



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년03월03일  
 (11) 등록번호 10-1711811  
 (24) 등록일자 2017년02월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08F 210/02* (2006.01) *C08F 10/02* (2006.01)  
*C08F 2/00* (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)  
*C08F 4/654* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7019990
- (22) 출원일자(국제) 2010년02월15일  
 심사청구일자 2015년02월13일
- (85) 번역문제출일자 2011년08월26일
- (65) 공개번호 10-2011-0127667
- (43) 공개일자 2011년11월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/051844
- (87) 국제공개번호 WO 2010/097305  
 국제공개일자 2010년09월02일
- (30) 우선권주장  
 09153872.8 2009년02월27일  
 유럽특허청(EPO)(EP)  
 61/209,533 2009년03월06일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
 WO2008074674 A1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
**바젤 폴리올레핀 게엠베하**  
 독일 50389 베셀링 브뤼러 스트라쎄 60
- (72) 발명자  
**브리타 디에고**  
 이탈리아 아이-44100 페라라 비아 에리조 마리  
 61/비  
**콜리나 잔니**  
 이탈리아 아이-44044 페라라 로크 카사나 비아 21  
 아프릴레 1945 넘버3
- (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 **에틸렌의 중합을 위한 다단계 공정**

**(57) 요약**

본 발명은 상이한 농도의 분자량 조절제 하에 수행되는 2 이상의 중합 단계에서 60 내지 120°C 범위의 온도에서 수행되는, ASTM 1238 에 따른 25 초과의 용융 유동 비율 F/P 를 갖는 에틸렌 중합체를 제조하기 위한 슬러리 방법으로서, 상기 방법은, (A) Ti, Mg, 할로젠을 포함하고, 수은법 및 1 μm 이하의 반경을 가지는 기공에 의하여 측정된 0.3 cm<sup>3</sup>/g 이상의 다공도 (P<sub>F</sub>) 및 BET 방법에 의해 측정된 100 m<sup>2</sup>/g 미만의 표면적을 가지는 고체 촉매 성분 및 (B) 유기알루미늄 화합물을 접촉시킴으로써 수득되는 생성물을 포함하는 슬러리 방법에 관한 것이다.

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

상기한 농도의 분자량 조절제 하에 수행되는 2 이상의 중합 단계에서 60 내지 120℃ 범위의 온도에서 수행되는, ASTM 1238 에 따른 25 초과와 용융 유동 비율 F/P 를 갖는 에틸렌 중합체를 제조하기 위한 슬러리 방법으로서, 상기 방법은, (A) Ti, Mg, 할로젠을 포함하고, 수은법 및 1 μm 이하의 반경을 가지는 기공에 의하여 측정된 0.3 cm<sup>3</sup>/g 이상의 다공도 (P<sub>F</sub>) 및 BET 방법에 의해 측정된 100 m<sup>2</sup>/g 미만의 표면적을 가지며 8 내지 35 μm 사이에 포함되는 평균 직경을 갖는 입자로 만들어진 고체 촉매 성분 및 (B) 유기알루미늄 화합물을 접촉시킴으로써 수득되는 생성물을 포함하는 촉매계의 존재 하에 실행되는 것을 특징으로 하고,

추가적으로, 상기 방법은, 수소를 분자량 조절제로서 사용하고, 상기 슬러리 방법이 2 개의 액체 충전 루프 반응기에서 수행되는 경우에 제 2 루프는 더 높은 수소 농도를 갖고, 상기 슬러리 방법이 연속적으로 연결된 2 개 이상의 연속 교반 탱크 반응기에서 수행되는 경우에는 수소 농도가 점차 감소하는 것을 특징으로 하는 슬러리 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 촉매 성분 (A) 의 다공도 (P<sub>F</sub>) 가 0.4 내지 1 cm<sup>3</sup>/g 범위인 슬러리 방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 2 개 이상의 연속 교반 탱크 반응기에서 수행되는 슬러리 방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 용융 유동 비율 F/P 가 28 초과인 슬러리 방법.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 에틸렌의 중합, 특히 특정 화학적 및 물리적 특성을 갖는 고체 촉매 성분을 포함하는 촉매계의 존재 하에 수행되는 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌의 중합을 위한 다단계 슬러리 방법에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

- [0002] 에틸렌 중합체의 제조를 위한 슬러리 중합은 반응 매질로서 비중합성 탄화수소 희석액을 사용하는 공지된 기술이다. 이러한 종류의 중합은 일반적으로 난류 반응기, 예컨대, 루프 형태의 연속 파이프 반응기 또는 연속 교반 탱크 반응기 (CSTR) 에서 수행된다. 소위 루프 반응기는 잘 알려진 것이며, 화학공학 백과사전 (the Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, vol. 16 page 390) 에 기재되어 있다. 루프 반응기 및 CSTR 에서도 LLDPE 및 HDPE 수지가 제조될 수 있다.
- [0003] MWD 는 특히 유동적 거동 및 이에 따른 용융물의 가공성 및 최종 기계적 특성에 영향을 주기 때문에 에틸렌 (공)중합체에 대한 중요 특성이다. 고속 압출 공정 및 블로우 성형에서 좁은 MWD 는 용융 균열을 야기할 수 있기 때문에, 넓은 MWD 를 갖는, 특히, 비교적 높은 평균 분자량으로 결합된 폴리올레핀이 바람직하다. 상기 요구의 결과로서, 상기 특성을 달성하기 위하여 상이한 방법들이 개발되어 왔다.
- [0004] 이들 중 하나는, 각 단일 단계에서 상이한 분자량 중합체 부분을 제조하고, 순차적으로 촉매 입자에 상이한 길이를 가진 거대분자를 형성하는 것에 기초한 다단계 공정이다.
- [0005] 상기 목적을 위해, 2 개의 반응기가 연속적으로 연결되며, 제 1 루프 반응기에서 고분자량 부분이 제조될 수 있으며, 제 2 루프 반응기에서 저분자량 부분이 제조될 수 있는 이중 루프 반응기를 사용할 수 있다. 이러한 방식으로, 넓은 분자량 분포를 가진 바이모달 중합체 또는 중합체가 제조된다. 2 개의 반응기가 평행하게 연결된 이중 루프 반응기에서 모노모달 또는 바이모달 생성물이 제조된다.
- [0006] 연속적으로 연결된 반응기를 가진 이중 루프 반응기에서 멀티모달 폴리에틸렌의 제조법은, 예를 들어, EP0649860 에 기재되어 있다. 에틸렌은 제 1 루프 반응기에 공단량체뿐만 아니라 촉매계 (즉, 활성화제와 미리 접촉된 촉매) 가 함께 주입된다. 사용될 수 있는 적합한 공단량체는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알파-올레핀, 바람직하게는 1-헥산을 포함한다. 50 내지 120 °C , 바람직하게는 60 내지 110 °C 의 온도 및 1 내지 100 bar 사이, 바람직하게는 30 내지 50 bar 의 압력에서 중합이 수행된다. 제 1 반응기에서 수득되는 에틸렌 중합체의 유동은 제 1 반응기의 1 개 이상의 침강 레그에 의해, 예컨대, 2 개의 침강 레그 (각각이 독립적으로 반응기로부터 전달되는 현탁액으로 채워지고, 고체는 중력 침강 및 배출에 의해 농축됨) 을 사용하여 제 2 반응기로 이동된다.
- [0007] 또한, 멀티모달 폴리에틸렌은 상이한 분자량을 갖는 각각의 폴리에틸렌 부분을 제조하도록 연속적으로 배열된 각각의 연속 교반 탱크 반응기에서 소정의 상이한 반응 조건 하에 수행되는 연속 슬러리 중합 단계를 포함하는 다단계 반응 순서를 통해 제조될 수 있다. 이러한 경우, 단량체 및 물질량 조절제, 예컨대, 수소는 제 1 반응기에서 현탁 매질 및 적합한 촉매, 바람직하게는 지글러 촉매의 존재 하에 제 1 반응 조건에서 우선적으로 중합되고, 이후 제 2 반응기로 이동되고, 제 2 반응 조건 하에 추가적으로 중합되고, 제조되는 폴리에틸렌이, 예컨대, 트리모달인 경우 추가적으로 제 3 반응기로 이동되고, 제 3 반응 조건 하에 상이한 분자량을 갖는 3 개의 폴리에틸렌 부분을 수득하도록 제 2 및 제 3 반응 조건과 상이한 제 1 반응 조건에서 추가적으로 중합된다. 상이한 에틸렌 중합체 부분에서 분자량의 이러한 차이는 일반적으로 중량 평균 분자량  $M_w$  로 평가된다.
- [0008] 폴리에틸렌은 종종 형태가 불규칙한 수지 분말로서 제조되며, 이는 반응기로부터 제거되어 시판 전 형태가 규칙적인 펠렛으로 압출된다. 일반적으로, 압출기는 수지 분말을 용융하고, 균질화한 후, 펠렛을 형성하기 위한 절단 전에 구멍을 통과하도록 작동된다. 이후, 펠렛은 최종 적용, 예컨대, 파이프, 섬유, 성형품에 따라 원하는 형태로 변환된다.
- [0009] 사용되는 기술과 독립적으로, 이러한 유형의 공정과 관련된 일반적인 문제는 2 이상의 단계에서 사용되는 상이한 중합 조건은 불충분하게 균질화된 제품, 특히, 매우 넓은 분자량 분포를 갖는 최종 수지가 제조될 수 있다는 것이다. 변환 공정에 제공되는 경우 소수의 비용융 입자 (겔) 을 갖는 제품이 생산되어, 매우 넓은 분자량 분포를 갖는 제품을 수득하기가 사실상 어렵다.
- [0010] 임의의 최종 사용/적용을 위하여, 이것은 파이프, 특히, 압력 파이프 등과 같은 임의의 분야에서 미적 문제만을 나타낼 수 있으나, 또한, 비용융 입자의 존재로 인한 불규칙성이 기술적 결함을 야기할 수 있기 때문에 상기 문제는 기술적인 것이다.
- [0011] EP1611175 B1 에 따르면, 상기 문제는 루프 반응기 기술에서만 20  $\mu\text{m}$  미만 내지 5  $\mu\text{m}$  초과의 입경 분포 D50 를 갖는 지글러-나타 촉매를 사용한 경우 해결될 수 있다고 주장한다. 상기 문헌에 따르면, 이와 같은 크기를 갖는 지글러-나타 촉매를 사용하는 경우 소량의 큰 중합체 입자 및 높은 침강 효과 또한 유도하는 증가된 중합

체 부피 밀도를 얻도록 한다. 또한, 작은 평균 입자 크기로 인하여, 고체 잔류 시간 및 생산성 또한 증가될 것이다. 그러나, 상기 문헌은 상이한 유형의 반응기, 예컨대, 연속 교반 탱크 반응기 (CSTR) 에서의 균일성 및 활성 문제에 관하여 언급하고 있지 않으며, 실제로 본 출원인은 상기 문헌에서 제안한 해법이 CSTR 에 기초한 기술에서 어떠한 개선점도 가져오지 못한다는 것을 시험하였다. 반면, EP1611175 B1 에서 기술한 실험은 그 크기 이외의 촉매의 특징에 관해서는 어떠한 정보도 포함하고 있지 않다. 따라서, 상기 문헌은 상이한 유형의 반응기에 적용할 수 있는 휘발성 용액을 찾는 데 도움이 되지 않는다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

**과제의 해결 수단**

**발명의 효과**

**도면의 간단한 설명**

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0012] 출원인은 임의의 물리적 및 화학적 특징을 가지는 성분을 포함한 촉매의 존재 하에 수행되는 슬러리 다단계 공정이 우수한 중합 활성을 유지하면서 상기 언급한 균질성 문제를 나타내거나 감소시키지 않고, 넓은 MWD 및 우수한 기계적 특성을 갖는 에틸렌 중합체를 제조할 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0013] 따라서, 본 발명의 목적은 ASTM 1238 조건 "F" 에 따라 측정된 용융 지수 수치 및 ASTM 1238 조건 "P" 에 따라 측정된 용융 지수 수치 중에서 25 초과의 비율인 용융 유동 비율 (F/P) 을 갖는 에틸렌 중합체를 제조하기 위하여, 60 내지 120°C 범위의 온도에서 2 이상의 중합 단계에서 수행되며, 상기 2 이상의 중합 단계 중 2 이상이 상이한 양의 분자량 조절제 하에 수행되는 슬러리 방법을 설립하는 것이며, 상기 공정은, (A) Ti, Mg, 할로젠을 포함하고, 수은법 및 1 μm 이하의 반경을 가지는 기공에 의해 측정된 0.3 cm<sup>3</sup>/g 이상의 다공도 (P<sub>F</sub>) 및 BET 방법에 의해 측정된 100 m<sup>2</sup>/g 미만의 표면적을 가지는 고체 촉매 성분 및 (B) 유기알루미늄 화합물의 존재하에 수행된다.
- [0014] 바람직하게는, 다공도 (P<sub>F</sub>) 는 0.4 cm<sup>3</sup>/g 초과이고, 바람직하게는 0.4 내지 1 cm<sup>3</sup>/g, 보다 바람직하게는 0.45 내지 0.9 cm<sup>3</sup>/g 범위이다.
- [0015] 바람직하게는, 상기 고체 촉매 성분 (A) 은 BET 방법에 의해 측정된 표면적이 30 내지 80 m<sup>2</sup>/g 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0016] BET 방법에 의해 측정된 다공도는 일반적으로 0.1 내지 0.7 cm<sup>3</sup>/g 사이, 바람직하게는 0.15 내지 0.5 cm<sup>3</sup>/g 에 포함된다.
- [0017] 바람직한 하나의 양태에 있어서, 본 발명의 촉매 성분은 염화마그네슘, 바람직하게는 이염화마그네슘, 보다 바람직하게는 활성형의 이염화마그네슘에 지지된, 1 개 이상의 Ti-할로젠 결합을 갖는 Ti 화합물을 포함한다. 본 출원의 문맥에서, 용어 염화마그네슘은 1 개 이상의 염화마그네슘 결합을 갖는 마그네슘 화합물을 의미한다.
- [0018] 본 발명의 촉매 성분에 있어서, 평균 기공 반경 수치는, 1 μm 이하의 기공에 의한 다공도를 위하여, 0.06 μm 초과이고, 바람직하게는 0.08 μm 초과이며, 보다 바람직하게는 0.0850-0.18 μm 범위이다.
- [0019] 고체 성분 (A) 의 입자는 실질적으로 구형의 형태 및 5 내지 50 μm, 바람직하게는 8 내지 35 μm, 보다 바람직하게는 10 내지 30 μm, 특히 10 내지 25 μm 사이에 포함되는 평균 직경을 갖는다. 실질적으로 구형의 형태를

갖는 입자는 큰 축과 작은 축 사이의 비율이 1.5 이하, 바람직하게는 1.3 미만인 것을 의미한다.

- [0020] 활성형의 이염화마그네슘은 비활성 염화물의 스펙트럼 (2.56 Å의 격자 간격) 에서 나타나는 가장 강한 회절선이 강도에 있어서 감소되며, 2.95 Å의 격자 간격 (d) 에서 떨어지는 반사선과 전체적 또는 부분적으로 겹쳐지는 범위까지 확장되는 X-레이 스펙트럼에 의해 특정된다. 겹쳐짐이 완료될 때, 발생된 단일의 넓은 폭의 피크가 최대 강도를 가지고, 이는 가장 강한선의 각보다 작은 각으로 이동된다.
- [0021] 본 발명의 고체 성분은, 예를 들어, 에테르, 에스테르, 아민 및 케톤 중에서 선택되는 전자 공여체 화합물 (내부 공여체) 를 포함할 수 있다. 최종 고체 촉매 성분에서 1 미만, 바람직하게는 0.5 미만의 ED/Ti 몰 비율이 되도록 소량의 공여체를 사용하는 것이 권장할만 하고, 임의의 경우에 있어서 최종 고체 촉매 성분 (A) 에서 부재하도록 많은 양의 전자 공여체 화합물을 포함하지 않는다.
- [0022] 바람직한 티탄 화합물은 화학식  $Ti(OR^{II})_nX_{y-n}$  을 가지며, 식 중, n 은 0 내지 3 까지의 수이고, y 는 티탄의 원자가이고,  $R^{II}$  는 알킬, 시클로알킬 또는 탄소수 1-8의 아릴 라디칼이고, X 는 할로젠이다. 특히,  $R^{II}$  는 에틸, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2-에틸헥실, n-옥틸 및 페닐, (벤질) 일 수 있으며; X 는 바람직하게는 염소이다.
- [0023] y 가 4 인 경우 n 은 바람직하게 0 내지 2 에서 선택되고, y 가 3 인 경우 n 은 바람직하게는 0 내지 1 에서 선택된다.  $TiCl_4$  가 특히 바람직하다.
- [0024] 고체 촉매 성분의 제조는 다양한 방법에 따라 수행될 수 있다.
- [0025] 상기에서 언급한 구형의 성분을 제조하기 위한 적합한 방법은 화합물  $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$  (식 중,  $0.3 \leq m \leq 1.7$ ,  $R^{III}$  는 탄소수 1-12 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임) 가 화학식  $Ti(OR^{II})_nX_{y-n}$  (식 중, n, y, X 및  $R^{II}$  는 상기에서 정의된 바와 같은 의미를 가짐) 의 티탄 화합물과 반응하는 단계를 포함한다.
- [0026] 상기 경우에 있어서,  $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$  는 Mg 디할라이드의 전구체를 나타낸다. 적합한  $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$  전구체는 일반적으로 다량의 알코올을 갖는 전구체를 열적 및/또는 화학적 알코올제거 공정에 적용하여 제조될 수 있다. 열적 알코올제거 공정은, 알코올 성분이 0.3 내지 1.7 의 범위의 수치로 제거될 때까지, 50 내지 150°C 에 포함되는 온도에서 질소 유동 하에 수행된다. 이러한 유형의 공정은 EP 395083 에 기재되어 있다.
- [0027] 알코올제거된 전구체는 부가물과 혼합될 수 없는 비활성 탄화 수소의 존재 하에 상기 부가물의 용융 온도 (100-130°C) 에서 교반 조건 하에 수행되는, 알코올과 염화마그네슘의 혼합에 의해 수득된다. 이후, 에멀션이 신속하게 쉐어링되며, 이에 따라 구형 입자의 형태로 부가물이 고체화된다. 구형 부가물을 제조하기 위한 대표적인 방법은, 예컨대, USP 4,469,648, USP 4,399,054, 및 W098/44009 에서 기술된다. 구형화를 위한 다른 유용한 방법은, 예컨대, USP 5,100,849 및 4,829,034 에 기재된 분무 냉각법이다.
- [0028] 티탄 화합물과  $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$  전구체와의 반응 단계에 있어서, Ti/Mg 몰비율은 화학양론적 또는 그 이상이고, 바람직하게는 상기 비율은 3 초과이다. 보다 바람직하게는 매우 과량의 티탄 화합물을 사용하는 것이다. 바람직한 티탄 화합물은 사염화티탄, 특히,  $TiCl_4$  이다. Ti 화합물과의 반응은 저온의  $TiCl_4$  (일반적으로 0°C) 에 부가물을 현탁시켜 수행될 수 있고; 혼합물을 80-140°C 까지 가온시키고, 0.5-8 시간, 바람직하게는 0.5 내지 3 시간 동안 상기 온도에서 유지시킨다. 과량의 티탄 화합물은 여과 또는 침전 및 사이펀 추출 (siphoning) 에 의해 고온에서 분리될 수 있다.
- [0029] 또한, 입도 분포는 좁고, 촉매 입자의 SPAN 은 0.7 내지 1.3, 바람직하게는 0.8 내지 1.2 에 포함된다.

**P90-P10**

**P50**

SPAN 은 비율  $P50$  의 수치로 정의되며, 식 중, P90 은 입자의 전체 부피의 90 % 가 상기 수치보다 작은 직경을 갖는 경우의 직경 수치이며, P10 은 입자의 전체 부피의 10 % 가 상기 수치보다 작은 직경을 갖는 경우의 직경 수치이며, P50 은 입자의 전체 부피의 50 % 가 상기 수치보다 작은 직경을 갖는 경우의 직경 수치이다.

- [0030] 다른 바람직한 방법에 따르면, 촉매 성분 (A) 는 (a) 알코올 성분이 2 미만의 값으로 감소되고, 바람직하게는

이염화마그네슘의 몰 당 0.5 내지 1.5 몰로 포함되는 부가물을 형성할 때까지 부가물  $MgCl_2 \cdot EtOH$  의 열적 알코올제거 단계, (b) 알코올의 OH 기와 반응할 수 있는 화학적 시약으로 열적 알코올제거된 부가물을 처리하고, 추가적으로 성분이 일반적으로 0.5 몰 미만의 수치로 감소될 때까지 부가물의 열적 알코올제거 단계 및 (c) 상기 화학적 알코올제거된 부가물을 화학식  $Ti(OR^{II})_{n-y}X_y$  (식 중, X,  $R^{II}$ , 및 y 상기에서 정의한 의미를 가지고, n 은 0 내지 4 일 수 있음) 의 Ti 화합물과의 반응 단계를 포함하는 공정에 의해 수득될 수 있다. 또한, 부가물에서 0.05 몰 미만의 수치로 알코올 성분을 감소시킴으로써 상당량의 알코올이 제거될 수 있다.

[0031] 알코올제거용 화학적 작용제를 사용한 처리는 부가물에 함유된 알코올에 존재하는 OH 기와 반응하기에 매우 충분한 양인 상당량의 상기 작용제를 사용하여 수행될 수 있다. 바람직하게는, 처리는 약간 과량의 상기 작용제를 사용하여 수행되고, 이후 작용제는 티탄 화합물과 이에 따라 수득된 지지체를 반응시키기 전에 제거된다.

[0032]  $MgCl_2 \cdot pROH$  부가물의 화학적 알코올제거를 환원 활성을 가지는 작용제, 예를 들어, Al-트리에틸과 같은 Al-알킬 화합물을 사용하여 수행하는 경우에 있어서, 존재하는 Al-트리에틸을 가능한 비활성화시켜 티탄 화합물의 환원을 방지하기 위하여, 티탄 화합물과의 반응 전에 상기 수득된 화합물을 비활성화 작용제, 예를 들어,  $O_2$  로 처리할 수 있다.

[0033] 부분적 이상으로 티탄 화합물을 환원시키고자 하는 경우, 비활성화 작용제를 사용한 처리법은 배제된다. 반면, 티탄 화합물을 많이 환원시키고자 하는 경우, 촉매 성분을 제조하기 위한 공정은 바람직하게는 환원제의 사용을 포함할 수 있다.

[0034] 반응 단계 (c) 에 있어서, 바람직하게는, 티탄 화합물은 단계 (b) 로부터 유도된 마그네슘 화합물에 비해 과량으로 사용된다. n 이 4 인 티탄 화합물이 사용되는 경우, 촉매는 또한 하나 이상의 Ti-할로겐 결합을 갖는 티탄 화합물을 촉매 상에 형성하도록 할로겐화 성능을 가진 화합물로 처리될 것이 요구된다. 이러한 화합물은 당업계에서 통상적인 것이며, 예를 들어,  $SiCl_4$ , 할로겐화 탄화수소, 할로겐화 알루미늄 알킬 화합물이 대표적인 것이다.

[0035] 본 발명의 촉매 성분 (B) 는 가능한 할로겐화된 Al-알킬 화합물로부터 선택된다. 특히, Al-트리알킬 화합물, 예컨대, Al-트리메틸, Al-트리에틸, Al-트리-n-부틸, Al-트리아이소부틸이 바람직하다. Al/Ti 비율은 1 초과이며, 일반적으로 5 내지 800 에 포함된다.

[0036] 상기 언급한 성분 (A)-(B) 은 이들의 활성을 이용할 수 있는 중합 조건 하에 반응기로 분리되어 공급될 수 있다. 0.1 내지 120 분, 바람직하게는 1 내지 60 분 범위의 기간 동안, 임의로 소량의 올레핀의 존재 하에, 상기 성분의 선-접촉을 수행하는 것이 유리할 수 있다. 선-접촉은 0 내지 90°C, 바람직하게는 20 내지 70°C 범위의 온도에서 액상의 희석액에서 수행될 수 있다.

[0037] 이와 같이 형성된 촉매계는 본 발명의 중합 공정에 직접 사용될 수 있으며, 대안적으로, 이것은 사전에 선중합될 수 있다.

[0038] 설명한 바에 같이, 넓은 분자량 폴리에틸렌을 제조하기 위한 본 발명의 방법은 상이한 양의 분자량 조절제 하에 수행되는 2 이상의 중합 단계를 포함한다. 언급한 바와 같이, 방법은 연속 교반 탱크 반응기 또는 액체 충전 루프 반응기 (liquid full loop reactor) 에서 수행될 수 있다. 공정 기술과 독립적으로, 수소는 바람직한 분자량 조절제이다.

[0039] 액체 충전 루프 반응기를 사용하는 경우, 탄화수소 슬러리 희석액은 바람직하게는 이소부탄이고, 또한 본 기술 분야에서 알려진 다른 탄화수소 희석액, 예를 들어, 헥산, 헵탄 또는 이들의 혼합물이다. 이와 관련하여, 본 방법은 상술한 바와 같이, EP 0649860 의 공정에 따라 수행되는 것이 바람직하다. 바람직하게는 저농도, 예를 들어, 0 내지 0.1 부피% 의 수소가 제 1 반응기에서 유지되고, 고농도, 예를 들어, 0.5 내지 2.4 부피% 의 수소가 제 2 반응기에서 유지된다.

[0040] 바람직하게는, 반응기 압력은 30 내지 55 bar, 보다 바람직하게는 40 내지 50 bar 범위이다. 반응기 압력은 어느 정도까지는 반응기로부터 분리되는 슬러리의 양을 조절한다. 이중 루프 반응기 공정의 한 구현예를 하기에 요약한다. 공정은 연속 공정이다. 에틸렌은 공단량제, 예컨대, 헥센-1, 수소, 촉매, 활성화제 및 방오제의 존재 하에 이소부탄에서 중합된다. 슬러리는 트로프 엘보 (trough elbow) 에 의해 연결된 수직 자켓 파이프 부분을 필수적으로 포함하는 반응기에서의 펌프에 의해 순환된다. 중합 열은 수-냉각 자켓에 의해 제거된다. 폴리에틸렌은 침강 레그 및 비연속적 방출 밸브를 통해 일부 희석액을 사용하여 반응기로부터

분리된다. 전체 회전 유동 중 소량 부분만이 배출된다. 이것은 고체 함량이 증가된 중합체 탈기 구획으로 이동된다.

[0041] 연속 교반 탱크 반응기를 사용하는 경우, 중합 공정은 바람직하게는 제 1 반응기에 설정된 최고 수소 농도를 사용하여 수행된다. 후속의 추가 반응기에서, 수소 농도는 바람직하게는 점차 감소되어 제 3 반응기에서 사용되는 수소 농도가 제 2 반응기에서 사용되는 수소 농도에 비해 낮게 된다. 현탁 매질은 일반적으로 중합 조건에서 액체인 포화 탄화수소이다. 바람직하게는, 3 개의 반응기를 사용하는 경우, 제 2 반응기 및 제 3 반응기에서 소정의 공단량체 농도를, 바람직하게는 제 2 반응기로부터 제 3 반응기까지 증가시키면서 사용한다. 상술한 바와 같이, 에틸렌 공중합체 부분이 바람직하게는 제 2 반응기 및 제 3 반응기에서 제조되는 공정들에 있어서, 에틸렌은 단량체로서 사용되고, 4 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 올레핀은 바람직하게는 공단량체로서 사용된다.

[0042] 본 발명의 폴리에틸렌 성형 조성물의 분자량 분포는 트리모달일 수 있다. 이러한 경우에 있어서, 연속된 3 개의 반응기를 제공하고 시설을 포함함으로써 유리하게 감소시킴으로써 제조 공정을 지나치게 복잡하게 하지 않으면서 상술한 특성의 유리한 조합을 얻을 수 있다. 따라서, 트리모달 폴리에틸렌 성형 조성물을 제조하기 위해, 에틸렌 중합은 바람직하게는 연속적으로 연결된 3 개의 반응기에서 수행되는 연속 슬러리 공정으로 수행되며, 바람직하게는 3 개의 반응기에는 각각 다른 반응 조건이 설정될 수 있다. 따라서, 제 1 반응에서, 촉매 화합물 (A) 및 (B) 는 바람직하게는 현탁 매질, 에틸렌 및 수소와 함께 공급된다. 바람직하게는, 어떠한 공단량체도 제 1 반응기로 주입되지 않는다. 제 1 반응기로부터의 현탁액은 이후 에틸렌, 수소 및 바람직하게는 소정량의 공단량체, 예를 들어, 1-부텐이 첨가된 제 2 반응기로 이동된다. 제 2 반응기에 공급되는 수소의 양은 바람직하게는 제 1 반응기에 공급되는 수소의 양보다 감소된다. 제 2 반응기로부터의 현탁액은 제 3 반응기로 이동된다. 제 3 반응기에서 에틸렌, 수소 및 바람직하게는, 소정량의 공단량체, 예를 들어, 1-부텐은 바람직하게는 제 2 반응기에서 사용되는 공단량체의 양보다 많은 양으로 주입된다. 제 3 반응기에서 수소의 양은 제 2 반응기에서의 수소의 양에 비해 감소된다. 제 3 반응기에서 배출된 중합체 현탁액으로부터, 현탁 매질을 분리하고, 생성된 중합체 분말을 건조시킨 후, 바람직하게는 펠렛화한다.

[0043] 폴리에틸렌은 바람직하게는 70 내지 90°C, 바람직하게는 80 내지 90°C 범위의 온도에서, 2 내지 20 bar, 바람직하게는 2 내지 10 bar 범위의 바람직한 압력에서 단량체를 중합함으로써 수득된다.

[0044] 앞서 언급한 바와 같이, 본 발명의 촉매는 넓은 분자 분포 및 양호한 거품 안정성에 의해 증명된 우수한 기계적 특성을 가진 에틸렌 중합체에서 적은 수의 겔을 생산하는 능력과 높은 활성을 조합할 수 있다. 특히, 본 발명의 방법을 사용하여 제조되는 에틸렌 (공)중합체는 28 초과, 특히 30 초과 F/P 용융 지수 비율을 가진다. 촉매의 다용성은 CSTR 및 충진 루프 반응기 (full loop reactor) 기술 모두에서 이러한 특성을 얻을 수 있게 한다.

[0045] 넓은 분자량의 최종 분자량에 따라, 에틸렌 (공)중합체는 압출물 (필름, 파이프) 과 같은 다양한 응용품을 위해 사용될 수 있거나, 사출성형된, 바람직하게는 회전 대칭형으로 마감처리된 부품, 예를 들어, 블로우 성형된 부품 또는 병을 위한 마개를 제조하기 위해 사출 성형될 수 있다.

[0046] 하기 실시예는 본 발명을 비제한적인 방식으로 추가 설명하기 위한 것이다.

[0047] **특성 해석**

[0048] 특성들은 하기 방법에 따라 측정됨:

[0049] 밀도: ISO 1183 에 따라 23°C 에서 측정, [g/cm<sup>3</sup>];

[0050] 특성들은 하기 방법에 따라 측정됨:

[0051] - 다공도 및 표면적 (질소 사용): B.E.T. 방법에 따라 측정 (장치로 Carlo Erba 사의 SORPTOMATIC 1900 사용).

[0052] - 다공도 및 표면적 (수은 사용):

[0053] 상기 측정을 Carlo Erba 사의 "Porosimeter 2000 series" 를 사용하여 수행하였다.

[0054] 다공도를 압력 하에서의 수은 흡수에 의해 측정하였다. 상기 측정을 위해, 수은의 저장고 및 고-진공 펌프 (1 · 10<sup>-2</sup> mbar) 에 연결된 눈금 팽창계 (직경 3 mm) CD<sub>3</sub> (Carlo Erba 사제) 를 사용하였다. 칭량된 양의 시

료를 팽창계에 배치하였다. 이후, 장치를 고 진공( $< 0.1 \text{ mm Hg}$ ) 하에 배치하였고, 20 분 동안 이러한 조건에서 유지시켰다. 이후, 팽창계는 수은 저장고와 연결되고, 수은은 10 cm 의 높이에서 팽창계 상에 표시된 높이에 도달할 때까지 그 내부로 천천히 유동되었다. 팽창계와 진공 펌프를 연결하는 밸브는 폐쇄되고, 이후 수은 압력을  $\text{kg/cm}^2$  까지 질소를 사용하여 점차적으로 증가시켰다. 압력의 영향 하에, 수은은 기공으로 주입되어 물질의 다공도에 따라 높이가 낮아진다.

[0055] 전체 및  $1 \mu\text{m}$  이하의 기공에 의한 다공도 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), 기공 분포 곡선 및 평균 기공 크기를 수은의 부피 감소와 적용된 압력값의 함수인 기공 분포 적분 곡선을 사용하여 직접 산출하였다 (이러한 모든 데이터는 C. Erba 사의 "MILESTONE 200/2.04" 프로그램이 설치된 컴퓨터와 연결된 기공도 측정기에 의해 제공되고 설명됨).

[0056] - MIF 유동 지수: ASTM-D 1238 조건 E

[0057] - MIF 유동 지수: ASTM-D 1238 조건 P

[0058] - 부피 밀도: DIN-53194

[0059] **실시예 1**

[0060] **고체 성분 (A) 의 제조**

[0061] **구형의  $\text{MgCl}_2\text{-EtOH}$  부가물의 제조**

[0062] 염화마그네슘 및 구형이면서 약  $12 \mu\text{m}$  의 평균 크기를 가지는 약 3 mol 의 알코올을 함유하는 알코올 부가물을 USP 4,399,054 의 실시예 2 에 기재된 방법에 따라 제조하였다.

[0063] 일반적인 방법에 따라 제조된 구형의 지지체를, 약 25 % 의 잔류 에탄올 함량 (각  $\text{MgCl}_2$  몰에 대해 에탄올 1.1 몰) 을 갖는 구형의 입자들이 수득될 때까지,  $50\text{-}150^\circ\text{C}$  온도 범위에 걸쳐  $\text{N}_2$  스트림 하에 열처리시켰다.

[0064] 질소로 퍼지된 2 l 의 4-목 둥근 플라스크에 1 l 의  $\text{TiCl}_4$  를  $0^\circ\text{C}$  에서 주입하였다. 이후, 상술한 바에 따라 제조된, 25 중량% 의 에탄올을 함유한 70 g 의 구형의  $\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$  부가물을 동일한 온도에서 교반 하에 첨가하였다. 온도를 2 시간 동안  $140^\circ\text{C}$  까지 승온시키고, 60 분 동안 유지시켰다. 이후, 교반을 중단하고, 고체 생성물을 침적시키고 상등액을 사이펀으로 추출하였다. 이후, 고체 잔류물을  $80^\circ\text{C}$  에서 헵탄으로 1 회,  $25^\circ\text{C}$  에서 헥산으로 5 회 세척하였고,  $30^\circ\text{C}$  에서 진공 하에 건조시키고, 분석하였다.

[0065]  $0.1546 \mu\text{m}$  의 평균 기공 반경을 이용한 Hg 다공도는  $0.574 \text{ cm}^3/\text{g}$  이었고, 한편 표면적은  $65 \text{ m}^2/\text{g}$  이었다.

[0066] **에틸렌의 중합**

[0067] 에틸렌의 중합은 연속하여 연결된 3 개의 연속 교반 반응기에서 연속 공정으로 수행되었다. 상술한 바에 따라 제조된 촉매를 현탁 매질로서 충분한 헥산, 조촉매로서 트리에틸알루미늄, 에틸렌 및 수소와 함께  $14.3 \text{ mmol/h}$  의 양으로 제 1 반응기에 주입하였다. 에틸렌의 양과 수소의 양은  $\text{H}_2/\text{C}_2$  비율이 3.78 이 되도록 설정되었다. 제 1 반응기에서의 중합은  $84^\circ\text{C}$  의 온도에서 수행되었다.  $\text{H}_2/\text{C}_2$  비율이 0.13 이고 재순환되는 현탁 매질에 용해된 물질을 통해 첨가된  $450 \text{ g/h}$  의 1-부텐이 주입된 제 2 반응기로 제 1 반응기로부터의 현탁액을 이동시켰다. 제 2 반응기에서의 중합은  $85^\circ\text{C}$  의 온도에서 수행되었다. 제 2 반응기로부터의 현탁액을 추가적인 중간의  $\text{H}_2$  감압화를 통해  $\text{H}_2/\text{C}_2$  비율이 0.001 인 제 3 반응기로 이동시켰다. 또한, 제 3 반응기에서  $3700 \text{ g/h}$  의 1-부텐을 제 3 반응기로 주입하였다. 제 3 반응기에서의 중합은  $85^\circ\text{C}$  의 온도에서 수행되었다. 제 3 반응기로부터 배출된 중합체 현탁액으로부터 현탁 매질을 분리하였고, 남아 있는 중합체 분말을 건조시키고 펠렛화하였다. 중합 결과는 표 1 에 기술하였다.

[0068] **비교예 1**

[0069] 촉매 성분 (A) 가  $322 \text{ m}^2/\text{g}$  의 BET 표면적을 가지는 과립의 촉매인 유일한 차이점을 갖는 실시예 1 에 기재된 바와 같이 중합을 수행하였다.

[0070] 중합 결과는 표 1 에 기술하였다.

[0071] **실시예 2 - 이중 루프 슬러리 공정에서의 중합**

[0072] 실시예 1 에 기재된 바에 따라 제조된 촉매를 슬러리 상으로 작동되는 중합 플랜트에서 시험하였다. 공정 설정은 연속적으로 연결된 2 개의 루프 반응기로 구성되었다.

[0073] 이소부탄은 중합을 위한 탄화수소 희석액으로 사용되었고, 한편 에틸렌, 1-헥센, 수소, 알루미늄 알킬 (트리이소부틸알루미늄) 및 상기 촉매를 제 1 루프 반응기로 주입하였다. 제 1 단계에서 공중합체가 형성된 후, 혼합물을 제 1 반응기로부터 연속적으로 배출시키고, 에틸렌 및 수소 또한 공급된 제 2 루프로 주입하고, 최종 원하는 생성물을 내부에서 형성하기 위하여 중합을 수행하였다.

[0074] 현탁액을 제 2 반응기로부터 연속적으로 배출시키고, 압력 하에 최종 환원하고 증기를 제거함으로써, 반응물과 용매를 증발시켰다. 조성물을 추가적으로 건조시켜 분말 형태로 회수하였다. 특정 중합 조건을 표 2 에 명시하였다.

[0075] 본 발명의 구현예에서 수득된 수지는 필름 적용에 특히 유용한 결과를 나타냈다.

[0076] 표 1

실시예	활성 (Kg/g)	벌크 밀도 Kg/l	MIP	MIF/MIP	거품 안정성	겔
1	12.5	0.37	0.31	31	우수	소량
비교예 1	14	0.34	0.25	25	낮은	중간량

[0077]

[0078] 표 1

반응기 #1 (참고: H2 및 C6- 는 IV 및 Eff. 밀도에 매칭됨)						
T (°C)	C <sub>2</sub> (Kg/h)	Eff. 밀도 (g/cc)	AIR3 (유형)	Cat. 사용량 (g/g)	PE Int. 밀도 (dL/g)	HMW 부분 (wt%)
75	5.0	0.938	Tiba	10.400	5.9	52.0

[0079]

반응기 #2 (참고: H2 는 IV 에 매칭됨)						
T (°C)	C <sub>2</sub> (Kg/h)	C <sub>6</sub> (g/h)	Eff. 밀도 (g/cc)	Cat. 사용량 (g/g)	PE Int. 점도 (dL/g)	HMW 부분 (wt%)
95	5.2	부재	0.9474	20.000	3.4	48.0

[0080]