

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(21) 출원번호	10-2000-7007147	(65) 공개번호	10-2001-0024813
(22) 출원일자	2000년06월26일	(43) 공개일자	2001년03월26일
번역문 제출일자	2000년06월26일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/024240	(87) 국제공개번호	WO 2000/24790
국제출원일자	1999년10월14일	국제공개일자	2000년05월04일

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

(30) 우선권주장 60/105,786 1998년10월27일 미국(US)
09/386,547 1999년08월31일 미국(US)

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

(72) 발명자 포드란달레이
미국텍사스주75605-1505롱뷰라토니아3013

스튜아트리차드킹슬리쥬니어
미국텍사스주75604-3112롱뷰오크우드드라이브719

(74) 대리인 김창세

심사관 : 박종일

(54) 올레핀의 중합 방법, 신규한 폴리에틸렌, 및 이로부터제조된 필름 및 제품

요약

본 발명은 올레핀을 중합하는 신규한 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 더 좁은 분자량 분포를 갖는 중합 제품을 생산하는 특정한 화합물의 존재하에서 하나 이상의 올레핀을 지글러-나타 유형 촉매와 접촉시킴을 포함한다. 또한 본 발명은 올레핀, 지글러-나타 촉매 및 본원에서 정의된 화합물을 접촉시킴을 포함하는 폴리올레핀의 분자량 분포를 좁히는 방법에 관한 것이다. 또한 신규한 폴리에틸렌 및 이로부터 제조된 필름 및 제품에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명은 좁은 분자량 분포(MWD) 값을 갖는 올레핀을 중합시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 따라 제조된 폴리에틸렌은 일반적으로 n-헥산 가용성 중합체성 분획이 감소됨을 추가의 특징으로 한다. 또한, 본 발명은 신규한 폴리에틸렌, 및 이로부터 제조된 필름 및 제품에 관한 것이다.

배경기술

올레핀을 중합시키기 위한 촉매 시스템은 당 분야에 잘 알려져 있고, 적어도 미국 특허 제 3,113,115호가 허여된 이래로 공지되어 있다. 이후, 신규하거나 개선된 지글러-나타(Ziegler-Natta) 유형의 촉매에 관한 많은 특허들이 허여되어 왔다. 이러한 특허의 예로는 미국 특허 제 3,594,330, 제 3,676,415호, 제 3,644,318호, 제 3,917,575호, 제 4,105,847호, 제 4,148,754호, 제 4,256,866호, 제 4,298,713호, 제 4,311,752호, 제 4,363,904호, 제 4,481,301호 및 재허여 제 33,683호가 있다.

이들 특허는 전이 금속 성분, 및 전형적으로 유기알루미늄 화합물인 조촉매로 이루어진 것으로 보통 공지되어 있는 지글러-나타 유형의 촉매를 개시한다. 선택적으로, 할로겐화된 탄화수소와 같은 활성화제 및 전자 공여체와 같은 활성 개질제가 촉매와 함께 사용된다.

폴리에틸렌의 제조시 할로겐화된 탄화수소와 티탄계 지글러-나타 유형의 중합 촉매의 사용이 유럽 특허 공개 공보 제 0 529 977 A1호 및 제 0 703 246 A1호에 개시되어 있다. 개시된 바와 같이, 할로겐화된 탄화수소는 에탄의 생성 비율을 감소시키거나, 촉매 효능을 증진시키거나, 다른 효과를 제공할 수 있다. 이러한 할로겐화된 탄화수소는 전형적으로는 할로겐으로 단일 치환되거나 다중 치환된, 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. 이들 화합물은 개별적으로 또는 혼합되어 사용될 수 있다.

올레핀의 중합에 있어서, 특히 지글러-나타 유형의 촉매가 사용되는 경우에, 선택적으로 전자 공여체를 사용함이 또한 잘 알려져 있다. 이러한 전자 공여체는 종종 촉매의 효능을 증가시키고/시키거나 에틸렌 이외의 올레핀이 중합될 때 중합체의 입체특이성을 조절하는데 도움을 준다. 전형적으로 루이스 염기로서 공지되어 있는 전자 공여체는 촉매 제조 단계 동안에 사용(내부 전자 공여체로 지칭됨)되거나, 중합 반응 동안에 촉매가 올레핀 또는 올레핀들과 접촉될 때 사용(외부 전자 공여체로 지칭됨)될 수 있다.

프로필렌 중합 분야에서의 전자 공여체의 사용은 잘 알려져 있고, 주로 중합체의 어택틱(atactic) 형태를 감소시키고 이소택틱(isotactic) 중합체의 생성을 증가시키기 위해 사용된다. 그러나, 전자 공여체는 이소택틱 폴리프로필렌의 생성을 증진시키지만, 일반적으로 지글러-나타 유형의 촉매의 생산도를 감소시키는 경향이 있다.

에틸렌이 중합체중에 존재하는 총 단량체의 약 50중량% 이상을 구성하는 에틸렌 중합 분야에서, 중합체의 분자량 분포(MWD) 및 중합 매질에서의 촉매의 활성을 조절하기 위해 전자 공여체가 사용된다. 폴리에틸렌의 제조시 내부 전자 공여체를 사용함을 기술한 특허의 예는 미국 특허 제 3,917,575호, 제 4,187,385호, 제 4,256,866호, 제 4,293,673호, 제 4,296,223호, 재허여 제 33,683호, 제 4,302,565호, 제 4,302,566호 및 제 5,470,812호이다. 분자량 분포를 조절하기 위한 전자 공여체의 사용은 미국 특허 제 5,055,535호에 나타나 있고, 촉매 입자의 반응성을 조절하기 위한 외부 전자 공여체의 사용은 미국 특허 제 5,410,002호에 기술되어 있다.

전자 공여체의 예로는 카복실산, 카복실산 에스테르, 알콜, 에테르, 케톤, 아민, 아미드, 니트릴, 알데히드, 알콜레이트, 티오에테르, 티오에스테르, 탄산 에스테르, 산소 원자를 함유한 유기규소 화합물, 및 탄소 또는 산소 원자를 통해 유기 기에 결합된 인, 비소 또는 안티몬 화합물이 있다.

상기 예는 적합한 전자 공여체들의 일부를 열거한 것이다. 본 발명에 있어서, 올레핀의 중합 방법에 적합한 임의의 전자 공여체를 사용하는 것이 가능하다.

발명의 요약

본 발명의 방법은, 하나 이상의 전이 금속 및 조촉매(이는 하나 이상의 유기금속 화합물을 포함한다)를 포함하는 성분으로 이루어진 하나 이상의 지글러-나타 촉매, 및 특정화된 화합물의 충분량(이는, 특정화된 화합물의 부재시에 수득되는 분자량 분포보다 더 좁은 분자량 분포를 갖는 올레핀 단독중합체 또는 상호중합체를 수득하기에 충분한 양이다) 둘다의 존재하에 하나 이상의 올레핀을 중합시킴을 포함한다. 중합 공정에 첨가되는 특정화된 화합물은 하기 1) 내지 44)의 물질로부터 선택된다:

- 1) 게르마늄, 주석 및 납의 산화물;
- 2) 시아노겐(C_2N_2);
- 3) 일반식 CE 또는 C_3E_2 (식에서, E는 O 및 NR이고, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는, 탄소의 산화물 또는 이미드;
- 4) 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납의 황, 셀레늄 또는 텔루륨 함유 칼코게나이드;
- 5) 하나 이상의 칼코겐을 함유하는 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납의 칼코게나이드;
- 6) 일반식 $C(E)(X)$ (식에서, E는 O, S, Se, Te 또는 NR이고; X는 NR'이며, 여기서 R 및/또는 R'은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는, 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납의 칼코게나이드 이미드;
- 7) 일반식 $C(E)X_2$ (식에서, E는 O, S, Se, Te 또는 NR이고, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이며; X는 할로겐이다)를 갖는, 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납의 칼코게닐 할라이드 또는 칼코게닐 이미도할라이드;
- 8) 인, 비소, 안티몬 및 비스무트의 원소 형태;
- 9) 질소, 인, 비소, 안티몬 및 비스무트의 산화물;
- 10) 질소 옥소산 또는 이의 음이온을 함유하는 염;
- 11) 일반식 E_nX_m (식에서, E는 질소, 인, 비소, 안티몬 또는 비스무트이고; X는 할로겐 또는 의사(pseudo) 할로겐이며; n은 1 내지 10이고; m은 1 내지 20이다)을 갖는 할라이드;
- 12) 일반식 E_nY_m (식에서, E는 N, P, As, Sb 및 Bi이고; Y는 S, Se, Te, Po 및 NR이며; n은 1 내지 10이고; m은 1 내지 40이며, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)을 갖는, 질소, 인, 비소, 안티몬 및 비스무트의 칼코게나이드 또는 이미드;
- 13) 일반식 $E_nY_mX_q$ (식에서, E는 N, P, As, Sb 및 Bi이고; Y는 O, S, Se, Te 및 NR이며; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이고; n은 1 내지 20이며; m은 1 내지 40이고; q는 1 내지 40이며, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는, 질소, 인, 비소, 안티몬 및 비스무트의 칼코게닐 또는 이미도 화합물;

14) 인터프닉토겐(interpnictogen);

15) 일반식 $(NPR_2)_X$ (식에서, R은 할로겐, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 또는 아릴 기이고; X는 2이상이다)를 갖는 포스파젠;

16) 일반식 $A(E)X_3$ (식에서, A는 P, As, Sb 및 Bi이고; E는 NR 또는 CR_2 이며, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는 화합물;

17) 프닉토겐 하이드라이드;

18) 산소, 황, 셀레늄 및 텔루륨의 원소 형태;

19) 인터칼코겐(interchalcogen);

20) 일반식 E_nX_m (식에서, E는 O, S, Se 및 Te이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이며; n은 1 내지 10이고; m은 1 내지 20이다)을 갖는, 하나 이상의 칼코겐 및 하나 이상의 할로겐을 함유하는 화합물;

21) 일반식 EOX_2 (식에서, E는 O, S, Se 및 Te이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는 화합물;

22) 일반식 EOX_4 (식에서, E는 S, Se 및 Te이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는 화합물;

23) 일반식 EO_2X_2 (식에서, E는 S, Se 및 Te이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는 화합물;

24) 황-질소 화합물;

25) 일반식 $S(NR)_nX_m$ (식에서, n은 1 내지 3이고; m은 0 내지 6이며; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이고; R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)을 갖는 화합물;

26) 황 옥소산, 퍼옥소산, 및 이의 음이온을 함유하는 염;

- 27) 셀레늄 옥소산, 퍼옥소산, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- 28) 텔루륨 옥소산, 퍼옥소산, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- 29) 칼코겐 하이드라이드;
- 30) 불소, 염소, 브롬, 요오드 및 아스타틴의 원소 형태;
- 31) 인터할로겐, 이의 양이온을 함유하는 염, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- 32) 폴리할라이드 양이온 및/또는 음이온을 함유하는 염;
- 33) 동종리간드성 또는 이종리간드성 할로겐 옥사이드, 이의 양이온을 함유하는 염, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- 34) 옥소산 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- 35) 할로겐화 수소;
- 36) NH_4F , SF_4 , SbF_3 , AgF_2 , KHF_2 , ZnF_2 , AsF_3 , 및 HF_2^- 음이온을 함유하는 염;
- 37) 하이드로할산(hydrohalic acid);
- 38) He, Ne, Ar, Kr, Xe 및 Rn 옥사이드, 이의 양이온을 함유하는 염, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- 39) He, Ne, Ar, Kr, Xe 및 Rn 할라이드, 이의 양이온을 함유하는 염, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- 40) He, Ne, Ar, Kr, Xe 및 Rn 칼코게닐 할라이드, 이의 양이온을 함유하는 염, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- 41) 물, 알콜, 황화수소 및 티올로 이루어진 군으로부터 선택된 물질을 상술된 임의의 화합물 및 상응하는 음이온을 함유하는 이의 염과 반응시킴으로써 수득되는 생성물;
- 42) 유기 퍼옥사이드;
- 43) 물; 및
- 44) 이들의 혼합물.

또한, 하나 이상의 올레핀(들)을, 하나 이상의 전이 금속 및 조촉매(이는 하나 이상의 유기금속 화합물을 포함한다)를 포함하는 성분으로 이루어진 하나 이상의 지글러-나타 촉매, 및 하나 이상의 특정화된 화합물과 중합 조건하에 접촉시킴(이 때, 특정화된 화합물은, 생성된 중합체 생성물의 분자량 분포가 특정화된 화합물의 부재하에 생성되는 중합체 생성물의 분자량 분포보다 더 좁기에 충분한 양으로 존재한다)을 포함하는, 하나 이상의 올레핀(들)을 포함하는 중합체의 분자량 분포를 좁히는 방법이 제공된다.

본원에서 원소 주기율표의 원소에 대한 모든 언급은 문헌["Chemical and Engineering News", 63(5), 27, 1985]에 제공된 바와 같은 원소 주기율표를 참조한 것이다. 이 체재에서는, 족은 1에서 18번까지 번호가 붙여져 있다.

본 발명의 신규한 중합 방법을 수행하는데 있어서, 전자 공여체(들) 및/또는 할로겐화된 탄화수소 화합물(들)이 선택적으로 첨가될 수 있다.

또한, 본 발명은 신규한 폴리에틸렌 단독중합체 및 상호중합체를 포함한다. 추가로, 본 발명은 신규한 폴리에틸렌 단독중합체 및 상호중합체로부터 제조되는 필름 및 제품을 포함한다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 하나 이상의 전이 금속 및 조촉매(이는 하나 이상의 유기금속 화합물을 포함한다)를 포함하는 성분으로 이루어진 하나 이상의 지글러-나타 촉매, 및 특정화된 화합물의 충분량(이는, 특정화된 화합물의 부재시에 수득되는 분자량 분포(MWD)보다 더 좁은 분자량 분포를 가짐을 특징으로 하는 폴리올레핀 단독중합체 또는 상호중합체를 수득하기에 충분한 양이다) 둘다의 존재하에 하나 이상의 올레핀을 중합시키는 공정에 대한 것이다. 특정화된 화합물은 상기에 열거되어 있다.

또한, 하나 이상의 올레핀(들)을, 하나 이상의 전이 금속 및 조촉매(이는 하나 이상의 유기금속 화합물을 포함한다)를 포함하는 성분으로 이루어진 하나 이상의 지글러-나타 촉매, 및 하나 이상의 특정화된 화합물과 중합 조건하에 접촉시킴(이 때, 특정화된 화합물은, 생성된 중합체 생성물의 분자량 분포가 특정화된 화합물의 부재하에 생성되는 중합체 생성물의 분자량 분포보다 더 좁기에 충분한 양으로 존재한다)을 포함하는, 하나 이상의 올레핀(들)을 포함하는 중합체의 분자량 분포를 좁히는 방법이 제공된다. 특정화된 화합물은 상기 열거되어 있다.

본원에서 하나 이상의 올레핀의 중합은 임의의 적합한 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들면, 혼탁액, 용액 또는 기체상 매질에서 중합될 수 있다. 이들 중합 방법은 당 분야에 잘 알려져 있다.

본 발명에 따른 폴리에틸렌 중합체를 제조하는 특히 바람직한 방법은 기체상 중합 방법이다. 중합 반응기를 조작하기 위한 상기 유형의 방법 및 수단은 잘 알려져 있고, 미국 특허 제 3,709,853호, 제 4,003,712호, 제 4,011,382호, 제 4,012,573호, 제 4,302,566호, 제 4,543,399호, 제 4,882,400호, 제 5,352,749호, 제 5,541,270호, 캐나다 특허 제 991,798호 및 벨기에 특허 제 839,380호에 자세히 기술되어 있다. 이들 특허에는 중합 대역이 기계적으로 교반되거나, 기체성 단량체 및 희석제의 연속 흐름에 의해 유동화되는 기체상 중합 방법이 개시되어 있다. 이들 특허의 전체 내용은 본원에 참고로 인용되어 있다.

일반적으로, 본 발명의 중합 방법은 유동상 방법 등의 연속 기체상 방법으로서 수행될 수 있다. 본 발명의 방법에 사용하기 위한 유동상 반응기는 전형적으로 반응 대역 및 소위 속도 감소 대역을 포함한다. 반응 대역은, 반응 대역을 통해 중합 열을 제거하기 위해 기체성 단량체 및 희석제를 연속적으로 흘려보냄으로써 유동화되는 성장중인 중합체 입자, 형성된 중합체 입자 및 소량의 촉매 입자의 상을 포함한다. 선택적으로, 재순환된 기체의 일부는 냉각될 수 있고, 압축되어 액체를 형성할 수 있는데, 이는 반응 대역에 다시 들어갈 경우 기체 스트림을 순환시키는 열 제거 용량을 증가시킨다. 적합한 기체 유동 속도는 간단한 실험에 의해 쉽게 결정될 수 있다. 순환되는 기체 스트림에 기체성 단량체를 보충하는 속도는, 미립상 중합체 생성물 및 이에 결합된 단량체가 반응기로부터 회수되는 속도와 같고, 반응기를 통과하는 기체의 조성은 반응기 대역내의 기체 조성을 본질적으로 정상 상태(steady state)로 유지하도록 조정된다. 반응기 대역을 빠져나가는 기체는 비밀동반된(entrained) 입자가 제거되는 속도 감소 대역을 통과한다. 보다 미세한 비밀동반된 입자 및 더스트는 사이클론 및/ 또는 미세 여과기에서 제거될 수 있다. 상기 기체는 열 교환기를 통과하는데, 여기서 중합 열이 제거되고, 압축기에서 압축된 후 반응 대역으로 되돌아간다.

보다 자세히, 본원에서 유동상 방법의 반응기 온도는 약 30 내지 약 150°C의 범위이다. 일반적으로, 반응기 온도는 반응기 내의 중합체 생성물의 소결 온도를 고려하여 실행 가능한 가장 높은 온도에서 조작된다.

본 발명의 방법은 하나 이상의 올레핀을 중합하기에 적합하다. 예를 들면, 올레핀은 2 내지 16개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 본원에는 올레핀 단량체 단위의 단독중합체, 공중합체, 3원공중합체 등이 포함된다. 폴리에틸렌이 본 발명의 방법에 의해 본원에서 제조하기에 특히 바람직하다. 이러한 폴리에틸렌은 에틸렌의 단독중합체 및 에틸렌과 하나 이상의 알파-올레핀의 상호중합체(여기서, 에틸렌의 함량은 포함된 총 단량체의 약 50중량% 이상이다)로서 정의된다. 본원에서 사용될 수 있는 알파-올레핀의 예는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥тен, 4-메틸-1-펜텐, 1-데센, 1-도데센, 1-헥사데센 등이다. 또한, 중합 매질내에서 동일반응계로 형성되는 비공액 디엔 및 올레핀이 이용될 수 있다. 올레핀이 중합 매질내에서 동일반응계로 형성될 경우, 장쇄 분자를 함유하는 폴리에틸렌이 생성될 수 있다.

본 발명의 중합 반응은 지글러-나타 촉매의 존재하에 수행된다. 본 발명의 방법에서, 촉매는 당 분야에 공지된 임의의 방식으로 도입될 수 있다. 예를 들면, 촉매는 용액, 슬러리 또는 건조 자유 유동 분말의 형태로 유동상 반응기내로 직접 도입될 수 있다. 촉매는 또한 불활성화된 촉매의 형태로 사용될 수 있거나, 또는 촉매를 하나 이상의 올레핀과 조촉매의 존재하에 접촉시킴으로써 수득된 예비중합체의 형태로 사용될 수 있다.

본원에 사용된 지글러-나타 촉매는 공업 분야에 잘 공지되어 있다. 가장 단순한 형태의 지글러-나타 촉매는 하나 이상의 전이 금속, 및 하나 이상의 유기금속 화합물을 포함하는 조촉매를 포함하는 성분으로 이루어진다. 전이 금속 성분의 금속은 문헌["Chemical and Engineering News", 63(5), 27, 1985]에 제공된 바와 같은 원소 주기율표의 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족 및/또는 10족으로부터 선택된 금속이다. 상기 체계에서, 족은 1에서 18번까지 번호가 붙여져 있다. 이러한 전이 금속의 예는 티탄, 지르코늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈 등 및 이들의 혼합물이다. 바람직한 양태에서, 전이 금속은 티탄, 지르코늄, 바나듐 및 크롬으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 보다 더 바람직한 양태에서, 전이 금속은 티탄이다. 지글러-나타 촉매는 선택적으로 마그네슘 및/또는 염소를 함유할 수 있다. 이러한 마그네슘 및 염소 함유 촉매는 당 분야에 공지된 임의의 방식으로 제조될 수 있다.

본 발명의 방법에 사용되는 조촉매는, 올레핀의 중합시에 지글러-나타 촉매중의 전이 금속 성분을 활성화시킬 수 있는 임의의 유기금속 화합물 또는 이의 혼합물일 수 있다. 특히, 전이 금속 성분과 반응되는 유기금속 조촉매 화합물은 상술된 원소 주기율표의 1족, 2족, 11족, 12족, 13족 및/또는 14족으로부터 선택된 금속을 함유한다. 이러한 금속의 예는 리튬, 마그네슘, 구리, 아연, 봉소, 규소 등, 또는 이들의 혼합물이다.

트리알킬알루미늄 화합물 및 디알킬알루미늄 모노할라이드 등의 유기알루미늄 화합물이 본원에 사용하기에 바람직하다. 이의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 디메틸알루미늄 클로라이드 및 디에틸알루미늄 클로라이드가 포함된다.

조촉매와 함께 사용되거나 조촉매 없이 사용되는 전이 금속 성분은 담체에 침착될 수 있다. 그러한 경우, 담체로서 당 분야에 공지된 임의의 촉매 담체 화합물이 사용될 수 있다. 담체의 예는 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 옥시할라이드 및 마그네슘 할라이드, 특히 마그네슘 클로라이드이다. 담체와 함께 사용되거나 담체 없이 사용되는 촉매는 고체 다공성 지지체, 예컨대 실리카, 알루미나 등에 지지될 수 있다.

촉매 시스템은 전이 금속 성분 및 유기금속 조촉매 성분 뿐만 아니라 통상의 성분을 함유할 수 있다. 예를 들면, 당 분야에 공지된 임의의 내부 또는 외부 전자 공여체(들), 임의의 할로겐화된 탄화수소(들) 등이 첨가될 수 있다.

지글러-나타 촉매는 당 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 촉매는 용액, 슬러리 또는 건조 자유 유동 분말의 형태일 수 있다. 사용되는 지글러-나타 촉매의 양은 원하는 양의 중합체 물질의 생산을 허용하기에 충분한 양이다.

중합 반응은 하기로부터 선택된 특정화된 화합물의 존재하에 수행된다. 특정화된 화합물은 특정화된 양으로 이 화합물을 이용하지 않는 경우에 수득되는 것보다 좁은 분자량 분포를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀을 생성하도록 하기에 충분한 양으로 사용되어야 한다. 본원에서 폴리올레핀의 분자량 분포는 폴리올레핀의 용융 유동비(MFR) 값으로 명시된다.

본 발명의 방법의 폴리올레핀의 분자량 분포(MWD)를 좁히는데 효과적인 양으로 사용되는 화합물은 다음과 같다:

a) 하기의 i) 내지 viii)의 물질로부터 선택되는 14족 원소(탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납)를 함유한 화합물:

i) 게르마늄, 주석 및 납의 산화물, 예컨대 GeO , GeO_2 , SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 및 Pb_3O_4 ;

ii) 시아노젠(C_2N_2);

iii) 일반식 CE 또는 C_3E_2 (식에서, E는 O 및 NR이고, 여기서 R은 수소, 할로젠, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴기이다)를 갖는, 탄소의 산화물 또는 이미드, 예컨대 CO , C_3O_2 , CNH , CNF , CNPh , CNMe , CNSiMe_3 , CNBET_2 , 및 CN-사이클로헥실;

iv) 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납의 황, 셀레늄 또는 텔루륨 함유 칼코게나이드, 예컨대 CS , CS_2 , CSe , CTe , SiS_2 , GeS_2 , SnS_2 , CSe_2 , 및 CTe_2 ;

v) 하나 이상의 칼코겐을 함유하는 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납의 칼코게나이드, 예컨대 COS, COSe, CSSe, COTe, CSTe, CSeTe;

vi) 일반식 C(E)(X)(식에서, E는 O, S, Se, Te 또는 NR이고; X는 NR'이며, 여기서 R 및/또는 R'는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는, 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납의 칼코게나이드 이미드, 예컨대 C(N-사이클로헥실)₂, CO(NMe), CS(NPh), CSe(NCSiMe₃) 및 CTe(NBET₂);

vii) 일반식 C(E)X₂(식에서, E는 O, S, Se, Te 또는 NR이고, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이며; X는 할로겐이다)를 갖는, 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납의 칼코게닐 할라이드 또는 칼코게닐 이미도할라이드, 예컨대 COF₂, COCl₂, C₂O₂Cl₂, C₂O₂F₂, GeOCl₂, C(NCMe₃)Cl₂, C(NCl)Br₂, C₂O(NSiMe₃)Cl₂, C₂(N-사이클로헥실)₂Cl₂, Si(NPh)Cl₂ 및 Ge(NPh)F₂;

b) 하기의 i) 내지 x)의 물질로부터 선택된 프론토젠(이는 15족 원소이다) 함유 화합물:

i) 인, 비소, 안티몬 및 비스무트의 원소 형태;

ii) 질소, 인, 비소, 안티몬 및 비스무트의 산화물, 예컨대 NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, P₄O_n(여기서, n은 6 내지 10이다), AsO, As₄O₆, As₂O₃, As₄O₁₀, As₂O₅, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, Bi₂O₅ 및 Bi₂O₃(일산화이질소(N₂O)가 본원에 사용하기에 바람직하다.);

iii) 질소 옥소산 또는 이의 음이온을 함유하는 염, 예컨대 HNO₂, HNO₃, NO₂⁻, NO₃⁻;

iv) 일반식 E_nX_m(식에서, E는 질소, 인, 비소, 안티몬 또는 비스무트이고; X는 할로겐 또는 의사 할로겐이며; n은 1 내지 10이고; m은 1 내지 20이다)을 갖는 할라이드, 예컨대 NF₃, N₂F₄, NCl₃, PF₃, PF₅, P₂F₄, PCl₃, PCl₅, P₂Cl₄, PBr₅, AsF₃, AsF₅, AsCl₅, As₂I₂, SbF₃, SbF₅, SbCl₅, BiF₃, BiF₅, BiBr₃, BiI₂ 및 BiI₃;

v) 일반식 E_nY_m(식에서, E는 N, P, As, Sb 및 Bi이고; Y는 S, Se, Te 및 NR이며; n은 1 내지 10이고; m은 1 내지 40이며, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)을 갖는, 질소, 인, 비소, 안티몬 및 비스무트의 칼코게나이드 또는 이미드, 예컨대 P₄S₃, P₄S₅, P₄Se₅, P₄(NCMe₃)_n(여기서, n은 6 내지 10이다), P₄(NPh)_n(여기서, n은 6 내지 10이다), As₄S₃, As₄S₄, As₄S₅, As₄Se₃ 및 As₄Se₄;

vi) 일반식 E_nY_mX_q(식에서, E는 N, P, As, Sb 및 Bi이고; Y는 O, S, Se, Te 및 NR이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 실릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알콕시기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아미노기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 티올레이토기 또는 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 보릴기이고; n은 1 내지 20이고; m은 1 내지 40이고; q는 1 내지 40이고; R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 실릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알콕시기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아미노기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 티올레이토기 또는 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 보릴기이다)를 갖는 질소, 인, 비소, 안티몬 및 비스무트의 칼코게닐 또는 이미도 화합물, 예컨대, NOF, NOCl, NOBr, F₃NO, POF₃, POCl₃, POBr₃, PSCl₃, PO(OCN)₃, PO(CN)₃, P(NPh)Cl₃, P(NSiMe₃)Cl₃, P(NPh)F₃, P(NPh)Br₃, P(NBET₂)Cl₃, PSCL₃, AsOF₃, PO₂Cl, P(NCMe₃)₂Cl, P(NCMe₃)₂Me, As₂O₃Cl₄, POCl, P(NCMe₃)Cl, P(NPh)Cl, P(NSiMe₃)Me, PSeCl, BiOCl 및 SbOCl;

vii) PN, AsN과 같은 인터프론토젠(15족 원소를 2개이상 함유하는 화합물);

viii) 일반식 $(NPR_2)_x$ (식에서, R은 할로겐 또는 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알킬 또는 아릴기이고, x는 2이상이다)의 포스파젠;

ix) 일반식 $A(E)X_3$ (식에서, A는 P, As, Sb 및 Bi이고; E는 NR 또는 CR_2 이고, R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 실릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알콕시기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아미노기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 티올레이토기 또는 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 보렐기이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 실릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알콕시기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아미노기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 티올레이토기 또는 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 보렐기)의 화합물, 예컨대, $P(CH_2)Ph_3$, $P(CH_2)Me_3$, $P(CH_2)(OPh)_3$, $P(CH_2)(NMe_2)_3$, $P(CHSiMe_3)Me_3$, $P(CHBEt_2)Me_3$, $P(CHMe)Ph_3$, $P(CHPh)Ph_3$, $P(CHMe)Me_3$, $P(NCMe_3)Ph_3$, $P(NPh)Ph_3$, $P(NSiMe_3)Me_3$, $P(NCMe_3)Me_3$, $P(NCMe_3)Ph_3$, $P(NCMe_3)Cl_3$, $P(NCMe_3)Br_2Me$, $P(NBPh_2)Cl_3$, $P(NBPr_2)Et_3$, $P(NCMe_3)(OCMe_3)_3$, $As(CHMe)Ph_3$, $Sb(CHMe)Ph_3$, $As(NCMe_3)Ph_3$;

x) H_3N , H_3P , H_3As , H_3Sb , H_3Bi 와 같은 프낙토겐 하이드라이드;

c) 하기 i) 내지 xii)로부터 선택된 칼코겐 함유 화합물(칼코겐은 16족의 원소이다):

i) O_2 , O_3 , S_n (여기서, n은 1 내지 30, Se_2 , Se_8 및 Te_2 이다)와 같은 산소, 황, 셀레늄 및 텔루륨의 원소 형태. 이들 원소의 다른 동소체가 또한 사용될 수 있다;

ii) SO , SO_2 , SO_3 , SeO_2 , SeO_3 , TeO_2 , S_nO_2 (여기서, n은 5 내지 8이다)와 같은 인터칼코겐(16족 원소를 2개이상 함유하는 화합물);

iii) 일반식 E_nX_m (식에서, E는 O, S, Se 및 Te이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 실릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알콕시기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아미노기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 티올레이토기 또는 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 보렐기이고; n은 1 내지 10이고; m은 1 내지 20이다)의 하나 이상의 칼코겐과 하나 이상의 할로겐을 함유하는 화합물, 예컨대, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 , SOF_2 , Se_2F_2 , S_2Cl_2 , S_2F_4 , S_4Cl_4 , S_4F_4 , Se_2Br_2 , S_2F_{10} , OF_2 , SF_2 , SF_4 , SF_6 , SeF_2 , SeF_4 , SeF_3 , TeF_6 , SCl_4 , TeI_4 및 SF_5Cl , SF_3Cl , SO_2SbF_5 와 같은 혼합된 할라이드;

iv) 일반식 EOX_2 (식에서, E는 O, S, Se 및 Te이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 실릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알콕시기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아미노기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 티올레이토기 또는 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 보렐기이다)의 화합물, 예컨대, SOF_2 , $SOCl_2$, $SOBr_2$, $SOFCl$, $SeOF_2$, $SeOCl_2$, $SeOBr_2$, $SOMe_2$, SO_2Me_2 , SO_2Ph_2 , $SO_2(OEt)_2$, $SO_2(SPh)_2$ 및 $SO(SiMe_3)_2$;

v) 일반식 EOX_4 (식에서, E는 S, Se 및 Te이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 실릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알콕시기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아미노기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 티올레이토기 또는 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 보렐기이다)의 화합물, 예컨대, SOF_4 , $SeOF_4$ 및 $TeOF_4$;

vi) 일반식 EO_2X_2 (식에서, E는 S, Se 및 Te이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 실릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알콕시기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아미노기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 티올레이토기 또는 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 보렐기이다)의 화합물, 예컨대, SO_2F_2 , SO_2Cl_2 , SO_2FCl , SO_2FBr , SeO_2F_2 ;

vii) 황-질소 화합물, 예컨대 NS, NSCl, $S_3N_2Cl_2$, S_4N_4 , S_4N_3Cl , S_2N_2 , $S_4N_4H_2$, $N_4S_4F_4$, $S_3N_3Cl_3$, S_4N_2 , NSF, S_7NH , SF_5NF_2 , (SN_x)_x(여기서, x는 1초파이다);

viii) 일반식 $S(NR)_nX_m$ (식에서, n은 1 내지 3이고; m은 0 내지 6이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 실릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 티올레이토기 또는 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 보릴기이고; R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 실릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 티올레이토기 또는 수소 이외의 원자의 수가 50개 이하인 보릴기이다)의 화합물, 예컨대, $CF_3N=SF_2$, $RCF_2N=SF_2$, $S(NSiMe_3)_2$, $S(NSiMe_3)_3$, $S(NCMe_3)_2$, $S(NCMe_3)_3$, $S(NSO_2-C_6H_4-Me)_2$, $S(NSO_2-C_6H_4-Me)_3$ 및 $S(NCH(CF_3)_2)_3$;

ix) 황 옥소산, 퍼옥소산 및 이들의 음이온을 함유하는 염, 예컨대, H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-} , H_2SO_4 , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $H_2S_2O_3$, $HS_2O_3^-$, $S_2O_3^{2-}$, $H_2S_2O_3$, $HS_2O_3^-$, $S_2O_3^{2-}$, $H_2S_2O_4$, $HS_2O_4^-$, $S_2O_4^{2-}$, $H_2S_2O_5$, $HS_2O_5^-$, $S_2O_5^{2-}$, $H_2S_2O_6$, $HS_2O_6^-$, $S_2O_6^{2-}$, $H_2S_2O_7$, $HS_2O_7^-$, $S_2O_7^{2-}$, $H_2S_{n+2}O_6$ (여기서, n은 0초파이다), $HS_{n+2}O_6^-$ (여기서, n은 0초파이다), $S_{n+2}O_6^{2-}$ (여기서, n은 0초파이다), H_2SO_5 , HSO_5^- , SO_5^{2-} , $H_2S_2O_8$, $HS_2O_8^-$, $S_2O_8^{2-}$;

x) 셀레늄 옥소산, 퍼옥소산 및 이들의 음이온을 함유하는 염, 예컨대, H_2SeO_3 , $HSeO_3^-$, SeO_3^{2-} , $HSeO_3^-$, H_2SeO_4 , $HSeO_4^-$, SeO_4^{2-} ;

xi) 텔루륨 옥소산, 퍼옥소산 및 이들의 음이온을 함유하는 염, 예컨대, H_2TeO_3 , $HTeO_3^-$, TeO_3^{2-} , H_2TeO_4 , $HTeO_4^-$, TeO_4^{2-} ;

xii) 칼코겐 하이드라이드, 예컨대, SH_2 , SeH_2 , TeH_2 , SOH_2 , $SeOH_2$ 및 $SSeH_2$;

d) 하기 i) 내지 viii)의 물질로부터 선택된 할로겐 함유 화합물(할로겐은 17족 원소이다):

i) 불소, 염소, 브롬, 요오드 및 아스타틴의 원소 형태, 예컨대 F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 및 At_2 또는 임의의 다른 동소체;

ii) 인터할로겐(17족 원소를 2개이상 함유하는 화합물), 그의 양이온을 함유하는 염 및 그의 음이온을 함유하는 염, 예컨대, CIF , ClF_3 , ClF_5 , BrF , BrF_3 , BrF_5 , IF , IF_3 , IF_5 , IF_7 , $BrCl_3$, ICl , ICl_3 , I_2Cl_6 , IF_4^+ , BrF_2^+ , BrF_4^+ , IF_2^+ , IF_6^+ , Cl_2F^+ , ClF_2^- , ClF_4^- , BrF_2^- , BrF_4^- , BrF_6^- , IF_2^- , IF_4^- , IF_3^- , IF_6^- , IF_8^{-2} ;

iii) 폴리할라이드 양이온 및/또는 음이온을 함유하는 염, 예컨대, Br_2^+ , I_2^+ , Cl_3^+ , Br_3^+ , I_3^+ , Cl_3^- , Br_3^- , I_3^- , Br_2Cl^- , $BrCl_2^-$, ICl_4^- , $IBrCl_3^-$, $I_2Br_2Cl^-$, I_4Cl^- , I_5^+ , ICl_2^+ , $IBrCl^+$, IBr_2^+ , I_2Cl^+ , I_2Br^+ , I_2Cl^- , IBr_2 , ICl_2^{-2} , $IBrF^-$, I_5^- ;

iv) 동종리간드성 또는 이종리간드성 할로겐 옥시드, 그의 양이온을 함유하는 염 및 그의 음이온을 함유하는 염, 예컨대, $FCIO_2$, ClO_2^+ , $F_2ClO_2^-$, F_3ClO , $FCIO_3$, F_3ClO_2 , $FBrO_2$, $FBrO_3$, FIO_2 , F_3IO , FIO_3 , F_3IO_2 , F_5IO , ClF_3O , $I_2O_4F_5$, F_2O , F_2O_2 , Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_4 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 , Br_2O , Br_3O_8 , BrO_3 , BrO_2 , I_2O_4 , I_4O_9 , I_2O_5 , Br_2O_3 ;

v) 옥소산 및 그의 음이온을 함유하는 염, 예컨대, HOF , OF^- , HOCl , HClO_2^- , HClO_3 , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , HBrO , HBrO_2 , HBrO_3 , HBrO_4 , BrO^- , BrO_2^- , BrO_3^- , BrO_4^- , HIO , HIO_3 , HIO_4 , IO^- , IO_3^- , IO_4^- , HAtO , HAtO_3 , HAtO_4 , AtO_3^- , AtO_4^- , AtO^- ;

vi) 할로겐화수소, 예컨대 HF , HCl , HBr , HI , HAt ;

vii) NH_4F , SF_4 , SbF_3 , AgF_2 , KHF_2 , ZnF_2 , AsF_3 및 HF_2^- 음이온을 함유하는 염;

viii) 하이드로할산, 예컨대 $\text{HF}_{(aq)}$, $\text{HCl}_{(aq)}$, $\text{HBr}_{(aq)}$, $\text{HI}_{(aq)}$, $\text{HAt}_{(aq)}$;

e) 하기 i) 내지 iii)의 물질로부터 선택된 불활성 기체 함유 화합물(불활성 기체는 18족 원소이다):

i) He, Ne, Ar, Kr, Xe 및 Rn 옥시드, 이들의 양이온을 함유하는 염 및 이들의 음이온을 함유하는 염, 예컨대, XeO_3 , XeO_2 , XeO_4 , XeO_4^{2-} 및 XeO_6^{4-} ;

ii) He, Ne, Ar, Kr, Xe 및 Rn 할라이드, 이들의 양이온을 함유하는 염 및 이들의 음이온을 함유하는 염, 예컨대, KrF_2 , XeF_2 , XeCl_2 , XeF_4 , XeF_6 , KrF^+ , Kr_2F_3^+ , XeF^+ , XeF_5^+ , Xe_2F_3^+ , XeF_7^- , XeF_8^{2-} , $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+$;

iii) He, Ne, Ar, Kr, Xe 및 Rn 칼코게닐 할라이드, 이들의 양이온을 함유하는 염 및 이들의 음이온을 함유하는 염, 예컨대, XeOF_4 , XeO_2F_2 , XeO_3F_2 , XeO_3F^- , XeOF_3^+ , XeO_2F^+ ;

f) a)i 내지 vii; b)i 내지 x; c)i 내지 xii; d)i 내지 viii; e)i 내지 iii으로부터 선택된 임의의 화합물과 물, 알콜, 황화수소 및 티올로 이루어진 균으로부터 선택된 물질을 반응시켜 얻어지는 생성물; 및 상응하는 음이온을 함유하는 그의 염;

g) 유기 퍼옥시드;

h) 물: 및

i) 이들의 혼합물.

본 발명의 방법에서, 좁은 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀을 제조하기 위해 일반적으로 중합 매질의 유체상(들)중에 상기 화합물(들)을 약 1 ppm 내지 약 10,000 ppm의 몰비로 중합 매질에 가하는 것이 적합한 것으로 밝혀졌다. 유체상은 기체상 또는 액체상일 수 있다.

본 발명의 추가의 양태에서, 좁은 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀을 제조하기 위해 일반적으로 상기 화합물(들)을 약 1 ppm 내지 약 10,000 체적ppm으로 기체상 중합 매질에 가하는 것이 적합한 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 방법에 의해 제조된 폴리에틸렌은 좁은 분자량 분포 뿐만 아니라 일반적으로 감소된 n-헥산 가용성 중합체 분획을 특징으로 한다.

본 발명의 방법의 중합반응의 수행에 있어서, 일반적으로 올레핀 중합 방법에 이용되는 다른 통상적인 첨가제를 가할 수 있다. 특히, 전술한 것을 비롯하여 임의의 할로겐화 탄화수소, 바람직하게 클로로포름을 가할 수 있다. 추가로, 전술한 바와 같은, 임의의 외부 또는 내부 전자 공여체, 또는 전자 공여체들의 혼합물, 바람직하게 태트라하이드로푸란을 가할 수 있다.

본원에서는 또한 신규한 폴리에틸렌을 제공한다. 이들 폴리에틸렌은 에틸렌 단독중합체 및 에틸렌과 하나 이상의 탄소수 3 내지 16의 알파-올레핀과의 공중합체이고, 이때 에틸렌은 포함되는 총 단량체의 약 50중량% 이상을 구성한다.

본 발명의 에틸렌과 1-헥센의 신규한 공중합체(에틸렌은 공중합체의 약 50중량% 이상을 구성한다)는 추가로 약 116 내지 약 123°C의 차동 주사 열량계(DSC) 용융 전이 온도(Tm), 약 0.880 내지 약 0.930g/cc의 밀도, 0 내지 약 6중량%의 n-헥산 추출성 및 약 26 내지 약 34의 용융 유동비를 가짐을 특징으로 한다.

추가의 양태에서, 본 발명의 에틸렌과 1-헥센의 신규한 공중합체는 추가로 약 119 내지 약 121°C의 DSC 용융 전이 온도 (Tm), 약 0.905 내지 약 0.920g/cc의 밀도, 0 내지 약 3중량%의 n-헥산 추출성 및 약 26 내지 약 32의 용융 유동비를 가짐을 특징으로 한다.

추가의 양태에서는 에틸렌과 탄소수 3 내지 16의 올레핀과의 신규한 공중합체가 제공되고, 이때 에틸렌은 공중합체의 99 중량% 이상을 구성하고, 상기 공중합체는 약 22 내지 약 26의 용융 유동비를 갖는다.

본원의 다른 추가의 양태에서는 약 116 내지 약 123°C의 DSC 용융 전이 온도, 약 0.880 내지 약 0.930g/cc의 밀도, 0 내지 약 6중량%의 n-헥산 추출성 및 약 26 내지 약 34의 용융 유동비를 가짐을 특징으로 하는, 에틸렌과 하나 이상의 탄소수 5 내지 16의 올레핀(들)과의 신규한 공중합체가 제공되고, 이때 에틸렌은 공중합체의 약 50중량% 이상을 구성한다.

본 발명에 따라 얻어진 폴리올레핀에 임의의 통상적인 첨가제를 가할 수 있다. 첨가제의 예는 핵형성제, 열 안정화제, 폐놀계 산화방지제, 황계 산화방지제, 인계 산화방지제, 윤활제, 대전방지제, 분산제, 유해 구리 억제제, 중화제, 발포제, 가소화제, 소포제, 방염제, 가교결합제, 유동성 개선제(예컨대, 퍼옥시드), 자외선 흡수제, 광 안정화제, 내후성 안정화제, 용접력 개선제, 슬립제, 블록킹방지제, 연무방지제, 염료, 안료, 천연 오일, 합성 오일, 왁스, 충전제 및 고무 성분을 포함한다.

본 발명의 신규한 폴리에틸렌은 당해분야에 공지된 임의의 기법에 의해 필름으로 제조될 수 있다. 예컨대, 필름은 널리 공지된 주조 필름, 취입 필름 및 압출 피복 기법에 의해 제조될 수 있다.

추가로, 신규한 폴리에틸렌은 널리 공지된 임의의 기법에 의해 성형 제품 등의 다른 제품으로 제조될 수 있다.

본 발명은 하기의 실시예를 참고로 하여 보다 쉽게 이해될 것이다. 본 발명을 상세히 설명함으로써 본 발명의 다수의 다른 형태가 당해 분야의 숙련자들에게 명확해질 것이고, 따라서 이들 실시예는 단지 예시의 목적으로 나타내어지는 것이지 본 발명의 범위를 어떤 방식으로든 한정하려는 의도는 아니다.

실시예

하기 실시예에서, 기술된 시험 절차를 사용하여 본원의 폴리올레핀의 분석적 성질을 평가하였고, 예시적인 필름의 물리적 성질을 평가하였다.

- a) 38.1mm의 다틱(dart) 및 0.66m의 낙하 높이의 ASTM D-1709, 방법 A에 따라 다틱 충격(Dart Impact)을 측정하였다. 필름 두께는 약 1mil이었다.
- b) ASTM D1928에 따라 제조된 플라크로부터 ASTM D-4883에 따라 밀도를 측정하였다.
- c) 용융 지수(MI), I_2 를 190°C에서 ASTM D-1238, 조건 E에 따라 측정하였고, 데시그램/분으로 기록하였다.
- d) 고하중 용융 지수(HLMI), I_{21} 를 상기 용융 지수 시험에서 사용된 중량의 10.0배에서 ASTM D-1238, 조건 F에 따라 측정하였다.
- e) 용융 유동비(MFR)는 I_{21}/I_2 또는 고하중 용융 지수/용융 지수이다.
- f) n-헥산 추출성을 21CFR 177.1520(선택 2)에 따라 측정한다. 보다 상세하게, 4mil 이하의 두께 및 2.5 ± 0.05 g의 중량을 갖는 약 1in^2 의 필름 시편을 자체 중량을 제외한 시료 바구니에 넣고 0.1mg까지 정확하게 칭량하였다. 다음으로, 시편을 함유하는 시료 바구니를 약 1리터의 n-헥산을 함유하는 2리터들이 추출 용기에 넣었다. 상기 바구니 전체가 n-헥산 용매의 수위보다 낮도록 놓았다. 시료 수지 필름을 $49.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 추출한 다음 바구니를 용매의 수위 위로 들어 올려 순간적으로 배수시켰다. 바구니를 회수하였고 내용물을 새로운 n-헥산에 수회 침지시켜 헹구었다. 상기 내용물을 행

구는 사이에 바구니를 건조시켰다. 바구니에 질소 또는 건조 공기 스트림을 간단히 취입함으로써 과량의 용매를 제거하였다. 바구니를 $80\pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간동안 진공 오븐에 넣었다. 2시간 후에, 이를 회수하였고, 건조기에 넣어 실온으로 냉각시켰다(약 1시간). 냉각 후에, 바구니를 0.1mg까지 다시 칭량하였다. 다음으로, n-헥산에 추출된 함량의 백분율(%)을 원시료의 중량 손실로부터 계산하였다.

g) ASTM D-3418-97에 따라 DSC 용융 전이 온도(T_m)를 측정하였다. 전이온도(T_m)를 2차 열 순환상에서 측정하였다.

본원의 실시예 1 내지 7에 사용된 지글러-나타 촉매를 유럽 특허 공개 공보 제 0 703 246 A1호의 실시예 1-a에 따라 제조하였다.

본원의 실시예 1 내지 7에 사용된 예비중합체를 유럽 특허 공개 공보 제 0 703 246 A1호의 실시예 1-b에 따라 제조하였다. 약 1.1의 트리-n-옥틸알루미늄(TnOA) 대 티탄의 몰비를 이용하여 티탄 1mmole당 약 34g의 폴리에틸렌을 함유하는 예비중합체를 얻었다.

본원의 실시예 1 내지 7에 이용된 중합 방법을, 0.74m 직경 및 7m 높이의 수직 실린더로 이루어지고, 속도 감소 챔버에 의해 덮혀진 기체상 중합용 유체층 반응기에서 수행하였다. 반응기에는 유동화 그리드, 및 유동화 그리드의 아래 지점에서 속도 감소 챔버의 상부를 반응기의 저부에 연결시키는 재순환 가스용 외부 도관이 하부에 제공되어 있다. 재순환 도관에는 순환 가스용 응축기 및 열 운반 수단(예컨대, 열 교환기)이 구비되어 있다. 특히, 유동층을 통과하는 기체상 반응 혼합물의 주 성분인 에틸렌, 1-헥센, 수소 및 질소 공급용 도관을 재순환 도관으로 공급한다.

유동화 그리드의 상부에서, 반응기는 약 0.7mm의 중량 평균 직경을 갖는 입자로 구성된 약 800파운드의 저밀도 폴리에틸렌 분말로 이루어진 유동층을 함유한다. 에틸렌, 1-헥센, 수소, 질소 및 소량의 다른 성분을 함유하는 기체상 반응 혼합물은 약 295psig의 압력하에서 약 1.9ft/s의 상승 유동화 속도로 유체층을 통과한다.

마그네슘, 염소 및 티탄을 포함하며, 티탄 1mmole당 약 34g의 폴리에틸렌 및 Al/Ti의 몰비가 약 1.1이 되는 트리-n-옥틸알루미늄(TnOA)을 함유하는 예비중합체로 미리 전환시키는 촉매를 반응기내로 간헐적으로 도입한다. 예비중합체를 반응기로 도입하는 속도를 조절하여 목적하는 생산 속도를 얻는다. 중합하는 동안에, 약 2중량% 농도의 n-헥산중 트리메틸알루미늄(TMA) 용액을 열 운반 수단의 하류지점에서 기체상 반응 혼합물의 재순환 도관으로 계속 도입하였다. TMA의 공급 속도를 TMA 대 티탄(TMA/Ti)의 몰비로서 표시하고, TMA 공급속도(시간당 TMA의 몰) 대 예비중합체 공급속도(시간당 티탄의 몰)의 비로서 규정한다. 이와 동시에, 약 0.5중량% 농도의 n-헥산중 클로로포름(CHCl₃) 용액을 기체상 반응 혼합물의 재순환 도관으로 계속 도입하였다. CHCl₃의 공급 속도를 CHCl₃ 대 티탄(CHCl₃/Ti)의 몰비로서 표시하고, CHCl₃ 공급 속도(1시간당 CHCl₃의 몰수) 대 예비중합체 공급 속도(1시간당 티탄의 몰수)의 비로서 규정한다. 같은 방식으로, 약 1중량% 농도의 n-헥산중 테트라하이드로푸란(THF) 용액을 기체상 반응 혼합물의 재순환 도관으로 계속 도입할 수 있다. THF의 공급 속도는 THF 대 티탄(THF/Ti)의 몰비로서 표시되고, THF 공급 속도(1시간당 THF의 몰수) 대 예비중합체 공급 속도(1시간당 티탄의 몰수)의 비로서 규정된다. 추가로, 좁은 분자량 분포의 폴리올레핀에 가해진 화합물을 그의 물리적 상태에 따라 기체, 액체 또는 적합한 용매중 용액으로서 기체상 반응 혼합물의 재순환 도관에 가하거나 반응기에 직접 가할 수 있다. 본원의 실시예 3 내지 7에서, 기체로서의 일산화이질소(N₂O)를 폴리에틸렌의 분자량 분포를 좁히는 양으로 기체상 반응 혼합물의 재순환 도관으로 첨가하였다. 기체상 중합 매질중 N₂O의 농도를 체적ppm의 단위로 표시한다. 하기의 실시예에서, 0.917g/cc의 밀도를 갖는 폴리에틸렌과 1-헥센의 폴리에틸렌을 시간당 약 150 내지 약 200 파운드의 속도로 제조하였다.

예비중합체의 생산율은 반응기에 가해진 예비중합체의 파운드당 제조된 폴리에틸렌의 파운드의 비이다. 촉매의 활성을 티탄 1mmole당, 1시간당, 100psia의 압력당 폴리에틸렌의 g으로 표시한다.

실시예 1

기체상 공정 조건을 표 1에 나타내고, 수지 성질을 표 2에 나타낸다. 트리메틸알루미늄(TMA) 대 티탄(TMA/Ti)의 몰비는 3이었다. 클로로포름(CHCl₃) 대 티탄(CHCl₃/Ti)의 몰비는 0.03이었다. 외부 전자 공여체를 첨가하지 않고 작동시켰다. 공단량체로서 1-헥센을 사용하였다. 이들 조건하에서, 응집체가 없는 폴리에틸렌을 반응기로부터 150 lb/hr(1시간당 파운드)의 속도로 회수하였다. 예비중합체의 생산율은 티탄 1mmole당, 1시간당, 100psia의 압력당 폴리에틸렌 2311g[gPE (mmoleTi·h·100P_{C2})]에 상응하는 예비중합체 파운드당 폴리에틸렌 375파운드였다.

폴리에틸렌은 0.917g/cc의 밀도 및 0.9dg/min의 용융 지수 MI_{2.16}, I₂를 가졌다. 용융 유동비(I₂₁/I₂)는 33이었고, n-헥산 추출성은 2.6중량%이었다. DSC 용융 전이 온도(Tm)는 124.5°C이었다.

실시예 2

기체상 공정 조건을 표 1에 나타내고, 수지 성질을 표 2에 나타낸다. TMA/Ti의 몰비는 7이었다. CHCl₃/Ti의 몰비는 0.06 이었다. 테트라하이드로푸란(THF) 대 티탄(THF/Ti)의 몰비는 1이었다. 공단량체로서 1-헥센을 사용하였다. 이들 조건하에서, 응집체가 없는 폴리에틸렌을 반응기로부터 192 lb/hr의 속도로 회수하였다. 예비중합체의 생산율은 1800[gPE (mmoleTi·h·100P_{C2})]의 활성에 상응하는 예비중합체 파운드당 폴리에틸렌 231파운드였다.

폴리에틸렌은 0.917g/cc의 밀도 및 0.9dg/min의 용융 지수 MI_{2.16}, I₂를 가졌다. 용융 유동비(I₂₁/I₂)는 31이었고, n-헥산 추출성은 2.0중량%이었다. DSC 용융 전이 온도(Tm)는 123.9°C이었다.

실시예 3

기체상 공정 조건을 표 1에 나타내고, 수지 성질을 표 2에 나타낸다. TMA/Ti의 몰비는 7이었다. CHCl₃/Ti의 몰비는 0.06 이었다. THF/Ti의 몰비는 1이었다. 중합 매질중 일산화이질소(N₂O)의 농도는 70체적ppm이었다. 공단량체로서 1-헥센을 사용하였다. 이들 조건하에서, 응집체가 없는 폴리에틸렌을 반응기로부터 180 lb/hr의 속도로 회수하였다. 예비중합체의 생산율은 609[gPE(mmoleTi·h·100P_{C2})]의 활성에 상응하는 예비중합체 파운드당 폴리에틸렌 79파운드였다.

폴리에틸렌은 0.917g/cc의 밀도 및 0.9dg/min의 용융 지수 MI_{2.16}, I₂를 가졌다. 용융 유동비(I₂₁/I₂)는 28이었고, n-헥산 추출성은 1.1중량%이었다. DSC 용융 전이 온도(Tm)는 122.3°C이었다.

실시예 4

기체상 공정 조건을 표 1에 나타내고, 수지 성질을 표 2에 나타낸다. TMA/Ti의 몰비는 7이었다. CHCl₃/Ti의 몰비는 0.06 이었다. THF/Ti의 몰비는 0이었다. 중합 매질중 N₂O의 농도는 130체적ppm이었다. 공단량체로서 1-헥센을 사용하였다. 이들 조건하에서, 응집체가 없는 폴리에틸렌을 반응기로부터 211 lb/hr의 속도로 회수하였다. 예비중합체의 생산율은 1116[gPE(mmoleTi·h·100P_{C2})]의 활성에 상응하는 예비중합체 파운드당 폴리에틸렌 121파운드였다.

폴리에틸렌은 0.917g/cc의 밀도 및 0.9dg/min의 용융 지수 MI_{2.16}, I₂를 가졌다. 용융 유동비(I₂₁/I₂)는 28이었고, n-헥산 추출성은 1.6중량%이었다. DSC 용융 전이 온도(Tm)는 122.7°C이었다.

실시예 5

기체상 공정 조건을 표 1에 나타내고, 수지 성질을 표 2에 나타낸다. TMA/Ti의 몰비는 7이었다. CHCl₃/Ti의 몰비는 0.06 이었다. THF/Ti의 몰비는 0이었다. 중합 매질중 N₂O의 농도는 210체적ppm이었다. 공단량체로서 1-헥센을 사용하였다. 이들 조건하에서, 응집체가 없는 폴리에틸렌을 반응기로부터 194 lb/hr의 속도로 회수하였다. 예비중합체의 생산율은 1038[gPE(mmoleTi·h·100P_{C2})]의 활성에 상응하는 예비중합체 파운드당 폴리에틸렌 124파운드였다.

폴리에틸렌은 0.917g/cc의 밀도 및 0.9dg/min의 용융 지수 MI_{2.16}, I₂를 가졌다. 용융 유동비(I₂₁/I₂)는 28이었고, n-헥산 추출성은 1.1중량%이었다. DSC 용융 전이 온도(Tm)는 122.2°C이었다.

실시예 6

기체상 공정 조건을 표 1에 나타내고, 수지 성질을 표 2에 나타낸다. TMA/Ti의 몰비는 7이었다. CHCl_3/Ti 의 몰비는 0.06이었다. THF/Ti의 몰비는 0.3이었다. 중합 매질중 N_2O 의 농도는 300체적ppm이었다. 공단량체로서 1-헥센을 사용하였다. 이들 조건하에서, 응집체가 없는 폴리에틸렌을 반응기로부터 192 lb/hr의 속도로 회수하였다. 예비중합체의 생산율은 471[gPE(mmol Ti·h·100P_{C₂})]의 활성에 상응하는 예비중합체 파운드당 폴리에틸렌 83파운드였다.

폴리에틸렌은 0.917g/cc의 밀도 및 0.9dg/min의 용융 지수 MI_{2.16}, I₂를 가졌다. 용융 유동비(I₂₁/I₂)는 27이었고, n-헥산 추출성은 0.8중량%이었다. DSC 용융 전이 온도(T_m)는 120.0°C이었다.

실시예 7

기체상 공정 조건을 표 1에 나타내고, 수지 성질을 표 2에 나타낸다. TMA/Ti의 몰비는 7이었다. CHCl_3/Ti 의 몰비는 0.06이었다. THF/Ti의 몰비는 0.3이었다. 중합 매질중 N_2O 의 농도는 300체적ppm이었다. 공단량체로서 1-헥센을 사용하였다. 이들 조건하에서, 응집체가 없는 폴리에틸렌을 반응기로부터 174 lb/hr의 속도로 회수하였다. 예비중합체의 생산율은 470[gPE(mmol Ti·h·100P_{C₂})]의 활성화에 상응하는 예비중합체 파운드당 폴리에틸렌 91파운드였다.

폴리에틸렌은 0.917g/cc의 밀도 및 0.6dg/min의 용융 지수 MI_{2.16}, I₂를 가졌다. 용융 유동비(I₂₁/I₂)는 28이었고, n-헥산 추출성은 0.5중량%이었다. DSC 용융 전이 온도(T_m)는 119.5°C이었다.

[표 1]
실시예 1 내지 실시예 7의 반응기 조건

실시예	1	2	3	4	5	6	7
반응기 압력(psig)	290	296	295	294	295	297	296
반응기 온도(°C)	84	84	84	84	84	86	86
유동화 속도 (ft/sec)	1.8	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8
유동화 벌크 밀도 (lb/ft ³)	17.0	17.8	17.1	17.5	16.7	15.2	14.9
반응기 층 높이(ft)	9.4	10.2	10.2	10.0	10.4	12.8	12.9
에틸렌(몰%)	38	32	32	32	32	41	41
H_2/C_2 (몰비)	0.178	0.157	0.140	0.113	0.110	0.080	0.063
C_6/C_2 (몰비)	0.191	0.153	0.138	0.128	0.124	0.115	0.112
TMA/Ti(몰비)	3	7	7	7	7	7	7
CHCl_3/Ti	0.03	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
THF/Ti(몰비)	0	1	1	0	0	0.3	0.3
N_2O (체적ppm)	0	0	70	130	210	300	300
예비중합체 속도 (lb/h)	0.4	0.83	2.29	1.74	1.56	2.30	1.92
생산속도(lb/h)	150	192	180	211	194	192	174
생산율(질량비)	375	231	79	121	124	83	91
공간 시간 수율 (lb/h-ft ³)	3.6	4.0	3.8	4.6	4.0	3.2	2.9
활성*	2311	1800	609	1116	1038	471	470
잔여 티탄(ppm)	3.8	5.9	17.5	11.3	11.0	16.9	15.6

*는 단위가 [gPE/(mmoleTi · h · 100P_{C₂})]이다.

[표 2]
실시예 1 내지 실시예 7에서 제조된 LLDPE의 수지 성질

실시예	1	2	3	4	5	6	7
밀도(g/cc)	0.917	0.917	0.917	0.917	0.917	0.917	0.917
용융 지수 I_2 (dg/min)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.6
용융 유동비(I_{21}/I_2)	33	31	28	28	28	27	28
n-헥산 추출성 (중량%)	2.9	2.0	1.1	1.6	1.1	0.8	0.5
DSC 용융 전이 온도 (Tm) °C	124.5	123.9	122.3	122.7	122.2	120.0	119.5
다트 충격(g/mil)	200	330	380	400	580	1750	> 2000

상기 실시예, 표 1 및 표 2의 자료로부터 다음과 같이 결론지을 수 있다. N_2O 를 첨가하면 용융 유동비(I_{21}/I_2)값의 감소로 입증되는 바와 같이, 분자량 분포가 좁아지고, n-헥산 가용성 중합체 분획(압출가능한 중량%)이 감소되고, 폴리에틸렌의 DSC 용융 전이 온도(Tm)가 감소되었다.

좁아진 분자량 분포, 감소된 n-헥산 추출성 및 감소된 DSC 용융 전이 온도(Tm)의 조합은 폴리에틸렌에서 조성적 이질성이 감소되었음을 나타낸다.

본 발명의 폴리에틸렌으로 제조된 필름은 일반적으로 개선된 광학적 성질 및 표 2의 다트 충격 값으로 구체적으로 도시되는 개선된 강도 성질을 가짐을 특징으로 한다.

주조된 제품과 같은 제품 또는 본 발명의 폴리에틸렌으로부터 제조될 수 있다.

유사한 방식으로 폴리올레핀은 본원에 개시된 임의의 다른 화합물을 이용하여 제조될 수 있다. 생성된 폴리올레핀이 유사하게 좁은 분자량 분포를 나타낼 것으로 예상된다.

또한 주어진 지글러-나타 촉매의 활성은 전이 금속, 조촉매의 유형, 올레핀의 유형, 중합 매질, 중합 조건 및 분자량 분포를 좁히기 위해 첨가되는 구체적인 화합물에 따라 본원에 개시된 화합물의 첨가시 증가되거나 감소될 수 있다.

본원에 개시된 본 발명의 형태는 단지 예시일 뿐 본 발명의 범위를 한정하고자 함이 아님을 명확하게 이해해야만 한다. 본 발명은 하기 청구범위에 포함되는 모든 변형을 포함할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

중합 조건 하에서, 하나 이상의 올레핀을 하나 이상의 전이 금속을 포함하는 성분 및 하나 이상의 유기금속 화합물을 포함하는 조촉매로 이루어진 하나 이상의 지글러-나타 촉매, 및 하기 a) 내지 rr)로 구성된 군에서 선택된 화합물과 접촉시킴을 포함하는 하나 이상의 올레핀의 중합 방법으로서, 이 때 a) 내지 rr)로 구성된 군에서 선택된 화합물이 이 화합물의 부재시 수득되는 중합성 생성물의 분자량 분포보다 더 좁은 분자량 분포를 수득하기에 충분한 양으로 존재하는 방법:

a) 게르마늄, 주석 및 납의 산화물;

b) 시아노젠(C_2N_2);

- c) 일반식 CE 또는 C_3E_2 (식에서, E는 O 또는 NR이고, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴기이다)를 갖는, 탄소의 산화물 또는 이미드;
- d) 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납의 황, 셀레늄 또는 텔루륨 함유 칼코게나이드;
- e) 하나 초과의 칼코젠을 함유하는 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납의 칼코게나이드;
- f) 일반식 $C(E)(X)$ (식에서, E는 O, S, Se, Te 또는 NR이고; X는 NR'이며, 여기서 R 및/또는 R'은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴기이다)를 갖는, 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납의 칼코게나이드 이미드;
- g) 일반식 $C(E)X_2$ (식에서, E는 O, S, Se, Te 또는 NR이고, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴기이며; X는 할로겐이다)를 갖는, 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납의 칼코게닐 할라이드 또는 칼코게닐 이미도할라이드;
- h) 인, 비소, 안티몬 및 비스무트의 원소 형태;
- i) 질소, 인, 비소, 안티몬 및 비스무트의 산화물;
- j) 질소 옥소산 또는 이의 음이온을 함유하는 염;
- k) 일반식 E_nX_m (식에서, E는 질소, 인, 비소, 안티몬 또는 비스무트이고; X는 할로겐 또는 의사(pseudo) 할로겐이며; n은 1 내지 10이고; m은 1 내지 20이다)을 갖는 할라이드;
- l) 일반식 E_nY_m (식에서, E는 N, P, As, Sb 또는 Bi이고; Y는 S, Se, Te 또는 NR이며; n은 1 내지 10이고; m은 1 내지 40이며, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴기이다)을 갖는, 질소, 인, 비소, 안티몬 및 비스무트의 칼코게나이드 또는 이미드;
- m) 일반식 $E_nY_mX_q$ (식에서, E는 N, P, As, Sb 또는 Bi이고; Y는 O, S, Se, Te 또는 NR이며; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴기이고; n은 1 내지 20이며; m은 1 내지 40이고; q는 1 내지 40이며, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴기이다)를 갖는, 질소, 인, 비소, 안티몬 및 비스무트의 칼코게닐 또는 이미도 화합물;
- n) 인터프닉토겐(interpnictogen) 화합물;
- o) 일반식 $(NPR_2)_X$ (식에서, R은 할로겐, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 또는 아릴 기이고; x는 2 이상이다)를 갖는 포스파젠;
- p) 일반식 $A(E)X_3$ (식에서, A는 P, As, Sb 또는 Bi이고; E는 NR 또는 CR_2 이며, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴기이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수

가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)을 갖는 화합물;

q) 프낙토겐 하이드라이드;

r) 산소, 황, 셀레늄 및 텔루륨의 원소 형태;

s) 인터칼코겐(interchalcogen);

t) 일반식 E_nX_m (식에서, E는 O, S, Se 또는 Te이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이며; n은 1 내지 10이고; m은 1 내지 20이다)을 갖는, 하나 이상의 칼코겐 및 하나 이상의 할로겐을 함유하는 화합물;

u) 일반식 EOX_2 (식에서, E는 O, S, Se 또는 Te이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는 화합물;

v) 일반식 EOX_4 (식에서, E는 S, Se 또는 Te이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는 화합물;

w) 일반식 EO_2X_2 (식에서, E는 S, Se 또는 Te이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는 화합물;

x) 황-질소 화합물;

y) 일반식 $S(NR)_nX_m$ (식에서, n은 1 내지 3이고; m은 0 내지 6이며; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이고; R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)을 갖는 화합물;

z) 황 옥소산, 퍼옥소산, 및 이의 음이온을 함유하는 염;

aa) 셀레늄 옥소산, 퍼옥소산, 및 이의 음이온을 함유하는 염;

bb) 텔루륨 옥소산, 퍼옥소산, 및 이의 음이온을 함유하는 염;

cc) 칼코겐 하이드라이드;

dd) 불소, 염소, 브롬, 요오드 및 아스타틴의 원소 형태;

ee) 인터할로겐, 이의 양이온을 함유하는 염, 및 이의 음이온을 함유하는 염;

- ff) 폴리할라이드 양이온 및/또는 음이온을 함유하는 염;
- gg) 동종리간드성 또는 이종리간드성 할로겐 옥사이드, 이의 양이온을 함유하는 염, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- hh) 옥소산 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- ii) 할로겐화 수소;
- jj) NH_4F , SF_4 , SbF_3 , AgF_2 , KHF_2 , ZnF_2 , AsF_3 , 및 HF_2^- 음이온을 함유하는 염;
- kk) 하이드로할산(hydrohalic acid);
- ll) He, Ne, Ar, Kr, Xe 및 Rn 옥사이드, 이의 양이온을 함유하는 염, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- mm) He, Ne, Ar, Kr, Xe 및 Rn 할라이드, 이의 양이온을 함유하는 염, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- nn) He, Ne, Ar, Kr, Xe 및 Rn 칼코게닐 할라이드, 이의 양이온을 함유하는 염, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- oo) 물, 알콜, 황화수소 및 티올로 구성된 군에서 선택된 물질을 상술된 임의의 화합물 및 상응하는 음이온을 함유하는 이의 염과 반응시킴으로써 수득되는 생성물;
- pp) 유기 페옥사이드;
- qq) 물; 및
- rr) 이들의 혼합물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 전이 금속을 주기율표의 4, 5, 6, 7, 8, 9 및 10족에서 선택하는 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 유기금속 화합물의 금속을 주기율표의 1, 2, 11, 12, 13 및 14족에서 선택하는 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

하나 이상의 유기금속 화합물을 트리알킬알루미늄, 디알킬알루미늄 할라이드 및 알킬알루미늄 세스퀴할라이드로 구성된 군에서 선택하는 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

화합물이 일산화질소, 이산화질소, 일산화이질소, 삼산화이질소, 사산화이질소 및 오산화이질소로 구성된 군에서 선택된 질소 산화물인 방법.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

질소 산화물이 일산화이질소인 방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

화합물을 CO , C_3O_2 , COS , SO_2 및 SO_3 으로 구성된 군에서 선택하는 방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

화합물을 O_2 및 오존에서 선택하는 방법.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 전자 공여체의 존재를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

하나 이상의 전자 공여체가 테트라하이드로푸란인 방법.

청구항 11.

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 할로겐화된 탄화수소의 존재를 추가로 포함하는 방법.

청구항 12.

제 11 항에 있어서,

할로겐화된 탄화수소중 하나 이상이 클로로포름인 방법.

청구항 13.

제 2 항에 있어서,

하나 이상의 전자 공여체 및 하나 이상의 할로겐화된 탄화수소의 존재를 추가로 포함하는 방법.

청구항 14.

제 13 항에 있어서,

유기금속 조촉매 화합물이 트리메틸알루미늄이고, 전자 공여체가 테트라하이드로푸란이고, 할로겐화된 탄화수소가 클로로포름이고, 화합물이 일산화이질소인 방법.

청구항 15.

제 14 항에 있어서,

전이금속 화합물의 금속이 티탄인 방법.

청구항 16.

제 1 항에 있어서,

화합물이 중합 매질의 유체상 중 1 내지 10,000ppm의 몰비의 범위의 양으로 중합 매질에 존재하는 방법.

청구항 17.

제 1 항에 있어서,

중합 조건이 기체상인 방법.

청구항 18.

제 17 항에 있어서,

화합물이 1 내지 10,000체적ppm의 범위의 양으로 기체상 중합 매질에 존재하는 방법.

청구항 19.

중합 조건 하에서, 하나 이상의 올레핀을 하나 이상의 전이 금속을 포함하는 성분 및 하나 이상의 유기금속 화합물을 포함하는 조족매로 이루어진 하나 이상의 지글러-나타 촉매, 및 하기 a) 내지 rr)로 구성된 군에서 선택된 화합물과 접촉시킴을 포함하는 하나 이상의 올레핀을 포함하는 중합체의 분자량 분포를 좁히는 방법으로서, 이때 a) 내지 rr)로 구성된 군에서 선택된 화합물이 중합 매질의 유체상 중 1 내지 10,000ppm의 몰비의 범위의 양으로 중합 매질에 존재하는 방법:

- a) 게르마늄, 주석 및 납의 산화물;
- b) 시아노겐(C_2N_2);
- c) 일반식 CE 또는 C_3E_2 (식에서, E는 O 또는 NR이고, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는, 탄소의 산화물 또는 이미드;
- d) 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납의 황, 셀레늄 또는 텔루륨 함유 칼코게나이드;
- e) 하나 초과의 칼코젠을 함유하는 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납의 칼코게나이드;
- f) 일반식 $C(E)(X)$ (식에서, E는 O, S, Se, Te 또는 NR이고; X는 NR'이며, 여기서 R 및/또는 R'는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는, 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납의 칼코게나이드 이미드;
- g) 일반식 $C(E)X_2$ (식에서, E는 O, S, Se, Te 또는 NR이고, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이며; X는 할로겐이다)를 갖는, 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납의 칼코게닐 할라이드 또는 칼코게닐 이미도할라이드;
- h) 인, 비소, 안티몬 및 비스무트의 원소 형태;
- i) 질소, 인, 비소, 안티몬 및 비스무트의 산화물;
- j) 질소 옥소산 또는 이의 음이온을 함유하는 염;
- k) 일반식 E_nX_m (식에서, E는 질소, 인, 비소, 안티몬 또는 비스무트이고; X는 할로겐 또는 의사 할로겐이며; n은 1 내지 10이고; m은 1 내지 20이다)을 갖는 할라이드;
- l) 일반식 E_nY_m (식에서, E는 N, P, As, Sb 또는 Bi이고; Y는 S, Se, Te 또는 NR이며; n은 1 내지 10이고; m은 1 내지 40이며, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)을 갖는, 질소, 인, 비소, 안티몬 및 비스무트의 칼코게나이드 또는 이미드;
- m) 일반식 $E_nY_mX_q$ (식에서, E는 N, P, As, Sb 또는 Bi이고; Y는 O, S, Se, Te 또는 NR이며; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이고; n은 1 내지 20이며; m은 1 내지 40이고; q는 1 내지 40이며, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는, 질소, 인, 비소, 안티몬 및 비스무트의 칼코게닐 또는 이미도 화합물;

n) 인터프론토겐 화합물;

o) 일반식 $(NPR_2)_X$ (식에서, R은 할로겐, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 또는 아릴 기이고; X는 2 이상이다)를 갖는 포스파젠;

p) 일반식 $A(E)X_3$ (식에서, A는 P, As, Sb 또는 Bi이고; E는 NR 또는 CR_2 이며, 여기서 R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)을 갖는 화합물;

q) 프론토겐 하이드라이드;

r) 산소, 황, 셀레늄 및 텔루륨의 원소 형태;

s) 인터칼코겐;

t) 일반식 E_nX_m (식에서, E는 O, S, Se 또는 Te이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이며; n은 1 내지 10이고; m은 1 내지 20이다)을 갖는, 하나 이상의 칼코겐 및 하나 이상의 할로겐을 함유하는 화합물;

u) 일반식 EOX_2 (식에서, E는 O, S, Se 또는 Te이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는 화합물;

v) 일반식 EOX_4 (식에서, E는 S, Se 또는 Te이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는 화합물;

w) 일반식 EO_2X_2 (식에서, E는 S, Se 또는 Te이고; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)를 갖는 화합물;

x) 황-질소 화합물;

y) 일반식 $S(NR)_nX_m$ (식에서, n은 1 내지 3이고; m은 0 내지 6이며; X는 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이고; R은 수소, 할로겐, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알킬 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 실릴 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 알콕시 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 아미노 기, 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 티올레이토 기, 또는 수소 이외의 원자의 수가 50 이하인 보릴 기이다)을 갖는 화합물;

z) 황 옥소산, 퍼옥소산, 및 이의 음이온을 함유하는 염;

- aa) 셀레늄 옥소산, 퍼옥소산, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- bb) 텔루륨 옥소산, 퍼옥소산, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- cc) 칼코겐 하이드라이드;
- dd) 불소, 염소, 브롬, 요오드 및 아스타틴의 원소 형태;
- ee) 인터할로겐, 이의 양이온을 함유하는 염, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- ff) 폴리할라이드 양이온 및/또는 음이온을 함유하는 염;
- gg) 동종리간드성 또는 이종리간드성 할로겐 옥사이드, 이의 양이온을 함유하는 염, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- hh) 옥소산 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- ii) 할로겐화 수소;
- jj) NH_4F , SF_4 , SbF_3 , AgF_2 , KHF_2 , ZnF_2 , AsF_3 , 및 HF_2^- 음이온을 함유하는 염;
- kk) 하이드로할산;
- ll) He, Ne, Ar, Kr, Xe 및 Rn 옥사이드, 이의 양이온을 함유하는 염, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- mm) He, Ne, Ar, Kr, Xe 및 Rn 할라이드, 이의 양이온을 함유하는 염, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- nn) He, Ne, Ar, Kr, Xe 및 Rn 칼코게닐 할라이드, 이의 양이온을 함유하는 염, 및 이의 음이온을 함유하는 염;
- oo) 물, 알콜, 황화수소 및 티올로 구성된 군에서 선택된 물질을 상술된 임의의 화합물 및 상응하는 음이온을 함유하는 이의 염과 반응시킴으로써 수득되는 생성물;
- pp) 유기 퍼옥사이드;
- qq) 물; 및
- rr) 이들의 혼합물.

청구항 20.

제 19 항에 있어서,

하나 이상의 전이 금속을 주기율표의 4, 5, 6, 7, 8, 9 및 10족에서 선택하는 방법.

청구항 21.

제 19 항에 있어서,

하나 이상의 유기금속 화합물의 금속을 주기율표의 1, 2, 11, 12, 13 및 14족에서 선택하는 방법.

청구항 22.

제 21 항에 있어서,

하나 이상의 유기금속 화합물을 트리알킬알루미늄, 디알킬알루미늄 할라이드 및 알킬알루미늄 세스퀴할라이드로 구성된 군에서 선택하는 방법.

청구항 23.

제 19 항에 있어서,

화합물이 일산화질소, 이산화질소, 일산화이질소, 삼산화이질소, 사산화이질소 및 오산화이질소로 구성된 군에서 선택된 질소 산화물인 방법.

청구항 24.

제 23 항에 있어서,

질소 산화물이 일산화이질소인 방법.

청구항 25.

제 19 항에 있어서,

화합물을 CO, C₃O₂, COS, SO₂ 및 SO₃으로 구성된 군에서 선택하는 방법.

청구항 26.

제 19 항에 있어서,

화합물을 O₂ 및 오존에서 선택하는 방법.

청구항 27.

제 19 항에 있어서,

하나 이상의 전자 공여체의 존재를 추가로 포함하는 방법.

청구항 28.

제 27 항에 있어서,

하나 이상의 전자 공여체가 테트라하이드로푸란인 방법.

청구항 29.

제 19 항에 있어서,

하나 이상의 할로겐화된 탄화수소의 존재를 추가로 포함하는 방법.

청구항 30.

제 29 항에 있어서,

할로겐화된 탄화수소 중 하나 이상이 클로로포름인 방법.

청구항 31.

제 20 항에 있어서,

하나 이상의 전자 공여체 및 하나 이상의 할로겐화된 탄화수소의 존재를 추가로 포함하는 방법.

청구항 32.

제 31 항에 있어서,

유기금속 조촉매 화합물이 트리메틸알루미늄이고, 전자 공여체가 테트라하이드로푸란이고, 할로겐화된 탄화수소가 클로로포름이고, 화합물이 일산화이질소인 방법.

청구항 33.

제 32 항에 있어서,

전이금속 화합물의 금속이 티타인인 방법.

청구항 34.

삭제

청구항 35.

제 19 항에 있어서,

중합 조건이 기체상인 방법.

청구항 36.

제 35 항에 있어서,

화합물이 1 내지 10,000체적ppm의 양으로 기체상 중합 매질에 존재하는 방법.

청구항 37.

제 1 항에 있어서,

중합 조건이 액상인 방법.

청구항 38.

제 1 항에 있어서,

중합 조건이 슬러리 상인 방법.

청구항 39.

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 올레핀이 에틸렌인 방법.

청구항 40.

에틸렌이 공중합체의 50중량% 이상을 구성하며, 116 내지 123°C의 DSC 용융 전이 온도, 0.880 내지 0.930g/cc의 밀도, 0 내지 6중량%의 n-헥산 추출성 및 26 내지 34의 용융 유동비를 가짐을 특징으로 하는, 에틸렌과 1-헥센의 공중합체.

청구항 41.

제 40 항에 있어서,

DSC 용융 전이 온도가 119 내지 121°C이고, 밀도가 0.905 내지 0.920g/cc이고, n-헥산 추출성이 0 내지 3중량%이고, 용융 유동비가 26 내지 32인 공중합체.

청구항 42.

에틸렌이 공중합체의 99중량% 이상을 구성하며 22 내지 26의 용융 유동비를 갖는, 에틸렌과 탄소수 3 내지 16의 올레핀과의 공중합체.

청구항 43.

에틸렌이 공중합체의 50중량% 이상을 구성하며, 116 내지 123°C의 DSC 용융 전이 온도, 0.880 내지 0.930g/cc의 밀도, 0 내지 6중량%의 n-헥산 추출성 및 26 내지 34의 용융 유동비를 가짐을 특징으로 하는, 에틸렌과 탄소수 5 내지 16의 하나 이상의 올레핀과의 공중합체.

청구항 44.

제 40 항의 공중합체로부터 제조된 필름.

청구항 45.

제 43 항의 공중합체로부터 제조된 필름.

청구항 46.

제 40 항의 공중합체로부터 제조된 제품.

청구항 47.

제 43 항의 공중합체로부터 제조된 제품.