

(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. <i>C08F 210/16</i> (2006.01)	(45) 공고일자 2006년05월22일 (11) 등록번호 10-0582313 (24) 등록일자 2006년05월15일
---	--

(21) 출원번호	10-2001-7011101	(65) 공개번호	10-2001-0108287
(22) 출원일자	2001년08월31일	(43) 공개일자	2001년12월07일
번역문 제출일자	2001년08월31일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/004766	(87) 국제공개번호	WO 2000/52068
국제출원일자	1999년03월03일	국제공개일자	2000년09월08일

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

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

(73) 특허권자 이스트만 케미칼 캄파니
 미합중국 테네시 37662 킹스포트 사우스 월콕스 드라이브 200

(72) 발명자 포드 랜들레이
 미국텍사스주75605롱뷰라토니아3013

 에임즈윌리엄앨버트
 미국텍사스주75605롱뷰홀드라이브454

 둘레이케네쓰엘런
 미국텍사스주75604롱뷰노쓰웨스트드라이브402

 밴더빌트제프리제임스
 미국텍사스주75604롱뷰로즈다운스트리트1417

 원더스앨런조지
 미국텍사스주75604롱뷰리버스레인1016

(74) 대리인 김창세

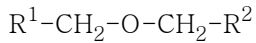
심사관 : 김중섭

(54) 폴리에틸렌의 제조 방법

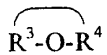
요약

본 발명은 중합 조건하에서, 에틸렌 및/또는 에틸렌과 하나 이상의 다른 올레핀(들)을 하나 이상의 내부 전자 공여자를 포함하는 지글러-나타(Ziegler-Natta)형 촉매, 트리메틸알루미늄 및 하기 화학식 1, 하기 화학식 2, 하기 화학식 3 및 하기 화학식 4의 화합물로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 탄소-산소-탄소 결합(C-O-C)을 포함하는 하나 이상의 외부 전자 공여자 화합물과 접촉시킴을 포함하는, 에틸렌의 단독중합체 및 공중합체의 신규한 제조 방법에 관한 것이다:

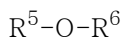
화학식 1



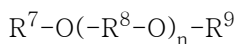
화학식 2



화학식 3



화학식 4



본 발명은 또한 상기 중합체로부터 제조된 필름 및 제품도 제공한다.

명세서

기술분야

본 발명은 폴리에틸렌을 제조하기 위한 중합 방법 및 폴리에틸렌으로 제조된 필름에 관한 것이다.

배경기술

폴리에틸렌 중합체는 널리 공지되어 있으며 여러 분야에 유용하게 사용되고 있다. 특히, 선형 폴리에틸렌 중합체는 통상적으로 LDPE(low density polyethylene, 저밀도 폴리에틸렌)로 지칭되는 분지된 에틸렌 단독중합체와 같은 다른 폴리에틸렌 중합체와 구별되는 특성들을 갖는다. 이러한 특성들중 일부가 앤더슨(Anderson) 등에게 허여된 미국 특허 제 4,076,698 호에 기술되어 있다.

폴리에틸렌 중합체를 제조하기에 특히 유용한 중합 매질은 기체상이다. 이러한 방법의 예는 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 호에서 찾아볼 수 있다.

올레핀 중합용 지글러-나타(Ziegler-Natta)형 촉매 시스템은 당분야에 잘 알려져 있으며, 적어도 미국 특허 제 3,113,115 호가 허여된 이래로 공지되어 왔다. 그 후에, 신규하거나 개선된 지글러-나타형 촉매에 관한 수많은 특허들이 허여되었다. 이러한 특허문헌들의 예는 미국 특허 제 3,594,330 호, 제 3,676,415 호, 제 3,644,318 호, 제 3,917,575 호, 제 4,105,847 호, 제 4,148,754 호, 제 4,256,866 호, 제 4,298,713 호, 제 4,311,752 호, 제 4,363,904 호, 제 4,481,301 호 및 재허여 특허 제 33,683 호이다.

이들 특허문헌은 전형적으로 전이금속 성분과, 보통 유기알루미늄 화합물인 조촉매로 구성되는 것으로 널리 공지되어 있는 지글러-나타형 촉매를 개시하고 있다. 상기 촉매와 함께, 할로젠화 탄화수소와 같은 활성화제, 및 전자 공여자와 같은 활성 개질제가 선택적으로 사용된다.

폴리에틸렌의 제조 방법에서 지글러-나타형 중합 촉매와 함께 할로젠화 탄화수소를 사용하는 것에 관한 내용은 미국 특허 제 3,354,139 호, 및 유럽 특허 제 EP 0 529 977 B1 호 및 제 EP 0 703 246 A1 호에 개시되어 있다. 이들 문헌에 개시된 바와 같이, 할로젠화 탄화수소는 에탄 형성 속도를 감소시키거나, 촉매의 효율성을 증가시키거나 또는 그밖의 다른 효과들을 제공할 수 있다. 이러한 할로젠화 탄화수소의 전형적인 화합물은 할로젠으로 일치한 내지 다중치환된, 탄소수 1 내지 12의 포화 또는 불포화 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소이다. 지방족 화합물의 예로는 메틸 클로라이드, 메틸 브로마이드, 메틸 요오다이드, 메틸렌 클로라이드, 메틸렌 브로마이드, 메틸렌 요오다이드, 클로로포름, 브로모포름, 요오도포름, 사염화탄소, 사브롬화탄소, 사요오드화탄소, 에틸 클로라이드, 에틸 브로마이드, 1,2-디클로로에탄, 1,2-디브로모에탄, 메틸클로로포름, 퍼클로로에틸렌 등이 포함된다. 지환족 화합물의 예로는 클로로사이클로프로판, 테트라클로로사이클로펜탄 등이 포함된다. 방향족 화합물의 예로는 클로로벤젠, 헥사브로모벤젠, 벤조트리클로라이드 등이 포함된다. 이러한 화합물은 개별적으로 또는 이들의 혼합물로서 사용될 수 있다.

또한 올레핀의 중합 방법에서, 특히 지글러-나타형 촉매가 사용되는 경우, 선택적으로 전자 공여자를 사용하는 방법도 널리 알려져 있다. 이러한 전자 공여자는 에틸렌 이외의 올레핀이 중합되는 경우, 종종 촉매의 효율을 증가시키고/시키거나 중합체의 입체선택성을 조절하는데 도움을 준다. 전형적으로 루이스 염기로서 공지되어 있는 전자 공여자가 촉매 제조 단계 중에 사용되는 경우, 내부 전자 공여자로 지칭된다. 촉매 제조 단계 중이 아닌 다른 단계에 사용되는 전자 공여자는 외부 전자 공여자로 지칭된다. 예를 들어, 외부 전자 공여자는 예비성형된 촉매, 초기중합체 및/또는 중합 매질에 첨가될 수 있다.

프로필렌 중합 분야에서의 전자 공여자의 용도도 잘 알려져 있으며, 주로 중합체의 어택틱(atactic) 형태를 감소시키고 이소택틱(isotactic) 중합체의 생성을 증가시키기 위해 사용된다. 전자 공여자를 사용하면, 일반적으로 이소택틱 폴리프로필렌을 제조하는 촉매의 생산성이 개선된다. 이는 총체적으로 미국 특허 제 4,981,930 호에 나타나 있다.

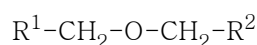
에틸렌이 중합체에 존재하는 총 단량체의 약 70 중량% 이상을 차지하는 에틸렌 중합 분야에서, 전자 공여자는 중합체의 분자량 분포도(MWD; molecular weight distribution) 및 중합 매질에서 촉매의 활성을 제어하기 위해 사용된다. 선형 폴리에틸렌을 제조하는데 있어서 내부 전자 공여자를 사용하는 것에 관하여 기술하고 있는 특허문헌의 예는 미국 특허 제 3,917,575 호, 제 4,187,385 호, 제 4,256,866 호, 제 4,293,673 호, 제 4,296,223 호, 재하여 특허 제 33,683 호, 제 4,302,565 호, 제 4,302,566 호 및 제 5,470,812 호이다. 분자량 분포도를 제어하기 위한 테트라하이드로푸란(THF; tetrahydrofuran)과 같은 외부 모노에테르 전자 공여자의 용도는 미국 특허 제 5,055,535 호에 개시되어 있으며, 촉매 입자의 반응성을 제어하기 위한 외부 전자 공여자의 용도는 미국 특허 제 5,410,002 호에 기술되어 있다.

전자 공여자의 예로는 카복실산, 카복실산 에스테르, 알콜, 에테르, 케톤, 아민, 아마이드, 니트릴, 알데하이드, 티오에테르, 티오에스테르, 카본산 에스테르, 산소 원자를 포함하는 유기규소 화합물, 및 탄소 또는 산소 원자를 통해 유기 기에 결합된 인 화합물, 비소 화합물 또는 안티몬 화합물을 들 수 있다.

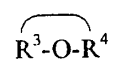
발명의 요약

본 발명의 중합 방법은 에틸렌 및 선택적으로 다른 올레핀(들)을 포함하는 중합 매질에, 내부 전자 공여자 대 지글러-나타형 촉매의 전이금속 화합물의 물비가 1:1 내지 약 1000:1이 되도록 하나 이상의 내부 전자 공여자를 포함하는 지글러-나타형 중합 촉매, 조촉매로서 트리메틸알루미늄(TMA; trimethylaluminum), 및 하기 화학식 1, 하기 화학식 2, 하기 화학식 3 및 하기 화학식 4의 하나 이상의 탄소-산소-탄소 결합(C-O-C)을 포함하는 하나 이상의 외부 전자 공여자를 도입시킴을 포함한다:

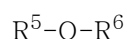
화학식 1



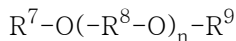
화학식 2



화학식 3



화학식 4



[상기 식에서,

n은 1 내지 30이고;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 포화되거나 포화되지 않은 지방족기, 및 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 방향족기로 구성된 군에서 선택되고;

R^3 및 R^4 는 서로 연결되어 환상 또는 다환상 구조의 일부를 형성하고, 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 포화되거나 포화되지 않은 지방족기, 및 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 방향족기로 구성된 군에서 독립적으로 선택된 탄화수소이고;

R^5 는 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 방향족기로 구성된 군에서 선택되고;

R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는 독립적으로 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 포화되거나 포화되지 않은 지방족기, 및 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 방향족기로 구성된 군에서 선택된다.

또한, 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3 및 화학식 4의 화합물의 혼합물을 본원의 외부 전자 공여자로서 사용할 수 있다.

선택적으로, 할로겐화 탄화수소 화합물을 중합 매질내에서 사용할 수 있다. 본원에서 정의된 바와 같은 외부 전자 공여자 및/또는 TMA는 임의의 방식으로 중합 매질에 첨가될 수 있다. 본원에 정의된 바와 같은 외부 전자 공여자 및/또는 TMA는 중합 매질에 첨가되기 직전에 촉매에 첨가되거나, 또는 촉매와는 별도로 당분야에 공지된 임의의 방식으로 중합 매질에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 본원에 정의된 바와 같은 외부 전자 공여자는 선택적으로 TMA 조촉매와 함께 미리 혼합될 수도 있다.

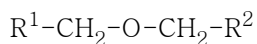
에틸렌의 중합 방법에 기체상 유동층 공정을 사용하는 경우, 열 제거 수단, 예를 들어 열 교환기에 앞서 본원에 정의된 바와 같은 외부 전자 공여자를 첨가하여 상기 열 제거 수단이 막히는 속도를 늦추는 것이 유리할 수 있다.

주기율표의 원소들에 대해서 본원에서 언급한 모든 사항은 문헌[*Chemical and Engineering News*, **63**(5), 27, 1985]에서 공개된 바와 같은 원소 주기율표를 참고로 하였다. 이 원소 주기율표에는 1족 내지 18족까지 개시되어 있다.

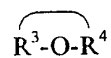
발명의 상세한 설명

본 발명자들은 폴리에틸렌을 제조하는 개선된 방법을 발견하였다. 방법은 내부 전자 공여자 대 지글러-나타형 촉매의 전이금속 화합물의 몰비가 1:1 내지 약 1000:1이 되도록 하나 이상의 내부 전자 공여자를 포함하는 지글러-나타 촉매, 트리메틸알루미늄(TMA) 조촉매 및 하기 화학식 1, 하기 화학식 2, 하기 화학식 3 및 하기 화학식 4의 하나 이상의 탄소-산소-탄소 결합(C-O-C)을 포함하는 하나 이상의 외부 전자 공여자 화합물의 특정 배합물의 용도를 발견하였다:

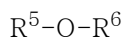
화학식 1



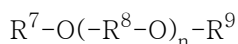
화학식 2



화학식 3



화학식 4



[상기 식에서,

n은 1 내지 30이고;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 포화되거나 포화되지 않은 지방족기, 및 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 방향족기로 구성된 군에서 선택되고;

R^3 및 R^4 는 서로 연결되어 환상 또는 다환상 구조의 일부를 형성하고, 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 포화되거나 포화되지 않은 지방족기, 및 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 방향족기로 구성된 군에서 독립적으로 선택된 탄화수소이고;

R^5 는 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 방향족기로 구성된 군에서 선택되고;

R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는 독립적으로 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 포화되거나 포화되지 않은 지방족기, 및 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 방향족기로 구성된 군에서 선택된다.

또한, 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3 및 화학식 4의 화합물의 혼합물을 본원의 외부 전자 공여자로서 사용할 수 있다.

본원에 사용하기에 적합한 R^1 및 R^2 기의 예로는 수소, C_{1-30} 알킬, C_{2-30} 알케닐, C_{4-30} 디에닐, C_{3-30} 사이클로알킬, C_{3-30} 사이클로알케닐, C_{4-30} 사이클로디에닐, C_{6-30} 아릴, C_{7-30} 아르알킬 및 C_{7-30} 알카릴이 포함된다. 또다른 예로는 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 1 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 탄화수소가 포함되며, 예를 들어, B_{1-30} 보로탄화수소, Si_{1-30} 실라탄화수소, P_{1-30} 포스파탄화수소, S_{1-30} 티아탄화수소, Cl_{1-30} 클로로탄화수소 및 할로젠들의 혼합물을 포함하는 할로겐화탄화수소가 포함된다.

본원에 사용하기에 적합한 R^3 및 R^4 탄화수소기의 예로는 C_{1-30} 알킬, C_{2-30} 알케닐, C_{4-30} 디에닐, C_{3-30} 사이클로알킬, C_{3-30} 사이클로알케닐, C_{4-30} 사이클로디에닐, C_{6-30} 아릴, C_{7-30} 아르알킬 및 C_{7-30} 알카릴이 포함되며, 이때 R^3 및 R^4 는 서로 연결되어 환상 또는 다환상 구조의 일부를 형성한다. 또다른 예로는 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 1 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 탄화수소가 포함되며, 예를 들어, B_{1-30} 보로탄화수소, Si_{1-30} 실라탄화수소, P_{1-30} 포스파탄화수소, S_{1-30} 티아탄화수소, Cl_{1-30} 클로로탄화수소 및 할로젠들의 혼합물을 포함하는 할로젠화 탄화수소가 포함되며, 이때 R^3 및 R^4 는 서로 연결되어 환상 또는 다환상 구조의 일부를 형성한다.

본원에 사용하기에 적합한 R^5 기의 예로는 C_{6-30} 아릴 및 C_{7-30} 아르알킬이 포함된다. 또다른 예로는 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 1 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 방향족 탄화수소가 포함되며, 예를 들어, B_{1-30} 보로탄화수소, Si_{1-30} 실라탄화수소, P_{1-30} 포스파탄화수소, S_{1-30} 티아탄화수소, Cl_{1-30} 클로로탄화수소 및 할로젠들의 혼합물을 포함하는 할로젠화 탄화수소가 포함된다.

본원에 사용하기에 적합한 R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 기의 예로는 C_{1-30} 알킬, C_{2-30} 알케닐, C_{4-30} 디에닐, C_{3-30} 사이클로알킬, C_{3-30} 사이클로알케닐, C_{4-30} 사이클로디에닐, C_{6-30} 아릴, C_{7-30} 아르알킬 및 C_{7-30} 알카릴이 포함된다. 또다른 예로는 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 1 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 탄화수소가 포함되며, 예를 들어, B_{1-30} 보로탄화수소, Si_{1-30} 실라탄화수소, P_{1-30} 포스파탄화수소, S_{1-30} 티아탄화수소, Cl_{1-30} 클로로탄화수소 및 할로젠들의 혼합물을 포함하는 할로젠화 탄화수소가 포함된다.

본원에서 사용될 수 있는 화학식 1, $R^1-CH_2-O-CH_2-R^2$ 의 예시적인 화합물은 하나의 C-O-C 결합을 포함하는 화합물로, 예를 들어, 알킬, 알케닐, 디에닐 및 아릴 치환된 화합물이 포함된다. 특정한 예로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디펜틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 디헥실 에테르, 디옥틸 에테르, 디벤질 에테르, 디알릴 에테르, 알릴 메틸 에테르, 알릴 에틸 에테르, 알릴 벤질 에테르, 벤질 메틸 에테르, 벤질 에틸 에테르, 부틸 메틸 에테르, 부틸 에틸 에테르, 이소아밀 메틸 에테르, 이소아밀 에틸 에테르, 이소아밀 프로필 에테르, 이소아밀 부틸 에테르 등이 포함된다. 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족의 헤테로원자를 함유하는 화학식 1의 탄화수소의 예로는 비스(트리메틸실릴메틸) 에테르, 트리메틸실릴메틸 메틸 에테르, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 에테르, 벤질 3-브로모프로필 에테르, 벤질 3-브로모-2-클로로프로필 에테르, 벤질 클로로메틸 에테르, 부틸 2-클로로에틸 에테르, 클로로메틸 메틸 에테르, 클로로메틸 에틸 에테르, 디메틸 2-메톡시에틸 보레이트, 디메틸 메톡시메틸 보레이트, 디메톡시-2-메톡시에틸보란, 디페닐-2-메톡시에틸포스핀, 디페닐메톡시메틸포스핀, 2-(2-티에닐)에틸 에틸 에테르, 2-(2-티에닐)에틸 메틸 에테르, 2-(3-티에닐)에틸 에틸 에테르, 2-(3-티에닐)에틸 메틸 에테르, 2-(2-메톡시메틸)-1,3,2-디옥사포스폴란, 1-(2-메톡시에틸)피롤, 1-(2-메톡시에틸)피라졸, 1-(2-메톡시에틸)이미다졸, 2-(2-메톡시에틸)피리딘 등이 포함된다.

본원에 사용될 수 있는 화학식 2, $\overbrace{R^3-O-R^4}$ 의 화합물의 예로는 R^3 및 R^4 가 연결되어 환상 또는 다환상 구조를 형성하는 환상 화합물이 포함되며, 예를 들어, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1,2-에폭시부탄, 2,3-에폭시부탄, 1,2-에폭시부트-3-엔, 사이클로펜텐 옥사이드, 트리메틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 3,3-디메틸옥세탄, 푸란, 2,3-디하이드로푸란, 2,5-디하이드로푸란, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 2,5-디메틸테트라하이드로푸란, 4,5-디하이드로-2-메틸푸란, 2-메틸푸란, 2-에틸푸란, 2-3급-부틸푸란, 2,5-디메틸푸란, 2,3-디메틸푸란, 1,2-피란, 1,4-피란, 테트라하이드로피란, 3-메틸테트라하이드로피란, 옥소칸, 2,3-벤조푸란, 2,3-디하이드로벤조푸란, 2-메틸벤조푸란, 프탈란, 디벤조푸란, 쟈텐, 크로만, 이소크로만 등이 포함된다. 또다른 예로는 하나 이상의 C-O-C 결합을 포함하는 환상 화합물이 포함되며, 예를 들어, 2,5-디메톡시푸란, 2-메톡시푸란, 3-메톡시푸란, 2-메톡시테트라하이드로피란, 3-메톡시테트라하이드로피란, 1,3-디옥솔란, 2-메틸-1,3-디옥솔란, 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란, 2-에틸-2-메틸-1,3-디옥솔란, 2,2-테트라메틸렌-1,3-디옥솔란, 2,2-펜타메틸렌-1,3-디옥솔란, 2-비닐-1,3-디옥솔란, 2-메톡시-1,3-디옥솔란, 1,4-디옥사스피로[4.4]논-6-엔, 1,4,9,12-테트라옥사디스피로(4.2.4.2)테트라데칸, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 4-메틸-1,3-디옥산, 1,3,5-트리옥산, 2,4,8,10-테트라옥사스피로(5.5)운데칸, 12-크라운-4, 15-크라운-5, 시스-4,7-디하이드로-1,3-디옥세핀, 1,7-디옥사스피로(5.5)운데칸, 3,4-에폭시테트라하이드로푸란, 2,2-디메틸-4-비닐-1,3-디옥솔란

등이 포함된다. 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족의 헤테로원자를 함유하는 화학식 2의 탄화수소의 예로는 에피클로로하이드린, 3-브로모푸란, 2-클로로메틸-1,3-디옥솔란, 4-클로로테트라하이드로피란, 트리-2-푸틸포스핀, 1-푸르푸릴포를, 디메틸 3-푸릴메틸 보레이트, 2-트리메틸실릴푸란, 3-트리메틸실릴푸란, 2-트리메틸실릴-1,3-디옥솔란, 2-(3-티에닐)-1,3-디옥솔란, 2-브로모클로로메틸-1,3-디옥솔란, 옥사졸, 1,3,4-옥사디아졸, 3,4-디클로로-1,2-에폭시부탄, 3,4-디브로모-1,2-에폭시부탄 등이 포함된다.

본원에서 사용될 수 있는 화학식 3, R^5-O-R^6 의 화합물의 예로는 하나의 C-O-C 결합을 포함하는 화합물이 포함되며, 예를 들어, 알킬, 알케닐, 디에닐 및 아릴 치환된 방향족 화합물이 포함된다. 특정한 예로는 디페닐 에테르, 비스(2-톨릴) 에테르, 비스(3-톨릴) 에테르, 비스(1-나프틸) 에테르, 비스(2-나프틸) 에테르, 알릴 페닐 에테르, 알릴 2-톨릴 에테르, 알릴 3-톨릴 에테르, 알릴 1-나프틸 에테르, 알릴 2-나프틸 에테르, 벤질 페닐 에테르, 벤질 2-톨릴 에테르, 벤질 3-톨릴 에테르, 벤질 1-나프틸 에테르, 벤질 2-나프틸 에테르, 에틸 페닐 에테르, 에틸 2-톨릴 에테르, 에틸 3-톨릴 에테르, 에틸 1-나프틸 에테르, 에틸 2-나프틸 에테르, 메틸 페닐 에테르, 메틸 2-톨릴 에테르, 메틸 3-톨릴 에테르, 메틸 1-나프틸 에테르, 메틸 2-나프틸 에테르 등이 포함된다. 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족의 헤테로원자를 함유하는 화학식 3의 탄화수소의 또다른 예로는 2-메톡시-1-메틸피롤, 3-메톡시-1-메틸피롤, 2-메톡시티오펜, 3-메톡시티오펜, 3-메톡시-1-메틸피라졸, 4-메톡시-1-메틸피라졸, 5-메톡시-1-메틸피라졸, 2-메톡시-1-메틸이미다졸, 4-메톡시-1-메틸이미다졸, 5-메톡시-1-메틸이미다졸, 3-메톡시-1-페닐피라졸, 4-메톡시-1-페닐피라졸, 5-메톡시-1-페닐피라졸, 2-메톡시-1-페닐이미다졸, 4-메톡시-1-페닐이미다졸, 5-메톡시-1-페닐이미다졸, 4-메톡시-1-메틸-1,2,3-트리아졸, 5-메톡시-1-메틸-1,2,3-트리아졸, 4-메톡시-1-페닐-1,2,3-트리아졸, 5-메톡시-1-페닐-1,2,3-트리아졸, 3-메톡시-1-메틸-1,2,4-트리아졸, 5-메톡시-1-메틸-1,2,4-트리아졸, 3-메톡시-1-페닐-1,2,4-트리아졸, 5-메톡시-1-페닐-1,2,4-트리아졸, 5-메톡시-1-메틸테트라졸, 5-메톡시-1-페닐테트라졸, 3-메톡시이속사졸, 4-메톡시이속사졸, 5-메톡시이속사졸, 2-메톡시옥사졸, 4-메톡시옥사졸, 5-메톡시옥사졸, 3-메톡시-1,2,4-옥사디아졸, 5-메톡시-1,2,4-옥사디아졸, 2-메톡시-1,3,4-옥사디아졸, 3-메톡시이소티아졸, 4-메톡시이소티아졸, 5-메톡시이소티아졸, 2-메톡시티아졸, 4-메톡시티아졸, 5-메톡시티아졸, 2-메톡시피리딘, 3-메톡시피리딘, 4-메톡시피리딘, 3-메톡시피리다진, 4-메톡시피리다진, 2-메톡시피리미딘, 4-메톡시피리미딘, 5-메톡시피리미딘, 2-메톡시피라진, 3-메톡시-1,2,4-트리아진, 5-메톡시-1,2,4-트리아진, 6-메톡시-1,2,4-트리아진, 2-메톡시-1,3,5-트리아진 등이 포함된다.

본원에 사용될 수 있는 하나 이상의 C-O-C 결합을 포함하는 화학식 4의 화합물, $R^7-O-(R^8-O)_n-R^9$ 화합물(식중, n은 1 내지 30이다)의 예로는 알킬, 알케닐, 디에닐 및 아릴 치환된 화합물이 포함된다. 특정한 예로는 디메톡시에탄, 1,1-디메톡시에탄, 1,1,1-트리메톡시에탄, 1,1,1-트리에톡시에탄, 1,1,2-트리메톡시에탄, 1,1-디메톡시프로판, 1,2-디메톡시프로판, 2,2-디메톡시프로판, 1,3-디메톡시프로판, 1,1,3-트리메톡시프로판, 1,4-디메톡시부탄, 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 1,4-디메톡시벤젠, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 디페닐 에테르, 에틸렌 글리콜 디사이클로펜틸 에테르, 에틸렌 글리콜 3급-부틸 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 3급-부틸 에틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디에틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디부틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 3급-부틸 메틸 에테르, 트리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 트리(에틸렌 글리콜) 디에틸 에테르, 테트라(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 테트라(에틸렌 글리콜) 디에틸 에테르, 2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-2급-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-3급-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-1,3-디메톡시프로판, 2-쿠밀-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-페닐에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-사이클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-(p-플루오로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-(디페닐메틸)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-에틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-메틸사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(2-사이클로헥실메틸)-1,3-디메톡시프로판 등이 포함된다. 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족의 헤테로원자를 함유하는 화학식 4의 화합물의 또다른 예로는 에틸렌 글리콜 비스(트리메틸실릴메틸) 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 메틸 트리메틸실릴 에테르, 트리스(2-메톡시에틸) 보레이트, 에틸렌 글리콜 클로로메틸 브로모메틸 에테르 등이 포함된다.

본원에서 외부 전자 공여자로 사용하기에 바람직한 예로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 디벤질 에테르, 부틸 메틸 에테르, 부틸 에틸 에테르, 클로로메틸 메틸 에테르, 트리메틸실릴메틸 메틸 에테르, 비스(트리메틸실릴메틸) 에테르, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 에테르, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1,2-에폭시부탄, 사이클로펜텐 옥사이드, 에피클로로하이드린, 푸란, 2,3-디하이드로푸란, 2,5-디하이드로푸란, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 2,5-디메틸테트라하이드로푸란, 2-메틸푸란, 2,5-디메틸푸란, 테트라하이드

드로피란, 1,2-에폭시부트-3-엔, 스티렌 옥사이드, 2-에틸푸란, 옥사졸, 1,3,4-옥사디아졸, 3,4-디클로로-1,2-에폭시부탄, 3,4-디브로모-1,2-에폭시부탄, 디메톡시메탄, 1,1-디메톡시메탄, 1,1,1-트리메톡시메탄, 1,1,1-트리메톡시에탄, 1,1,2-트리메톡시에탄, 1,1-디메톡시프로판, 1,2-디메톡시프로판, 2,2-디메톡시프로판, 1,3-디메톡시프로판, 1,1,3-트리메톡시프로판, 1,4-디메톡시부탄, 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 1,4-디메톡시벤젠, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디에틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디부틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 3급-부틸 메틸 에테르, 트리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 트리(에틸렌 글리콜) 디에틸 에테르, 테트라(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 2,2-디에닐-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-에틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메톡시푸란, 3-메톡시푸란, 1,3-디옥솔란, 2-메틸-1,3-디옥솔란, 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란, 2-에틸-2-메틸-1,3-디옥솔란, 2,2-테트라메틸렌-1,3-디옥솔란, 2,2-펜타메틸렌-1,3-디옥솔란, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 4-메틸-1,3-디옥산, 1,3,5-트리옥산 및 3,4-에폭시테트라하이드로푸란이 포함된다.

본원에서 외부 전자 공여자로 사용하기에 가장 바람직한 예로는 테트라하이드로푸란, 디에틸 에테르, 디프로필, 메틸 프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디옥틸 에테르, 트리메틸렌 옥사이드 및 테트라하이드로피란이 포함된다.

본 발명의 중합 방법은 임의의 적합한 방법을 사용하여 행해질 수 있다. 예를 들어, 현탁액상 매질, 용액상 매질, 초임계상 매질 또는 기체상 매질에서 행해지는 중합 방법을 사용할 수 있다. 이들 중합 방법은 모두 당분야에 널리 공지되어 있다.

본 발명에 따라 폴리에틸렌 중합체를 제조하기에 특히 바람직한 방법은 바람직하게는 유동층 반응기를 사용하는 기체상 중합 방법이다. 유동층 반응기의 전형적인 형태 및 이 반응기를 작동시키기 위한 수단은 널리 공지되어 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 5,352,749 호, 제 5,541,270 호, 및 캐나다 특허 제 991,798 호, 및 벨기에 특허 제 839,380 호에 자세히 개시되어 있다. 이들 특허문헌은 중합 매질이 기계적으로 교반되거나 또는 기체상 단량체와 희석제의 연속적인 유동에 의해 유동되는 기체상 중합 방법을 개시하고 있다. 이들 특허문헌의 전체 내용은 본원에 참고로 인용된다.

일반적으로, 본 발명의 중합 방법은 유동층 방법과 같은 연속식 기체상 방법으로 행해질 수 있다. 본 발명의 방법으로 사용하기 위한 유동층 반응기는 전형적으로 반응 대역 및 소위 감속 대역을 포함한다. 반응 대역은 이를 통한 중합열을 제거하기 위한 기체상 단량체 및 희석제의 연속적인 유동에 의해 부유되는, 생성 중인 중합체 입자들, 생성된 중합체 입자들 및 소량의 촉매 입자들의 한 층을 포함한다. 선택적으로, 재순환된 기체의 일부를 냉각시키고 압축시킴으로써, 반응 대역에 다시 넣을 때 순환하는 기체 스트림의 열 제거 용량을 증가시키는 액체를 제조할 수 있다. 적절한 기체 유속은 간단한 실험에 의해 즉시 측정할 수 있다. 기체상 단량체를 순환하는 기체 스트림에 도입시키는 속도는 미립자 형태의 중합체 생성물과 이에 결합된 단량체를 반응기로부터 회수하는 속도와 동일하며, 따라서 반응기를 통과하는 기체의 조성이 반응 대역내의 본질적으로 정상 상태인 기체의 조성을 유지하도록 조절된다. 반응 대역을 빠져나간 기체는 포집된 입자들이 제거되는 감속 대역을 통과한다. 더욱 미세한 포집된 입자들과 더스트(dust)를 사이클론 및/또는 미세 필터에서 제거할 수 있다. 기체를 열 교환기를 통과시켜 중합열을 제거하고, 압축기에서 압축시킨 후, 반응 대역으로 복귀시킨다.

더욱 자세하게, 본원의 유동층 방법의 반응 온도는 약 30℃ 내지 약 110℃이다. 일반적으로 반응기 온도는 반응기내에서 중합체 생성물의 소결 온도를 고려하여 높일 수 있는 한 가장 높은 온도이다.

본 발명의 방법은 에틸렌의 단독중합체 및/또는 에틸렌과 하나 이상의 다른 올레핀의 공중합체, 삼원공중합체 등을 제조하는데 적합하다. 바람직하게는 올레핀은 알파-올레핀이다. 예를 들어, 올레핀은 3 내지 16개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 본 발명의 방법을 사용하여 본원에서 제조하기에 특히 바람직한 화합물은 선형 폴리에틸렌이다. 이러한 선형 폴리에틸렌은 바람직하게는 에틸렌의 선형 단독중합체, 및 에틸렌 함량이 총 단량체의 약 70 중량% 이상을 차지하는, 에틸렌과 하나 이상의 알파-올레핀의 선형 공중합체이다. 본원에서 사용할 수 있는 알파-올레핀의 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 4-메틸펜트-1-엔, 1-데센, 1-도데센, 1-헥사데센 등이 포함된다. 또한 1,3-헥사디엔, 1,4-헥사디엔, 사이클로펜타디엔, 디사이클로펜타디엔, 4-비닐사이클로헥스-1-엔, 1,5-사이클로옥타디엔, 5-비닐리텐-2-노르보넨 및 5-비닐-2-노르보넨과 같은 폴리에틸렌, 및 중합 매질에서 동일반응계내에서 형성된 올레핀도 본원에서 사용할 수 있다. 올레핀이 중합 매질에서 동일반응계내에서 형성되는 경우, 장쇄 분자를 갖는 선형 폴리에틸렌이 생성될 수 있다.

본 발명의 중합 반응은 지글러-나타형 촉매의 존재하에서 행해진다. 본 발명의 방법에서, 촉매는 당분야에 공지된 임의의 방식으로 도입될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 방법에서, 촉매는 용액, 슬러리, 또는 무수 자유 유동성 분말의 형태로 중합 매질에 직접 도입될 수 있다. 상기 촉매는 또한 불활성화된 촉매 형태로, 또는 조촉매의 존재하에서 촉매를 하나 이상의 올레핀과 접촉시킴으로써 제조된 초기중합체의 형태로 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용된 지글러-나타형 촉매는 하나 이상의 내부 전자 공여자를 포함한다.

본원에서 사용된 지글러-나타형 촉매를 제조하는 경우, 하나 이상의 내부 전자 공여자를 도입한다. 당분야에 공지되어 있는 임의의 내부 전자 공여자를 사용할 수 있다. 내부 전자 공여자는 내부 전자 공여자 대 지글러-나타형 촉매의 몰비가 1:1 내지 약 1000:1이 되도록 도입된다.

지글러-나타 촉매는 산업 분야에 널리 알려져 있다. 가장 단순한 형태의 지글러-나타 촉매는 전이금속 화합물 및 유기금속 조촉매 화합물로 구성된다. 전이금속 화합물의 금속은 문헌[*Chemical and Engineering News*, **63**(5), 27, 1985]에서 공개된 바와 같은 원소 주기율표의 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족 및 10족 금속이다. 상기 주기율표에서 금속은 1족 내지 18족까지 나누어져 있다. 이러한 전이금속의 예로는 티탄, 지르코늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈 등과 이들의 혼합물이 포함된다. 바람직한 실시태양에서, 전이금속은 티탄, 지르코늄, 바나듐 및 크롬으로 구성된 군에서 선택되며, 더욱 바람직한 실시태양에서, 전이금속은 티탄이다. 지글러-나타 촉매는 선택적으로 마그네슘 및 염소를 포함할 수 있다. 이러한 마그네슘 및 염소를 포함하는 촉매는 당분야에 공지된 임의의 방법으로 제조될 수 있다.

임의의 내부 전자 공여자는 지글러-나타 촉매를 제조하는데 사용할 수 있다. 내부 전자 공여자의 예로는 1 내지 50개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 탄화수소가 포함된다. 적합한 내부 전자 공여자 화합물의 예로는, 예를 들어, 에테르, 티오에테르, 아민, 에스테르, 티오에스테르, 아마이드, 무수물, 산 할라이드, 알데하이드, 케톤, 알콜, 니트릴, 포스핀, 실란, 카복실산 등이 포함된다.

내부 전자 공여자로 유용한 에테르의 예로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디이소프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디펜틸 에테르, 디헥실 에테르, 디옥틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 디-3급-부틸 에테르, 디페닐 에테르, 디벤질 에테르, 디비닐 에테르, 디알릴 에테르, 디사이클로프로필 에테르, 디사이클로펜틸 에테르, 디사이클로헥실 에테르, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 에테르, 알릴 메틸 에테르, 알릴 에틸 에테르, 알릴 사이클로헥실 에테르, 알릴 페닐 에테르, 알릴 벤질 에테르, 알릴 2-톨릴 에테르, 알릴 3-톨릴 에테르, 알릴 4-톨릴 에테르, 벤질 메틸 에테르, 벤질 에틸 에테르, 벤질 이소아밀 에테르, 벤질 클로로메틸 에테르, 벤질 사이클로헥실 에테르, 벤질 페닐 에테르, 벤질 1-나프틸 에테르, 벤질 2-나프틸 에테르, 부틸 메틸 에테르, 부틸 에틸 에테르, 2급-부틸 메틸 에테르, 3급-부틸 메틸 에테르, 부틸 사이클로펜틸 에테르, 부틸 2-클로로에틸 에테르, 사이클로펜틸 메틸 에테르, 사이클로헥실 에틸 에테르, 사이클로헥실 비닐 에테르, 3급-아밀 메틸 에테르, 2급-부틸 에틸 에테르, 3급-부틸 에틸 에테르, 3급-아밀 에틸 에테르, 사이클로도데실 메틸 에테르, 비스(2-사이클로펜텐-1-일) 에테르, 1-메톡시-1,3-사이클로헥사디엔, 1-메톡시-1,4-사이클로헥사디엔, 클로로메틸 메틸 에테르, 클로로메틸 에틸 에테르, 비스(2-톨릴) 에테르, 트리메틸실릴메틸 메틸 에테르, 트리메틸렌 옥사이드, 3,3-디메틸옥세탄, 푸란, 2,3-디하이드로푸란, 2,5-디하이드로푸란, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 2,5-디메틸테트라하이드로푸란, 4,5-디하이드로-2-메틸푸란, 2-메틸푸란, 2,5-디메틸푸란, 3-브로모푸란, 2,3-벤조푸란, 2-메틸벤조푸란, 디벤조푸란, 이소벤조푸란, 젤렌, 1,2-피란, 1,4-피란, 테트라하이드로피란, 3-메틸테트라하이드로피란, 4-클로로테트라하이드로피란, 크로만, 이소크로만, 옥소칸, 1,1-디메톡시에탄, 1,1,1-트리메톡시에탄, 1,1,2-트리메톡시에탄, 1,1-디메톡시프로판, 1,2-디메톡시프로판, 2,2-디메톡시프로판, 1,3-디메톡시프로판, 1,1,3-트리메톡시프로판, 1,4-디메톡시부탄, 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 1,4-디메톡시벤젠, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 디페닐 에테르, 에틸렌 글리콜 3급-부틸 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 3급-부틸 에틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디에틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디부틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 3급-부틸 메틸 에테르, 트리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 트리(에틸렌 글리콜) 디에틸 에테르, 테트라(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 테트라(에틸렌 글리콜) 디에틸 에테르, 2,5-디메톡시푸란, 2-메톡시푸란, 3-메톡시푸란, 2-메톡시테트라하이드로피란, 3-메톡시테트라하이드로피란, 1,3-디옥솔란, 2-메틸-1,3-디옥솔란, 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란, 2-에틸-2-메틸-1,3-디옥솔란, 2,2-테트라메틸렌-1,3-디옥솔란, 2,2-펜타메틸렌-1,3-디옥솔란, 2-비닐-1,3-디옥솔란, 2-클로로메틸-1,3-디옥솔란, 2-메톡시-1,3-디옥솔란, 1,4-디옥사스피로[4.4]논-6-엔, 1,4,9,12-테트라옥사디스피로(4.2.4.2)테트라테칸, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 4-메틸-1,3-디옥산, 1,3,5-트리옥산, 2,4,8,10-테트라옥사스피로(5.5)운데칸, 12-크라운-4, 15-크라운-5, 시스-4,7-디하이드로-1,3-디옥세핀, 2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-2급-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-3급-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-1,3-디메톡시프로판, 2-쿠밀-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-페닐에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-사이클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-(p-플루오로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-(디페닐메틸)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-에틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-메틸사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(2-사이클로헥실메틸)-1,3-디메톡시프로판 등이 포함된다.

내부 전자 공여자로 유용한 티오에테르의 예로는 디메틸 설퍼드, 디에틸 설퍼드, 디프로필 설퍼드, 디이소프로필 설퍼드, 디부틸 설퍼드, 디펜틸 설퍼드, 디헥실 설퍼드, 디옥틸 설퍼드, 디이소아밀 설퍼드, 디-3급-부틸 설퍼드, 디페닐 설퍼드, 디벤질 설퍼드, 디비닐 설퍼드, 디알릴 설퍼드, 디프로파길 설퍼드, 디사이클로프로필 설퍼드, 디사이클로펜틸 설퍼드, 디사이클로헥실 설퍼드, 알릴 메틸 설퍼드, 알릴 에틸 설퍼드, 알릴 사이클로헥실 설퍼드, 알릴 페닐 설퍼드, 알릴 벤질 설퍼드, 알릴 2-톨릴 설퍼드, 알릴 3-톨릴 설퍼드, 벤질 메틸 설퍼드, 벤질 에틸 설퍼드, 벤질 이소아밀 설퍼드, 벤질 클로로메틸 설퍼드, 벤질 사이클로헥실 설퍼드, 벤질 페닐 설퍼드, 벤질 1-나프틸 설퍼드, 벤질 2-나프틸 설퍼드, 부틸 메틸 설퍼드, 부틸 에틸 설퍼드, 2급-부틸 메틸 설퍼드, 3급-부틸 메틸 설퍼드, 부틸 사이클로펜틸 설퍼드, 부틸 2-클로로에틸 설퍼드, 사이클로펜틸 메틸 설퍼드, 사이클로헥실 에틸 설퍼드, 사이클로헥실 비닐 설퍼드, 3급-아밀 메틸 설퍼드, 2급-부틸 에틸 설퍼드, 3급-부틸 에틸 설퍼드, 3급-아밀 에틸 설퍼드, 사이클로도데실 메틸 설퍼드, 비스(2-사이클로펜텐-1-일) 설퍼드, 1-메틸티오-1,3-사이클로헥사디엔, 1-메틸티오-1,4-사이클로헥사디엔, 클로로메틸 메틸 설퍼드, 클로로메틸 에틸 설퍼드, 비스(2-톨릴) 설퍼드, 트리메틸실릴메틸 메틸 설퍼드, 트리메틸렌 설퍼드, 티오펜, 2,3-디하이드로티오펜, 2,5-디하이드로티오펜, 테트라하이드로티오펜, 2-메틸테트라하이드로티오펜, 2,5-디메틸테트라하이드로티오펜, 4,5-디하이드로-2-메틸티오펜, 2-메틸티오펜, 2,5-디메틸티오펜, 3-브로모티오펜, 2,3-벤조티오펜, 2-메틸벤조티오펜, 디벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 1,1-비스(메틸티오)에탄, 1,1,1-트리스(메틸티오)에탄, 1,1,2-트리스(메틸티오)에탄, 1,1-비스(메틸티오)프로판, 1,2-비스(메틸티오)프로판, 2,2-비스(메틸티오)프로판, 1,3-비스(메틸티오)프로판, 1,1,3-트리스(메틸티오)프로판, 1,4-비스(메틸티오)부탄, 1,2-비스(메틸티오)벤젠, 1,3-비스(메틸티오)벤젠, 1,4-비스(메틸티오)벤젠, 에틸렌 글리콜 디메틸 설퍼드, 에틸렌 글리콜 디에틸 설퍼드, 에틸렌 글리콜 디비닐 설퍼드, 에틸렌 글리콜 디페닐 설퍼드, 에틸렌 글리콜 3급-부틸 메틸 설퍼드, 에틸렌 글리콜 3급-부틸 에틸 설퍼드, 2,5-비스(메틸티오)티오펜, 2-메틸티오티오펜, 3-메틸티오티오펜, 2-메틸티오테트라하이드로피란, 3-메틸티오테트라하이드로피란, 1,3-디티올란, 2-메틸-1,3-디티올란, 2,2-디메틸-1,3-디티올란, 2-에틸-2-메틸-1,3-디티올란, 2,2-테트라메틸렌-1,3-디티올란, 2,2-펜타메틸렌-1,3-디티올란, 2-비닐-1,3-디티올란, 2-클로로메틸-1,3-디티올란, 2-메틸티오-1,3-디티올란, 1,3-디티안, 1,4-디티안, 4-메틸-1,3-디티안, 1,3,5-트리티안, 2-(2-에틸헥실)-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-이소프로필-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-부틸-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-2급-부틸-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-3급-부틸-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-사이클로헥실-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-페닐-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-쿠밀-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-(2-페닐에틸)-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-(2-사이클로헥실에틸)-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-(p-클로로페닐)-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-(p-플루오로페닐)-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-(디페닐메틸)-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2,2-디사이클로헥실-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2,2-디에틸-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2,2-디프로필-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2,2-디이소프로필-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2,2-디부틸-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-메틸-2-에틸-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-메틸-2-프로필-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-메틸-2-부틸-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-메틸-2-벤질-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-메틸-2-메틸사이클로헥실-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-비스(메틸티오)프로판, 2,2-비스(2-사이클로헥실메틸)-1,3-비스(메틸티오)프로판 등이 포함된다.

내부 전자 공여자로 유용한 아민의 예로는 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, 부틸아민, 이소부틸아민, 아밀아민, 이소아밀아민, 옥틸아민, 사이클로헥실아민, 아닐린, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 디이소부틸아민, 디아밀아민, 디이소아밀아민, 디옥틸아민, 디사이클로헥실아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리아이소프로필아민, 트리부틸아민, 트리아이소부틸아민, 트리아밀아민, 트리아이소아밀아민, 트리오틸아민, 트리아이클로헥실아민, N-메틸아닐린, N-에틸아닐린, N-프로필아닐린, N-이소프로필아닐린, N-부틸아닐린, N-이소부틸아닐린, N-아밀아닐린, N-이소아밀아닐린, N-옥틸아닐린, N-사이클로헥실아닐린, N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린, N,N-디프로필아닐린, N,N-디이소프로필아닐린, N,N-디부틸아닐린, N,N-디이소부틸아닐린, N,N-디아밀아닐린, N,N-디아미소아밀아닐린, N,N-디옥틸아닐린, N,N-디사이클로헥실아닐린, 아제티딘, 1-메틸아제티딘, 1-에틸아제티딘, 1-프로필아제티딘, 1-이소프로필아제티딘, 1-부틸아제티딘, 1-이소부틸아제티딘, 1-아밀아제티딘, 1-이소아밀아제티딘, 피롤리딘, 1-메틸피롤리딘, 1-에틸피롤리딘, 1-프로필피롤리딘, 1-이소프로필피롤리딘, 1-부틸피롤리딘, 1-이소부틸피롤리딘, 1-아밀피롤리딘, 1-이소아밀피롤리딘, 1-옥틸피롤리딘, 1-사이클로헥실피롤리딘, 1-페닐피롤리딘, 피페리딘, 1-메틸피페리딘, 1-에틸피페리딘, 1-프로필피페리딘, 1-이소프로필피페리딘, 1-부틸피페리딘, 1-이소부틸피페리딘, 1-아밀피페리딘, 1-이소아밀피페리딘, 1-옥틸피페리딘, 1-사이클로헥실피페리딘, 1-페닐피페리딘, 피페라진, 1-메틸피페라진, 1-에틸피페라진, 1-프로필피페라진, 1-이소프로필 피페라진, 1-부틸피페라진, 1-이소부틸피페라진, 1-아밀피페라진, 1-이소아밀피페라진, 1-옥틸피페라진, 1-사이클로헥실피페라진, 1-페닐피페라진, 1,4-디메틸피페라진, 1,4-디에틸피페라진, 1,4-디프로필피페라진, 1,4-디이소프로필피페라진, 1,4-디부틸피페라진, 1,4-디이소부틸피페라진, 1,4-디아밀피페라진, 1,4-디아미소아밀피페라진, 1,4-디옥틸피페라진, 1,4-디사이클로헥실피페라진, 1,4-디페닐피페라진 등이 포함된다.

내부 전자 공여자로 유용한 에스테르의 예로는 메틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 비닐 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, 옥틸 아세테이트, 사이클로헥실 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, 에틸 발레레이트, 메틸 클로로아세테이트, 에틸 디클로로아세테이트, 메틸 메트아크릴레이트, 에틸 크로토네이트, 에틸 피발레이트, 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 프로필 벤조에이트, 부틸 벤조에이트, 이소부틸 벤조에이트, 이소프로필 벤조에이트, 옥틸 벤조에이트, 사이클로헥실 벤조에이트, 페닐 벤조에이트, 벤질 벤조에이트, 메틸 2-메틸벤조에이트, 에틸 2-메틸벤조에이트, 프로필 2-메틸벤조에이트, 이소프로필 2-메틸벤조에이트, 부틸 2-메틸벤조에이트, 이소부틸 2-메틸벤조에이트, 옥틸 2-메틸벤조에이트, 사이클로헥실 2-메틸벤조에이트, 페닐 2-메틸벤조에이트, 벤질 2-메틸벤조에이트, 메틸 3-메틸벤조에이트, 에틸 3-메틸벤조에이트, 프로필 3-메틸벤조에이트, 이소프로필 3-메틸벤조에이트, 부틸 3-메틸벤조에이트, 이소부틸 3-메틸벤조에이트, 옥틸 3-메틸벤조에이트, 사이클로헥실 3-메틸벤조에이트, 페닐 3-메틸벤조에이트, 벤질 3-메틸벤조에이트, 메틸 4-메틸벤조에이트, 에틸 4-메틸벤조에이트, 프로필 4-메틸벤조에이트, 이소프로필 4-메틸벤조에이트, 부틸 4-메틸벤조에이트, 이소부틸 4-메틸벤조에이트, 옥틸 4-메틸벤조에이트, 사이클로헥실 4-메틸벤조에이트, 페닐 4-메틸벤조에이트, 벤질 4-메틸벤조에이트, 메틸 o-클로로벤조에이트, 에틸 o-클로로벤조에이트, 프로필 o-클로로벤조에이트, 이소프로필 o-클로로벤조에이트, 부틸 o-클로로벤조에이트, 이소부틸 o-클로로벤조에이트, 아밀 o-클로로벤조에이트, 이소아밀 o-클로로벤조에이트, 옥틸 o-클로로벤조에이트, 사이클로헥실 o-클로로벤조에이트, 페닐 o-클로로벤조에이트, 벤질 o-클로로벤조에이트, 메틸 m-클로로벤조에이트, 에틸 m-클로로벤조에이트, 프로필 m-클로로벤조에이트, 이소프로필 m-클로로벤조에이트, 부틸 m-클로로벤조에이트, 이소부틸 m-클로로벤조에이트, 아밀 m-클로로벤조에이트, 이소아밀 m-클로로벤조에이트, 옥틸 m-클로로벤조에이트, 사이클로헥실 m-클로로벤조에이트, 페닐 m-클로로벤조에이트, 벤질 m-클로로벤조에이트, 메틸 p-클로로벤조에이트, 에틸 p-클로로벤조에이트, 프로필 p-클로로벤조에이트, 이소프로필 p-클로로벤조에이트, 부틸 p-클로로벤조에이트, 이소부틸 p-클로로벤조에이트, 아밀 p-클로로벤조에이트, 이소아밀 p-클로로벤조에이트, 옥틸 p-클로로벤조에이트, 사이클로헥실 p-클로로벤조에이트, 페닐 p-클로로벤조에이트, 벤질 p-클로로벤조에이트, 디메틸 말레이트, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 디프로필 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, 디이소부틸 프탈레이트, 메틸 에틸 프탈레이트, 메틸 프로필 프탈레이트, 메틸 부틸 프탈레이트, 메틸 이소부틸 프탈레이트, 에틸 프로필 프탈레이트, 에틸 부틸 프탈레이트, 에틸 이소부틸 프탈레이트, 프로필 부틸 프탈레이트, 프로필 이소부틸 프탈레이트, 디메틸 테레프탈레이트, 디에틸 테레프탈레이트, 디프로필 테레프탈레이트, 디부틸 테레프탈레이트, 디이소부틸 테레프탈레이트, 메틸 에틸 테레프탈레이트, 메틸 프로필 테레프탈레이트, 메틸 부틸 테레프탈레이트, 메틸 이소부틸 테레프탈레이트, 에틸 프로필 테레프탈레이트, 에틸 부틸 테레프탈레이트, 에틸 이소부틸 테레프탈레이트, 프로필 부틸 테레프탈레이트, 프로필 이소부틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트, 디에틸 이소프탈레이트, 디프로필 이소프탈레이트, 디부틸 이소프탈레이트, 디이소부틸 이소프탈레이트, 메틸 에틸 이소프탈레이트, 메틸 프로필 이소프탈레이트, 메틸 부틸 이소프탈레이트, 메틸 이소부틸 이소프탈레이트, 에틸 프로필 이소프탈레이트, 에틸 부틸 이소프탈레이트, 에틸 이소부틸 이소프탈레이트, 프로필 부틸 이소프탈레이트, 프로필 이소부틸 이소프탈레이트 등이 포함된다.

내부 전자 공여자로 유용한 티오에스테르의 예로는 메틸 티올아세테이트, 에틸 티올아세테이트, 프로필 티올아세테이트, 이소프로필 티올아세테이트, 부틸 티올아세테이트, 이소부틸 티올아세테이트, 아밀 티올아세테이트, 이소아밀 티올아세테이트, 옥틸 티올아세테이트, 사이클로헥실 티올아세테이트, 페닐 티올아세테이트, 2-클로로에틸 티올아세테이트, 3-클로로프로필 티올아세테이트, 메틸 티오벤조에이트, 에틸 티오벤조에이트, 프로필 티오벤조에이트, 이소프로필 티오벤조에이트, 부틸 티오벤조에이트, 이소부틸 티오벤조에이트, 아밀 티오벤조에이트, 이소아밀 티오벤조에이트, 옥틸 티오벤조에이트, 사이클로헥실 티오벤조에이트, 페닐 티오벤조에이트, 2-클로로에틸 티오벤조에이트, 3-클로로프로필 티오벤조에이트 등이 포함된다.

내부 전자 공여자로 유용한 아미드의 예로는 포름아미드, 아세트아미드, 프로피온아미드, 이소부티르아미드, 트리메틸아세트아미드, 헥사노아미드, 옥타데칸아미드, 사이클로헥산카복사아미드, 1-아다마탄카복사아미드, 아크릴아미드, 메트아크릴아미드, 2-플루오로아세트아미드, 2-클로로아세트아미드, 2-브로모아세트아미드, 2,2-디클로로아세트아미드, 2,2-트리플루오로아세트아미드, 2,2,2-트리클로로아세트아미드, 2-클로로프로피온아미드, 벤즈아미드, N-메틸포름아미드, N-에틸포름아미드, N-프로필포름아미드, N-부틸포름아미드, N-이소부틸포름아미드, N-아밀포름아미드, N-사이클로헥실포름아미드, 포름아닐리드, N-메틸아세트아미드, N-에틸아세트아미드, N-프로필아세트아미드, N-부틸아세트아미드, N-이소부틸아세트아미드, N-아밀아세트아미드, N-사이클로헥실아세트아미드, 아세트아닐리드, N-메틸프로피온아미드, N-에틸프로피온아미드, N-프로필피온아미드, N-부틸프로피온아미드, N-이소부틸프로피온아미드, N-아밀프로피온아미드, N-사이클로헥실프로피온아미드, N-페닐프로피온아미드, N-메틸이소부티르아미드, N-메틸트리메틸아세트아미드, N-메틸헥사노아미드, N-메틸옥타데칸아미드, N-메틸아크릴아미드, N-메틸메트아크릴아미드, N-메틸-2-플루오로아세트아미드, N-메틸-2-클로로아세트아미드, N-메틸-2-브로모아세트아미드, N-메틸-2,2-디클로로아세트아미드, N-메틸-2,2,2-트리플루오로아세트아미드, N-메틸-2,2,2-트리클로로아세트아미드, N-메틸-2-클로로프로피온아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N,N-디이소프로필포름아미드, N,N-디부틸포름아미드, N-메틸포름아

닐리드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디이소프로필아세트아미드, N,N-디부틸아세트아미드, N-메틸아세트아닐리드, N,N-디메틸프로피온아미드, N,N-디에틸프로피온아미드, N,N-디이소프로필프로피온아미드, N,N-디부틸프로피온아미드, N,N-디메틸이소부티르아미드, N,N-디메틸트리메틸아세트아미드, N,N-디메틸헥사노아미드, N,N-디메틸옥타데칸아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디메틸메트아크릴아미드, N,N-디메틸-2-플루오로아세트아미드, N,N-디메틸-2-클로로아세트아미드, N,N-디메틸-2-브로모아세트아미드, N,N-디메틸-2,2-디클로로아세트아미드, N,N-디메틸-2,2,2-트리플루오로아세트아미드, N,N-디에틸-2,2,2-트리플루오로아세트아미드, N,N-디이소프로필-2,2,2-트리클로로아세트아미드, N,N-디부틸-2,2,2-트리플루오로아세트아미드, N,N-디메틸-2,2,2-트리클로로아세트아미드, N,N-디에틸-2,2,2-트리클로로아세트아미드, N,N-디이소프로필-2,2,2-트리클로로아세트아미드, N,N-디부틸-2,2,2-트리클로로아세트아미드, N,N-디메틸-2-클로로프로피온아미드, 1-아세틸아제티딘, 1-아세틸피롤리딘, 1-아세틸피페리딘, 1-아세틸피페라진, 1-아세틸피페라진, 1,4-디아세틸피페라진 등이 포함된다.

내부 전자 공여자로서 유용한 무수물의 예로는 아세트산 무수물, 프로피온산 무수물, 부티르산 무수물, 이소부티르산 무수물, 발레르산 무수물, 트리메틸아세트산 무수물, 헥산산 무수물, 헵탄산 무수물, 데칸산 무수물, 라우린산 무수물, 미리스트산 무수물, 팔미트산 무수물, 스테아르산 무수물, 도코사논산 무수물, 크로톤산 무수물, 메트아크릴산 무수물, 올레산 무수물, 리놀레산 무수물, 클로로아세트산 무수물, 요오드아세트산 무수물, 디클로로아세트산 무수물, 트리플루오로아세트산 무수물, 클로로디플루오로아세트산 무수물, 트리클로로아세트산 무수물, 펜타플루오로프로피온산 무수물, 헵타플루오로부티르산 무수물, 숙신산 무수물, 메틸숙신산 무수물, 2,2-디메틸숙신산 무수물, 이타콘산 무수물, 말레산 무수물, 글루타르산 무수물, 디글리콜산 무수물, 벤조산 무수물, 페닐숙신산 무수물, 페닐말레산 무수물, 호모프탈린산 무수물, 이사톤산 무수물, 프탈산 무수물, 테트라플루오로프탈산 무수물, 테트라브로모프탈산 무수물 등이 포함된다.

내부 전자 공여자로서 유용한 산 할라이드의 예로는 아세틸 클로라이드, 아세틸 브로마이드, 클로로아세틸 클로라이드, 디클로로아세틸 클로라이드, 트리클로로아세틸 클로라이드, 트리플루오로아세틸 클로라이드, 트리브로모아세틸 클로라이드, 프로피오닐 클로라이드, 프로피오닐 브로마이드, 부티릴 클로라이드, 이소부티릴 클로라이드, 트리메틸아세틸 클로라이드, 3-사이클로펜틸프로피오닐 클로라이드, 2-클로로프로피오닐 클로라이드, 3-클로로프로피오닐 클로라이드, 3급-부틸아세틸 클로라이드, 이소발레릴 클로라이드, 헥사노일 클로라이드, 헵타노일 클로라이드, 데카노일 클로라이드, 라우로일 클로라이드, 미리스토일 클로라이드, 팔미토일 클로라이드, 스테아로일 클로라이드, 오레오일 클로라이드, 사이클로펜탄카보닐 클로라이드, 옥살릴 클로라이드, 말로닐 디클로라이드, 숙시닐 클로라이드 글루타릴 디클로라이드, 아디포일 클로라이드, 피멜로일 클로라이드, 수버로일 클로라이드, 아제라오일 클로라이드, 세바코일 클로라이드, 도데칸디올 디클로라이드, 메톡시아세틸 클로라이드, 아세톡시아세틸 클로라이드 등이 포함된다.

내부 전자 공여자로서 유용한 알데하이드의 예로는 포름알데하이드, 아세탈알데하이드, 프로피온알데하이드, 이소부티르알데하이드, 트리메틸아세트알데하이드, 부티르알데하이드, 2-메틸부티르알데하이드, 발레르알데하이드, 이소발레르알데하이드, 헥사날, 2-에틸헥사날, 헵탈알데하이드, 데실 알데하이드, 크로톤알데하이드, 아크롤레인, 메트아크롤레인, 2-에틸아크롤레인, 클로로아세트알데하이드, 요오드아세트알데하이드, 디클로로아세트알데하이드, 트리플루오로아세트알데하이드, 클로로디플루오로아세트알데하이드, 트리클로로아세트알데하이드, 펜타플루오로프로피온알데하이드, 헵타플루오로부티르알데하이드, 페닐아세트알데하이드, 벤즈알데하이드, o-톨루알데하이드, m-톨루알데하이드, p-톨루알데하이드, 트랜스-신남알데하이드, 트랜스-2-니트로신남알데하이드, 2-브로모벤즈알데하이드, 2-클로로벤즈알데하이드, 3-클로로벤즈알데하이드, 4-클로로벤즈알데하이드 등이 포함된다.

내부 전자 공여자로서 유용한 케톤의 예로는 아세톤, 2-부탄논, 3-메틸-2-부탄온, 피나콜론, 2-페탄온, 3-펜탄온, 3-메틸-2-펜탄온, 4-메틸-2-펜탄온, 2-메틸-3-펜탄온, 4,4-디메틸-2-펜탄온, 2,4-디메틸-3-펜탄온, 2,2,4,4-테트라메틸-3-펜탄온, 2-헥산온, 3-헥산온, 5-메틸-2-헥산온, 2-메틸-3-헥산온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 4-헵탄온, 2-메틸-3-헵탄온, 5-메틸-3-헵탄온, 2,6-디메틸-4-헵탄온, 2-옥탄온, 3-옥탄온, 4-옥탄온, 아세토페논, 벤조페논, 메시틸 옥사이드, 헥사플루오로아세톤, 퍼플루오로-2-부탄온, 1,1,1-트리클로로아세톤 등이 포함된다.

내부 전자 공여자로서 유용한 알코올의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 도데칸올, 옥타데실 알코올, 2-에틸헥실 알코올, 벤질 알코올, 쿠밀 알코올, 올레일 알코올, 디페닐 메탄올, 트리페닐 메탄올, 페놀, 크레솔, 에틸페놀, 프로필페놀, 쿠밀페놀, 나프톨, 사이클로펜탄올, 사이클로헥산올 등이 포함된다.

내부 전자 공여자로서 유용한 니트릴의 예로는 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, 발레로니트릴, 이소발레로니트릴, 트리메틸아세토니트릴, 헥산니트릴, 헵탄니트릴, 헵틸 시아나이드, 옥틸 시아나이드, 운데칸니트릴, 말로노니트릴, 숙신노니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 세바코니트릴, 알릴 시아나이드, 아크릴로니트릴, 크로토노니트릴, 메트아크릴로니트릴, 푸마로니트릴, 테트라시아노에틸렌, 사이클로펜탄카보니트릴, 사이클로헥산카보니트

릴, 디클로로아세토니트릴, 플루오로아세토니트릴, 트리클로로아세토니트릴, 벤조니트릴, 벤질 시아나이드, 2-메틸벤질 시아나이드, 2-클로로벤조니트릴, 3-클로로벤조니트릴, 4-클로로벤조니트릴, o-톨루니트릴, m-톨루니트릴, p-톨루니트릴 등이 포함된다.

내부 전자 공여자로서 유용한 포스포핀의 예로는 트리메틸포스포핀, 트리에틸포스포핀, 트리메틸 포스포이트, 트리에틸 포스포이트, 헥사메틸포스포러스 트리아미드, 헥사메틸포스포르아미드, 트리피페리디노포스포핀 옥사이드, 트리페닐포스포핀, 트리-p-톨릴포스포핀, 트리-m-톨릴포스포핀, 트리-o-톨릴포스포핀, 메틸디페닐포스포핀, 에틸디페닐포스포핀, 이소프로필디페닐포스포핀, 알릴디페닐포스포핀, 사이클로헥실디페닐포스포핀, 벤질디페닐포스포핀, 디-3급-부틸 디메틸포스포르아미드, 디-3급-부틸 디에틸포스포르아미드, 디-3급-부틸 디이소프로필포스포르아미드, 디알릴 디이소프로필포스포르아미드 등이 포함된다.

내부 전자 공여자로서 유용한 실란의 예로는 테트라메틸 오르토실리케이트, 테트라에틸 오르토실리케이트, 테트라프로필 오르토실리케이트, 테트라부틸 오르토실리케이트, 트리클로로메톡시실란, 트리클로로에톡시실란, 트리클로로프로폭시실란, 트리클로로이소프로폭시실란, 트리클로로부톡시실란, 트리클로로이소부톡시실란, 디클로로디메톡시실란, 디클로로디에톡시실란, 디클로로디프로폭시실란, 디클로로디이소프로폭시실란, 디클로로디부톡시실란, 디클로로디이소부톡시실란, 클로로트리메톡시실란, 클로로트리에톡시실란, 클로로트리프로폭시실란, 클로로트리이소프로폭시실란, 클로로트리부톡시실란, 클로로트리이소부톡시실란, 디메틸메톡시실란, 디에틸메톡시실란, 디프로필메톡시실란, 디이소프로필메톡시실란, 디부틸메톡시실란, 디이소부틸메톡시실란, 디펜틸메톡시실란, 디사이클로펜틸메톡시실란, 디헥실메톡시실란, 디사이클로헥실메톡시실란, 디페닐메톡시실란, 디메틸에톡시실란, 디에틸에톡시실란, 디프로필에톡시실란, 디이소프로필에톡시실란, 디부틸에톡시실란, 디이소부틸에톡시실란, 디펜틸에톡시실란, 디사이클로펜틸에톡시실란, 디헥실에톡시실란, 디사이클로헥실에톡시실란, 디페닐에톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 트리에틸메톡시실란, 트리프로필메톡시실란, 트리이소프로필메톡시실란, 트리부틸메톡시실란, 트리이소부틸메톡시실란, 트리펜틸메톡시실란, 트리사이클로펜틸메톡시실란, 트리헥실메톡시실란, 트리사이클로헥실메톡시실란, 트리페닐메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 트리에틸에톡시실란, 트리프로필에톡시실란, 트리이소프로필에톡시실란, 트리부틸에톡시실란, 트리이소부틸에톡시실란, 트리펜틸에톡시실란, 트리사이클로펜틸에톡시실란, 트리헥실에톡시실란, 트리사이클로헥실에톡시실란, 트리페닐에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디프로필디메톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디부틸디메톡시실란, 디이소부틸디메톡시실란, 디펜틸디메톡시실란, 디사이클로펜틸디메톡시실란, 디헥실디메톡시실란, 디사이클로헥실디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디프로필디에톡시실란, 디이소프로필디에톡시실란, 디부틸디에톡시실란, 디이소부틸디에톡시실란, 디펜틸디에톡시실란, 디사이클로펜틸디에톡시실란, 디헥실디에톡시실란, 디사이클로헥실디에톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 사이클로펜틸메틸디메톡시실란, 사이클로펜틸에틸디메톡시실란, 사이클로펜틸프로필디메톡시실란, 사이클로헥실메틸디메톡시실란, 사이클로헥실에틸디메톡시실란, 사이클로헥실프로필디메톡시실란, 사이클로헥실메틸디에톡시실란, 사이클로헥실에틸디에톡시실란, 사이클로헥실프로필디에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 이소프로필트리메톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 3급-부틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 노르보난트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 이소프로필트리에톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 이소부틸트리에톡시실란, 3급-부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 노르보난트리메톡시실란, 2,3-디메틸-2-(트리메톡시실릴)부탄, 2,3-디메틸-2-(트리에톡시실릴)부탄, 2,3-디메틸-2-(트리프로폭시실릴)부탄, 2,3-디메틸-2-(트리이소프로폭시실릴)부탄, 2,3-디메틸-2-(트리메톡시실릴)펜탄, 2,3-디메틸-2-(트리에톡시실릴)펜탄, 2,3-디메틸-2-(트리프로폭시실릴)펜탄, 2,3-디메틸-2-(트리이소프로폭시실릴)펜탄, 2-메틸-3-에틸-2-(트리메톡시실릴)펜탄, 2-메틸-3-에틸-2-(트리에톡시실릴)펜탄, 2-메틸-3-에틸-2-(트리프로폭시실릴)펜탄, 2-메틸-3-에틸-2-(트리이소프로폭시실릴)펜탄, 2,3,4-트리메틸-2-(트리메톡시실릴)펜탄, 2,3,4-트리메틸-2-(트리에톡시실릴)펜탄, 2,3,4-트리메틸-2-(트리프로폭시실릴)펜탄, 2,3,4-트리메틸-2-(트리이소프로폭시실릴)펜탄, 2,3-디메틸-2-(트리메톡시실릴)헥산, 2,3-디메틸-2-(트리에톡시실릴)헥산, 2,3-디메틸-2-(트리프로폭시실릴)헥산, 2,3-디메틸-2-(트리이소프로폭시실릴)헥산, 2,4-디메틸-3-에틸-2-(트리메톡시실릴)펜탄, 2,4-디메틸-3-에틸-2-(트리에톡시실릴)펜탄, 2,4-디메틸-3-에틸-2-(트리프로폭시실릴)펜탄, 2,4-디메틸-3-에틸-2-(트리이소프로폭시실릴)펜탄, 2,4-디메틸-3-이소프로필-2-(트리메톡시실릴)펜탄, 2,4-디메틸-3-이소프로필-2-(트리에톡시실릴)펜탄, 2,4-디메틸-3-이소프로필-2-(트리프로폭시실릴)펜탄, 2,4-디메틸-3-이소프로필-2-(트리이소프로폭시실릴)펜탄, 헥사메틸디실록산, 1,1,1,3,3,3-헥사메틸디실라잔 등이 포함된다.

내부 전자 공여자로서 유용한 카복실산의 예로는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 데칸산, 라우린산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 에이코산산, 헤네이코산산, 헵타코산산, 이소부티르산, 2-에틸부티르산, 트리메틸아세트산, 2-메틸부티르산, 2,2-디메틸부티르산, 옥살산, 말론산, 메틸말론산, 에틸말론산, 부틸말론산, 디메틸말론산, 숙신산, 2-메틸숙신산, 2,2-디메틸숙신산, 2-에틸-2-메틸숙신산, 2,3-디메틸숙신산, 글루타르산, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, 2,2-디메틸글루타르산, 2,3-디메틸글루타르산, 3,3-디메틸글루타르산, 아

크릴산, 메트아크릴산, 크로톤산, 비닐아세트산, 티글산, 6-헵텐산, 시트로넨산, 클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 플루오로아세트산, 디플루오로아세트산, 디플루오로아세트산, 클로로디플루오로아세트산, 벤조산, o-톨루산, m-톨루산, p-톨루산, 2-플루오로벤조산, 3-플루오로벤조산, 4-플루오로벤조산, 2-에톡시벤조산, 3-에톡시벤조산, 4-에톡시벤조산, 2-메톡시벤조산, 3-메톡시벤조산, 4-메톡시벤조산, 2-에틸벤조산, 3-에틸벤조산, 4-에틸벤조산, 4-비닐벤조산, 2-프로필벤조산, 2-이소프로필벤조산, 2-부틸벤조산, 2-이소부틸벤조산, 2-3급-부틸벤조산 등이 포함된다.

둘 이상의 상기 화합물의 혼합물을 본원에서 내부 전자 공여자로 사용할 수 있다.

본 발명의 중합 매질에 첨가된 조촉매는 트리메틸알루미늄(TMA)이다.

촉매의 초기중합체 형태를 사용하는 경우, 초기중합체를 제조하기 위해 사용되는 유기금속 조촉매 화합물은 전술한 원소 주기율표의 1족, 2족, 11족, 12족, 13족 및 14족의 금속을 포함하는 임의의 유기금속 화합물일 수 있다. 이러한 금속의 예로는 리튬, 마그네슘, 구리, 아연, 붕소, 규소 등이 포함된다. 그러나, 초기중합체를 사용하는 경우, TMA가 여전히 중합 매질에서의 조촉매로서 사용된다.

촉매 시스템은 내부 전자 공여자, 전이금속 성분, 본원에 정의된 외부 전자 공여자 및 TMA 조촉매 성분 이외에 다른 통상적인 성분들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 당분야에 공지된 임의의 마그네슘 화합물, 임의의 할로젠 탄화수소(들) 등을 첨가할 수 있다.

지글러-나타 촉매는 당분야에 공지된 임의의 방법으로 제조될 수 있다. 이 촉매는 용액, 슬러리 또는 무수 자유 유동성 분말 형태일 수 있다. 지글러-나타 촉매의 사용량은 원하는 양의 폴리에틸렌을 제조하기에 충분한 양이다.

본 발명의 중합 방법을 실시하는 경우, TMA는 원하는 폴리에틸렌을 제조하기에 충분한 양으로 중합 매질에 첨가된다. TMA 대 지글러-나타 촉매의 전이금속 성분의 몰비가 약 1:1 내지 약 100:1이 되도록 TMA를 도입시키는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 실시태양에서, TMA 대 전이금속 성분의 몰비는 약 1:1 내지 약 50:1이다.

본 발명의 중합 방법을 실시하는 경우, 외부 전자 공여자는 임의의 방식으로 첨가된다. 예를 들어, 외부 전자 공여자는 예비성형된 촉매, 초기중합 단계 중의 초기중합체, 예비성형된 초기중합체 및/또는 중합 매질에 첨가될 수 있다. 외부 전자 공여자는 선택적으로 TMA 조촉매와 예비혼합될 수 있다. 외부 전자 공여자는 원하는 폴리에틸렌을 제조하기에 충분한 양으로 첨가된다. 외부 전자 공여자 대 지글러-나타 촉매의 전이금속 성분의 몰비가 약 0.01:1 내지 약 100:1이 되도록 외부 전자 공여자를 도입시키는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 실시태양에서, 외부 전자 공여자 대 전이금속 성분의 몰비는 약 0.1:1 내지 약 50:1이다.

본 발명의 중합 방법을 실시하는 경우, 방법에 있어 올레핀을 중합하기 위해 일반적으로 다른 통상적인 첨가제를 사용할 수 있다. 특정하게는, 상기 언급된 임의의 할로겐화 탄화수소, 바람직하게는 클로로포름을 첨가할 수 있다. 할로겐화 탄화수소 대 지글러-나타 촉매의 전이금속 성분의 몰비가 바람직하게는 약 0.001:1 내지 약 1:1이다.

본 발명에 의해 제조된 폴리에틸렌의 분자량은 임의의 공지된 방식, 예를 들어 수소를 사용하여 제어할 수 있다. 분자량의 제어는 중합 매질에서 수소 대 에틸렌의 몰비가 증가될 때 중합체의 용융 지수(I₂)의 증가로써 확인될 수 있다.

본 발명의 폴리에틸렌은 당분야에 공지된 임의의 기술에 의해 필름으로 제작될 수 있다. 예를 들어, 필름은 널리 알려져 있는 캐스트(cast) 필름 기술, 블로운(blown) 필름 기술 및 압출 코팅 기술에 의해서 제조될 수 있다.

또한, 폴리에틸렌은 널리 알려진 기술을 사용하여 성형 제품과 같은 다른 제품으로 제작될 수 있다.

본 발명은 하기 실시예를 참고로 하여 더욱 용이하게 이해될 것이다. 물론 당분야의 숙련자라면 본 발명이 완전히 개시되 기만 하면 본 발명의 많은 다른 형태들이 존재함을 자명하게 알 것이며, 따라서 하기 실시예는 단지 예시할 목적이 아닌 한 방식으로든 본 발명의 범주를 제한하고자 함이 아님이 이해될 것이다.

실시예

중합 방법

실시예들에 사용된 중합 방법은 0.9m 직경 및 6m 높이의 수직형 실린더로 구성되고 감속 챔버위에 놓여진, 기체상 중합을 위한 유동층 반응기에서 수행하였다. 상기 반응기는 그의 저부에 유동화 격자 및 재순환 기체용 외부 라인이 장착되어 있으며, 이 라인은 유동화 격자 밑에서 반응기의 저부를 감속 챔버의 상부에 연결시킨다. 재순환 라인에는 순환 기체용 압축기, 및 열 교환기와 같은 열 전달 수단이 장착되어 있다. 특히 유동층을 통과하는 기체상 반응 혼합물의 주요 구성성분들인 에틸렌, 다른 올레핀(예를 들어, 1-부텐, 1-펜텐 및 1-헥센), 수소 및 질소를 공급하기 위한 라인이 재순환 라인으로 이들 성분들을 공급하였다. 반응기는 유동화 격자 위에 약 0.5mm 내지 약 1.4mm의 중량-평균 직경을 갖는 입자들로 이루어진 폴리에틸렌 분말로 구성된 유동층을 포함하였다. 에틸렌, 올레핀 공단량체, 수소, 질소 및 소량의 다른 성분들을 포함하는 기체상 반응 혼합물을 약 290psig 내지 약 300psig의 압력하에서 1초당 약 1.8피트 내지 약 2.0피트 범위의 상승되는 유동화 속도로 유동층을 통과시켰다.

또한, 하기 각각의 실시예들에서, 내부 전자 공여자를 포함하는 지글러-나타 촉매를 간헐적으로 반응기에 도입시켰다. 상기 촉매는 마그네슘, 염소, 티탄 및 내부 전자 공여자를 포함하였다. 촉매를 반응기에 도입시키는 속도를 원하는 생산 속도를 획득하기 위해 각각의 특정 세트(set)의 조건에 대해서 조정하였다. 중합반응 동안, n-헥산내 트리메틸알루미늄(TMA) 용액을 열 전달 수단의 하위 부분에 배치된 기체상 반응 혼합물 재순환용 라인으로 연속적으로 도입시켰다. TMA 공급 속도는 TMA 대 티탄의 몰비(TMA/Ti)로 표현되며, TMA 공급 속도(1시간당 TMA 몰수) 대 촉매 공급 속도(1시간당 티탄의 몰수)의 비로 정의된다. 동시에, 약 0.5 중량% 농도의, n-헥산내 클로로포름(CHCl_3)의 용액을 기체상 반응 혼합물 재순환용 라인에 연속적으로 도입시켰다. CHCl_3 공급 속도는 CHCl_3 대 티탄(CHCl_3/Ti)의 몰비로서 표현되며, CHCl_3 공급 속도(1시간당 CHCl_3 몰수) 대 촉매 공급 속도(1시간당 티탄 몰수)의 비로 정의된다.

외부 전자 공여자(eED; external electron donor)의 공급 속도는 eED 대 티탄(eED/Ti)의 몰비로서 표현되며, eED 공급 속도(1시간당 eED 몰수) 대 촉매 공급 속도(1시간당 티탄 몰수)의 비율로 정의된다.

촉매의 생산성(제조성)은 반응기에 첨가될 촉매 파운드당 제조된 폴리에틸렌 파운드의 비율이다. 촉매의 활성이 에틸렌 압력 바(bar)당 티탄 밀리몰 당 폴리에틸렌 g로 표현된다.

실시예 1

조촉매로서 TMA를 사용하고, 외부 전자 공여자로서 THF를 사용하고, 내부 전자 공여자로서 THF를 포함하는 지글러-나타 촉매를 사용한 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)의 제조

에틸렌, 1-헥센, 수소 및 질소를 포함하는 상기 기술된 중합 매질에 내부 전자 공여자로서 마그네슘, 티탄, 염소 및 THF (테트라하이드로푸란)을 포함하는 지글러-나타형 촉매를 첨가하였다. TMA를 지글러-나타 촉매를 활성화시키기 위해 충분한 양으로 첨가하였다. THF를 중합반응에 외부 전자 공여자로서 첨가하였다. 선형 폴리에틸렌이 수득되었다.

실시예 2

조촉매로서 TMA를 사용하고, 외부 전자 공여자로서 디부틸 에테르를 사용하고, 내부 전자 공여자로서 디부틸프탈레이트를 포함하는 지글러-나타 촉매를 사용한 LLDPE의 제조

외부 전자 공여자로서 디부틸 에테르를 첨가하고 지글러-나타 촉매가 내부 전자 공여자로서 디부틸프탈레이트를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따랐다. 선형 폴리에틸렌이 수득되었다.

실시예 3

조촉매로서 TMA를 사용하고, 외부 전자 공여자로서 메틸 페닐 에테르를 사용하고, 내부 전자 공여자로서 테트라에틸오르토실리케이트를 포함하는 지글러-나타 촉매를 사용한 LLDPE의 제조

외부 전자 공여자로서 메틸 페닐 에테르를 첨가하고 지글러-나타 촉매가 내부 전자 공여자로서 테트라에틸오르토실리케이트를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따랐다. 선형 폴리에틸렌이 수득되었다.

실시예 4

조촉매로서 TMA를 사용하고, 외부 전자 공여자로서 1,3-디메톡시프로판을 사용하고, 내부 전자 공여자로서 에탄올을 포함하는 지글러-나타 촉매를 사용한 LLDPE의 제조

외부 전자 공여자로서 1,3-디메톡시프로판을 첨가하고 지글러-나타 촉매가 내부 전자 공여자로서 에탄올을 포함하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따랐다. 선형 폴리에틸렌이 수득되었다.

실시예 5

조촉매로서 TMA를 사용하고, 외부 전자 공여자로서 THF를 사용하고, 내부 전자 공여자로서 N,N-디메틸포름아미드를 포함하는 지글러-나타 촉매를 사용한 LLDPE의 제조

지글러-나타 촉매가 내부 전자 공여자로서 N,N-디메틸포름아미드를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법을 따랐다. 선형 폴리에틸렌이 수득되었다.

실시예 6

조촉매로서 TMA를 사용하고, 외부 전자 공여자로서 3급-부틸 메틸 에테르를 사용하고, 내부 전자 공여자로서 헥사메틸포스포리스 트리아미드를 포함하는 지글러-나타 촉매를 사용한 LLDPE의 제조

외부 전자 공여자로서 3급-부틸 메틸 에테르를 첨가하고 지글러-나타 촉매가 내부 전자 공여자로서 헥사메틸포스포리스 트리아미드를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따랐다. 선형 폴리에틸렌이 수득되었다.

실시예 7

조촉매로서 TMA를 사용하고, 외부 전자 공여자로서 3급-부틸 메틸 에테르를 사용하고, 내부 전자 공여자로서 N,N-디이소프로필아닐린을 포함하는 지글러-나타 촉매를 사용한 LLDPE의 제조

외부 전자 공여자로서 3급-부틸 메틸 에테르를 첨가하고 지글러-나타 촉매가 내부 전자 공여자로서 N,N-디이소프로필아닐린을 포함하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따랐다. 선형 폴리에틸렌이 수득되었다.

실시예 8

조촉매로서 TMA를 사용하고, 외부 전자 공여자로서 디에틸 에테르를 사용하고, 내부 전자 공여자로서 트리플루오로아세트알데하이드를 포함하는 지글러-나타 촉매를 사용한 LLDPE의 제조

외부 전자 공여자로서 디에틸 에테르를 첨가하고 지글러-나타 촉매가 내부 전자 공여자로서 트리플루오로아세트알데하이드를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따랐다. 선형 폴리에틸렌이 수득되었다.

실시예 9

조촉매로서 TMA를 사용하고, 외부 전자 공여자로서 디이소프로필 에테르를 사용하고, 내부 전자 공여자로서 피나콜론을 포함하는 지글러-나타 촉매를 사용한 LLDPE의 제조

외부 전자 공여자로서 디이소프로필 에테르를 첨가하고 지글러-나타 촉매가 내부 전자 공여자로서 피나콜론을 포함하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따랐다. 선형 폴리에틸렌이 수득되었다.

실시예 10

조촉매로서 TMA를 사용하고, 외부 전자 공여자로서 THF를 사용하고, 내부 전자 공여자로서 아세토니트릴을 포함하는 지글러-나타 촉매를 사용한 LLDPE의 제조

외부 전자 공여자로서 THF를 첨가하고 지글러-나타 촉매가 내부 전자 공여자로서 아세토니트릴을 포함하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따랐다. 선형 폴리에틸렌이 수득되었다.

본 발명의 폴리에틸렌으로 제조된 필름은 필름을 제조하기 위해 공지되어 있는 임의의 방법에 의해 쉽게 제조될 수 있다.

성형 제품과 같은 제품도 또한 본 발명의 폴리에틸렌으로 제조될 수 있다.

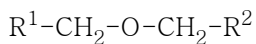
본원에 개시된 본 발명의 실시양태들은 단지 예시적인 것이지 본 발명의 범주를 제한하고자 함이 아님을 분명히 이해하여야 한다. 본 발명은 하기 청구의 범위의 범주내의 모든 변형을 포함한다.

(57) 청구의 범위

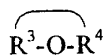
청구항 1.

중합 조건하에서, 에틸렌 및/또는 에틸렌과 하나 이상의 다른 올레핀(들)을 하나 이상의 내부 전자 공여자를 포함하는 지글러-나타(Ziegler-Natta)형 촉매[이때, 내부 전자 공여자는 내부 전자 공여자 대 지글러-나타형 촉매의 전이금속 화합물의 몰비가 1:1 내지 약 1000:1이 되도록 존재한다], 트리메틸알루미늄 및 하기 화학식 1, 하기 화학식 2, 하기 화학식 3 및 하기 화학식 4의 화합물로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 탄소-산소-탄소 결합(C-O-C)을 포함하는 하나 이상의 외부 전자 공여자 화합물과 접촉시킴을 포함하는, 에틸렌 및/또는 에틸렌과 하나 이상의 다른 올레핀(들)의 중합 방법:

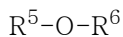
화학식 1



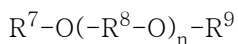
화학식 2



화학식 3



화학식 4



상기 식에서,

n은 1 내지 30이고;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 포화되거나 포화되지 않은 지방족기, 및 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 방향족기로 구성된 군에서 선택되고;

R^3 및 R^4 는 서로 연결되어 환상 또는 다환상 구조의 일부를 형성하고, 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 포화되거나 포화되지 않은 지방족기, 및 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 방향족기로 구성된 군에서 독립적으로 선택된 탄화수소이고;

R^5 는 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 방향족기로 구성된 군에서 선택되고;

R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는 독립적으로 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 포화되거나 포화되지 않은 지방족기, 및 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 방향족기로 구성된 군에서 선택된다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 내부 전자 공여자가 에테르, 티오에테르, 아민, 에스테르, 티오에스테르, 아마이드, 무수물, 산 할라이드, 알데하이드, 케톤, 알콜, 니트릴, 포스핀, 실란 및 카복실산으로 구성된 군에서 선택되는 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

하나 이상의 내부 전자 공여자가 에테르, 에스테르, 알콜 및 실란으로 구성된 군에서 선택되는 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 외부 전자 공여자 화합물이 테트라하이드로푸란, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸 프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디옥틸 에테르, 트리메틸렌 옥사이드 및 테트라하이드로피란으로 구성된 군에서 선택되는 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

할로젠화 탄화수소를 추가로 포함하는 방법.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

할로젠화 탄화수소가 클로로포름인 방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

지글러-나타형 촉매가 본원에서 정의된 바와 같은 원소 주기율표의 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족 및 10족의 금속중에서 선택된 금속인 전이금속 화합물을 포함하는 방법.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

전이금속 화합물의 금속이 티탄, 지르코늄, 바나듐 및 크롬으로 구성된 군에서 선택되는 방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

전이금속 화합물의 금속이 티탄인 방법.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

지글러-나타형 촉매가 마그네슘 및 염소를 추가로 포함하는 방법.

청구항 11.

제 7 항에 있어서,

지글러-나타형 촉매가 마그네슘 및 염소를 추가로 포함하는 방법.

청구항 12.

제 5 항에 있어서,

할로젠화 탄화수소 대 지글러-나타형 촉매의 전이금속 성분의 몰비가 약 0.001:1 내지 약 1:1이 되도록 할로젠화 탄화수소를 첨가하는 방법.

청구항 13.

제 1 항에 있어서,

트리메틸알루미늄 대 지글러-나타형 촉매의 전이금속 성분의 몰비가 약 1:1 내지 약 100:1이 되도록 트리메틸알루미늄을 첨가하는 방법.

청구항 14.

제 13 항에 있어서,

트리메틸알루미늄 대 지글러-나타형 촉매의 전이금속 성분의 몰비가 약 1:1 내지 약 50:1의 범위인 방법.

청구항 15.

제 1 항에 있어서,

외부 전자 공여자 화합물 대 지글러-나타형 촉매의 전이금속 성분의 몰비가 약 0.01:1 내지 약 100:1이 되도록 외부 전자 공여자 화합물을 첨가하는 방법.

청구항 16.

제 15 항에 있어서,

외부 전자 공여자 화합물 대 지글러-나타형 촉매의 전이금속 성분의 몰비가 약 0.1:1 내지 약 50:1의 범위인 방법.

청구항 17.

제 1 항에 있어서,

중합 조건이 기체상인 방법.

청구항 18.

제 1 항에 있어서,

중합 조건이 용액상인 방법.

청구항 19.

제 1 항에 있어서,

중합 조건이 슬러리상인 방법.

청구항 20.

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 다른 올레핀(들)이 3 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 올레핀인 방법.

청구항 21.

제 20 항에 있어서,

하나 이상의 다른 올레핀(들)이 1-옥텐, 1-헥센, 4-메틸펜트-1-엔, 1-펜텐, 1-부텐 및 프로필렌으로 구성된 군에서 선택되는 방법.

청구항 22.

제 1 항에 있어서,

에틸렌 및 하나 이상의 다른 올레핀(들)을 중합시켜 제조된 공중합체가 공중합체의 약 70 중량% 이상의 양으로 에틸렌을 포함하는 방법.

청구항 23.

제 1 항에 있어서,

지글러-나타형 촉매가 티탄, 마그네슘 및 염소를 포함하는 방법.

청구항 24.

제 23 항에 있어서,

할로젠화 탄화수소를 추가로 포함하는 방법.

청구항 25.

제 23 항에 있어서,

중합 조건이 기체상인 방법.

청구항 26.

제 1 항에 따라 제조된 폴리에틸렌으로 제작된 필름.

청구항 27.

제 1 항에 따라 제조된 폴리에틸렌으로 제작된 제품.