

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 2/06
C08F 4/642
C08F 210/02

(45) 공고일자 2003년02월 11일
(11) 등록번호 10-0355402
(24) 등록일자 2002년09월 24일

(21) 출원번호	10-1997-0707082	(65) 공개번호	특 1998-0703683
(22) 출원일자	1997년 10월 07일	(43) 공개일자	1998년 12월 05일
번역문제출일자	1997년 10월 07일		
(86) 국제출원번호	PCT/FI 1996/00240	(87) 국제공개번호	WO 1996/34895
(86) 국제출원일자	1996년 04월 30일	(87) 국제공개일자	1996년 11월 07일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 아이슬란드 일본 북한 대한민국 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 케냐 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국		

(30) 우선권주장 952098 1995년05월02일 핀란드(FI)

(73) 특허권자 보레알리스 에이/에스
덴마크 디케이-2800 링비 링비 호베드가데 96

(72) 발명자 해리 호카넨
핀란드, 에프아이엔-00710 헬싱키, 케토키벤티 3 아스. 5
하누 살미넨
핀란드, 에프아이엔-06400 포르부, 루오히코폴쿠 6 019
칼레 칼리오
핀란드, 에프아이엔-07740 반하킬라, 엘 14 에이
힐카 누틸라
핀란드, 에프아이엔-06400 포르부, 토르파린티 4
아리 판루스
핀란드, 에프아이엔-04230 케라바, 할티아쿠자 4 에프19

(74) 대리인 나영환, 이상섭

심사관 : 손창호

(54) 선형 저밀도 폴리에틸렌중합체의 제조방법

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 에틸렌 공중합체, 구체적으로 좁은 분자량 분포 및 좁은 조성 분포를 가진 선형 저밀도 폴리에틸렌 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 선행 기술에는 폴리에틸렌을 제조하기 위한 몇가지 다양한 방법이 포함되어 있다. 이러한 전형적인 방법은 기체상 방법 및 슬러리 방법이다. 슬러리 방법에 있어서, 중합 반응은 전형적으로 이소부탄, 펜탄, 헥산 또는 일부 다른 포화 지방족 탄화수소로 이루어진 반응 매체 또는 희석제 중에서 수행한다. 중합 반응은 지글러-나타 촉매의 존재 하에 고온에서 수행하는 경우가 많다. 단량체 이외에도, 형성되는 중합체의 분자량을 조절하기 위해서는 중합 반응에 개질제로서 수소를 사용하는 경우가 많다.

<3> 슬러리 방법에서 통상의 지글러-나타 촉매를 사용하여 LDPE 재료를 제조하는 것은 곤란한데, 그 이유는 통상의 Z-N 촉매를 사용함으로써 얻어지는 분자량 분포 및 코모노머 분포의 광범위함에 기인한 중합체의 용해도가 너무 크기 때문이다. 이로써 반응기 작동 온도가 상당히 제한되고, 따라서 촉매의 생산성도 제한된다. 용해도의 제한 때문에, LDPE 재료는 통상 상업적으로는 기체상 반응기 및 용액 방법으로 생산된다.

<4> 올레핀 중합 반응 촉매 분야에서 최근 개발된 기술은 메탈로센 촉매를 포함하는데, 이 촉매는 전이 금속의 메탈로센 화합물과 함께 알루미늄 화합물을 포함한다. 이 촉매는 균일한 계로서 사용되거나,

또는 담체, 예컨대 무기 산화물 담체 상에 함침된 형태로 사용되는 것이 제안되어 있다. 따라서, 이러한 촉매는 전형적으로 전구 촉매 성분으로서 메탈로센 화합물, 예를 들면 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디알킬 또는 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 알코닐 또는 이들의 염화물과, 전형적으로 알루미늄 또는 이온성 활성화제인 활성화제 성분을 포함한다.

<5> 국제 특허 공개 WO 94/21691호에는 메탈로센 촉매의 존재 하에 슬러리 중에서 에틸렌과 $C_3 \sim C_8$ 의 알파올레핀을 중합시키는 방법이 개시되어 있다. 중합 반응은 교반된 탱크 반응기에서 이소부탄, 펜탄 또는 고급 알칸 중에서 선택된 알칸 용매중에서 수행한다. 당해 공보에서는 중합 반응 온도 $70 \sim 100^\circ C$ 를 사용할 수 있는 것으로 제시하고 있지만, 그 공보에 개시된 실시예는 전부 $70^\circ C$ 의 온도에서 수행한 것이다.

<6> 또한, 상기 방법은 회분식 공정만을 개시하고 있는데 불과하다. 연속적인 공정으로 방법을 수행할 수 있다는 가능성은 전혀 시사한 바가 없다.

<7> 메탈로센 촉매는 보다 좁은 분자량 분포 및 보다 균일한 코모노머 혼입량을 갖는 폴리에틸렌을 생성시키는 성질을 갖고 있는 것으로 밝혀졌는데, 이는 모든 중합체 사슬이 동량의 코모노머를 가지며 그것이 균일하게 분포될 것이라는 사실을 시사한다. 그러므로, 이 촉매는 비교적 좁은 분자량 분포 및 좁은 조성 분포를 갖는 LLDPE 중합체를 슬러리 방법으로 제조하는 데 적용될 수 있을 것으로 생각된다.

<8> 또한, 표준 슬러리 방법에서 저밀도 생성물을 생산하기 위해서는, 중합체의 희석제 내로의 용해성 때문에 비교적 낮은 온도가 요구되므로, 낮은 생산량 및 비용이 많이 드는 장시간의 전이 기간을 수반하는 결과를 초래한다. 또한, 통상의 슬러리 방법에서의 작업은 반응기 온도가 증가할 때 메탈로센 촉매의 생산성이 감소하는 것으로 나타났다. 본 발명에 따르면, 온도가 더욱 증가되더라도 촉매의 생산성은 증가할 수 있다는 사실이 예외적으로 밝혀졌다.

발명의 상세한 설명

<9> 따라서, 본 발명의 목적은 에틸렌과 소량의 $C_3 \sim C_8$ 의 알파올레핀을 입자 형태로 에틸렌 중합 반응 촉매의 존재 하에 슬러리 반응기에서 중합시키므로써, 중간 분자량의 중합체 및 선형 저밀도 폴리에틸렌과 같은 에틸렌 공중합체를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다. 본 발명의 방법은 상기 중합 반응을 프로판 희석제 중에서 $80^\circ C$ 이상의 온도 하에 수행하며, 상기 촉매가 알루미늄 화합물로 활성화된 메탈로센 촉매임을 특징으로 한다.

<10> 높은 반응기 온도를 사용하면 코모노머의 반응성이 증가되므로, 목적하는 밀도를 달성하는 데 필요한 반응기 내 코모노머의 양은 저온에서의 작업에 비해 감소될 수 있다.

<11> 생성된 중합체의 분자량은 반응기 온도가 증가함에 따라 감소한다. 이것은 반응기 내에 보다 높은 농도의 에틸렌을 사용하므로써 상쇄될 수 있지만, 이 경우에는 통상의 슬러리 방법에서 반응기 내의 기포 형성 및 공동형성(cavitation)의 형태로 공정상의 문제점을 유발시킬 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 의하면, 초임계 조건(기체와 액체 간에 상 분리가 존재하지 않음)을 사용하여, 에틸렌 농도에 의해서 생성되는 분자량을 조절하는 추가의 장점을 제공한다. 통상의 슬러리 방법에 있어서도, 분자량은 반응기 내 에틸렌 농도에 의해 어느 정도까지 조절할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이와 같은 초임계 조건을 사용하므로써 분자량을 훨씬 더 광범위하게 조절할 수 있다.

<12> 특히, 초임계 조건 하에, 메탈로센 촉매를 사용하여 생성시킨 생성물의 탁월한 중합체 형태학적 양상과 함께, 희석제 내로의 낮은 중합체 용해도 및 비교적 낮은 희석제 밀도는, 중합체의 매우 우수한 침전 성질이라는 결과를 초래하므로, 반응기 작업도 효율적이다. 즉, 반응기 내로의 희석제의 유입을 극소화시킬 수 있다.

<13> 높은 중합 반응 온도를 사용하면, 희석제 내로의 중합체 용해도가 감소되므로 보다 높은 반응기 온도에서 저밀도 생성물을 생성할 수 있다.

<14> 전술한 바와 같은 장점에 의해서, 특히 초임계 조건에서 프로판 희석제를 사용하여 반응기를 작동시키므로써, 작업 효율을 급격히 상승시킬 수 있다. 보다 높은 온도를 사용한다 함은 보다 높은 촉매 생산성, 우수한 코모노머 반응성, 신속한 단계 변화 및 효율적인 작업을 의미한다.

<15> 중합 반응은 $80^\circ C$ 이상, 바람직하게는 $85^\circ C$ 이상의 온도에서 수행한다. 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 중합 반응은 에틸렌, 코모노머, 희석제 및 임의의 수소로 이루어지는 혼합물의 상응하는 임계 온도 및 임계 압력 이상의 온도 및 압력 하에서 수행한다.

<16> 본 발명에 의한 방법은 프로판을 반응 매체로 사용하고 루프 반응기를 중합반응기로 사용하므로써 연속적인 슬러리 공정에 의해 수행된다. 촉매, 프로판, 에틸렌과 코모노머 및 임의의 수소를 연속적으로 반응기 내로 공급한다. 반응 혼합물을 연속적으로 교반시키거나 반응기를 통해 순환시키므로써, 폴리에틸렌과 탄화수소의 슬러리를 형성시킨다.

<17> 본 발명의 한 실시양태에 의하면, 온도는 당해 반응 혼합물의 임계 온도 이상이면 생성물의 융점 또는 연화점 이하의 온도가 되도록 선택된다. 따라서, 그 온도는 $95 \sim 110^\circ C$, 바람직하게는 $96 \sim 105^\circ C$ 로 선택된다.

<18> 본 발명은 단일 반응기 작업에 제한되는 것은 아니다. 에틸렌 농도에 의한 분자량의 조절은 넓은 MWD/이점(bimodal) 중합체의 생성을 목적으로 하여 2 개 이상의 반응기를 직렬로 작동시킬 때에 충분히 이용할 수 있다. 이러한 구체적인 경우에, 하나의 반응기에서는 매우 높은 에틸렌 농도를 갖게 하므로써 고분자량 분획을 생성할 수 있으며, 다른 하나의 반응기에서는 낮은 에틸렌 농도 및 높은 수소 농도를 갖게 하므로써 저분자량 분획을 생성할 수 있다.

<19> 중합체의 밀도는 코모노머를 중합 반응에 첨가하므로써 조절된다. 본 발명에 따라 사용되는 적당한 코모노머는 $C_3 \sim C_8$ 의 올레핀, 특히 부텐 또는 1-헥센이다.

- <20> 메탈로센 유형 촉매가 본 발명에 촉매로서 사용된다. 메탈로센 화합물로는 임의의 종류 및 유형의 메탈로센을 사용할 수 있다. 따라서, 적당한 메탈로센 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것들이다:
- <21> [화학식 1]
- <22> $(Cp)_mR_nMR'_oX_p$
- <23> 상기 식 중, Cp는 치환 또는 무치환 및/또는 융합된 호모 또는 헤테로시클로 펜타디에닐이고, R은 1~4 개의 원자를 갖고 있고 2 개의 Cp 고리를 연결시키는 기이며, M은 4A족, 5A족 또는 6A족(허바드, Hubbard) 전이 금속이고, R'는 C₁~C₂의 히드록시카르빌기 또는 히드록시카르복시기이며, X는 할로겐 원자이고, m은 1~30이며, n은 0 또는 1이고, o는 0~30이며, p는 0~30이고, 합계 n+o+p는 전이 금속 M의 산화상태에 상응한다. 전이 금속 M은 지르코늄, 하프늄 또는 티탄으로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이 바람직하고, 지르코늄인 것이 가장 바람직하다. 적당한 메탈로센 화합물의 예로는, 구체적으로 비스(n-부틸시클로펜타디에틸)지르코늄 디클로라이드 및 비스(인데닐)지르코늄디클로라이드를 들 수 있다.
- <24> 전술한 촉매 성분의 중합 활성은 알루미늄 화합물과 같은 공지의 활성화제 화합물에 의해 증가시킬 수 있다. 활성을 증가시키는 한 방법은 메탈로센 함유 촉매 화합물에 알루미늄 화합물을 첨가하는 것이다. 이러한 경우에는 알루미늄 화합물을 함침 방법에 의해 첨가하는 것이 바람직하며, 상기 함침 방법에서는 알루미늄 화합물의 용액을 촉매 성분 내로 함침시킨다. 그러한 용액의 양은 이미 메탈로센 화합물을 함유하는 촉매 화합물의 총 자유 기공 부피보다 크지 않은 것이 바람직하다. 함침 후, 용매는 예컨대 증발에 의해 제거할 수 있다. 활성화제 화합물을 첨가하기 위한 또다른 방법은 메탈로센 함유 촉매 성분과 함께 중합 반응기에 직접 첨가하는 것이다.
- <25> 적당한 활성화제는, 예를 들면 화학식 R-(Al(R)-O)_n-AlR₂ 또는 (-Al(R)-O)_m으로 표시되는 알루미늄 산 화합물이다. 상기 화학식 중, n은 1 내지 40이고, m은 3~40이며, R은 C₁~C₈의 알킬기이다. R은 메틸기인 것이 바람직하다.
- <26> 본 발명에 따른 방법에 사용된 지지체 또는 담체 물질은 임의의 다공성이며, 실질적으로 불활성인 지지체, 예컨대 무기 산화물 또는 염일 수 있다. 실제로 사용된 지지체는 미분된 무기 산화물, 예를 들면 원소 주기율표(허바드)의 2(A)족, 3(B)족 또는 4족 원소의 무기 산화물인 것이 바람직하며, 실리카, 알루미늄 또는 이들의 혼합물 또는 유도체인 것이 가장 바람직하다. 실리카, 알루미늄 또는 실리카-알루미늄과 함께 사용하거나 또는 단독으로 사용할 수 있는 다른 무기 산화물로는 산화마그네슘, 이산화티탄, 산화지르코늄, 인산알루미늄 등을 들 수 있다.
- <27> 본 발명의 방법에 사용된 지지체는 건조 상태인 것이 바람직하다. 일반적으로, 또한 금속 산화물 지지체는 메탈로센 또는 알루미늄과 반응할 수 있는 표면 히드록시기를 함유한다. 따라서, 지지체는 사용 전에 탈수시키거나 또는 탈히드록시화시킬 수 있다. 이러한 처리법으로는 열 처리법 또는 지지체의 표면 히드록시기와 이와 접촉하는 시약 간의 반응법이 있다.
- <28> 본 발명에 따라 사용되는 바람직한 지지체 물질은 다공성 실리카 또는 알루미늄 담체이다. 기공의 부피는 중요하지 않으며, 다소 광범위한 범위 내에서 변할 수 있으나, 통상 시판되는 지지체 물질의 기공 부피는 약 0.9~3.5ml/g인 것이 바람직하다.
- <29> 본 발명에 의한 방법은 선행 기술의 슬러리 방법에 비해 몇 가지 장점을 갖는다. 메탈로센 촉매를 사용함으로써 보다 좁은 분자량 분포 및 보다 균일한 코모노머 분포를 얻을 수 있는데, 이것은 LLDPE 생성물 측면에서 바람직한 결과이다. 프로판 희석제와 상기 반응 혼합물의 임계점을 넘는 반응 온도 및 압력을 사용함으로써, 촉매의 중합 활성은 크게 증가될 수 있다. 고온에 기인한 분자량의 저하 효과는 에틸렌을 고농도로 사용함으로써 배제할 수 있는데, 이는 본 발명에 있어서 기포 형성과 같은 공정상의 문제를 유발하지 않는다. 또한, 분자량은 중합 반응에 첨가된 수소의 양을 변화시키므로써 조절할 수 있다. 또한 소정의 저밀도는 중합 반응에서 소량의 코모노머를 사용함으로써 달성할 수 있다.
- <30> 이하 실시예에 의거하여 본 발명을 더욱 상세히 예시하였으며, 후술하는 실시예에서 메탈로센 촉매는 임계점 아래의 조건 및 초임계 조건 하에서 중합체에 사용하였다.

실시예

- <31> 실시예 1
- <32> 촉매 제조법
- <33> 600℃에서 4 시간 동안 하소된 실리카 26.78 kg을 효과적인 교반기가 장착되어 있는 150 dm³의 반응기에 넣었다. MAO 및 메탈로센을 함유한 착물 용액을 다음과 같이 제조하였다. 비스(n-부틸-시클로펜타디에틸)지르코늄 디클로라이드 295 g을 건조 및 탈산소화된 톨루엔 6.5 kg에 용해시켰다. 이 메탈로센 용액에, 톨루엔에 용해된 30 중량%의 MAO 29.1 kg을 첨가하여 혼합시켰다. 이어서, MAO 및 메탈로센을 함유한 상기 용액을 실리카에 첨가한 다음, 톨루엔을 증발시키기 전에 2 시간 동안 교반을 계속하였다. 최종 촉매의 Al 및 Zr 함량은 각각 8.8 중량% 및 0.12 중량%이었다. 최종 촉매의 톨루엔 함량은 2.4%이었다.
- <34> 중합 반응
- <35> 중합 반응은 패들 교반기가 구비된 2 dm³ 용량의 스테인레스 스틸 반응기에서 수행하였다. 먼저, 건조 및 탈산소화된 프로판 1 dm³을 실온에서 반응기에 도입시켰다. 반응기에 촉매를 첨가한 후, 반응기를 소정의 온도로 가열하였다. 이어서, 에틸렌 및 헥센과 임의의 수소를 반응기에 동시에 공급하였다. 단량체 및 수소의 분압은 에틸렌을 반응기에 연속적으로 공급하므로써 유지시켰다. 1 시간 후, 중합 반응을 중지하고 에틸렌을 급속 배기시키고 반응기를 냉각시켰다.

<36> 실시예 1(비교예)

<37> 상술한 촉매 105 mg을 중합 반응에 사용하였다. 중합 반응 온도는 70℃이고, 에틸렌 분압은 10 바아였다. 헥센 60 ml를 중합 반응에 사용하였다. 1 시간 후, 에틸렌-헥센 공중합체 147 g을 얻었다. 중합체의 분자량은 100,000이었고, GPC로 측정한 분자량은 2.65이었다. 공중합체의 밀도는 930.8 kg/m³이었다. 중합체 중 헥산 함량은 2.5 중량%(FTIR)이었다.

<38> 실시예 2(비교예)

<39> 중합 반응을 실시예 1에서와 같이 수행하되, 사용된 촉매의 양은 95 mg이었고, 중합 반응 온도는 80℃로 상승시켰다. 에틸렌-헥센 공중합체 88 g을 얻었다. 중합체의 밀도는 927.7 kg/m³이었다. 중합체 중 헥센 함량은 FTIR로 측정했을 때 2.5 중량%이었다.

<40> 실시예 3

<41> 중합 반응을 실시예 1에서와 같이 수행하되, 사용된 촉매의 양은 263 mg이었고, 중합 반응 온도는 85℃로 상승시켰다. 에틸렌 분압은 5 바아이고, 부텐 20 ml를 첨가하였다. 반응을 52 분간 진행시킨 다음, 중합체 312 g을 수집하였으며, 중합체의 MFR₂는 1.7이고, 밀도는 926.4이었다. 중합체 중 부텐의 함량은 2.9 중량%이었다.

<42> 실시예 4

<43> 중합 반응을 실시예 3에서와 같이 수행하되, 중합 반응 온도는 90℃로 상승시켰다. 에틸렌 분압은 5 바아이고, 부텐 20 ml를 첨가하였다. 반응을 40 분간 진행시킨 다음, 중합체 326 g을 수집하였고, 중합체의 MFR₂는 1.5이었고, 밀도는 922.7이었다. 중합체 중 부텐의 함량은 3.7 중량%이었다.

<44> 실시예 5

<45> 중합 반응을 실시예 1에서와 같이 수행하되, 사용된 촉매의 양은 205 mg이었고, 중합 반응 온도는 96℃로 상승시켰다. 에틸렌 분압은 5 바아이고, 부텐 30 ml 사용하였다. 에틸렌-헥센 공중합체 379 g을 얻었고, 이 공중합체의 분자량 및 MWD는 각각 110,000 및 2.50이었다. 상기 중합체의 밀도는 925.1 kg/m³이고, 중합체중 부텐의 함량은 FTIR로 측정했을 때 3.5 중량% 이었다.

<46> 상기 실시예들을 하기 표 1에 요약하여 제시하였다.

<47> [표 1]

실시예	온도 (°C)	C ₂ -압력 (바아)	코모노머 (ml)	활성 (kgPE/g/h)	MW (g/mol)	M _w /M _n	밀도 (kg/m ³)	코모노머 함량 (중량%)
1(비교예)	70	10	60 헥센	1.40	100000	2.65	930.8	2.5
2(비교예)	80	10	60	0.93	n.a.	n.a.	927.7	2.9
3	85	5	20 부텐	1.40	n.a.	n.a.	926.4	2.9
4	90	5	20 부텐	2.3	n.a.	n.a.	922.7	3.7
5	96	5	30 헥센	1.85	110000	2.5	925.1	3.5

<49> 상기 실시예들은 온도가 80℃를 초과하는 경우 보다 우수한 촉매의 활성 및 저밀도를 얻을 수 있으며, 중합 반응시 코모노머의 함량을 저하시키므로써 생성물 내의 코모노머의 함량을 크게 할 수 있음을 명백히 입증해 보여 준다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

에틸렌과 소량의 C₃~C₆의 알파올레핀을 입자 형태로 에틸렌 중합 반응 촉매의 존재 하에 슬러리 반응기에서 중합 반응시키므로써 에틸렌 공중합체를 제조하는 방법에 있어서, 상기 중합 반응을 프로판 희석제 중에서 80℃ 이상의 온도 하에 수행하며, 상기 촉매는 알루미늄 산 화합물로 활성화된 메탈로센 촉매인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 루프 반응기에서 연속적으로 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 촉매가 하기 화학식 1로 표시되는 메탈로센으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법:

화학식 1



상기 식 중, Cp는 치환 또는 무치환 및/또는 융합된 호모 또는 헤테로시클로 펜타디에닐이고, R은 1~4 개의 원자를 갖고 있고 2 개의 Cp 고리를 연결시키는 기이며, M는 4A족, 5A족 또는 6A족(허바드) 전이 금속이고, R'는 C₁~C₂의 히드록아르빌기 또는 히드록아르복시기이며, X는 할로겐 원자이고, m은 1~3이며, n은 0 또는 1이고, o는 0~3이며, p는 0~3이고, 합계 n+o+p는 전이 금속 M의 산화 상태에 상응한다.

청구항 4

제3항에 있어서, M이 지르코늄, 하프늄 또는 티탄인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 메탈로센 화합물이 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 또는 비스(인데닐)지르코늄디클로라이드인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 촉매가 화학식 R-(Al(R)-O)_n-AlR₂ 또는 (-Al(R)-O)_m으로 표시되고, 식 중 n은 1~400이고, m은 3~400이며, R은 C₁~C₈의 알킬기인 알루미늄 화합물로 활성화된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 상기 촉매가 다공성 무기 또는 유기 담체 물질 상에 지지된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 중합 반응을, 에틸렌, 코모노머, 희석제 및 임의의 수소로 이루어진 혼합물의 상응하는 임계 온도 및 임계 압력 이상이되 상기 중합체의 연화점 이하의 온도 및 압력 하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 중합체가 910~928 kg/m³의 저밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 중합 반응을 95~110℃의 온도에서 50 바아 이상의 압력 하에 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서, 중합체 생성물의 M_w/M_n 값이 2~3인 것을 특징으로 하는 방법.

요약

본 발명은 에틸렌과 소량의 C₃-C₆ 알파올레핀을 에틸렌 중합반응 촉매의 존재하에 슬러리 반응기에서 입자 형태로 중합반응시키므로써 에틸렌 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 중합반응은 알루미늄 화합물로 활성화된 메탈로센 촉매를 사용하여 프로판 희석제중에서 수행한다.