(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 7 월 14 일 (14.07.2016)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2016/111472 A1

(51) 국제특허분류:
C08J 3/12 (2006.01) *C08F 10/02* (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01) *C08F 4/654* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/013520

(22) 국제출원일: 2015 년 12 월 10 일 (10.12.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0001189 2015 년 1 월 6 일 (06.01.2015) KR

(71) 출원인: **한화토탈주식회사 (HANWHA TOTAL PETROCHEMICAL CO., LTD.)** [KR/KR]; 356-874 충청남도 서산시 대산읍 독곶 2 로 103, Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자: **김동진 (KIM, Dong Jin)**; 356-874 충청남도 서산시 대산읍 독곶 2 로 103, Chungcheongnam-do (KR). **이진우 (LEE, Jin Woo)**; 356-874 충청남도 서산시 대산읍 독곶 2 로 103, Chungcheongnam-do (KR).

(74) 대리인: **서만규 (SUH, Man Kyu)** 등; 135-936 서울시 강남구 역삼로 114 현죽빌딩 9 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

WO 2016/111472 A1

(54) **Title**: PARTICULATE POLYETHYLENE POLYMER

(54) **발명의 명칭** : 미립자형 폴리에틸렌 중합체

(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for ensuring the industrial safety of a particulate polyethylene polymer. The risk of dust explosions is significantly lowered by providing the particulate polyethylene polymer having a minimum ignition energy exceeding 1000 mJ, wherein the average particle size is 100-2000 ㎛ inclusive, and the components having a particle size of less than 50 ㎛ are present as less than 1 volume%.

(57) **요약서**: 본 발명은 미립자형 폴리에틸렌 중합체의 산업상 안전을 확보하는 방법에 관한 것으로써, 평균입자크기가 100㎛ 이상 2000㎛ 이하이고; 50㎛ 미만의 입자의 크기를 가지는 성분이 1 volume% 미만으로, 최소발화에너지가 1000mJ 을 초과하는 미립자형 폴리에틸렌 중합체를 제공해 분진폭발의 위험성을 현저히 낮추었다.

명세서

발명의 명칭: 미립자형 폴리에틸렌 중합체

기술분야

[1] 본 발명은 미립자형 폴리에틸렌 중합체에 관한 것으로써, 분진폭발의 위험성을 현저히 낮추기 위하여 입자크기 및 입자크기 분포가 조절된 미립자형 폴리에틸렌 중합체 및 이를 제조하는데 사용되는 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 미립자형 폴리에틸렌 중합체는 쇼핑백, 식품 포장필름, 파이프, 식품용기 등에 사용되는 인체에 무해한 플라스틱 제품을 만드는 원료이다. 원료인 에틸렌과 촉매를 섞어 반응기에서 반응시켜 얻게 된 미립자형 폴리에틸렌 중합체는 사일로에 모아진 후 미립자형 제품을 그대로 포장 및 운송하여 가교화 폴리에틸렌관을 가공하거나, 염소화 폴리에틸렌의 제조 등의 산업용도에 사용되고 있다. 또한 사일로에 모아진 미립자형 중합체를 압출기를 통해 펠렛 모양으로 제립한 상태로 포장 및 운송하여 쇼핑백, 식품 포장필름, 식품용기 등을 만드는 원료로 사용된다. 미립자형 중합체를 펠렛 모양으로 제립하는 이유는 분진을 없애 가공, 수송, 보관상의 분진폭발의 위험을 낮추는 등 취급을 용이하게 하는 목적 때문이다. 하지만 제품 특성상 미립자형 폴리에틸렌 중합체를 사용하는 가교관(XLPE), 염소화폴리에틸렌(CPE) 등의 용도에서 입자형 폴리에틸렌 중합체의 취급 과정 및 공장 사일로 내에서의 분진폭발에 의한 사고사례가 다수 보고 되고 있다.

[4] 공기 중에 부유하는 분진(직경 420㎛ 이하인 미세한 분말상의 물질)이 산소가 있는 환경 속에서 착화원을 만나서 열과 압력을 발생해 가며 급격히 연소하는 현상을 분진폭발이라 한다. 미립자형 폴리에틸렌 중합체의 경우 직경 420㎛ 이하의 가연성 물질이 대부분이기 때문에 발화 가능한 분진이고, 포장된 제품은 산소가 있는 환경속에서 보관되기 때문에 정전기와 같은 착화원에 의해 발화/폭발이 일어날 수 있다. 일반적으로 정전기 방전의 종류에는 Corona discharge(≤0.025mJ), Brush dischrge(≤3mJ), Conical pile discharge(≤1J), Spark discharge(≤1J), Propagating brush discharge(≤10J) 등이 있다.

[5] 이에 따라 발화원인 powder의 최소발화에너지(minimum ignition energy)를 측정하여 적정한 포장규격의 사용이 필요하고, 이와 관련된 유럽 규정으로는 European committee for electrotechnical standardization(CENELEC)에서 2003년에 제정한 정전기 규정인 CLC/TR 504042), 'Electostatics?Code of practice for the avoidance of hazards due to static electricity'의 section 7에 powder 제품의 취급에 관한 내용이 언급되어 있으며, 세부항목인 '7.2.6.7. Flexible intermediate bulk

containers(FIBC)'에 powder 제품의 최소발화에너지와 주변환경에 따른 적정 big bag(FIBC) type을 사용하도록 하기 표 1과 같이 규정되어 있다. 정전기 방전의 종류에서 Brush discharge(≤3mJ)와 Spark discharge(≤1J) 실험을 통해 bag type이 결정되며 FIBC type에 관한 시험법은 IEC/ISO 61340-4-4에 규정되어 있다.

[6]

[7] [Table 1]

Bulk product in FIBC	Surroundings		
MIE of dust	Non-flammable atmosphere	Dust zones 21-22(1000mJ ≥MIE > 3mJ)	Gas zones 1-2(Goups IIA/IIB)orDust zones 21-22(MIE MIE ≤ 3mJ)
MIE > 1000mJ	A, B, C, D	B, C, D	C, D
1000mJ ≥MIE > 3mJ	B, C, D	B, C, D	C, D
MIE ≤ 3mJ	C, D	C, D	C, D

[8] Type A는 대전방지처리가 되어 있지 않은 일반적인 bag이고, Type B는 big bag 직물이 coating되어 있지 않거나 대전방지처리가 되어 있어 low breakdown voltage가 4kV 미만인 bag이다. Type C는 bag 제조시 전도사가 같이 직조되어 grounding할 수 있도록 만들어진 것이고, Type D는 정전기를 외부로 분산시키는 특수직물로 만들어진 것이다. 일반적인 bag인 A 대비 Type B, C, D는 고가일 뿐 아니라 powder의 MIE에 따라 Type을 선정하여 적용해 분진폭발에 대비해야 하는 어려움이 있다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 따라서 본 발명의 목적은 외부환경 및 포장재질에 상관없이 분진폭발에 대한 안전성을 확보할 수 있는 미립자형 폴리에틸렌 중합체를 제공하는 것이다.

[11]

과제 해결 수단

[12] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 평균입자크기가 100㎛ 이상 2000㎛ 이하이고; 50㎛ 미만의 입자의 크기를 가지는 성분이 1 부피% 미만인 미립자형 폴리에틸렌 중합체를 제공한다.

[13]

[14] 본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 본 발명에 따른 미립자형 폴리에틸렌 중합체의 제조공정에 사용되는 촉매의 제조방법이고, 마그네슘 할라이드 화합물을, 1종 이상의 탄소수 3 내지 6의 환상 에테르 및 1종 이상의 탄소수 1~20의 알코올과 접촉반응시켜 마그네슘 화합물 용액을 제조하는 제1 단계; 상기 제1 단계에서 제조된 마그네슘 화합물 용액에 하기 일반식 (I)의 티타늄 화합물을 반응시켜 전구체를 제조하는 제2단계;

[15] $Ti(OR)aX(4-a)$ ..... (I)

[16] (상기 식에서 R은 탄소원자 1 내지 10개의 알킬기를 나타내며, X는 할로겐족 원소이다. 또한, a는 일반식의 원자가를 맞추기 위한 것으로 0 내지 3의 정수이다.)

[17] 상기 전구체를 일반식 (I)의 티타늄 화합물과 다시 반응시키는 제3단계;를 포함하는 촉매의 제조방법을 제공한다.

[18]

발명의 효과

[19] 본 발명에 따른 미립자형 폴리에틸렌 중합체는 최소발화에너지가 1000mJ을 초과하여 외부환경 및 포장재질에 상관없이 분진폭발을 방지할 수 있다.

[20]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[21] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[22]

[23] 본 발명에 따른 미립자형 폴리에틸렌 중합체는, 평균입자크기가 100㎛ 이상 2000㎛ 이하; 50㎛ 미만의 입자의 크기를 가지는 성분이 1 부피% 미만이다.

[24]

[25] 본 발명에 따른 미립자형 폴리에틸렌 중합체의 제조에 사용되는 촉매는 다음 단계를 포함하여 제조된다.

[26]

[27] (1) 마그네슘 할라이드 화합물을 1종 이상의 탄소수3 내지 6개의 환상에테르 및 1종 이상의 탄소수 1~20알코올과 접촉 반응시켜 마그네슘 화합물 용액을 제조하는 제1단계;

[28]

[29] (2) 상기 제1 단계에서 제조된 마그네슘 화합물 용액에 하기 일반식 (I)로 표현되는 티타늄 화합물을 반응시켜 전구체를 제조하는 제2 단계;

[30]

[31] $Ti(OR)aX(4-a)$ .....(I)

[32]

[33] [여기에서 R은 탄소원자 1 내지 10개의 알킬기를 나타내며, X는 할로겐족 원소이다. 또한, a는 일반식의 원자가를 맞추기 위한 것으로 0 내지 4의

정수이다.]

[34]

[35] (3) 상기 전구체를 상기 티타늄 화합물과 다시 반응시켜 촉매를 제조하는 제3단계;를 포함하는 간단하면서도 효과적인 제조 공정으로 구성되어 있다.

[36]

[37] 본 발명에 이용된 할로겐화 마그네슘 화합물의 종류에는 염화마그네슘, 요오드화마그네슘, 불화마그네슘 그리고 브롬화마그네슘과 같은 디할로겐화마그네슘; 메틸마그네슘 할라이드, 에틸마그네슘 할라이드, 프로필마그네슘 할라이드, 부틸마그네슘 할라이드, 이소부틸마그네슘 할라이드, 헥실마그네슘 할라이드, 아밀마그네슘 할라이드등과 같은 알킬마그네슘 할라이드; 메톡시마그네슘 할라이드, 에톡시마그네슘 할라이드, 이소프로폭시마그네슘 할라이드, 부톡시마그네슘 할라이드, 옥톡시마그네슘 할라이드와 같은 알콕시마그네슘 할라이드를 예로 들 수 있다. 상기 마그네슘 화합물중 2개 이상이 혼합물로 사용되어도 무방하다. 또한, 마그네슘 화합물은 다른 금속과의 착화합물 형태로 사용되어도 효과적이다.

[38] 위에서 열거한 화합물들은 간단한 화학식으로 나타낼 수 있으나, 어떤 경우에는 마그네슘 화합물의 제조방법에 따라 간단한 식으로 나타낼 수 없는 경우가 있다. 이런 경우에는 일반적으로 열거한 마그네슘 화합물의 혼합물로 간주할수 있다. 예를 들어, 마그네슘 화합물을 폴리실록산 화합물, 할로겐 함유 실란 화합물, 에스테르, 알코올 등과 반응시켜 얻은 화합물; 마그네슘 금속을 할로 실란, 또는 염화티오닐 존재하에서 알코올, 페놀 또는 에테르와 반응시켜 얻은 화합물 등도 본 발명에 사용될수 있다. 바람직한 마그네슘 화합물은 염화마그네슘 같은 마그네슘 할라이드, 또는 C1 내지 C10 알킬기를 갖는 알킬 마그네슘 클로라이드, 또는C1 내지 C10 알콕시를 갖는 알콕시 마그네슘 클로라이드 그리고 C6 내지 C20 아릴옥시를 갖는 아릴옥시 마그네슘 클로라이드 등이 있다. 본 발명에서 사용한 마그네슘 용액은 전술한 마그네슘 화합물을 탄화수소 용매의 존재 또는 부재하에서 1종 이상의 환성에테르와 1종 이상의 알코올을 사용하여 마그네슘 화합물 용액을 제조 할 수 있다.

[39] 여기에 사용될 수 있는 탄화수소 용매의 종류로는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 그리고 케로센과 같은 지방족 탄화수소, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 그리고 메틸시클로헥산과 같은 지환족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 큐멘, 그리고 시멘과 같은 방향족 탄화수소, 디클로로프로판, 디클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 사염화탄소, 그리고 클로로벤젠과 같은 할로겐화 탄화수소 등이 가능하다.

[40] 상기 환상에테르에는 고리에 포함된 탄소의 수가 3 내지 6개인 환상에테르와 이의 유도체로 특히, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸 테트라하이드로퓨란 등을 예로 들 수 있으나, 가장 바람직한 환상에테르는 테트라하이드로퓨란이다.

[41] 상기 마그네슘 화합물 용액을 준비하기 위해 사용되는 알코올은 특별히

한정되지는 않으나, 탄소수가 1~20 개인 알코올이 바람직하며, 상기 알코올은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[42] 또한, 환상에테르 및 알코올의 사용량은, 마그네슘 할라이드 화합물 1몰당 각각 1몰 내지 15몰, 바람직하기로는 약 2몰 내지 10몰의 몰비로 사용되는 것이 좋다. 환상에테르의 사용량이 마그네슘 할라이드 화합물 1몰 당 1몰 미만이거나 알코올의 사용량이 마그네슘 할라이드 화합물 1몰 당 15몰을 초과하는 경우에는 입자의 형상 제어가 어려워 입도 분포가 넓어지고, 겉보기 밀도가 크게 저하되는 문제점이 있으며, 알코올의 사용량이 마그네슘 할라이드 화합물 1몰 당 1몰 미만이거나 환상에테르의 사용량이 마그네슘 할라이드 화합물 1몰 당 15몰을 초과하는 경우에는 입자의 형상 제어가 어려워 입도 분포가 넓어지고, 겉보기 밀도가 크게 저하되는 문제점이 있으며, 알코올의 사용량이 마그네슘 할라이드 화합물 1몰 당 1몰 미만이거나 환상에테르의 사용량이 마그네슘 할라이드 화합물 1몰 당 15몰을 초과하는 경우에는 입도가 지나치게 커지는 현상이 발생한다.

[43] 상기 (1) 단계에서, 알코올에 대한 환상에테르의 몰비(환상에테르:알코올)는 0.2~0.6:1의 범위에서 사용되는 것이 좋다. 상기 몰비가 0.2 미만이면 입자의 형상제어가 어려워 입도 분포가 넓어지고, 겉보기 밀도가 크게 저하되는 문제점이 있으며, 0.6을 초과하면 입도가 지나치게 커지는 현상이 발생한다.

[44] 상기 (1) 단계에서 마그네슘 화합물 용액의 제조 시, 용해온도는 환상에테르와 알코올의 종류 및 양에 따라 다르지만, 상온에서 200℃, 바람직하기로는 약 50℃에서 150℃의 온도에서 용해시키는 것이 좋다.

[45] 상기 (2) 단계에서는 상기 마그네슘 화합물 혼합물 용액에 하기 일반식 (I)로 표현되는 티타늄 화합물을 20℃에서 50℃사이에서 투입하고, 온도를 1시간 동안 60℃까지 올려서 숙성시킴으로써 담체로 사용되는 고체입자 형태의 전구체를 얻는다.

[46]

[47] $Ti(OR)aX(4-a)$ ..... (I)

[48]

[49] 여기에서 R은 탄소원자 1 내지 10개의 알킬기를 나타내며, X는 할로겐족 원소이다. 또한, a는 일반식의 원자가를 맞추기 위한 것으로 0 내지 4의 정수이다.

[50]

[51] 일반식 (I)를 만족하는 티타늄 화합물의 종류에는 TiCl4, TiBr4 및 TiI4와 같은 사할로겐화 티타늄; $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)C_{l3}$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 및 $Ti(O(i\text{-}C_4H_9))Br_3$과 같은 삼할로겐화 알콕시티타늄; $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(O(i\text{-}C_4H_9))_2Cl_2$ 및 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$와 같은 이할로겐화 알콕시티타늄; $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$ 및 $Ti(OC_4H_9)_4$와 같은 테트라알콕시티타늄이 포함된다. 또한, 상기한 티타늄 화합물의 혼합물도 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직한 티타늄 화합물은 할로겐 함유 티타늄 화합물이며, 더욱 바람직한 티타늄 화합물은 사염화티타늄이다.

[52] 마그네슘 화합물 용액을 재결정시킬 때 사용하는 티타늄 화합물의 양은 마그네슘 화합물 1몰당 0.1 내지 500몰이 적당하며, 바람직하기로는 0.1몰 내지 300몰이고, 더욱 바람직하기로는0.2몰 내지 200몰이다.

[53] 상기 (2) 단계에서 마그네슘 화합물 용액과 티타늄 화합물을 반응시킬 때 반응조건에 따라 재결정된 고체 성분의 모양, 크기는 많이 변화한다. 따라서, 마그네슘 화합물 용액과 티타늄 화합물과의 반응은 적당한 온도에서 행하여 고체 성분을 생성시키는 것이 좋다. 바람직하기로는 10℃ 내지 70℃에서 접촉반응을 실시하는 것이 좋고, 더욱 바람직하기로는 20℃ 내지 50℃에서 수행하는 것이 유리하다. 접촉 반응 후 서서히 반응 온도를 올려서 50℃ 내지 150℃에서 0.5시간 내지 5시간 동안 충분히 반응시킨다.

[54] 상기 제3 단계에서는, 상기 제2 단계에서 생성된 전구체를 티타늄 화합물과 반응시켜 촉매를 제조한다. 이 반응은 한번의 반응으로 완료될 수도 있고, 2회 또는 3회 이상의 반응으로 완료될 수 있으나, 촉매의 성능과 재료투입, 반응의 경제성을 고려하여 결정하는 것이 좋다. 상기 제2 단계에서 얻어진 전구체를 티타늄 화합물과 반응시킨 후, 액상의 혼합물을 분리한 뒤 헥산으로 세척한 후 건조시켜 촉매를 얻는다.

[55] 본 발명의 중합 반응은 마그네슘, 티타늄 및 할로겐으로 이루어진 본 발명에 의해 제조된 고체 착물 티타늄 촉매와 주기율표 제 II족 및 제 III족 유기금속 화합물으로 구성된 촉매계를 사용하여 수행된다.

[56] 본 발명에서 유익한 유기금속 화합물은 MRn의 일반식으로 표기할 수 있는데, 여기에서 M은 마그네슘, 칼슘, 징크, 보론, 알루미늄, 갈륨과 같은 주기율표 II족 또는 IIIA족 금속 성분이며, R은 메틸, 에틸, 부틸, 헥실, 옥틸, 데실과 같은 탄소수 1 내지 20개의 알킬기를 나타내며, n은 금속 성분의 원자가를 표시한다. 보다 바람직한 유기금속 화합물로는 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄과 같은 탄소수 1개 내지 6개의 알킬기를 가진 트리알킬알루미늄과 이들의 혼합물이 유익하다. 경우에 따라서는 에틸알루미늄 디클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 디이소부틸알루미늄히드리드와 같은 한 개 이상의 할로겐 또는 히드리드기를 유기알루미늄 화합물이 사용될 수 있다.

[57]

[58] 중합 반응은 유기용매 부재하에서 기상 또는 벌크 중합이나 유기용매 존재하에서 액상 슬러리 중합 방법으로 가능하다. 이들 중합법은 산소, 물, 그리고 촉매 단독으로 작용할 수 있는 기타 화합물의 부재하에서 수행된다. 액상 슬러리 중합의 경우에 바람직한 고체 착물 티타늄 촉매의 중합 반응계상의 농도는 용제 1리터에 대하여 촉매의 티타늄 원자로 약 0.001 내지 5 밀리몰, 바람직하게는 약 0.001 내지 0.5 밀리몰이다. 용제로는 펜탄, 헥산, 헵탄, n-옥탄, 이소옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산과 같은 알칸 또는 시클로알칸; 톨루엔, 자이렌, 에틸벤젠, 이소프로필벤젠, 에틸톨루엔, n-프로필벤젠, 디에틸벤젠과 같은

알킬아로마틱; 클로로벤젠, 클로로나프탈렌, 오소-디클로로벤젠과 같은 할로겐화 아로마틱; 그리고 이들의 혼합물이 유익하다. 유기 금속 화합물의 바람직한 농도는 알루미늄 원자로 계산하여 촉매 중 티탄 원자의 몰당 약 1 내지 2000몰이며, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 500 몰이 바람직하다.

[59] 높은 중합속도를 얻기 위해 중합 반응은 중합 공정에 상관없이 충분히 높은 온도에서 수행한다. 일반적으로 약 20 내지 200℃가 적당하며, 더욱 바람직하기로는 20 내지 95℃가 좋다. 중합시의 단량체의 압력은 대기압 내지 100기압이 적절하며, 더욱 바람직하기로는 2 내지 50기압의 압력이 적당하다.

[60]

[61] 상기 촉매 및 중합반응을 통해 얻어진 미립자형 폴리에틸렌 중합체는 평균입자크기가 100㎛ 이상; 50㎛ 미만의 입자의 크기를 가지는 성분이 1 volume% 미만이다. 평균입자크기가 100㎛ 미만일 경우 50㎛ 미만의 입자 크기를 가지는 성분이 1 volume% 미만이더라도 최소발화에너지는 1000mJ 이하가 되고, 평균입자크기가 100㎛ 이상이더라도 입자의 50㎛ 미만의 입자 크기를 가지는 성분이 1 volume% 이상이면 최소발화에너지는 1000mJ 이하가 되어 분진폭발의 위험성이 증가하게 된다.

[62]

[63] 상기 상기 촉매 및 중합반응을 통해 얻어진 미립자형 폴리에틸렌 중합체는 입도분포지수(SPAN), (D(v,0.9)-D(v,0.1))/D(v,0.5)이 0.4~1.0이다. 본 발명에서 제공하는 해결수단으로는 입도분포지수를 0.4미만으로 낮출 수 없었고, 1.0을 초과할 경우 평균입자크기가 100um 이상이더라도 50um 미만의 입자크기를 가지는 성분이 1 부피%를 초과하여 최소발화에너지는 1000mJ 이하가 되어 분진폭발의 위험성이 증가하게 된다.

[64]

발명의 실시를 위한 형태

[65] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 예시적인 목적일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[66]

[67] 각 실시예 및 비교예에 있어서의 제반 물성의 측정법은 다음과 같다.

[68]

[69] 용융흐름지수

[70] ASTM D1238에 따라서 190℃에서 2.16kg과 21.6kg 하중으로 측정하였다.

[71]

[72] 밀도

[73] ASTM D1505에 준하여 측정하였다.

[74]

[75] 평균입도

[76] 입도분석기(Maker: MALVERN)에 의해 측정된 volume 50%에서의 입도 크기값, D(v, 0.5)

[77]

[78] 입도분포지수

[79] 입도분석기(Maker: MALVERN)에 의해 측정된 (D(v,0.9)-D(v,0.1))/D(v,0.5)

[80]

[81] 입도 50㎛ 미만의 부피%

[82] 입도분석기(Maker: MALVERN)에 의해 측정하였다.

[83]

[84] 최소발화에너지(MIE)

[85] IEC 1241-2-3 규정에 준하여 표준장비인 Kuhner사의 MIKE3로 측정하였다.

[86]

[87] **실시예**

[88]

[89] **실시예1**

[90] **[에틸렌 중합 및 공중합용 촉매 제조]**

[91]

[92] 에틸렌 중합 및 공중합용 촉매는 하기의 3단계를 거쳐 제조되었다.

[93]

[94] **제1 단계: 마그네슘 할라이드 화합물 용액 제조**

[95] 기계식 교반기가 설치된 10L 반응기를 질소 분위기로 치환시킨 후 마그네슘 클로라이드 ($MgCl_2$) 250g, 톨루엔 2500ml, 테트라하이드로퓨란 (THF) 350ml, 부탄올 (BuOH) 800ml를 투입하고 350 rpm으로 교반하면서 온도를 1시간 동안 110℃로 승온시킨 후, 2시간 동안 유지하여 균일한 마그네슘 할라이드 화합물 용액을 얻었다.

[96]

[97] **제2 단계: 티타늄 화합물 반응 (전구체 제조)**

[98] 제1 단계에서 제조된 용액의 온도를 35℃로 냉각한 후 450 rpm으로 교반하면서 TiCl4 415ml를 2시간동안 천천히 주입하였다. 주입이 완료되면 반응기의 온도를 1시간동안 60℃로 승온하고 추가적으로 1시간동안 숙성시켰다. 모든 과정이 완료되면 반응기를 정치시켜 고체 성분을 완전히 가라앉힌 후 상등액을 제거하였다.

[99]

[100] **제3 단계: 티타늄 화합물 담지 (촉매 제조)**

[101] 반응기 온도를 30℃로 낮춘 후, (2) 단계에서 제조된 전구체에 톨루엔 2000ml와 TiCl4 1400ml를 주입한 후 350 rpm으로 교반하면서 30분 동안 유지하였다. 그 후, 반응기의 온도를 2시간에 걸쳐 100℃로 승온시킨 후 추가적으로 2시간동안 숙성시켰다. 모든 과정이 완료되면 반응기를 정치시켜 고체 성분을 완전히

가라앉힌 후 상등액을 제거하였다. 제조된 고체 촉매는 헥산 2000ml로 6회 세척하였다.

[102]

[103] **[폴리에틸렌 중합체의 제조]**

[104] 2 리터 용량의 고압 반응기를 오븐에 말린 후 뜨거운 상태로 조립한 뒤 질소와 진공을 교대로 3회 조작하여 반응기 안을 질소 분위기로 만든다. 헥산 1000ml를 반응기에 주입한 후, 트리에틸알루미늄 1밀리몰과 고체 촉매를 티타늄 원자 기준으로 0.005밀리몰을 주입한 뒤, 수소를 주입하였다. 700rpm으로 교반시키면서 반응기의 온도를 80℃로 올리고 에틸렌 압력을 110 psig로 조정한 후, 한 시간 동안 중합을 실시하였다. 중합이 끝나면 반응기의 온도를 상온으로 내리고 생성된 중합체를 분리수집하여 50℃의 진공오븐에서 최소한 6시간 동안 건조하여 백색 분말의 중합체를 얻었다.

[105]

[106] **실시예 2**

[107] 실시예 1의 제1 단계에서, 테트라하이드로퓨란과 부탄올의 양을 각각 270ml와 880 ml로 조정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 촉매를 제조하고, 얻어진 촉매에 대해 중합을 실시하였다. 결과는 표2에 정리하였다.

[108]

[109] **비교예 1**

[110] 실시예 1의 제1 단계에서, 테트라하이드로퓨란과 부탄올의 양을 각각 500ml와 650 ml로 조정한 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 조건으로 촉매를 제조하고, 얻어진 촉매에 대해 중합을 실시하였다. 결과는 표2에 정리하였다.

[111]

[112] **비교예 2**

[113] 실시예 1의 제1 단계에서, 부탄올을 사용하지 않고 테트라하이드로퓨란을 1150ml 주입한 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 조건으로 촉매를 제조하고, 얻어진 촉매에 대해 중합을 실시하였다. 결과는 표2에 정리하였다.

[114]

[115] **비교예 3**

[116] 실시예 1의 제1 단계에서, 테트라하이드로퓨란을 사용하지 않고 부탄올을 1150ml 주입한 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 조건으로 촉매를 제조하고, 얻어진 촉매에 대해 중합을 실시하였다. 결과는 표2에 정리하였다.

[117]

[118] [Table 2]

	실시예1	실시예2	비교예1	비교예2	비교예3
용융흐름지수(g/10min, 190℃)	0.2	0.23	0.18	0.27	0.25
밀도(g/cm^3)	0.963	0.963	0.963	0.963	0.963
평균입도(㎛)	200	110	80	280	130
입도분포지수	0.48	0.42	1.98	2.37	2.53
입도 50㎛ 미만의 volume%	0.1	0.9	5.3	3.6	8.2
최소발화에너지(mJ)	>1000	>1000	500	250	250

[119] 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 3을 검토하면, 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 평균입도가 100㎛ 이상 2000 ㎛이하이고, 50㎛ 미만의 입자의 크기를 가지는 성분이 1 volume% 미만인 실시예 1 및 2의 폴리에틸렌 중합체는 최소발화에너지가 1000mJ 를 초과하나, 이의 범위를 벗어나는 비교예 1 내지 3의 폴리에틸렌 중합체는 최소발화에너지가 1000mJ를 훨씬 밑도는 것을 알 수 있다.

[120] 또한, 비교예 2 내지 3은, 폴리에틸렌 중합체를 제조할 때, 에테르와 알코올 모두를 동시에 사용하지 않고 제조한 촉매를 사용한 경우로 평균입도는 100um 이상 2000um 미만이고 입도 50um 미만의 volume%가 1%를 초과하여 최소발화에너지가 1000mJ를 밑도는 것을 알 수 있습니다. 비교예 1은 에테르와 알코올을 동시에 사용하였지만, 테트라하이드로퓨란과 부탄올의 비가 범위를 벗어남에 따라, 중합시 평균입도가 100um 미만이고, 입도 50um 미만의 volume%가 1%를 초과하여, 바람직한 미립자형 폴리에틸렌 폴리머를 제조하지 못하는 것을 알 수 있다.

[121] 그러므로, 본 발명은, 분진 폭발의 위험성을 현저하게 낮춰진 미립자형 폴리에틸렌 중합체를 제공하는 것을 알 수 있으며, 이러한 미립자형 폴리에틸렌 중합체는 본 발명에 따른 촉매 제조방법에 의해 제조된 촉매에 의해 제조될 수 있다는 것을 알 수 있다.

[122]

청구범위

[청구항 1] 평균입자크기가 100㎛ 이상 2000 ㎛이하이고,
50㎛ 미만의 입자의 크기를 가지는 성분이 1 volume% 미만이고,
최소발화에너지가 1000mJ를 초과하는 것을 특징으로 하는
미립자형 폴리에틸렌 중합체.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 미립자형 폴리에틸렌 중합체의 입도분포지수(SPAN)이
0.4~1.0이고,
상기 입도분포지수(SPAN)가 (D(v,0.9)-D(v,0.1)/D(v,0.5)로 계산된
것을 특징으로 하는 미립자형 폴리에틸렌 중합체.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 미립자형 폴리에틸렌 중합체의 밀도는 0.90~0.98g/cm^3 인
것을 특징으로 하는 미립자형 폴리에틸렌 중합체.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 미립자형 폴리에틸렌 중합체의 용융흐름지수는 0.001~100
g/10분(190℃, 2.16kg)인 것을 특징으로 하는 미립자형 폴리에틸렌
중합체.

[청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 미립자형 폴리에틸렌
중합체의 제조공정에 사용되는 촉매의 제조방법이고,
마그네슘 할라이드 화합물을, 1종 이상의 탄소수 3 내지 6개의
환상 에테르 및 1종 이상의 탄소수 1~20의 알코올과 접촉반응시켜
마그네슘 화합물 용액을 제조하는 제1 단계;
상기 제1 단계에서 제조된 마그네슘 화합물 용액에 하기 일반식
(I)의 티타늄 화합물을 반응시켜 전구체를 제조하는 제2단계;
Ti(OR)aX(4-a) ..... (I)
(상기 식에서 R은 탄소원자 1 내지 10개의 알킬기를 나타내며, X는
할로겐족 원소이다. 또한, a는 일반식의 원자가를 맞추기 위한
것으로 0 내지 4의 정수이다.)
상기 전구체를 일반식 (I)의 티타늄 화합물과 다시 반응시키는
제3단계;를 포함하는 촉매의 제조방법.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 환상에테르와 상기 알코올의 사용량은, 상기 마그네슘
할라이드 화합물 1 몰당 각각 1 내지 15이고,
상기 환상에테르:알코올의 몰비는 0.2~0.6:1인 것을 특징으로 하는
촉매의 제조방법.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 마그네슘 할라이드 화합물은 염화마그네슘,

요오드화마그네슘, 불화마그네슘 및 브롬화마그네슘으로 이루어진 군으로부터 선택된 디할로겐화마그네슘; 메틸마그네슘 할라이드, 에틸마그네슘 할라이드, 프로필마그네슘 할라이드, 부틸마그네슘 할라이드, 이소부틸마그네슘 할라이드, 헥실마그네슘 할라이드 및 아밀마그네슘 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 알킬마그네슘 할라이드; 및 메톡시마그네슘 할라이드, 에톡시마그네슘 할라이드, 이소프로폭시마그네슘 할라이드, 부톡시마그네슘 할라이드 및 옥톡시마그네슘 할라이드로이루어진 군으로부터 선택된 알콕시마그네슘 할라이드 중 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

[청구항 8] 제6항에 있어서,

상기 환상에테르는 테트라하이드로퓨란, 2-메틸 테트라하이드로퓨란 중 1종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/013520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/12(2006.01)i, C08L 23/04(2006.01)i, C08F 10/02(2006.01)i, C08F 4/654(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 3/12; C08F 4/642; C08F 4/64; C08F 4/02; C08F 4/16; C08F 4/658; C08F 4/654; C08F 10/02; C08F 10/00; C08L 23/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyethylene copolymer, particle size, minimum ignition energy, catalyst for ethylene polymerization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-0240518 B1 (SAMSUNG GENERAL CHEMICALS CO., LTD.) 15 January 2000 See claims 1, 7; page 3; example 5.	1-8
Y	Occupational Safety and Health Research Institute, Hazard Evaluation on Fire and Explosion Characteristics of HDPE Powder, Hazard Evaluation Report, March 2014 See abstract.	1-8
Y	KR 10-2014-0136239 A (SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS CO., LTD.) 28 November 2014 See claims 1-3.	5-8
A	KR 10-2012-0097100 A (SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS CO., LTD.) 03 September 2012 See claims 1-2, 6, 8.	1-8
A	JP 2004-501239 A (SAMSUNG GENERAL CHEMICALS CO., LTD.) 15 January 2004 See claims 1, 4.	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 MARCH 2016 (28.03.2016)	**31 MARCH 2016 (31.03.2016)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2015/013520

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0240518 B1	15/01/2000	KR 10-1997-0042621 A	24/07/1997
KR 10-2014-0136239 A	28/11/2014	WO 2014-189187 A1	27/11/2014
KR 10-2012-0097100 A	03/09/2012	KR 10-1262512 B1	08/05/2013
JP 2004-501239 A	15/01/2004	AT 310755 T	15/12/2005
		AU 2001-22346 A1	11/12/2001
		AU 2234601 A	11/12/2001
		CN 100189487 C	16/02/2005
		CN 100454219 A	05/11/2003
		DE 60024327 D1	29/12/2005
		DE 60024327 T2	06/07/2006
		EP 1287043 A1	05/03/2003
		EP 1287043 A4	25/08/2004
		EP 1287043 B1	23/11/2005
		JP 03676341 B2	27/07/2005
		KR 10-0353960 B1	27/09/2002
		KR 10-2001-0109393 A	10/12/2001
		US 2002-0037980 A1	28/03/2002
		US 6803427 B2	12/10/2004
		WO 01-92345 A1	06/12/2001

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/013520

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 3/12(2006.01)i, C08L 23/04(2006.01)i, C08F 10/02(2006.01)i, C08F 4/654(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08J 3/12; C08F 4/642; C08F 4/64; C08F 4/02; C08F 4/16; C08F 4/658; C08F 4/654; C08F 10/02; C08F 10/00; C08L 23/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리에틸렌중합체, 입자크기, 최소발화에너지, 에틸렌중합용 촉매

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-0240518 B1 (삼성종합화학주식회사) 2000.01.15 청구항 1, 7; 3페이지; 실시예 5 참조.	1-8
Y	산업안전보건연구원, HDPE 분말의 화재 폭발 위험성 평가, 위험성 평가 보고서, 2014년 3월 요약 참조.	1-8
Y	KR 10-2014-0136239 A (삼성토탈 주식회사) 2014.11.28 청구항 1-3 참조.	5-8
A	KR 10-2012-0097100 A (삼성토탈 주식회사) 2012.09.03 청구항 1-2, 6, 8 참조.	1-8
A	JP 2004-501239 A (SAMSUNG GENERAL CHEMICALS CO., LTD.) 2004.01.15 청구항 1, 4 참조.	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2016년 03월 28일 (28.03.2016)	2016년 03월 31일 (31.03.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
장봉호
전화번호 +82-42-481-3353

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/013520

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0240518 B1	2000/01/15	KR 10-1997-0042621 A	1997/07/24
KR 10-2014-0136239 A	2014/11/28	WO 2014-189187 A1	2014/11/27
KR 10-2012-0097100 A	2012/09/03	KR 10-1262512 B1	2013/05/08
JP 2004-501239 A	2004/01/15	AT 310755 T	2005/12/15
		AU 2001-22346 A1	2001/12/11
		AU 2234601 A	2001/12/11
		CN 100189487 C	2005/02/16
		CN 100454219 A	2003/11/05
		DE 60024327 D1	2005/12/29
		DE 60024327 T2	2006/07/06
		EP 1287043 A1	2003/03/05
		EP 1287043 A4	2004/08/25
		EP 1287043 B1	2005/11/23
		JP 03676341 B2	2005/07/27
		KR 10-0353960 B1	2002/09/27
		KR 10-2001-0109393 A	2001/12/10
		US 2002-0037980 A1	2002/03/28
		US 6803427 B2	2004/10/12
		WO 01-92345 A1	2001/12/06