이상의 전이금속 성분, 및 1종 이상의 조촉매 성분을 포함하는, 1종 이상의 메탈로센 촉매; 및 일산화이질소(N_2O)를 포함하는 중합 매질에,

상기 일산화이질소를 상기 중합 매질의 정전하를 동일 중합 공정에서 일산화이질소가 존재하지 않는 경우 발생하는 것보다 적은 수준으로 감소시키는데 충분한 양으로 도입하는 단계를 포함하는,

상기 중합 매질의 정전하를 감소시키는 방법에 관한 것이다.

본원에서 주기율표의 족의 원소에 대한 언급은 문헌[Chemical and Engineering News, 63(5), 27, 1985]에 공개된 바와 같은 원소의 주기율표를 참조한다. 이 형식에서는 족(Group)을 1 내지 18로 번호매긴다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 중합 방법은,

올레핀, 특히 에틸렌 및 선택적으로 1종 이상의 다른 올레핀을 포함하는 중합 매질에, 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐, 치환 또는 비치환 펜타디에닐, 치환 또는 비치환 피롤, 치환 또는 비치환 포스폴, 치환 또는 비치환 아르솔, 치환 또는 비치환 보라타벤젠, 및 치환 또는 비치환 카르보란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 잔기를 갖는 1종 이상의 전이금속 성분, 및 1종 이상의 조촉매 성분을 포함하는, 1종 이상의 메탈로센 촉매; 및 상기 중합 매질의 정전하를 동일 중합 공정에서 일산화이질소가 존재하지 않는 경우 발생하는 것보다 적은 수준으로 감소시키는데 충분한 양의 일산화이질소(N_2O)를 도입하는 단계를 포함한다.

또한, 본 발명은,

올레핀, 특히 에틸렌 및 선택적으로 1종 이상의 다른 올레핀; 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐, 치환 또는 비치환 펜타디에닐, 치환 또는 비치환 피롤, 치환 또는 비치환 포스폴, 치환 또는 비치환 아르솔, 치환 또는 비치환 보라타벤젠, 및 치환 또는 비치환 카르보란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 잔기를 갖는 1종 이상의 전이금속 성분, 및 1종 이상의 조촉매 성분을 포함하는, 1종 이상의 메탈로센 촉매; 및 일산화이질소(N_2O)를 포함하는 중합 매질에,

상기 일산화이질소를 상기 중합 매질의 정전하를 동일 중합 공정에서 일산화이질소가 존재하지 않는 경우 발생하는 것보다 적은 수준으로 감소시키는데 충분한 양으로 도입하는 단계를 포함하는,
상기 중합 매질의 정전하를 감소시키는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 중합 반응은 1종 이상의 메탈로센 촉매 존재하에 수행된다. 본 발명의 방법에서, 촉매는 당해분야에 공지된 임의의 방식으로 도입될 수 있다. 예를 들어, 촉매는 용액, 슬러리 또는 건조 자유 유동 분말의 형태로서 유동상 반응기에 직접 도입될 수 있다. 또한, 촉매는 불활성화된 촉매의 형태로, 또는 조촉매 성분의 존재하에 1종 이상의 올레핀과 촉매를 접촉시킴으로써 수득된 예비중합체의 형태로 사용될 수 있다.

메탈로센 촉매는 이 산업분야에서 널리 알려져 있으며, 1종 이상의 전이금속 성분 및 1종 이상의 조촉매 성분을 포함한다. 메탈로센 촉매의 전이금속 성분은 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐, 치환 또는 비치환 펜타디에닐, 치환 또는 비치환 피롤, 치환 또는 비치환 포스폴, 치환 또는 비치환 아르솔, 치환 또는 비치환 보라타벤젠, 및 치환 또는 비치환 카르보란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 잔기를 갖는 1종 이상의 화합물, 및 1종 이상의 전이금속을 포함한다. 바람직하게 상기 잔기는 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐이다. 전이금속은 원소주기율표의 제 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 및/또는 10 족으로부터 선택된다. 그러한 전이금속의 예는 스칸듐, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈 등 및 그의 혼합물이다. 바람직한 실시태양에서, 전이금속은, 예를 들면, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐 및 크롬과 같은 제 4, 5 또는 6 족으로부터 선택되며, 더욱 바람직한 실시태양에서 전이금속은 티탄 또는 지르코늄 또는 그의 혼합물이다.

메탈로센 촉매의 조촉매 성분은 올레핀 중합에서 메탈로센 촉매의 전이금속 성분을 활성화시킬 수 있는 임의의 화합물 또는 그의 혼합물일 수 있다. 전형적으로 조촉매는, 메틸 알루미녹산(MAO)과 같은 알킬알루미녹산, 및, 트리스(페플루오로페닐)보란 및 테트라카이스(페플루오로페닐)보레이트 염과 같은 아릴 치환 봉소 함유 화합물이다.

매우 상세히 메탈로센 촉매를 기술하고 있는 많은 참조문헌들이 있다. 예를 들면, 미국 특허 제 4,564,647 호, 제 4,752,597 호, 제 5,106,804 호, 제 5,132,380 호, 제 5,227,440 호, 제 5,296,565 호, 제 5,324,800 호, 제 5,331,071 호, 제 5,332,706 호, 제 5,350,723 호, 제 5,399,635 호, 제 5,466,766 호, 제 5,468,702 호, 제 5,474,962 호, 제 5,578,537 호 및 제 5,863,853 호에 메탈로센 촉매가 기술되어 있다.

또한 본원의 메탈로센 촉매는 $[C_5H_5B-OEt]_2ZrCl_2$, $[C_5H_4CH_2CH_2NMe_2]TiCl_3$, $[PC_4Me_3Si(Me)_2NCMe_3]ZrCl_2$, $[C_5Me_4Si(Me)_2NCMe_3]TiCl_2$ 및 $(C_5H_5)(C_5H_7)ZrCl_2$ 와 같은 촉매 시스템을 포함한다.

본원에서 메탈로센 촉매는 임의의 방식으로 본원 발명의 방법에 도입될 수 있다. 예를 들면, 촉매 성분은 용액, 슬러리 또는 건조 자유 유동 분말의 형태로서 중합 매질에 직접 도입될 수 있다. 메탈로센 촉매의 전이금속 성분과 조촉매 성분은 중합 매질에 첨가하기 전에 예비혼합하여 활성화된 촉매를 형성시키거나, 성분들을 중합 매질에 개별적으로 첨가하거나, 또는 성분들을 예비혼합한 다음, 1종 이상의 올레핀과 접촉시켜 예비중합체를 형성시킨 다음 예비중합체 형태로 중합 매질에 첨가할 수 있다. 촉매 성분을 반응기에 도입하기 전에 예비혼합하는 경우, 촉매의 활성 수준을 조절하기 위하여 전자 공여체 화합물을 촉매에 첨가할 수 있다. 또한, 트리알킬암모늄과 같은 추가의 유기 금속 화합물을 중합 매질에 첨가할 수 있다.

메탈로센 촉매 성분의 일부 또는 전부는 담체에 지지될 수 있다. 담체는 임의의 미립자 유기 또는 무기 물질일 수 있다. 바람직하게는, 담체 입자 크기는 직경이 약 200마이크론 이하이다. 담체 물질의 가장 바람직한 입자 크기는 실험에 의해 용이하게 설정할 수 있다. 바람직하게는, 담체의 평균 직경은 5 내지 200마이크론, 더욱 바람직하게는 10 내지 150마이크론, 가장 바람직하게는 20 내지 100마이크론이다.

적합한 무기 담체의 예는 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 할로겐화물, 또는 황산염, 탄산염, 인산염, 질산염 및 규산염과 같은 다른 금속염을 포함한다. 본원에 사용하기 적합한 무기 담체의 예는, 나트륨 또는 칼륨의 염 및 마그네슘 또는 칼슘의 산화물 또는 염, 예를 들어, 나트륨, 칼륨, 마그네슘 또는 칼슘의 염화물, 황산염, 탄산염, 인산염 또는 규산염, 및 예를 들어, 마그네슘 또는 칼슘의 산화물 또는 수산화물과 같은, 원소주기율표의 제 1 족 및 제 2 족의 금속의 화합물이다. 또한 실리카, 티타니아, 알루미나, 지르코니아, 크로미아, 산화붕소, 실란화 실리카, 실리카 하이드로겔, 실리카 제로겔, 실리카 에어로겔과 같은 무기 산화물, 및 활석, 실리카/크로미아, 실리카/크로미아/티타니아, 실리카/알루미나, 실리카/티타니아, 실리카/마그네시아, 실리카/마그네시아/티타니아, 인산 알루미늄 겔, 실리카 코-겔 등과 같은 혼합 산화물이 사용에 적합하

다. 무기 산화물은 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2O , K_2O 및 Li_2O 와 같은 탄산염, 질산염, 황산염 및 산화물을 소량 포함할 수 있다. SiO_2 , Al_2O_3 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 성분을 주성분으로 함유하는 담체가 바람직하다.

적합한 유기 담체의 예는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체, 폴리스티렌, 및 작용화된 폴리스티렌과 같은 중합체를 포함한다.

메탈로센 촉매는 당해분야에 공지된 임의의 방법으로 제조할 수 있다. 이 촉매는 용액, 슬러리 또는 건조 자유 유동 분말의 형태일 수 있다. 사용되는 메탈로센 촉매는 목적하는 양의 폴리올레핀을 생성하는데 충분한 양으로 사용된다.

임의의 할로겐화 탄화수소를 본 발명의 방법에 사용할 수 있다. 필요한 경우, 1종 이상의 할로겐화 탄화수소를 사용할 수 있다. 이러한 할로겐화 탄화수소는 전형적으로 탄소수 1 내지 12의, 할로겐으로 단치환 및 다치환된 포화 또는 불포화 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소이다. 본 발명의 방법에 사용하기에 바람직한 것은 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로플루오로메탄, 클로로디플루오로메탄, 디클로로디플루오로메탄, 플루오로디클로로메탄, 클로로트리플루오로메탄, 플루오로트리클로로메탄 및 1,2-디클로로에탄이다. 본 발명의 방법에 사용하기에 가장 바람직한 것은 클로로포름이다.

본 발명의 중합 방법을 수행함에 있어서, 조촉매는 중합 매질에 목적하는 폴리올레핀을 생성하는데 충분한 양으로 메탈로센 촉매의 전이금속 성분에 첨가된다. 바람직하게는, 조촉매는 조촉매의 전이금속 성분에 대한 몰비로서 약 0.5:1 내지 약 10000:1의 범위로 사용된다. 더욱 바람직한 실시태양에서, 전이금속 성분에 대한 조촉매의 몰비는 약 0.5:1 내지 약 1000:1의 범위이다.

본 발명의 중합 방법은 임의의 방법, 예를 들면, 용액상, 슬러리상 및 기체상을 이용하여 수행할 수 있다. 본 발명에 따라 폴리올레핀 중합체를 제조하는 특히 적합한 방법은 바람직하게 유동상 반응기를 이용하는 기체상 중합 방법이다. 이러한 유형의 반응기 및 이 반응기를 작동시키는 방법은 널리 알려져 있으며, 미국 특허 제 3,709,853 호, 제 4,003,712 호, 제 4,011,382 호, 제 4,012,573 호, 제 4,302,566 호, 제 4,543,399 호, 제 4,882,400 호, 제 5,532,749 호, 제 5,541,270 호, 캐나다 특허 제 991,798 호 및 벨기에 특히 제 839,380 호에 완전하게 기술되어 있다. 이 특허는 중합 매질을 기계적으로 교반하거나, 기체상 단량체 및 희석제의 지속적인 흐름에 의해 유동화시키는 기체상 중합 방법을 개시하고 있다. 이들 특허의 모든 내용은 본원의 참조문헌으로서 인용된다.

일반적으로, 본 발명의 중합 방법은 유동상 방법과 같은 연속식 기체상 방법으로 수행될 수 있다. 본 발명의 방법에 사용되는 유동상 반응기는 전형적으로 반응 구간(zone) 및 소위 속도 감소 구간(velocity reduction zone)을 포함한다. 이 반응 구간은 반응 구간의 중합열을 제거하기 위한 기체상 단량체 및 희석제의 연속적인 흐름에 의해 유동화되는 성장 중합체 입자, 형성된 중합체 입자 및 소량의 촉매 입자의 총을 포함한다. 선택적으로, 재순환되는 기체의 일부를 냉각 및 압축시켜 액체를 형성함으로써 반응 구간으로 재진입되었을 때 순환하는 기체상 흐름의 열 제거 용량을 증가시킬 수 있다. 기체 흐름의 적합한 속도는 간단한 실험으로 용이하게 결정할 수 있다. 순환하는 기체 흐름에 대한 기체상 단량체의 구성은 그 속도가 미립자 중합체 생성물 및 그와 관련한 단량체가 반응기로부터 방출되는 속도와 동일하고, 반응기를 통과하는 기체의 조성을 조정하여 반응 구간 내에 본질적으로 정상 상태의 기체상 조성이 유지되게 한다. 반응 구간으로부터 빠져나온 기체는 속도 감소 구간을 통과하고 거기서 비말을 동반한 입자가 제거된다. 더 미세한 비말동반 입자와 먼지는 사이클론 및/또는 미세 여과장치에서 제거될 수 있다. 기체는 열교환기를 통과하여 여기서 중합열이 제거되고 압축기로 압축된 후, 반응 구간으로 회송된다.

더욱 상세하게는, 본원에서 유동상 방법의 반응기 온도는 약 30°C 내지 약 150°C의 범위이다. 일반적으로, 반응기는 반응 기 내에서 중합체 생성물의 소결 온도를 고려하여 실행가능한 최고온도에서 작동시킨다.

본 발명의 방법은 올레핀, 특히 에틸렌의 단일중합체 및/또는 올레핀, 특히 에틸렌 및 1종 이상의 다른 올레핀의 공중합체, 삼원공중합체 등의 제조에 적합하다. 바람직하게 올레핀은 알파-올레핀이다. 올레핀의 탄소수는, 예를 들어 2 내지 16일 수 있다. 본 발명의 방법에 의한 제조에 특히 적합한 것은 폴리에틸렌이다. 이러한 폴리에틸렌은 바람직하게 에틸렌의 단일중합체, 및 에틸렌 함량이 사용된 총 단량체의 약 50중량% 이상인 에틸렌과 1종 이상의 다른 알파-올레핀의 상호중합체이다. 본원에서 사용될 수 있는 올레핀의 예는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥тен, 4-메틸펜트-1-엔, 1-데센, 1-도데센 및 1-헥사데센 등이다. 또한, 1,3-헥사디엔, 1,4-헥사디엔, 시클로펜타디엔, 디시클로펜타디

엔, 4-비닐시클로헥스-1-엔, 1,5-시클로옥타디엔, 5-비닐리텐-2-노르보르넨 및 5-비닐-2-노르보르넨과 같은 폴리엔, 및 중합 매질 중에서 동일반응계에서 형성된 올레핀을 본원에 사용할 수 있다. 중합 매질 중에서 올레핀이 동일반응계로 형성되는 경우, 장쇄 분지를 포함하는 폴리올레핀이 형성될 수 있다.

본 발명의 중합 방법을 수행함에 있어서, 중합 매질의 정전하를 감소시키기 위해 사용되는 일산화이질소는 임의의 방식으로 첨가된다. 예를 들면, 일산화이질소를 예비형성된 촉매에, 예비중합 단계중의 예비중합체에, 예비형성된 예비중합체에 및/또는 중합 매질에 첨가할 수 있다. 선택적으로, 일산화이질소는 조촉매를 사용하는 경우 함께 예비혼합시킬 수 있다. 일산화이질소는 중합 매질의 정전하를 동일 중합 방법에서 일산화이질소가 존재하지 않는 경우 발생하는 것보다 낮은 수준으로 감소시키는데 충분한 양으로 첨가된다. 바람직하게는, 일산화이질소는 부과기준으로 중합 매질의 약 1ppm 내지 약 10,000ppm의 양으로 혼입된다.

본 발명의 중합 방법을 수행함에 있어서, 목적하는 폴리올레핀을 생성하는데 충분한 양의 할로겐화 탄화수소를 중합 매질에 첨가할 수 있다. 바람직하게는, 할로겐화 탄화수소를 약 0.001:1 내지 약 100:1의 할로겐화 탄화수소의 올레핀 중합 촉매의 금속 성분에 대한 몰비로서 혼입한다. 더욱 바람직한 실시태양에서, 할로겐화 탄화수소의 금속 성분에 대한 몰비는 약 0.001:1 내지 약 10:1의 범위이다.

본 발명에 의해 제조되는 폴리올레핀의 분자량은 공지된 임의의 방법, 예를 들면, 수소를 이용하여 조절할 수 있다. 예를 들면, 폴리올레핀의 분자량 조절은 중합 매질에서 수소의 에틸렌에 대한 몰비가 증가될 때 중합체의 용융 지수(I_2)의 증가에 의해 증명될 수 있다.

본 발명에 의해 수득되는 폴리올레핀에 임의의 통상적인 첨가제를 첨가할 수 있다. 첨가제의 예는 핵형성제, 열안정화제, 페놀계, 황계 및 인계 항산화제, 윤활제, 대전방지제, 분산제, 유해 구리 억제제, 중화제, 발포제, 가소제, 소포제, 난연제, 가교결합제, 퍼옥사이드와 같은 유동성 개선제, 자외선흡수제, 광안정화제, 풍화(weathering) 안정화제, 용접성 개선제, 슬립제, 블로킹방지제, 연무방지제, 염료, 안료, 천연유, 합성유, 왁스, 충전제 및 고무성분을 포함한다.

본 발명의 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌은 당해분야의 공지된 기술에 의해 필름으로 가공할 수 있다. 예를 들면, 익히 공지된 주조 필름, 축입 필름 및 압출 피복 기술에 의해 필름을 제조할 수 있다.

더욱이, 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌은 익히 공지된 기술에 의해 성형품과 같은 다른 물품으로 가공할 수 있다.

실시예

본 발명은 하기 실시예를 참조하여 더욱 잘 이해될 수 있을 것이다. 물론, 본 발명이 전적으로 개시되면 당해분야의 숙련자들에게 본 발명의 다른 수많은 형태가 자명해질 것이므로, 하기 실시예는 본 발명을 더욱 상세히 설명할 목적으로 제공되는 것일 뿐, 이 실시예들은 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 이해되어서는 아니 된다.

중합 방법

본원의 실시예 1 내지 12에서 사용한 중합 방법은, 직경 0.74m 및 높이 7m의 수직 실린더로 구성되고 속도 감소실 (velocity reduction chamber)로 둘러싸인 기체상 중합용 유동상 반응기에서 수행하였다. 반응기의 하부에 유동화 격자 및 기체 재순환용 외부 라인을 설치하고, 이 라인은 속도 감소실의 상부를 반응기의 하부, 유동화 격자 밑의 일지점에 연결시켰다. 재순환 라인에는 가스순환용 압축기와 열교환기와 같은 열 전달 수단을 설치하였다. 특히, 유동상을 통과하는 기체상 반응 혼합물의 주요 성분인, 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐 및 1-헥센과 같은 올레핀, 수소 및 질소를 제공하는 라인을 재순환 라인으로 공급하였다. 정전하를 감소시키기 위하여 사용하는 일산화이질소는 재순환 라인에 직접 공급하였다. 유동화 격자 위의 반응기는 약 0.5mm 내지 약 1.4mm의 중량평균 직경을 갖는 입자로 구성된 폴리에틸렌 분말을 포함하는 유동상을 포함한다. 에틸렌, 올레핀 공단량체, 수소, 질소 및 소량의 다른 성분을 포함하는 기체상 반응 혼합물을, 약 280psig 내지 약 300psig 범위의 압력하에서 약 1.6ft/sec 내지 약 2.0ft/sec 범위로 유동화 속도를 상승시키며 유동상을 통과시켰다.

유동상의 정전하는 미국 매사추세츠주 덴버스 소재의 오번 인터내셔널 인코포레이티드(Auburn International, Inc.)에서 시판중인 코레플로우 모델 3400 일렉트로스타틱 모니터(Correflow Model 3400 Electrostatic Monitor: ESM)로 측정하

였다. 반응기의 수직 실린더형 부분의 중합체 입자의 유동상 내에 있도록 하는 높이에 정전하 프로브를 설치하였다. 정전하 프로브는 중합체 매질과 지면 사이의 전류 흐름을 측정한다. 정전하의 감소는 측정된 전류의 절대 크기의 감소 및/또는 측정된 전류의 변화도(variability)의 감소로서 정의된다.

실시예 1

전술한 바와 같이 중합 공정을 수행하였다. 사용한 올레핀은 에틸렌과 1-헥센이다. 수소를 사용하여 분자량을 조절하였다. 메탈로센 촉매는 실리카에 지지된 비스(1-부틸-3-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸알루미녹산을 포함하였다. 이 조건 하에 에틸렌/1-헥센 상호중합체를 제조할 수 있다.

중합 반응기의 정전하의 수준을 측정하였다. 이어서, 중합 매질에 일산화이질소를 첨가하였고 정전하의 수준이 감소하는 것으로 나타났다.

실시예 2

1-헥센을 사용하지 않고 상기 실시예 1의 공정을 수행하여, 에틸렌의 단일중합체를 제조하였다. 중합 반응기의 정전하 수준을 측정하였다. 이어서, 상기 중합 매질에 일산화이질소를 첨가하였고, 정전하의 수준이 감소하는 것으로 나타났다.

실시예 3 내지 7

1-헥센 대신에 하기 공단량체를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1의 공정을 수행하였다:

실시예 3: 프로필렌,

실시예 4: 1-부텐,

실시예 5: 1-펜텐,

실시예 6: 4-메틸펜트-1-엔,

실시예 7: 1-옥텐.

상기 실시예 3 내지 7에서, 중합 매질의 정전하 수준은 중합 매질에 일산화이질소를 혼입함에 따라 감소하는 것으로 나타났다.

실시예 8 내지 12

지지된 메탈로센 촉매 대신 하기 실리카 지지 메탈로센 촉매를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1의 공정을 수행하였다:

실시예 8: 비스(1-부틸-3-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 및 트리스(페플루오로페닐)보란,

실시예 9: 비스(1-부틸-3-메틸시클로펜타디에닐)디메틸지르코늄 및 트리페닐메틸륨 테트라카이스(페플루오로페닐)보레이트,

실시예 10: (tert-부틸아미도)디메틸(테트라메틸- n^5 -시클로펜타디에닐)실란티타늄디메틸 및 트리페닐메틸륨 테트라카이스(페플루오로페닐)보레이트,

실시예 11: (tert-부틸아미도)디메틸(테트라메틸- n^5 -시클로펜타디에닐)실란티타늄디메틸 및 트리스(페플루오로페닐)보란,

실시예 12: (tert-부틸아미도)디메틸(테트라메틸- n^5 -시클로펜타디에닐)실란티타늄디메틸 및 메틸알루미녹산.

상기 실시예 8 내지 12에서는, 중합 매질에 일산화이질소를 혼입함에 따라 중합 매질의 정전하의 수준이 감소하는 것으로 나타났다.

본 발명의 폴리올레핀으로부터 필름을 제조할 수 있다.

또한, 본 발명의 폴리올레핀으로부터 성형품과 같은 물품을 제조할 수 있다.

본원에 기재한 본 발명의 형태는 단지 예시를 위한 것으로서, 본 발명의 범위를 제한하고자 함이 아님을 인식하여야 한다. 본 발명은 첨부한 청구범위의 범위에 속하는 모든 개질을 포함한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

중합 조건하에서 올레핀 및/또는 올레핀과 1종 이상의 다른 올레핀을,

치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐, 치환 또는 비치환 펜타디에닐, 치환 또는 비치환 파롤, 치환 또는 비치환 포스폴, 치환 또는 비치환 아르솔, 치환 또는 비치환 보라타벤젠, 및 치환 또는 비치환 카르보란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 잔기를 갖는 1종 이상의 전이금속 성분, 및 1종 이상의 조촉매 성분을 포함하는, 1종 이상의 메탈로센 촉매; 및 중합 매질의 정전하를 일산화이질소가 존재하지 않는 경우 발생하는 것보다 낮은 수준으로 감소시키기에 충분한 양의 일산화이질소와 접촉시키는 단계를 포함하는,

올레핀 및/또는 올레핀과 1종 이상의 다른 올레핀을 중합시키는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

전이금속 성분의 금속이 원소주기율표의 제 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 및 10 족으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

금속이 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐 및 크롬으로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

금속이 티탄, 지르코늄 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

메탈로센 촉매가 담체에 지지되는 방법.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

담체가 실리카, 알루미나, 염화 마그네슘 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

중합 매질에 할로겐화 탄화수소를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

할로겐화 탄화수소가 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로플루오로메탄, 클로로디플루오로메탄, 플루오로디클로로메탄, 클로로트리플루오로메탄, 플루오로트리클로로메탄 및 1,2-디클로로에탄으로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

할로겐화 탄화수소가 클로로포름인 방법.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

일산화이질소가 부피기준으로 1ppm 내지 10,000ppm 범위의 양으로 첨가되는 방법.

청구항 11.

제 1 항에 있어서,

중합 매질이 기체상인 방법.

청구항 12.

제 1 항에 있어서,

중합 매질이 슬러리상인 방법.

청구항 13.

제 1 항에 있어서,

올레핀이 에틸렌이고, 1종 이상의 다른 올레핀이 탄소수 3 내지 16의 올레핀으로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 14.

제 13 항에 있어서,

1종 이상의 다른 올레핀이 1-옥텐, 1-헥센, 4-메틸펜트-1-엔, 1-펜텐, 1-부텐 및 프로필렌으로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 15.

제 13 항에 있어서,

에틸렌과 1종 이상의 다른 올레핀의 중합으로부터 생성된 상호중합체가 에틸렌을 상호중합체의 50중량% 이상의 양으로 포함하는 방법.

청구항 16.

올레핀 및/또는 올레핀과 1종 이상의 다른 올레핀; 및 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐, 치환 또는 비치환 웬타디에닐, 치환 또는 비치환 피롤, 치환 또는 비치환 포스폴, 치환 또는 비치환 아르술, 치환 또는 비치환 보라타벤젠, 및 치환 또는 비치환 카르보란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 잔기를 갖는 1종 이상의 전이금속 성분, 및 1종 이상의 조촉매 성분을 포함하는, 1종 이상의 메탈로센 촉매를 포함하는 중합 매질에,

중합 매질의 정전하를 일산화이질소가 존재하지 않는 경우 발생하는 것보다 낮은 수준으로 감소시키기에 충분한 양의 일산화이질소를 도입하는 단계를 포함하는,

상기 중합 매질의 정전하를 감소시키는 것을 포함하는 폴리올레핀의 제조 방법.

청구항 17.

제 16 항에 있어서,

전이금속 성분의 금속이 원소주기율표의 제 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 및 10 족으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 방법.

청구항 18.

제 17 항에 있어서,

금속이 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐 및 크롬으로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 19.

제 18 항에 있어서,

금속이 티탄, 지르코늄 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 20.

제 16 항에 있어서,

메탈로센 촉매가 담체에 지지되는 방법.

청구항 21.

제 20 항에 있어서,

담체가 실리카, 알루미나, 염화 마그네슘 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 22.

제 16 항에 있어서,

중합 매질에 할로겐화 탄화수소를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 23.

제 22 항에 있어서,

할로겐화 탄화수소가 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로플루오로메탄, 클로로디플루오로메탄, 플루오로디클로로메탄, 클로로트리플루오로메탄, 플루오로트리클로로메탄 및 1,2-디클로로에탄으로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 24.

제 23 항에 있어서,

할로겐화 탄화수소가 클로로포름인 방법.

청구항 25.

제 16 항에 있어서,

일산화이질소가 부피 기준으로 1ppm 내지 10,000ppm 범위의 양으로 첨가되는 방법.

청구항 26.

제 16 항에 있어서,

중합 매질이 기체상인 방법.

청구항 27.

제 16 항에 있어서,

중합 매질이 슬러리상인 방법.

청구항 28.

제 16 항에 있어서,

올레핀이 에틸렌이고, 1종 이상의 다른 올레핀이 탄소수 3 내지 16의 올레핀으로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 29.

제 28 항에 있어서,

1종 이상의 다른 올레핀이 1-옥텐, 1-헥센, 4-메틸펜트-1-엔, 1-펜텐, 1-부텐 및 프로필렌으로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 30.

제 28 항에 있어서,

에틸렌과 1종 이상의 올레핀의 중합으로부터 생성된 상호중합체가 에틸렌을 상호중합체의 50중량% 이상의 양으로 포함하는 방법.

청구항 31.

삭제

청구항 32.

삭제