

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>C08F 10/02

(11) 공개번호 특2001-0040769

(43) 공개일자 2001년05월15일

(21) 출원번호	10-2000-7008658				
(22) 출원일자	2000년08월08일				
번역문제출일자	2000년08월08일				
(86) 국제출원번호	PCT/N01999/00044	(87) 국제공개번호	WO 1999/40131		
(86) 국제출원출원일자	1999년02월09일	(87) 국제공개일자	1999년08월12일		
(81) 지정국	AP ARIP0특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 감비아 짐바브웨				
EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄					
EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 핀란드 사이프러스					
OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비쓰					
국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 미국 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투칼 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 이스라엘 시에라리온 그레나다 인도 인도네시아 유고슬라비아 가나 크로아티아 짐바브웨 감비아					

(30) 우선권주장 19980552 1998년02월09일 노르웨이(NO)

(71) 출원인 보레알리스 테크놀로지 오와이  
핀란드 포르부 피.오. 박스 330 (우편번호:06101)

(72) 발명자  
 폴레스태드, 아릴드  
 노르웨이엔-3960슈타델래담스티엔10  
 알름퀴스트, 비다  
 노르웨이엔-3928포르스그룬라스켄룬트베이엔49  
 옴문트젠, 에스펜  
 노르웨이엔-3970랑게준드포스트베이엔11  
 드령, 토어  
 노르웨이엔-3261라르빅콩스바카에전30

(74) 대리인 주성민, 김영

**심사청구 : 없음****(54) 이중 활성부위 촉매를 사용하여 제조한 폴리에틸렌****요약**

본 발명은 분자량이 5000g/mol 미만인 저분자량 중합체의 함량이 제조된 중합체의 12 중량% 미만이고, 측정된 용융 강도가 하기 수학식 1을 만족시키는 훌-오프(haul-off: H0) 값으로 나타내어짐을 특징으로 하는, 촉매의 존재 하에서 에틸렌의 단독중합 또는 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀의 공중합에 의해서 제조된 폴리에틸렌을 제공한다.

&lt;수학식 1&gt;

$$H_0 \propto K_1 \cdot \eta_{0.05} + K_2$$

상기 식에서,  $K_1$ 은  $9 \cdot 10^{-5}$ 이고,  $K_2$ 는 0.4이다.**색인어**

이중 활성부위 촉매, 메탈로센, 크롬 옥사이드, 낮은 용융 점도, 높은 용융 강도

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 에틸렌의 촉매적 중합, 선택적으로는 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀의 촉매적 공중합에 의해 제조한 선형 폴리에틸렌에 관한 것이다.

### 배경기술

중합 조건 및 중합 촉매를 적당하게 선택함으로써 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)과 같은 선형 폴리에틸렌에게 특정한 성질을 부여할 수 있는데, 중합 촉매중에서도 크롬 옥사이드와 메탈로센 촉매가 상업적으로 가장 중요하다. 크롬 옥사이드 촉매는 그의 활성부위(active site)의 전파(propagation) 속도와 연쇄 이동(chain transfer) 속도가 상이하다는 것을 특징으로 한다. 더욱이, 이 활성부위들의 공단량체(comonomer) 전파 속도와 에틸렌 전파 속도가 상이하다. 그 결과, 이렇게 제조된 중합체는 거대분자들 사이에 불균일하게 분배된 공단량체(촉매)를 가질 수 있다. 그 결과, 중합체는 넓은 분자량 분포를 갖고 우수한 가공성을 가질 것이다. 활성부위들 모두가 동일하게 때문에 종종 단일 활성부위 촉매(single site catalyst: SSC)라고도 불리는 메탈로센 촉매는, 좁은 분자량 분포를 갖고 중합체 주쇄를 따라 공단량체와 측쇄가 균일하게 분배된 중합체를 생성시킨다. 이러한 중합체는 높은 충격 강도, 우수한 투명도 및 높은 고온 점착성과 같은 바람직한 성질을 갖는다. 이러한 중합체들의 주된 단점은 좁은 분자량 분포로 인해 가공성이 좋지 않다는 것이다. 크롬 옥사이드에 의해 제조된 중합체(이하 크롬 옥사이드계 중합체라 함)와 메탈로센에 의해 제조된 중합체(이하 메탈로센계 중합체라 함)의 성질을 합하면 많은 용도에서 매우 바람직하게 될 것이며, 특히 조절된 이정 분포(bimodal)의 혹은 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌은 압출(extrusion)에 의한 중합체 가공에 있어 바람직할 것이다. 이러한 폴리에틸렌은 전형적으로, 상이한 조건에서 연속적으로 수행되는 두 개의 반응기에서 연속 중합에 의해 제조된다. 또 다른 방법은 상이한 촉매들의 조합을 사용함을 포함하여, 개별된 촉매의 존재하에서 중합을 수행하는 것이다. 그러나, 상이한 촉매들을 조합할 때, 이들은 종종 서로를 불활성화시키는 경향이 있다.

US 3,378,536은 (a) 예를 들면 실리카에 침착된 크롬 및 (b) 크롬 또는 바나듐 아렌(이때 아렌은 방향족, 선택적으로는 치환된  $C_6$  고리이다)으로 이루어진 이성분 촉매 시스템을 사용하여 에틸렌을 중합하는 방법을 개시한다. 이 두 가지 성분은 바람직하게는 개별적으로 중합 반응기에 공급된다.

EP 088 562는 크롬이 침착된 실리카 지지체를 포함하는 개별된 중합 촉매를 개시한다. 크롬을 무수 공기중에서 산화시킨 후, 크롬을 전이금속 화합물과 접촉시킴으로써 개질시킨다. 이렇게 제조한 폴리에틸렌은 상당 수준의 분지도를 갖고 중간 내지 넓은 정도의 분자량 분포를 갖는다.

US 5330950 및 US 5408015는  $MgO$ -지지된 지글러 촉매 및 크롬 옥사이드 촉매를 포함하는 촉매 혼합물을 사용하여 제조한, 넓은 분자량 분포를 갖는 에틸렌 중합체에 관한 것이다.

EP 339571은 (A) 티탄 또는 크롬 화합물이 침착된 실리카 지지체를 포함하는 촉매 성분; (B) 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 성분; 및 (C) 알루미늄, 예를 들면 MAO인 촉매 성분으로 이루어진 촉매 시스템을 사용하여 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌을 제조하는 방법을 개시한다. MAO와 메탈로센은 촉매 지지체내로 함침되지 않으므로 촉매는 진정한 이중 활성부위 촉매는 아니다. 이러한 두 가지 유형의 촉매 부위 또는 전구체 부위는 서로에게 직접 노출되어 있지는 않다. 이 특허에는  $Cr^{6+}$ 에서  $Cr^{2+}$ 로의 예비환원(prereduction)에 대한 어떠한 언급도 없다. 이러한 중합을 통해서 낮은 분자량 분포의 중합체를 바람직하지 않은 정도로 포함하는 중합체가 생성된다.

WO 96/14154는 하소된 실리카 지지체에 디부틸마그네슘, 1-부탄올 및  $TiCl_4$ 가 함침되고, 또한 MAO 및  $(BuCp)_2ZrCl_2$ 가 함침된 이중 활성부위 촉매를 개시한다. 비-메탈로센 및 메탈로센 전이금속 성분 둘다를 포함하는 상기 촉매는 단일 반응기내에서 에틸렌의 중합에 사용되어 이정 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌이 생성되게 한다.

본 발명의 목적은 조절된 이정의 또는 넓은 분자량 분포를 갖는 에틸렌 중합체를 제공하는 것이다. 이러한 폴리에틸렌은 크롬 옥사이드와 메탈로센 촉매의 성질을 둘다 갖는 신규한 이중 활성부위 촉매를 사용하여 제조한다. 이러한 촉매를 사용하는 것의 가장 큰 장점은 이 촉매가 크롬계 폴리에틸렌과 메탈로센계 폴리에틸렌을 동시에 생성시켜 한가지의 동일한 중합체 입자로서 혼합되게 한다는 것이다. 중합된 중합체 입자는 가공되면 균일한 중합체 용융물이 된다. 이러한 신규한 이중 활성부위 촉매를 사용하면 광범위한 용도에 사용할 수 있는 폴리에틸렌 수지를 만들 수 있다. 이 수지는 특히 우수한 압출성을 나타내며, 특히 필름 블ロー(film blowing) 및 발포 성형(foaming), 선택적으로는 취입 성형(blow moulding) 및 파이프 압출(pipe extrusion)에 의한 가공에 적합하다.

### <발명의 요약>

따라서 본 발명은 분자량이 5000g/몰 미만인 저분자량 중합체의 함량이 제조된 중합체의 중량의 12% 미만이고, 측정된 용융 강도가 하기 수학식 1을 만족시키는 훌-오프(haul-off: HO) 값으로 나타내어짐을 특징으로 하는, 촉매의 존재하에서 에틸렌의 단독중합 또는 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀의 공중합에 의해서 제조된 폴리에틸렌을 제공한다:

$$HO \rangle K_1 \text{찹} \eta_{0.05} + K_2$$

상기 식에서,  $K_1$ 은  $9 \cdot 10^{-5}$ 이고,  $K_2$ 는 0.4이다.

폴리에틸렌을 바람직하게는 (a) 85 중량% 이상의 실리카를 함유하는 무기 지지체와 조합된, 주로 이가 산화 상태에 있는 크롬 옥사이드를 포함하는 크롬 옥사이드 촉매, (b) 헤테로 원자를 함유할 수도 있고 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 하나이상의 사이클로펜타디에닐 고리(두 개의 사이클로펜타디에닐 고리가 존재할 경우, 이들은 다리(bridge)를 통해 서로에게 결합될 수 있다)가 다리를 통해 전이금속에 결합되고, 선택적으로는 또 다른 치환되거나 치환되지 않은 고리 구조에 연결된 전이금속 화합물 및 (c) 알루미녹산인 촉매 활성화제를 포함하는 개질된 입상 촉매의 존재하에서 단일 중합 공정을 통해 중합한다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 촉매에 의해 제조된 폴리에틸렌의 전형적인 분자량 분포(그래프 I), 단일 활성부위 촉매에 의해 제조된 폴리에틸렌의 전형적인 분자량 분포(그래프 II) 및 개질된 크롬 촉매에 의해 제조된 폴리에틸렌의 전형적인 분자량 분포(그래프 III)를 보여주는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 3가지 폴리에틸렌의 분자량 분포 곡선(두꺼운 선) 및 종래 기술의 폴리에틸렌의 분자량 분포 곡선(가느다란 단색 선)을 보여준다.

도 3은 본 발명의 폴리에틸렌 및 촉매적 중합된 다양한 시판 폴리에틸렌의 용융 강도와 용융 정도를 보여주는 그래프이다.

### 발명의 상세한 설명

본원에서, "폴리에틸렌"이란 에틸렌 단독중합체 및 공중합체 둘다를 일컫는다. 따라서, 에틸렌을 단독으로 중합시키거나 20중량% 이하의 공단량체 또는 상이한 공단량체들로 된 혼합물과 중합시킬 수 있다. 공단량체로서는, 화학식이  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (여기서 R은 1 내지 18개, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소 라디칼이다)인 모든 중합 가능한  $\alpha$ -올레핀을 사용할 수 있다. 특히 바람직한  $\alpha$ -올레핀의 예는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐이다. 스티렌 및 노르보르네노도 공단량체로 사용할 수 있다.

중합을 배치(batch) 반응기 또는 가장 바람직하게는 연속 반응기와 같은 임의의 종래의 반응기에서 수행할 수 있다. 본 발명의 촉매는 모든 유형의 올레핀 중합, 특히는 기상 중합 및 혼탁액 중합에 사용하기에 적합하다.

중합에 사용되는 촉매는 지지체에 접합된, 활성화제 뿐만 아니라 크롬 및 단일 활성부위 촉매 둘다를 함유한다. 적합한 촉매 지지체는 특정 무기 산소-함유 화합물이며, 바람직하게는 실리카, 알루미나 및 실리카/알루미나로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 85 중량% 이상의 실리카를 함유하는 실리카-기재의 지지체이다.

적당량의 크롬 화합물을 지지체 표면에 접합시킴으로써 촉매 전구체를 제조한다. 소량의 티탄 및/또는 알루미늄 화합물도 크롬 화합물과 함께 또는 별도로 도입될 수 있다. 사용되는 크롬 화합물은 임의의 적당한 크롬 염이거나 산화되면 크롬 옥사이드가 될 수 있는 무기 또는 유기 크롬 화합물이다. 무기 지지체와 혼합될 크롬 화합물의 양은 무기 지지체의 중량을 기준으로 금속성 크롬에 대해 계산할 때, 최종적으로 0.001 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2.0 중량%의 크롬을 얻을 정도로 충분해야 한다. 크롬 화합물을 바람직하게는 무기 산소-함유 화합물과 공침(coprecipitation)시켜 크롬 화합물을 지지체 표면에 접합시킨 후, 이 침전을 촉매 입자가 되게 성형시킨다. 함침이 종결되면, 임의의 가능한 잔여 용매를 제거하여 무수 고체를 얻는다.

이러한 고체 크롬 옥사이드/지지체 촉매 전구체는 수많은 제조사에 의해 시판되고 있다. 그 제조법에 대해 보다 상세하게 설명할 필요는 없을 것으로 생각된다. 유용한 촉매 전구체의 평균 입경은 바람직하게는 약 10 내지  $150\mu\text{m}$  이상이고, 더욱 바람직하게는 20 내지  $120\mu\text{m}$ 이며 입경 분포는 좁은 정도에서 넓은 정도까지이다. 입자는 혼탁액의 분사 건조에 의하면 구형일 수도 있고, 고체 재료의 분쇄에 의하면 불규칙한 형태를 가질 수도 있다. 최종 촉매 성분 입자는 표면적이 150 내지  $600\text{m}^2/\text{g}$ , 더욱 바람직하게는 400 내지  $550\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 공극 부피가 1 내지  $30\text{m}^3/\text{g}$ 어야 한다.

이렇게 수득된 촉매 전구체를 사용전에 활성화시켜야 한다. 이를, 무수 공기 또는 기타 산소-함유 기체중에서 400 내지  $950^\circ\text{C}$ , 바람직하게는 550 내지  $900^\circ\text{C}$ 의 온도에서 10분 내지 72시간, 바람직하게는 2 내지 20시간 동안 전구체를 하소시킴으로써 수행한다. 산화된 촉매 전구체를 바람직하게는 일산화탄소 또는 일산화탄소와 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 성분의 혼합물을 사용하여 환원시킬 수 있다. 환원을 통상적으로는 300 내지  $500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 5분 내지 48시간, 바람직하게는 1 내지 10시간동안 수행한다. 환원이 종결되면, 함유된 크롬의 대부분이 바람직하게는 이가 산화 상태에 있게 된다. 이러한 환원 단계는 필수적인 것은 아니다. 환원되지 않은 크롬 옥사이드는 중합동안에 올레핀 단량체에 의해 결국 환원될 것이다. 이 경우 단 하나의 단점이라면 크롬 옥사이드 촉매가 폴리에틸렌을 생성시키기 시작하기 전에 유도기(induction period)가 있다는 것이다. 크롬 옥사이드/지지체 촉매 성분이 환원된 상태라면, 건조 분말이든지 알칸과 같은 무수 무산소 탄화수소 용매에 용해된 혼탁액인지에 상관없이 불활성 조건에서 보관해야 한다.

본 발명은 임의의 특정한 크롬 옥사이드/지지체 촉매의 제조 공정으로만 제한되지는 않는다. 그러나, 어떤 중합체 성질은 크롬 촉매의 제조 동안에 가해진 특정 조건에 따라 변할 수 있다.

이어서 위와 같이 수득된 크롬 옥사이드/지지체 촉매에 전이금속에 결합된 하나이상의 사이클로펜타디에닐 고리를 포함하는 전이금속 화합물을 함침시킨다. 이 사이클로펜타디에닐 고리는 헤테로 원자를 함유할 수 있고, 치환되거나 치환되지 않은 것일 수 있다. 사이클로펜타디에닐 고리는 전이금속에 직접 결합되거나, 분자를 통해 결합될 수 있다. 또한, 사이클로펜타디에닐 고리는 선택적으로는 그 자체가 치환되어 있을 수도 있는 다른 고리 구조물에 연결되어 있을 수도 있다. 두 개의 사이클로펜타디에닐 고리가 존재하는 경우, 이들은 서로 분자를 통해 결합될 수 있다. 이러한 전이금속 화합물은 종종 일반적으로는 "메탈로센(metallocene)"라고도 불려진다. 본 발명에서 유용한 많은 상이한 메탈로센종에서도, 특히 바람직한 화합물은 전이금속이 티탄, 지르콘 및 하프늄으로부터 선택된 것이다. 또한 바람직하게는 알콕시, 아미드 및 하이드로카빌 라디칼, 할로겐

및 하이드라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이상의 리간드가 전이금속에 결합될 것이다. 최종 촉매가 제조되는 동안에, 촉매 활성화제 및/또는 단량체의 작용으로 이 리간드의 일부 또는 전부가 전이금속 화합물을 떠나는 것으로 생각된다.

상기 조성을 갖는 적합한 메탈로센 화합물은 당해 기술 분야에 공지되어 있으며, 이미 공개된 공보(예를 들면 전술한 WO 96/14154를 참조)에 언급되어 있다. 바람직한 메탈로센 화합물은 비스-(알킬사이클로펜타디에닐)-전이금속 할라이드, 바람직하게는 비스-(n-부틸사이클로펜타디에닐)-지르코늄 디-클로라이드 또는 비스-(n-부틸사이클로펜타디에닐)-하프늄 디클로라이드이다. 메탈로센 촉매를 종종 "단일 활성부위 촉매(single site catalyst)"라고도 하며 SSC라고 약한다. 단일 활성부위 촉매에 의해 제조된 중합체는 그의 중량 평균 분자량( $M_w$ )과 그의 수 평균 분자량( $M_n$ )의 비( $M_w/M_n$ )가 4보다 작은 중합체로서 정의된다. 지지된 메탈로센 촉매의 제조 방법은 본 출원인이 이미 출원한 노르웨이 특허출원 제 960898 호에 개시되어 있고, 이 내용은 본원에서 참고문헌으로 인용된다. 이렇게 수득된 본 발명의 촉매 입자는 우수한 형태를 갖는 중합체 입자를 생성시킬 것이다.

촉매는 또한 활성화제 성분, 예를 들면 알루미녹산 또는 이온성 활성화제, 바람직하게는 알루미녹산, 가장 바람직하게는 메틸알루미녹산(MAO)을 포함해야 한다. 알루미녹산을, 메탈로센 화합물의 침착과 동시에 또는 그 전후에, 활성화된 크롬 옥사이드/지지체 촉매상에 침착시킬 수 있다. 가장 편리하게는 알루미녹산과 메탈로센 둘다를 톤루엔과 같은 용매에 용해시키고 이 톤루엔 용액을 크롬 옥사이드/지지체 촉매에 함침시킨다. 마지막으로 바람직하게는 불활성 대기중에서 용매를 증발시켜 재가하면 촉매가 사용 가능한 상태가 된다. 이 최종 촉매는 크롬, 지르콘 또는 하프늄과 알루미늄 둘다를 함유할 것이다. 본 발명의 촉매의 한 실시양태에서, 촉매의 총 중량을 기준으로 금속에 대해 계산했을 때, 촉매는 0.2 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.4 내지 1 중량%의 크롬, 0.05 내지 0.6 중량%, 바람직하게는 약 0.2중량%의 지르콘, 및 5 내지 20 중량%, 바람직하게는 약 5 중량%의 알루미늄을 함유한다.

본 발명의 촉매는 높은 중합 활성을 보여준다. 이는 상이한 촉매 부위들은 서로 긴밀하게 접촉한 상태로 종종 상호 불활성화를 일으키기 때문에 놀라운 일이다. 더욱이, 적어도 크롬 옥사이드 부위를 MAO 피복층이 물리적으로 접근하기가 불가능할 것으로 생각된다. 그러나, 이 촉매는 크롬 옥사이드계 폴리에틸렌과 메탈로센계 폴리에틸렌 둘다를 동시에 생성시킨다는 사실을 실험을 통해 알 수 있었으며, 이것은 본 발명의 촉매의 독특한 특성이다. 촉매상의 크롬 부위는  $\text{Cr/SiO}_2$  촉매와 유사하게 작용하며, 고 평균 분자량 및 넓은 MWD를 갖는 폴리에틸렌을 생성시키는 반면에, 촉매상의 메탈로센 부위는 크롬 부위와는 독립적으로 작용하며 보다 낮은 평균 분자량 및 좁은 MWD를 갖는 폴리에틸렌을 생성시킨다. 따라서, 각 중합체 입자는 크롬계 중합체와 메탈로센계 중합체 둘다를 함유할 것이며, 총 중합체의 중량을 기준으로 단일 활성부위 촉매계 중합체를 바람직하게는 40% 이상, 더욱 바람직하게는 60% 이상으로 함유할 것이다. 최종 중합체 수지는, 한 활성부위가 용액에 용해된 촉매 시스템에 의해 제조된 중합체 수지와 비교해 볼 때, 탁월한 형태를 갖는다. 따라서 최종 중합체는 가공되며 균일한 용융물을 생성시킬 것이다.

촉매를 중합 반응기에 연속적으로 공급하여 중합 공정을 개시하기 전에, 선택적으로는 당해 기술 분야에 잘 공지된 방법에 따라 촉매를 소량의 에틸렌과 예비중합시킬 수도 있다. 일반적으로는, 중합을 약 110°C보다 낮은 온도 및 70bar 이하의 총 압력하에서 수행한다. 수소를 사용하여 중합체의 분자량 및 용융 지수를 조절하는 반면 공단량체를 사용하여 폴리에틸렌 주쇄상의 분지도를 조절하여 폴리에틸렌의 밀도를 조절한다. 전술한 중합 변수들은 당해 기술 분야에 잘 공지되어 있으며 중합에 대해 보다 상세하게 설명할 필요는 없다고 생각된다. 전형적인 중합 조건을 실시예에 기술하였다.

본 발명의 촉매에 의해 제조된 폴리에틸렌은 메탈로센계 폴리에틸렌과 동일한 수 평균 분자량( $M_n$ ) 및 크롬계 폴리에틸렌과 동일한 분자량 분포(MWD)를 가질 수 있다. 따라서, 폴리에틸렌은 넓은 MWD를 갖고, MWD 그래프의 저분자량 부분 및/또는 고분자량 부분에서 다소 뚜렷한 테일(tail)을 갖는다.

도 1에서, 두 개의 그래프 I(점선)은 본 발명의 폴리에틸렌의 전형적인 분자량 분포를 나타낸다. 그래프 II(가느다란 단색 선)는 단일 활성부위 촉매(비교 실시예 3)에 의해 제조된 전형적인 폴리에틸렌의 분자량 분포를 나타내고, 그래프 III(두꺼운 단색 선)은 크롬 촉매(비교 실시예 4)에 의해 제조된 폴리에틸렌의 분자량 분포를 나타낸다.

도 2는 본 발명의 실시예 2, 5 및 6에서 수득된 폴리에틸렌의 분자량 분포를 나타낸다. 분자량 변화는 중합 조건 및 촉매의 전처리에서의 변화를 반영한다. 본 발명에서 제조된 폴리에틸렌은 고분자량 중합체(예를 들면  $M_w$ 가  $10^6$ 보다 큰 중합체)의 특정 분획을 함유한다는 점에서 메탈로센계 폴리에틸렌과는 다르다. 도 1의 그래프 II에서 보는 바와 같이, 메탈로센계 폴리에틸렌은 이러한 고분자량 중합체 분획을 갖지 않는다. 또한, 본 발명의 폴리에틸렌은 크롬계 폴리에틸렌에 비해 비교적 적은 양의 저분자량 중합체 분획을 함유한다. 본 발명의 폴리에틸렌에 대한 MWD 곡선의 왼쪽 직선 부분을 연장하면 MW값이 약 5000인 가로절편을 얻게 된다. 본 발명에서, 분자량이 약 5000g/mol보다 작은 중합체의 중량 분획을 중합체의 초저분자량 중량 분획(very low molecular weight fraction: VLMWF)이라고 정의한다. 이 양은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 결정한다. 본 발명의 폴리에틸렌은 중합체의 중량을 기준으로 초저분자량 분획을 12 중량% 미만, 바람직하게는 7 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 5 중량% 미만으로 함유한다. VLMWF는 작아야 하는데, 왜냐하면 저분자량 중합체는 연기 및 악취를 발생시키고 압축 공정 동안에 다이에 플레이트-아웃(plate-out)을 유발시키는 등과 같이, 가공 동안에 문제를 일으키기 때문이다. 도 2는 또한 본 발명에서 사용된 촉매와 유사하게 생긴 종래 기술의 촉매(비교 실시예 8)에 의해 제조된 폴리에틸렌의 MWD 그래프를 보여준다. 이 공지된 촉매는 본 발명의 촉매와 유사한 촉매 성분을 함유하지만, 성분들이 본 발명에서와 같이 한 촉매 입자로 합해지지는 않는다. 비교 실시예 8의 폴리에틸렌의 MWD 그래프는 높은 비율의 저분자량 중합체 분획을 보여준다.

본 발명의 폴리에틸렌은 위에서 설명한 중합 조건에 따라, 밀도가 910 내지 960 kg/m<sup>3</sup> 이상이고, 용융 지수(MER<sub>2</sub>)가 0.01 내지 100 g/10분, 바람직하게는 0.1 내지 60 g/10분(ASTM 1238의 방법에 따라 결정)이다. 본 실시예에서 사용된 크롬과 메탈로센 둘다는 주로 장쇄 분지가 없는 폴리에틸렌을 생성시킬 것이다. 바람직하게는 전체 중합체는 본질적으로 이러한 장쇄 분지를 갖지 않는다.

본 발명의 폴리에틸렌의 신규한 특성은 고 용융 강도와 저 용융 점도의 유리한 조합이다. 용융 강도는 중합체

용융률에 신장 응력이 가해질때 신장에 저항하는 능력이다. 고 용융 강도는 통상적으로는 변형 경화(strain hardening), 다시 말해 추가로 신장시키는데 필요한 응력은 이미 획득된 신장 정도에 따라 증가하는 현상과 연관된다. 중공 성형의 경우 높은 용융 강도가 특히 중요하다. 용융 강도가 나쁜 경우, 용융된 파리손(parison)은 주형이 닫히기도 전에 들어지거나 노면으로 떨어지기까지 한다. 어떤 섬유 분야에서는 불론(blown) 필름 및 진공 성형 공정에서도 용융 강도 및 전단 경화(shear hardening)는 중요한 요소이다. 레오메터(rheometer)내의 모세관 다이를 통해 폴리에틸렌을 압출시킴으로써 용융 정도를 결정한다. 동시에 이 압출된 모노필라멘트(monofilament)를 신장시켜 그의 용융 강도를 측정한다. 종종 "홀-오프(haul-off)" 방법이라고 하는 이 시험을 아래에 상세하게 기술하였다. 도 3은 이 방법에 의해 얻어진 시험 결과를 보여준다. 용융 강도를 중합체 용융률의 정도에 대해 도시하였다.

본 발명의 폴리에틸렌은 다음 수학식 1을 만족시키는 훌-오프 강도( $H_0$ )에 의해 특성지워진다:

〈수학식 1〉

$$H_0 > K_1 \cdot \eta_{0.05} + K_2$$

상기 식에서,  $H_0$ 는 실제로 측정된 용융 강도(g)이고,  $\eta_{0.05}$ 는 전단 속도  $0.05\text{s}^{-1}$ 에서의 용융 정도( $\text{Ns/m}^2$ )이고,  $K_1$ 는  $9 \cdot 10^{-5}$  내지  $11 \cdot 10^{-5}$ 의 상수이고,  $K_2$ 는 0.4 내지 0.7의 상수이다. 바람직하게는  $K_1$ 는  $9 \cdot 10^{-5}$ 이고  $K_2$ 는 0.40이다. 다시 말해, 본 발명의 폴리에틸렌의 훌-오프 강도의 측정값은 다음 수학식 2로 나타내어지는 도 3의 점직선보다 위에 있는 값이다.

$$HO = 9 \times 10^{-5} \eta_{0.05} + 0.4$$

더욱 바람직하게는,  $K_1$ 는  $11 \cdot 10^{-5}$ 이고  $K_2$ 는 0.7이다. 다시 말해, 본 발명의 폴리에틸렌의 훌-오프 강도의 측정값은 다음 수학식 3으로 나타내어지는 도 3의 단색 직선보다 위에 있는 값이다.

$$HO = 11 \times 10^{-5} \eta_{0.05} + 0.7$$

본 발명의 폴리에틸렌에 의해 얻어진 결과를 \*로 표시하였고, 비교 실시예 8의 폴리에틸렌에 의해 얻어진 결과를 △로 표시하였고, 다양한 용도에 사용되는 시판 폴리에틸렌에 의해 얻어진 결과를 ■로 표시하였다. 비교 실시예 8의 폴리에틸렌은 본 발명의 폴리에틸렌과 동일한 영역에 있지만 이것은 저 분자량 중합체를 허용수준 이상으로 많이 함유한다.

높은 용융 강도와 낮은 VLMWF 함량 둘다를 갖는 폴리에틸렌을 제조하는 방법은 당해 기술 분야에 공지되어 있다. 이러한 폴리에틸렌은 높은 분자량을 갖고, 그 결과 중합체가 나쁜 가공성을 갖게 되는데, 이는 높은 압출 압력하에서 높은 토크(torque) 및 모터(motor) 로딩/loading)이 필요하여 생산량이 적게 됨을 뜻한다. 이 문제는 본 발명의 폴리에틸렌으로 해결된다.

전술한 바와 같이, 본 발명의 폴리에틸렌은 크롬계 폴리에틸렌과 단일 활성부위 촉매계 폴리에틸렌의 블렌드로 이루어져 있는 것으로 추정되며, 그 결과 용융 강도는 크롬계 폴리에틸렌의 용융 강도와 단일 활성부위 촉매계 폴리에틸렌의 용융 강도의 중간 값이라고 추정할 수가 있지만 그럴지는 않다. 그와는 반대로, 본 발명의 폴리에틸렌은 단일 활성부위 촉매계 중합체와 크롬 옥사이드계 중합체를 혼합한 훌-오프 값보다 더 큰 훌-오프 값을 갖는다. 높은 용융 강도와 낮은 용융 정도가 유리하게 조합되었다는 것은 놀라운 일이다. 이러한 결과는 시너지 효과가 얻어졌음을 보여준다. 더욱이 이러한 유리한 성질의 조합은 이들 중합체들만이 유일하며 이는 놀라운 일이다.

본 발명을 다음 실시예에 의해 보다 자세하게 설명할 것이다.

### 실시예

〈중합 촉매의 제조 방법〉

〈Cr/SiO<sub>2</sub> 촉매 전구체〉

다음 실시예에서는 다양한 회사(예를 들면 그레이스(Grace), 크로스필드(Crosfield) 또는 피큐(PQ))에서 구입 가능한 A와 B라는 두 가지의 상이한 시판 Cr/SiO<sub>2</sub> 촉매 전구체를 사용하였다. 촉매 전구체의 조성을 표 1에 나타내었다.

### [표 1]

Cr/SiO<sub>2</sub> 촉매 전구체

	A	B
크롬(중량%)	0.5	1.0

알루미늄(중량%)	0.8	0.3 미만
티탄(중량%)	0	2.5
공극 부피( $\text{m}^3/\text{g}$ )	2.5	2.5
표면적( $\text{m}^2/\text{g}$ )	400	450

촉매 전구체의 하소/활성화를 표 3에 나타낸 온도에서 유동층(fluidized bed) 조건하에서 수행하였다. 각 촉매 전구체를 무수 공기중에서 5시간 동안 활성화/하소시켜 Cr을 6가 Cr(CrO<sub>3</sub>)로 산화시키고 표면 하이드록실의 농도를 감소시켰다. 선택적으로, 이 산화 단계 후 질소(N<sub>2</sub>)중에서 일산화탄소(CO)로 3시간동안 환원시켜 크롬의 산화 상태를 감소시켰다.

#### 〈메탈로센 화합물 및 CAO로 함침시키는 방법〉

표 1에 열거된 모든 하소된 성분들을 글로브 박스(glove box)에 넣고, 무수 무산소 질소 대기중에서 다음 (1) 내지 (8)단계에 따라 비스(n-부틸사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드 및 메틸 알루미늄산을 함침시켰다: (1) 비스(n-부틸사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드를 칭량하여 자석 막대 교반기가 장착된 토마스(Thomas) 플라스크에 넣는다; (2) 툴루엔중 메틸 알루미늄산(MAO) 30 중량%를 전이금속염에 첨가한다; (3) 추가량의 툴루엔을 첨가하고 플라스크의 내용물을 30분동안 교반한다; (4) 표 1에 열거된 각 촉매 성분들을 칭량하여 자석 교반기가 장착되고 마개가 있는 또 다른 토마스 플라스크에 넣는다; (5) 단계(3)에서 얻은 용액을 5 내지 10분에 걸쳐 주사기를 통해 적가하는 동안에 촉매 성분들을 교반시켜 용어리지지 않고 포화되지 않은 자유 유동성 분말을 얻는다; (6) 함침된 분말을 추가로 30분동안 계속 교반시킨다; (7) 두 개의 캐뉼라(cannula)로 플라스크의 마개에 구멍을 뚫고, 플라스크 안의 공간을 통해 약 30분동안 질소를 퍼징시킨다; (8) 촉매를 건조시키고 이를 사용전까지는 질소중에서 보관한다.

실험 변수들을 표 2에 나타내었다.

#### [표 2]

##### 촉매

촉매	크롬 촉매(g)	Zr 화합물(g)	MAO( $\text{mL}$ )	툴루엔( $\text{mL}$ )
A	3.00	0.033	3.57	3.63
B	3.00	0.033	3.57	3.93

#### 〈일반적인 중합 공정〉

패들(paddle) 교반기가 장착된 실험실 스테인레스 스틸 배치 반응기를 80 내지 100°C로 가열하고 질소로 퍼징시킨 후 특정량의 촉매를 넣고 이소부탄을 교반과 동시에 첨가하였다. 온도를 목적하는 수준으로 조절하고, 선택적으로는 수소와 함께, 단량체를 반응기에 넣었다. 에틸렌을 공급함으로써 종합 공정 내내 반응기의 총 내압을 일정하게 유지시켰다. 종합 동안에 에틸렌 소모량을 모니터링하였다. 헥센-1을 공단량체로 사용할 경우, 이를 이소부탄과 함께 반응기에 공급하였다. 수소를 사용할 경우, 수소를 반응기에 연속 공급하여 에틸렌 공급률과 섞이도록 하였다. 모든 사용된 시약은 "중합 등급"이었다.

에틸렌 공급 시스템과 케스케이드(cascade)로 작동하는 펌프를 사용하여 공단량체를 반응기에 공급하였다. 반응기를 자동 가열 및/또는 냉각시킴으로써 반응기 온도를 정확도  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하였다. 중합체가 목적하는 수율로 얻어지거나, 예정된 중합 시간이 끝나면 중합을 중단하였다. 수득된 중합체를 칭량하고 추가의 처리 및 측정을 위해 샘플을 수거하였다. 중합체를 추가로 처리하기 전에 안정화시키기 위해 주요 샘플을 첨가제-함유 마스터배치(masterbatch)와 혼합하였다. 중합을 위한 반응기 조건을 표에 나타내었다.

#### 〈중합체의 특성화 방법〉

수득된 중합체의 성질을 다음 특성화 방법을 사용하여 결정하였다.

용융 지수(MFR): ASTM D 1238의 방법(190°C, 2.16 및 21.6kg 적재)에 따라 결정하였다. 21.6kg 적재시 얻어진 용융 지수와 2.16kg 적재시 얻어진 용융 지수의 비를 FRR로 기록한다.

분자량 분포(MWD): 굴절률 검출기를 사용한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정하였다. 초저분자량 중합체의 중량 분획(VLMWF) 함량을 얻기 위해서 5000g/몰 이하의 MWD 곡선 아래의 영역을 적분하였다.

레올로지: 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정된 분자량( $M_w$ )과 동적 측정에 의해 결정된 영점도( $\eta_0$ )간의 관계는 잘 공지된 다음 수학식으로 나타내어진다:

$$\eta_0 = K \cdot (M_w)^\alpha$$

상기 식에서 K는 비례상수이고  $\alpha$ 는 1보다 크다. 영점도는 계산하기 어려운 경우가 많으므로 대신에  $\eta_{0.05}$ 를 사용한다. 따라서,  $\eta_{0.05}$  값이 크다는 것은 분자량이 크다는 것을 의미한다. 넓은 분자량 분포(MWD)를 갖는 중합체는 좁은 MWD를 갖는 중합체에 비해서 보다 현저한 전단 시닝(thinning)을 갖는다. 따라서, 넓은 MWD를 갖는 중합체는 큰  $\eta_{0.05}$  값을 갖더라도 작은  $\eta_{300}$  값을 가질 것이다. 점도를 레오메트릭스(Rheometrics) RDA II 레올로지(rheology) 동적 분석기 또는 동적 스펙트로메터(spectrometer)로 측정하였다. ISO 6721-10에 따라서 측정을 수행하였다. 온도는 190°C였다. 평행면 구조를 사용하였고, 진동수(frequency) 속도는 0.1 내지 300rad/s였다.

다분산지수(PI): 다분산지수는 수학식  $PI=10^5/x$  (여기서,  $x$ 는  $G'$ 와  $G''$  사이의 교차점에서의 가로좌표상의 값이다)으로 나타내어진다. 강직(rigidity) 모듈러스( $G^*$ )는 수학식  $G^*=G'+iG''$ (여기서, 실수 부분인 저장(storage) 모듈러스  $G'$ 는 중합체의 탄성을 나타내고 허수 부분인 손실(loss) 모듈러스  $G''$ 는 중합체의 점성부분을 나타낸다)으로 나타내어진다. 보다 탄성인 중합체는 보다 덜 탄성인 중합체보다 큰  $G^*$ 값을 갖는다.  $G'/\text{진동수}$ 를  $G''/\text{진동수}$ 에 대해 도시한 곡선은 중합체의 탄성에 대한 정보를 제공한다.  $G'$  곡선이 보다 가파른 기울기를 가지면, 교차점은 보다 작은  $x$ 값에서 생길 것이고 PI는 증가할 것이다. 다시 말해 보다 탄성인 중합체(즉 보다 넓은 MWD를 갖는 중합체)는 보다 큰 PI 값을 가질 것이다.

겔 투과 크로마토그래피(GPC): 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 분자를 그의 크기에 따라 분리하고  $M_w$ ,  $M_n$  및 MWD를 계산하였다. 또한 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 두 가지의 상이한 유형의 촉매 부위로부터 제조된 중합체 분획을 평가하는데 이 방법을 사용하였다.

적외선 분석(IR):  $1250 \text{ cm}^{-1}$  내지  $890 \text{ cm}^{-1}$ 의 적외선을 사용하여 중합체내의 말단기와 공단량체 함량을 분석하였다. 크롬 촉매에 의해 제조된 폴리에틸렌은 주로 비닐 말단기로 불포화되어 있는 반면에 메탈로센 촉매에 의해 제조된 폴리에틸렌은 주로 트랜스-비닐렌 말단기를 가지므로, 각 촉매에 의해 제조된 폴리에틸렌 분획을 정량할 수 있다.

용융 강도: "로샌드(Rhosand) RH-7"이라는 상표로 판매되는 모세관 레오메터, 훌-오프 장치 및 중합체 용융물의 강도를 측정하기 위한 힘 변환기로 이루어진 장치를 사용한 "훌-오프" 방법에 의해 용융 강도를 결정하였다. 중합체 샘플을 레오메터에서  $190^\circ\text{C}$ 에서 10분동안 컨디셔닝(conditioning)한 후에 직경 1mm, 길이 16mm의 구멍이 있는 원통형 다이를 통해 압출시켰다. 다이 입구 각도는  $180^\circ$ 였다. 레오메터 피스톤은 직경이 15mm이고 속도는 1mm/분이었다. 응고된 압출된 모노필라멘트의 훌-오프 속도는 1m/분이었다. 중합체를 모노필라멘트로서 다이를 통해 아래쪽으로 압출시켰다. 다이에서 멀리 떨어진 곳에서 힘 측정 장치를 모노필라멘트에 부착시키고 일정 압출 속도에서 용융 강도를 기록하였다. 힘 측정 장치는 분동으로 이루어져 있고, 힘은 분동의 무게로서 기록되었다. 측정된 힘이 클수록 용융 강도가 크다. 따라서 훌-오프 값이 10g이라는 것은 모노필라멘트의 종방향 힘이 0.098N인 것에 해당한다. 용융 강도는 통상적으로 중합체 용융물의 점도( $\eta_{0.05}$ )가 증가함에 따라 증가한다.

다음 실시예 1 내지 7에서 모든 실험 변수 및 중합 결과를 표 3에 나타내었다.

#### 〈실시예 1〉

$8\ell$  들이 스테인레스 스틸 반응기에서, 앞의 표 2에 나타낸 촉매의 존재하에  $80^\circ\text{C}$ 에서, 전술된 일반 중합 공정에 따라 에틸렌을 0.2 중량%의 헥센과 중합시켰다.

#### 〈실시예 2〉

실시예 1의 중합 공정을 반복하되, 촉매중 크롬을 환원 상태로 만들지 않았다. 중합 활성은 낮았다.

#### 〈비교 실시예 3〉

실시예 1의 중합 공정을 반복하되, 사용된 촉매는 시판 메탈로센 촉매(SSC)였다. 촉매의 활성은 낮았다.

#### 〈비교 실시예 4〉

실시예 1과 동일한 사양의 촉매를 사용하여 실시예 1의 중합 공정을 반복하되, 크롬 옥사이드/실리카 촉매에 메탈로센을 함침시키지 않고 MAO만 함침시켰다. 촉매의 활성은 매우 낮았다.

#### 〈실시예 5〉

촉매 A의 존재하에서, 공단량체로서 헥센 0.16 중량%를 함유하는 이소부탄 반응 매질  $1\ell$  가 들어있는  $2\ell$  들이 스테인레스 스틸 반응기에서 에틸렌을 중합시켰다. 60분동안 중합을 수행한 후 종결하였다.

#### 〈실시예 6〉

표 1 및 2에 기술된 촉매 B를  $815^\circ\text{C}$ 에서 하소시킨 다음  $380^\circ\text{C}$ 에서 환원시킨 후에, 앞에서 상세히 기술한 바와 같이 단일 활성부위 메탈로센 촉매 및 알루미늄산으로 함침시켜 이것을 에틸렌 중합에 사용하였다.

#### 〈실시예 7〉

실시예 6의 공정을 반복하되, 촉매를  $620^\circ\text{C}$ 의 보다 낮은 온도에서 활성화시켰다.

표 3에 기술된, 수득된 폴리에틸렌의 특성화 결과를 보면, 본 발명의 촉매에 의해 제조된 중합체는 메탈로센계 촉매(비교 실시예 3)에 의해 제조된 중합체에 비해  $M_w$  및 MWD가 더 크고 크롬계 촉매(비교 실시예 4)에 의해 제조된 중합체에 비해  $M_w$  및 MWD가 더 작음을 알 수 있다.

수득된 중합체로 만들어진 필름을 IR 분석하면 촉매상의 메탈로센 부위로부터 중합된 중합체 분획을 검출할 수 있다. 표 3에 기술된 결과는 메탈로센과 크롬 부위 둘다가 중합 동안에 활성임을 입증한다. 본 발명의 이중 활성부위 촉매는 두 가지의 상이한 폴리에틸렌을 동시에 생성함이 명백하다.

### [표 3]

#### 중합

실시예 번호	1	2	3(비교실시예)	4(비교실시예)	5	6	7
촉매	A	<sup>(1)</sup> A	SSC	Cr /MAO <sup>(2)</sup>	A	B	B

Cr/SiO <sub>2</sub> 활성							
산화 온도(°C)	680	680	600 <sup>(1)</sup>	680	680	815	620
환원 온도(°C)	380	환원하지 않음	환원하지 않음	380	380	380	380
종합							
iC <sub>4</sub> 중 C <sub>6</sub> (중량 ppm)					0.16	2.92	2.92
C <sub>2</sub> 중 H <sub>2</sub> (몰 ppm)							1270
반응기 온도(°C)	80	80	80	94	94	85	85
총 압력(bar)	26.0	26.0	26.0	30.5	30.5	22.0	22.0
총매의 중량(g)	0.649	0.888	0.798	0.892	0.094	0.146	0.135
유도기(분)	0	1	0	1.5		0	0
시행 시간(분)	72	96	78	172		60	60
종합체 수율(g)	1820	980	1630	1010		178	224
생산성(g/g)	2810	1000	2040	1130	1800	1220	1620
활성(g/g · hr)	2370	680	1540	400	2000	1300	1800
MFR <sub>2</sub>	0.43	0.12	0.96	0.01 미만	1.3	1.3	21.4
MFR <sub>21</sub>	10.2	5.5	16.5	1.4	24	30	-
FRR	17.2	46	17.2	140 초과	18.5	23	-
밀도	947	947	946	947	946	926	934
G' <sub>0.05</sub>	404	2140	11	11320	30	31	5.5
η <sub>0.05</sub>	17563	66701	7696	323524	8020	5580	530
η <sub>300</sub>	1353	1431	1412	1533	1250	1150	200
PI	0.5	0.8	0.4	7.7	0.41	0.44	-
M <sub>w</sub>	160000	200000	130000	560000	69000	135000	78000
M <sub>n</sub>	45000	41000	48000	12500	20500	26000	16000
MWD	3.6	4.9	2.5	42	3.1	5.1	4.9
SSC계 종합체의 %	82	70	100	정하지 않음	95	90	90

(1) = 환원되지 않은 크롬 옥사이드(2) = 메탈로센으로 함침되지 않음

### 〈비교 실시예 8〉

EP 339,571(소와 덴코(Showa Denko))의 종합 방법과 유사한 방법으로 종합을 수행하였다. 두 가지의 별개의 촉매를 사용하였다. 그중 하나는 (a) 실시예 2에서 사용된 입상 Cr/SiO<sub>2</sub> 촉매 0.302g(메탈로센 및 MA0로 처리되지 않음)이었고 또 다른 하나는 (b) 전술된 "메탈로센 화합물과 MA0로 함침시키는 방법"의 단계 (1) 내지 (3)에 따라 제조된 촉매 용액이었다. 촉매(a)와 촉매(b)의 비는 메탈로센/실리카의 비와 MA0/실리카의 비가 실시예 2에 사용된 촉매에서의 비와 동일하였다. 전술된 일반 종합 공정에 따르되, 1.5bar의 H<sub>2</sub>를 30°C에서 Cr/SiO<sub>2</sub> 촉매, 촉매 용액 및 이소부탄과 함께 반응기에 공급하였다. 이어서 반응기 내부의 온도를 80°C로 상승시킨 후에 에틸렌 공급을 시작하였다. 종합을 44분동안 계속하였다. 종합체 층이 반응기와 교반기 벽에서 생성되었다. 생성된 종합체는 밀도가 956g/dm<sup>3</sup>이고 MFR<sub>2</sub>가 1.50이고 MFR<sub>21</sub>이 38g/ 10분이었다. 이 폴리에틸렌의 분자량(M<sub>w</sub>)은 130,000이고 Mn은 1,900이고 M<sub>w</sub>/Mn은 70이었다. 생성된 폴리에틸렌의 GPC 곡선에서는 각각 좁은 분자량 분포를 갖는 두 가지의 성분이 나타났다. 이들 두 가지 성분중 어떤 것도 크롬 촉매에 종합체의 넓은 분자량 분포를 갖지 않았다.

### 〈종래 기술의 시판 폴리에틸렌과 본 발명의 폴리에틸렌의 비교〉

다음 표 4에 본 발명의 폴리에틸렌(실시예 2, 5 및 6)을 메탈로센계 폴리에틸렌(비교 실시예 3), 비교 실시예 8에 따라 제조된 폴리에틸렌, 출원인(보레알리스(Borealis))이 시판하는 폴리에틸렌 및 다른 제조사로부터 시판되는 폴리에틸렌(P1, P2, P3로 칭함)을 비교해 놓았다. 시판 폴리에틸렌은 본 발명의 폴리에틸렌과 용도가 동일한 것들이다. 표 4는 표 3과 더불어, 본 발명의 모든 폴리에틸렌은 밀도가 950g/dm<sup>3</sup>보다 작고, MWD(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)가 비교적 좁다는 것을 보여준다. 용융 점도는 시판 폴리에틸렌보다 유리하게 낮고 용융 강도는 동일하다. 낮은 용융 점도와 우수한 용융 강도의 조합은 플라스틱 가공, 특히 압출 공정에 의한 플라스틱 가공에서 매우 유리하다. 표 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명의 폴리에틸렌의 측정된 훌-오프 용융 강도는 다음 수학식 2에 의해 계산되는 훌-오프 용융 강도보다 크다.

수학식 2

$$H0 = 9 \cdot 10^{-5} \eta_{0.05} + 0.4$$

이와는 반대로, 시판 폴리에틸렌의 모든 측정된 훌-오프 용융 강도는 계산된 훌-오프 값보다 작다.

본 발명의 폴리에틸렌은 또한 초저분자량 분획을 매우 낮은 함량으로 갖는다. 표 4는 VLMWF 함량이 약 5 중량% 미만임을 보여준다.

[표 4]

실시예 번호	2	3(비교실 시예)	5	6	8(비교실 시예)	보레알리스 HE 8214	보레알리스 HE 8253	P1	P2	P3
총매	A	SSC	A	B						
MFR <sub>21</sub> (g / 10분)	5.5	16.5	24	30	38	2.9	10	2.5	-	9.5
밀도 (g / dm <sup>3</sup> )	947	946	946	926	956	952	952	955	956	955
Mw(g/몰)	390000	130000	69000	135000	130000	350000	220000	475000	360000	370000
Mn(g/몰)	30000	48000	20500	26000	1900	17000	15000	9000	15000	40000
Mw/Mn	13	2.7	3.1	5.1	70	21	15	53	24	9.3
VLMWF(중량%)	4.7	-	4.6	4.2	37	-	-	-	-	-
점도 n <sub>0.05</sub> (Ns / m <sup>2</sup> )	62580	7380	6080	9460	5920	210000	72500	261150	146640	140575
훌-오프 용융 강도 H0(g)	9.6	0.6	2.6	2.7	1.9	8.9	4.3	15	6.0	3.4
수학식 2에 따른 H0 계산값	6.0	1.1	1.1	1.3	0.9	19.3	6.88	23.9	13.6	13.1

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1

분자량(Mw)이 5000g/몰 미만인 저분자량 중합체의 함량이 제조된 중합체 중 12 중량% 미만이고, 측정된 용융강도가 하기 수학식 1을 만족시키는 훌-오프(haul-off: H0) 값으로 나타내어짐을 특징으로 하는, 촉매의 존재하에서 에틸렌의 단독중합 또는 에틸렌과 α-올레핀의 공중합에 의해 제조된 폴리에틸렌.

〈수학식 1〉

$$H0 > K_1 \cdot n_{0.05} + K_2$$

상기 식에서, K<sub>1</sub>은  $9 \cdot 10^{-5}$ 이고, K<sub>2</sub>는 0.4이다.

## 청구항 2

제 1 항에 있어서, K<sub>1</sub>이  $11 \cdot 10^{-5}$ 이고, K<sub>2</sub>가 0.7임을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

## 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 초저분자량 분획의 함량이 7중량% 미만임을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

## 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항에 있어서, 밀도가 950g/dm<sup>3</sup> 미만임을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

## 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서, ASTM D 1238에 따라 결정된 용융 유량(MFR<sub>21</sub>)이 1 내지 100g/10분임을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

## 청구항 6

제 5 항에 있어서, MFR<sub>21</sub>이 1 내지 30의 범위내에 있음을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

## 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항중 어느 한 항에 있어서, 단량체와 촉매를 연속 공급하는 조건하에서 제조됨을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

## 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 있어서, 중합 동안에 수소 분자가 존재함을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

## 청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 있어서, 다중 활성부위(multisite) 입상 촉매의 존재하에서 중합됨을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

#### **청구항 10**

제 1 항 내지 제 9 항중 어느 한 항에 있어서, (a) 85 중량% 초과의 실리카를 함유하는 무기 지지체와 조합된, 주로 이가 산화 상태의 크롬 옥사이드를 포함하는 크롬 옥사이드 촉매, (b) 해태로 원자를 함유할 수도 있고 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 하나이상의 사이클로펜타디에닐 고리(두 개의 사이클로펜타디에닐 고리가 존재할 경우 이들은 다리(bridge)를 통해 서로에게 결합될 수 있다)가 다리를 통해 전이금속에 결합되고, 임의로는 또다른 치환되거나 치환되지 않은 고리 구조에 연결된 전이금속 화합물 및 (c) 알루미녹산인 촉매 활성화제를 포함하는 개질된 입상 촉매의 존재하에서 중합됨을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

#### **청구항 11**

제 1 항 내지 제 10 항중 어느 한 항에 있어서, 단일 활성부위 촉매에 의해 제조된 중합체와 크롬 옥사이드에 의해 제조된 중합체를 포함함을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

#### **청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항중 어느 한 항에 있어서, 단일 활성부위 촉매에 의해 제조된 중합체를 40 중량% 이상 포함함을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

#### **청구항 13**

제 12 항에 있어서, 단일 활성부위 촉매에 의해 제조된 중합체를 60중량% 이상 포함함을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

#### **청구항 14**

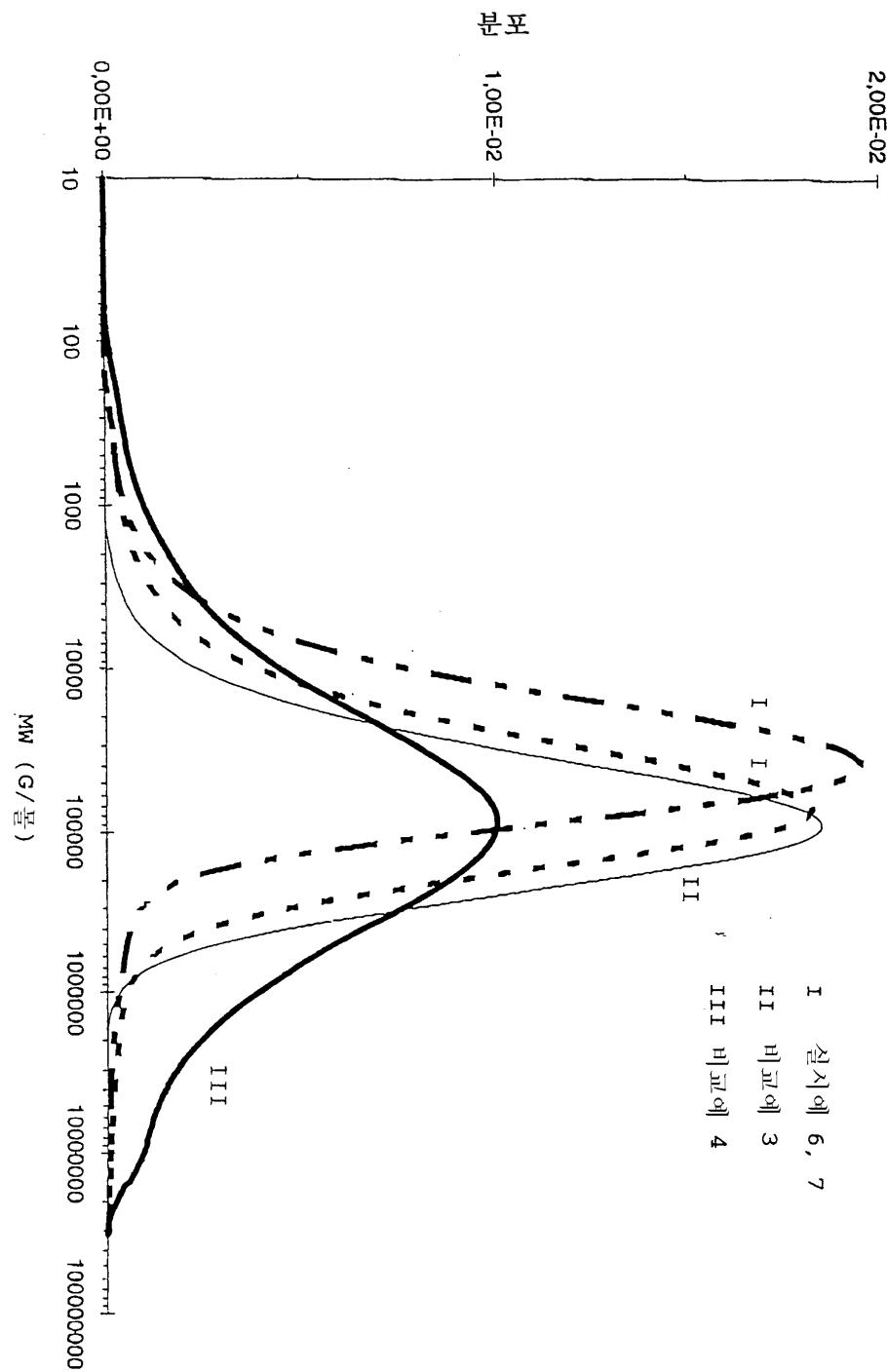
제 1 항 내지 제 13 항중 어느 한 항에 있어서, 단일 종합 공정에서 제조됨을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

#### **청구항 15**

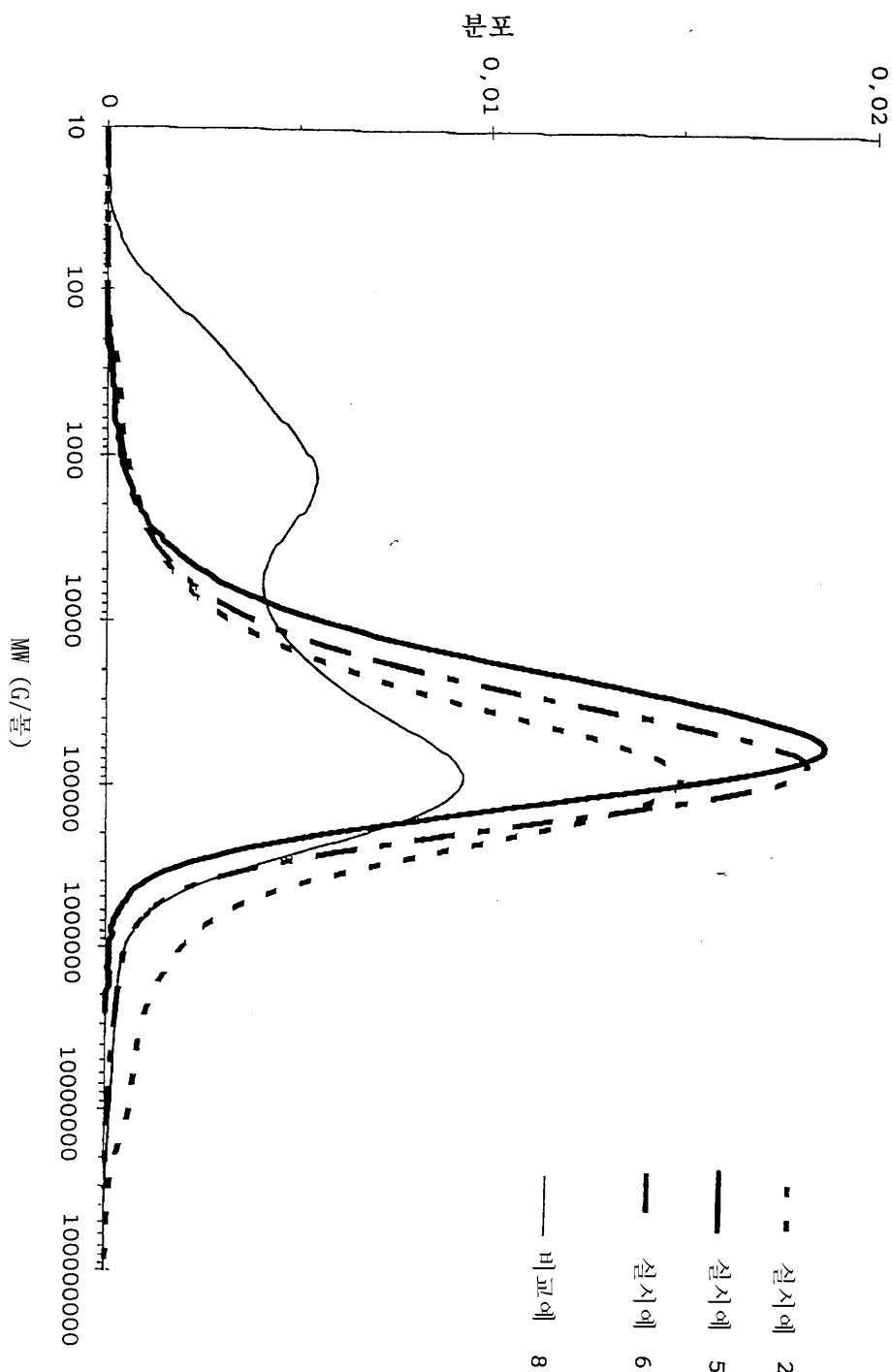
제 1 항 내지 제 14 항중 어느 한 항에 있어서, 단일 종합 단계에서 제조됨을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

#### **도면**

도면1



도면2



도면3

