



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

(45) 공고일자 2012년03월28일  
 (11) 등록번호 10-1124187  
 (24) 등록일자 2012년02월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08F 10/02 (2006.01) C08F 2/34 (2006.01)  
 C08L 23/04 (2006.01) B01J 8/18 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2006-7003393  
 (22) 출원일자(국제) 2004년07월19일  
 심사청구일자 2009년06월25일  
 (85) 번역문제출일자 2006년02월18일  
 (65) 공개번호 10-2006-0083412  
 (43) 공개일자 2006년07월20일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2004/008063  
 (87) 국제공개번호 WO 2005/019280  
 국제공개일자 2005년03월03일  
 (30) 우선권주장  
 03077645.4 2003년08월20일  
 유럽특허청(EPO)(EP)  
 60/497,900 2003년08월25일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2002520426 A  
 전체 청구항 수 : 총 25 항

(73) 특허권자  
 바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘  
 이탈리아 20124 밀라노 비아 페르골레시 25  
 (72) 발명자  
 마이어 게르벤  
 독일 60325 프랑크푸르트 슈만슈트라체 54  
 코베치 마시모  
 이탈리아 아이-44100 페라라 비아 레나타 디 프란  
 치아 40  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인코리아나

심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 **에틸렌 중합을 위한 공정 및 장치**

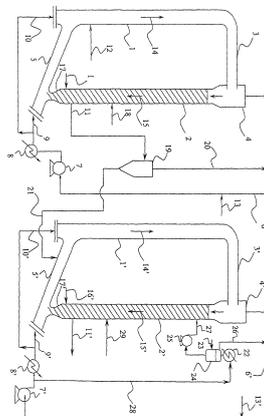
**(57) 요약**

중합 촉매의 존재하에 에틸렌을 중합하여 넓은 분포 분자량의 폴리에틸렌을 제조하는 공정으로서, 순서에 관계없이

- a) 수소의 존재하에 기상 반응기에서, 경우에 따라 3 내지 12 개의 탄소원자를 갖는 1 종 이상의  $\alpha$ -올레핀 공단량체와 함께 에틸렌을 중합하는 단계, 및
- b) 단계 a) 에서 보다 소량의 수소의 존재하에 다른 기상 반응기에서, 3 내지 12 개의 탄소원자를 갖는 1 종 이상의  $\alpha$ -올레핀 공단량체로 에틸렌을 공중합하는 단계를 포함하며,

상기 기상 반응기들 중 적어도 하나에서는 성장하는 폴리머 입자가 빠른 유동 또는 이동 조건하에서 제 1 중합 영역(상승부)을 통해 위로 흐르고, 상기 상승부를 떠나 제 2 중합 영역(하강부)에 들어가서 중력에 의해 아래로 흐르고, 상기 하강부를 떠나 상승부에 재도입되어, 상기 두 중합 영역들 사이에서 폴리머가 순환하게 되는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**바이타 피에트로**

이탈리아 아이-45030 에스. 마리아 마달레나 비아  
텔레 로세 13

**메이 가브리엘레**

이탈리아 아이-44100 페라라 비알레 카보우르 144

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

중합 촉매의 존재하에서 에틸렌을 중합하여 넓은 분포의 분자량을 갖는 폴리에틸렌을 제조하는 공정으로서, 순서에 관계없이

a) 수소가 존재하는 기상 반응기에서, 경우에 따라 3 내지 12 개의 탄소원자를 갖는 1 종 이상의  $\alpha$ -올레핀 공단량체와 함께 에틸렌을 중합하는 단계, 및

b) 단계 a) 에서 보다 소량의 수소가 존재하는 다른 기상 반응기에서, 3 내지 12 개의 탄소원자를 갖는 1 종 이상의  $\alpha$ -올레핀 공단량체와 에틸렌을 공중합하는 단계를 포함하며,

상기 기상 반응기들 중 적어도 하나에서는, 성장하는 폴리머 입자가 빠른 유동 또는 이동 조건하에서 제 1 중합 영역(상승부)을 통해 위로 흐르고, 상기 상승부를 떠나 제 2 중합 영역(하강부)에 들어가서 중력에 의해 아래로 흐르고, 상기 하강부를 떠나 상승부에 재도입되어, 상기 두 중합 영역들 사이에서 폴리머가 순환하게 되는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 단계 a) 는 단계 b) 의 상류에서 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

### 청구항 3

제 1 항 또는 2 항에 있어서, 상기 단계 a) 로부터 얻어지는 에틸렌 폴리머가  $0.955 \text{ kg/dm}^3$  보다 큰 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단계 a) 로부터 얻어지는 에틸렌 폴리머는  $10 \sim 400 \text{ g/10min}$  의 용융흐름 속도 (MIE) 를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

### 청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 MIE 는  $100 \sim 200 \text{ g/10min}$  인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

### 청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단계 a) 에서, 수소/에틸렌 몰비는  $0.5 \sim 5.0$  이고 에틸렌 단량체는  $5 \sim 50$  부피% 인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

### 청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단계 a) 에서의 작동 온도는  $50 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$  에서 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

### 청구항 8

제 1 항 또는 2 항에 있어서, 상기 단계 a) 에서의 작동 압력은  $0.5 \sim 10 \text{ MPa}$  인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 단계 a) 는 유동층 반응기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

### 청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 단계 a) 및 b) 는, 성장하는 폴리머 입자가 빠른 유동 조건하에서 상승부를 통해 위로 흐르고, 상기 상승부를 떠나 하강부에 들어가서 중력에 의해 아래로 흐르고, 상기 하강부를 떠나 상승부에 재도입되는 직렬 연결된 두 개의 기상 반응기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**청구항 11**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단계 a) 로부터 얻어진 에틸렌 폴리머는 전체 공정에서 생성되는 총 에틸렌 폴리머 중량의 40 내지 65 중량% 를 차지하는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**청구항 12**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단계 a) 로부터 나오는 에틸렌 폴리머 및 동반된 가스는 고체/기체 분리기를 통과하고 그 분리된 폴리머는 상기 단계 b) 의 반응기에 공급되는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**청구항 13**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단계 b) 에서의 작동 온도는 65 내지 95 °C 인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**청구항 14**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단계 b) 에서의 작동 압력은 1.5 내지 4.0 MPa 인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**청구항 15**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단계 b) 의  $\alpha$ -올레핀 공단량체는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐 및 1-옥텐으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**청구항 16**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단계 b) 의 반응기는 단량체 및 수소 농도에 대한 조건들을 상기 상승부와 하강부에서 서로 다르게 하여 작동되는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서, 상기 서로 다른 조건들은 상기 하강부에 가스 및 액체 혼합물중의 하나 이상을 공급함에 의해 달성되고, 상기 가스 및 액체 혼합물중의 하나 이상은 상기 상승부에 존재하는 가스 혼합물의 조성과 다른 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**청구항 18**

제 16 항에 있어서, 단계 b) 의 상기 하강부에서, 수소/에틸렌 몰비가 0.005 ~ 0.2 이고 에틸렌 농도는 1 ~ 20 부피% 인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**청구항 19**

제 16 항에 있어서, 단계 b) 의 상기 하강부에서 공단량체 농도가 하강부에 존재하는 가스의 총 부피를 기준으로 0.3 ~ 5 부피% 인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**청구항 20**

제 16 항에 있어서, 단계 b) 의 상기 상승부에서, 수소/에틸렌 몰비가 0.05 ~ 0.3 이고 에틸렌 농도는 5 ~ 15 부피% 인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**청구항 21**

제 16 항에 있어서, 단계 b) 의 상기 상승부에서 공단량체 농도가 0.1 ~ 3.0 부피% 이고, 여기서 부피는 상기 상승부에 존재하는 가스의 총 부피를 기준으로 하는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**청구항 22**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 적어도 3 모드(tri-modal) 분자량 분포를 갖는 에틸렌 폴리머가 얻어지는 것을

특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**청구항 23**

제 22 항에 있어서, 상기 에틸렌 폴리머는 용융지수 MIF 가 5 ~ 40 g/10min 이고, 용융지수 MIP 가 0.1 ~ 1 g/10min 인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**청구항 24**

제 22 항에 있어서, MIF/MIP 비는 20 ~ 50 인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**청구항 25**

제 22 항에 있어서, 상기 에틸렌 폴리머는 0.935 ~ 0.955 kg/dm<sup>3</sup> 의 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 제조 공정.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 에틸렌의 기상 중합 공정, 특히 넓은 분자량 분포(특히, 다모드(multimodal)의 분자량 분포)를 갖는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 얻기 위한 기상 중합 공정에 관한 것이다. 그 얻어진 폴리에틸렌은 관, 블로우 및 사출 성형된 물품과 같이 강화된 응력-균열 저항성이 있는 물품을 만들기에 특히 적합하다.

**배경기술**

[0002] 특히, 폴리올레핀 및 폴리에틸렌에 대해서, 분자량(MW) 및 분자량 분포(MWD)는 폴리머의 물리적, 특히 기계적 특성과 그 적용에 영향을 미치는 기본적 특성이다. 분자량이 높을수록 기계적 특성이 더 높아진다는 것은 잘 알려져 있다. 그러나, 고분자량의 폴리올레핀은 그 낮은 유동성으로 인해 공정이 어렵게 될 수 있다.

낮은 유동성은 예를 들어 블로잉 및 사출 기술에 있어 높은 전단율로 빠른 변형이 필요한 모든 적용분야에서 심각한 단점이 될 수 있다. 유동적 특성을 향상시키기 위해, 최종 제품의 우수한 기계적 특성을 유지하면서도, 폴리에틸렌의 분자량 분포를 넓히는 것이 알려져 있다. 고분자량(HMW)분은 기계적 특성을 강화시키는데 기여하고, 저분자량(LMW)분은 폴리머 공정을 도와준다.

[0003] 분자량 분포는 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 얻는 곡선에 의해 완전히 규정될 수 있다. 일반적으로, MWD 는 중량에 따른 평균 분자량 (Mw) 과 갯수에 따른 평균 분자량 (Mn) 사이의 비인 분산지수 D 에 의해 규정 된다. 분산지수는 MWD 의 폭의 측정치이다. 대부분의 적용분야에 대해서, 분산지수는 10과 30 사이에 있다.

[0004] 분자량 분포를 규정하기 위해 일반적으로 사용되는 다른 파라미터는 서로 다른 조건에서 얻어지는 용융지수 (melt index) 값들 사이의 비율이다. 예를 들어, 파이프 또는 필름 적용분야에 대해 HDPE 와 관련하여, 22 보다 큰 용융지수 F (ASTM-D 1238, 190 °C/21.6 Kg) 와 용융지수 P (ASTM-D 1238, 190 °C/5 Kg) 사이의 비는 상당히 넓은 분자량 분포를 나타낸다.

[0005] 더 높은 인성, 강도 및 응력-균열 저항성이 많은 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 적용분야에 대해 필요하게 된다. 이러한 우수한 기계적 특성 외에도, 에너지의 사용을 제한하고 공정 수율을 증가시켜 생산 비용을 제어가능하도록 유지하는 것이 중요하다. 2 모드(bimodal) 또는 다모드(multimodal)의 MWD 를 갖는 고분자량 폴리에틸렌(HDPE), 즉 둘 이상의 구별되는 분자량 범위를 갖는 폴리머가 사용자의 요구에 가장 적합하다. 이러한 종류의 폴리머는 관, 필름, 블로우 및 사출 성형 물품을 제조하기에 특히 적합하다.

[0006] 고분자량 및 저분자량의 에틸렌 폴리머를 단순히 용융 혼합하여 2 모드 MWD 가 얻어질 때, 비균질성은 고칠 수 없는 문제가 된다는 것이 잘 알려져 있다. 따라서, 다른 방법들이 제안되었는데, 경우에 따라 각 반응기에서 서로 다른 촉매가 있는 직렬 연결된 두 개의 반응기 또는 두 곳에서 촉매를 공급받는 단일 반응기가 있다. 불행하게도, 직렬 연결된 두 개의 종래 반응기에서 사용되는 서로 다른 촉매들은 균질성이 부족한 폴리머를 생산하게 된다.

[0007] 두 곳에서 촉매를 공급받는 공정은 마찬가지로 단점을 보이는데, 사실 비교적 저분자량 부분과 비교적 고분자량 부분 사이의 제품 분리를 제어하기가 매우 어렵다. 또한, 서로 다른 촉매가 서로 다른 제품을 얻기 위해 필

요하여, 매우 낮은 작동 유연성이 있게 된다.

- [0008] 크롬 촉매는 폴리올레핀의 MWD 를 넓히는 경향이 있고, 어떤 경우에는 2 모드 분포를 만들지만, 저분자량 부분은 소량의 공단량체(comonomer)를 포함하여, 전체적인 기계적 특성 및 특히 응력-균열 저항성을 저하시킨다.
- [0009] 지글러/나타(Ziegler/Natta) 촉매 시스템을 갖는 직렬 연결된 두 반응기를 사용함에 의해 그리고 공정 조건을 맞추에 의해, 큰 MWD, 특히 2 모드 MWD 를 갖는 넓은 범위의 고밀도 폴리에틸렌을 제조하는 것이 가능하다. 사실, 각 반응기는 촉매, 압력, 온도, 단량체 및 분자량 조절제 농도에 있어 서로 다른 중합 조건으로 작동할 수 있다.
- [0010] USP 6,221,982 는 직렬 연결된 2 액 완전 루프 반응기(two liquid full loop reactor)에 있는 지글러/나타 촉매 시스템의 존재하에 HDPE 를 제조하는 공정을 개시한다. 제 1 반응기에서 에틸렌은 3 내지 8 개의 탄소원자를 포함하는  $\alpha$ -올레핀 단량체와 단일중합 또는 공중합되고, 제 1 반응기에 연속하여 연결된 제 2 반응기에서는 제 1 반응기의 생성물이 에틸렌 및  $C_3 \sim C_8$   $\alpha$ -올레핀 공단량체로부터 공중합된다. 공정은 제 1 반응기의 하류에 탈수소공정을 추가하는 것을 더 필요로 해서, 탈수소화 촉매가 제 1 반응기 하류에서 반응물에 도입되도록 한다.
- [0011] EP 0 503 791 은 직렬 연결된 두 개의 기상, 유동층 반응기(fluidized bed reactor)에 의해 비교적 높은 분자량 폴리머 및 비교적 낮은 분자량 폴리머의 혼합물을 포함하는 2 모드 MWD 의 에틸렌 폴리머의 제조 공정을 설명한다. 만족할 만한 제조성을 유지하기 위해, 폴리머 생산성은 제 1 반응기에서 저하되고, 제 2 반응기에서는 증가된다. 각 반응기에서 에틸렌 부분압력은 그에 따라 설정된다.
- [0012] 그러나 US 6,221,982 및 EP 503791 의 공정은 모두 좋지 않은 균질성을 갖는 최종 폴리머를 생산하게 된다. 사실, 상기 직렬로 연결된 공정의 각 반응기에서 분자량, 화학성분 및 결정도(crystallinity) 면에서 서로 상이한 폴리머가 만들어져서, 최종 폴리머는 체류 시간(residence time) 분포에 의해 발생하는 내부적 비균질성을 보인다. 반응기에서 폴리머 입자의 체류 시간에 따라, 폴리머 입자는 비교적 저분자량의 폴리에틸렌으로 만들어진 크거나 또는 작은 코어 및 비교적 고분자량의 폴리에틸렌으로 만들어진 크거나 또는 작은 외곽(그 반대로 마찬가지로)을 나타낸다. 블로우 성형 제품, 특히 필름을 위한 그리고 관의 사출을 위한 재료의 균질성은 중요한데, 비균질한 재료가 작은 양만 있어도 융합되지 않는 입자(fish-eyes)를 만든다.
- [0013] 공지의 기술에 대한 개선이 기상 중합을 위한 공정이 설명된 출원인의 EP-B-1012195 에서 있다. 그 공정은 두 개의 서로 연결된 중합 영역에서 수행되는데, 성장하는 폴리머 입자는 빠른 유동화 조건하에서 제 1 중합 영역(상승부)을 통하여 흘러, 상기 상승부를 떠나 중력에 의해 치밀화된 형태로 흐르는 제 2 중합 영역(하강부)에 들어가고, 상기 하강부를 떠나 상승부로 재도입되어 두 중합 영역 사이에서 폴리머 순환이 이루어진다. 상승부에 있는 것과는 다른 성분의 가스가 하강부에 도입되어, 상승부로부터 오는 가스 혼합물에 대한 배리어(barrier)로써 작용한다. 상기 두 개의 중합 영역에서 중합 조건을 적절하게 조절함에 의해, 저분자량 및 고분자량 폴리머분들 사이에 밀접한 관계를 갖고 2 모드 MWD 인 넓은 범위의 폴리머를 만들 수 있어서, MWD 를 넓히고 동시에 최종 폴리머의 균질도의 수준을 높이는 것이 가능하다.
- [0014] 그러나, EP-B-1012195 는 높은 응력 균열 저항성을 갖는 물품을 만들기 적합한 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 어떻게 얻는지에 대해서는 설명하지 않았다. 실시예에 의해, 관을 제조하기 위한 적절한 HDPE 는 넓은 분자량 분포를 갖는 것으로, 저분자량 부분은 높은 결정도를 갖는 에틸렌 단일중합체이고 고분자량 부분은 공단량체로 변형된다. 따라서, 중합은 공단량체가 고분자량 폴리에틸렌분에만 결합하는 방법으로 수행되어야 한다. 그와 같은 특성을 갖는 폴리머는 EP-B-1012195 에 따라 얻어질 수 없는데, 고분자량 폴리머가 만들어지는 하강부에 공급되는 공단량체는 저분자량 폴리머가 만들어지는 상승부에 불가피하게 들어가게 되기 때문이다. 결과적으로, 상승부에서 높은 결정도, 저분자량의 단일중합체를 만들 수 없다.
- [0015] 따라서, EP-B-1012195 의 중합 공정을 넓은 분자량 분포 HDPE 의 제조에 적용하여, 상술한 바와 같이 공지의 기상 공정에 의해 얻어지는 에틸렌 폴리머의 좋지 않은 균질성이라는 단점을 극복하는 것이 필요하다.

**발명의 상세한 설명**

- [0016] 중합 촉매의 존재하에서 에틸렌을 중합하여 넓은 분포의 분자량을 갖는 폴리에틸렌을 만드는 공정을 발견하였고, 그 공정은 순서에 관계없이 다음과 같은 단계를 포함한다.
- [0017] a) 수소의 존재하에 기상 반응기에서, 경우에 따라서는 3 내지 12 개의 탄소원자를 갖는 1 종 이상의  $\alpha$ -올레핀

공단량체와 함께 에틸렌을 중합하는 단계,

- [0018] b) 단계 a) 에서 보다 소량의 수소의 존재하에 다른 기상 반응기에서, 3 내지 12 개의 탄소원자를 갖는 1 종 이상의  $\alpha$ -올레핀 공단량체로 에틸렌을 공중합하는 단계,
- [0019] 여기서 상기 기상 반응기들 중 적어도 하나에서는 성장하는 폴리머 입자가 빠른 유동 또는 이동 조건하에서 제 1 중합 영역(상승부)을 통해 위로 흐르고, 상기 상승부를 떠나 제 2 중합 영역(하강부)에 들어가서 중력에 의해 아래로 흐르고, 상기 하강부를 떠나 상승부에 재도입되어, 상기 두 중합 영역들 사이에서 폴리머가 순환하게 된다.
- [0020] 본 발명에 따른 공정에서는 단계 b) 로부터 얻어지는 에틸렌 공중합체보다 더 낮은 분자량을 갖는 에틸렌 폴리머를 단계 a) 로부터 얻을 수 있다. 특히, 최종 폴리머는 단계 a) 에서 생성되는 비교적 저분자량의 고결정도 에틸렌 폴리머를 포함하고, 이 폴리머는 단계 b) 에서 만들어지는 고분자량 에틸렌 공중합체와 잘 혼합된다.  
본 발명의 중합 공정에 따르면, 증가된 양의 공단량체를 비교적 고분자량 폴리머분에만 결합시켜, 강화된 기계적 특성과 특히, 향상된 응력-균열 저항성을 갖는 에틸렌 폴리머를 얻을 수 있다. 본 발명의 공정의 또 다른 장점은 분자량 분포의 보다 효과적인 제어가 가능하다는 것이다.
- [0021] 본 발명의 공정에 의해 얻어지는 에틸렌 폴리머의 응력 균열 저항성은 완전 노치 크립 시험(full notch creep test, FNCT)에 의해 평가될 수 있다. 완전 노치 크립 시험(FNCT)은 개발 목적을 위해 수지 제조자들에 의해 주로 유럽에서 사용된다. 선택된 시험 조건에 따라, 파열 시간은 다른 시험 방법에 비하여 크게 감소될 수 있어, 높은 저항성 재료에 대한 정보를 짧은 시간 안에 얻을 수 있다. 시험 장비는 단순하고, 인장 크립 시험을 위해 통상적인 설치가 된다. 폴리머 샘플은 80°C 또는 95°C 의 특정 계면활성제 용액 또는 물에 침지된다. 이 샘플에 응력 방향에 수직인 네 개의 측면에 노치를 만들고 일정한 하중이 이 샘플에 가해진다. 파열까지의 시간은 가해진 응력의 함수로서 기록된다. 본 발명의 공정에 의해 얻어진 에틸렌 폴리머는, 비교적 많은 양의 공단량체가 저분자량 폴리에틸렌분에 결합되기 때문에 긴 파열 시간을 나타낸다.
- [0022] 본 발명에 따라, 상기 물리적-기계적 특성은 두 개의 직렬 연결된 기상 반응기들에서 에틸렌의 중합을 수행함에 의해 얻어질 수 있다. 이러한 반응기는 EP-B-1012195 에서 설명되었고 서로 다른 유동 조건 및 반응물 조성하에서 폴리머 입자가 흐르는 두 개의 서로 연결된 중합 영역을 특징으로 한다.
- [0023] 제 1 중합 영역(상승부)에서, 빠른 유동 조건은 1 종 이상의  $\alpha$ -올레핀을 포함하는 가스 혼합물을 폴리머 입자의 이동 속도 보다 더 높은 속도로 공급함에 의해 이루어진다. 상기 가스 혼합물의 속도는 바람직하게 0.5 내지 15 m/s 이고, 더 바람직하게는 0.8 내지 5 m/s 이다. "이동 속도" 와 "빠른 유동 조건"이라는 용어는 본 발명의 기술분야에서 잘 알려져있다(그 정의를 위해서는 예를 들어 "D. Geldart, Gas Fluidisation Technology, p155, Wiley & Sons Ltd., 1986"을 참조).
- [0024] 제 2 중합 영역(하강부)에서, 폴리머 입자는 치밀화된 형태로 중력에 의해 흘러 고형분의 밀도(반응기 부피당 폴리머의 질량)는 폴리머의 벌크 밀도에 가까운 높은 값을 갖게 된다. 다시 말해, 폴리머는 플러그 유동(plug flow, 멩쳐서 흐르는 형태)으로 하강부를 통해 수직 하방으로 흘러, 단지 소량의 가스만이 폴리머 입자들 사이에 동반된다.
- [0025] 본 발명의 제 1 실시예에 따라, 상기 구성의 두 기상 반응기가 이용된다. 이것은 상기 기상 반응기 둘 모두에서, 성장하는 폴리머 입자는 빠른 유동 또는 이동 조건 하에서 상승부를 통해 위로 흐르고, 상기 상승부를 떠나 하강부에 들어가서 중력에 의해 폴리머 입자가 아래로 흐르고, 상기 하강부를 떠나 상승부로 다시 도입되는 것을 의미한다. 본 발명의 제 2 실시예에 따라, 중합 단계 a) 는 기상 유동층 반응기에서 수행된다.
- [0026] 바람직하게, 비교적 저분자량 에틸렌 폴리머를 만들기 위한 에틸렌의 중합(단계 a) 는 비교적 고분자량의 에틸렌 공중합체를 만들기 위해  $\alpha$ -올레핀 공단량체로 에틸렌을 공중합하는 단계(단계 b)에 앞서 수행된다. 이러한 목적을 위해, 단계 a) 에서는 에틸렌, 수소 및 비활성 가스를 포함하는 가스 혼합물이 제 1 기상 반응기에 공급된다. 중합은 지글러-나타 또는 메탈로센(metallocene) 유형의 고반응성 촉매의 존재하에 수행된다. 바람직하게, 어떤 공단량체도 상기 제 1 기상 반응기에 공급되지 않고, 고결정성 에틸렌 호모폴리머가 단계 a) 에서 얻어진다. 그러나, 단계 a) 에서 얻어지는 에틸렌 폴리머의 밀도가 0.955 kg/dm<sup>3</sup> 이상, 바람직하게는 0.960 kg/dm<sup>3</sup> 이상이 되도록 단계 a) 에서 공중합도가 제한되는 조건으로 최소량의 공단량체가 공급될 수 있고, 그렇지 않으면 단계 a) 에서 만들어진 비교적 저분자량 폴리머와 단계 b) 에서 만들어진 비교적 고분자량 폴리머 사이에 차이가 없게 된다.

- [0027] 수소는 촉매 시스템에 따라서, 그리고 여하튼 평균 분자량이 20,000 내지 60,000 g/mol 이고 용융유량(melt flow rate, MIE) (ASTM D1238, 조건 190℃/2.16 Kg)이 10 내지 400 g/10min 인, 바람직하게는 100 내지 200 g/10min 인 에틸렌 폴리머를 단계 a) 에서 얻기에 적합한 양으로 공급된다. 일반적으로 용융지수 MI라고도 하는 용융유량은 폴리머의 분자량과는 반대의 관계가 있다. 다시 말하면, 낮은 용융지수는 폴리에틸렌의 분자량이 크다는 것을 나타내고, 그 반대도 마찬가지이다. 상기 MIE 범위를 얻기 위해, 단계 a) 에서, 수소/에틸렌 몰비는 0.5 내지 5, 바람직하게는 1.0 내지 3.0 이고, 에틸렌 단량체는 제 1 중합 반응기에 존재하는 가스의 총 부피를 기준으로 5 내지 50 부피%, 바람직하게는 5 내지 30 부피% 이다. 공급 혼합물의 나머지 부분은 비활성 가스와 1 종 이상의 C<sub>3</sub> ~ C<sub>12</sub> α-올레핀 공단량체(있다면) 이다. 중합 반응에 의해 발생하는 열을 소산시키기 위해 필요한 비활성 가스는 질소 또는 포화 탄화수소 중에서 편리하게 선택되고, 가장 바람직한 것은 프로판이다.
- [0028] 단계 a) 의 반응기에서 작동 온도는 50 내지 120 ℃, 바람직하게는 80 내지 100 ℃ 이고, 작동 압력은 0.5 내지 10 MPa, 바람직하게는 2.0 내지 3.5 MPa 이다.
- [0029] 단계 a) 에서 얻어지는 에틸렌 폴리머는, 전체 공정에서, 즉 직렬 연결된 제 1 및 제 2 반응기에서 만들어지는 총 에틸렌 폴리머의 40 ~ 65 중량%, 바람직하게 45 ~ 55 중량% 을 차지한다.
- [0030] 제 1 중합 반응기로부터 나오는 가스 혼합물이 단계 b) 의 반응기(제 2 기상 중합 반응기)에 들어가는 것을 막기 위해, 단계 a) 로부터 나오는 에틸렌 폴리머 및 그에 동반된 가스는 고체/기체 분리 단계를 통과한다. 상기 기상 혼합물은, 제 1 중합 반응기로 되돌아가고, 분리된 에틸렌 폴리머는 단계 b) 의 반응기로 공급된다. 제 2 반응기에 폴리머가 공급되는 적절한 지점은 하강부와 상승부 사이의 연결부에 있고, 여기서 고품분 농도는 특히 낮아서, 흐름 조건에 나쁜 영향을 주지 않는다.
- [0031] 단계 b) 에서 작동 온도는 65 내지 95 ℃ 범위이고, 압력은 1.5 내지 4.0 MPa 이다. 제 2 기상 반응기는 3 내지 12 개의 탄소 원자를 포함하는 α-올레핀 공단량체와 에틸렌을 공중합하여 비교적 고분자량의 에틸렌 공중합체를 만들기 위한 것이다. 또한, 최종 에틸렌 폴리머의 분자량 분포를 넓히기 위해, 단계 b) 의 반응기는 단량체와 수소 농도에 대한 조건들을 상승부 및 하강부에서 서로 다르게 하여 편리하게 작동될 수 있다.
- [0032] 이러한 목적을 위해, 단계 b) 에서 폴리머 입자를 함유하고 상승부로부터 나오는 가스 혼합물의 일부분 또는 전부가 하강부에 들어가는 것을 막아서, 두 개의 서로 다른 가스 조성 영역을 얻을 수 있다. 이것은 가스 및/또는 액체 혼합물을 하강부의 적절한 지점에 위치하는, 특히 그 상부에 있는 라인을 통하여 하강부에 공급함에 의해 달성될 수 있다. 상기 가스 및/또는 액체 혼합물은 상승부에 존재하는 가스 혼합물의 조성과는 다른 적절한 조성을 가져야 한다. 상기 가스 및/또는 액체 혼합물의 흐름은, 특히 상부에서 폴리머 입자와 대향류로 흐르는 가스의 상향 유동이 발생하여 상승부로부터 들어오는 폴리머 입자들 사이에 동반된 가스 혼합물에 대한 배리어로써 역할하도록 제어될 수 있다. 특히, 하강부에서 더 높은 분자량의 폴리머분을 얻기 위해 낮은 함량의 수소를 갖는 혼합물을 공급하는 것이 유리하다. 1 종 이상의 공단량체가, 선택적으로 에틸렌, 프로판 또는 다른 비활성 가스 등과 함께 단계 b) 의 하강부에 공급될 수 있다. 공단량체는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐 및 1-옥텐 중에서 선택될 수 있다. 바람직하게, 공단량체는 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중에서 선택되고, 더 바람직하게는 공단량체는 1-헥센이다.
- [0033] 단계 b) 의 하강부에서 수소/에틸렌 몰비는 0.005 내지 0.2 이고, 에틸렌 농도는 1 내지 20 부피%, 바람직하게는 3 내지 10 부피% 이고, 공단량체 농도는 상기 하강부에 존재하는 가스의 총 부피를 기준으로 0.3 내지 5 부피% 이다. 나머지는 프로판 또는 그와 유사한 비활성 가스들이다. 하강부에는 매우 낮은 몰 농도의 수소가 존재하기 때문에, 본 발명의 공정을 수행함에 의해 고분자량 폴리에틸렌분에 비교적 많은 양의 공단량체를 결합시키는 것이 가능하다.
- [0034] 하강부로부터 나오는 폴리머 입자는 단계 b) 의 상승부에서 다시 도입된다. 폴리머 입자는 계속 반응하고 공단량체는 상승부에 더 이상 공급되지 않기 때문에, 상기 공단량체의 농도는 상기 상승부에 존재하는 가스의 총 부피를 기준으로 0.1 내지 3 부피% 까지 떨어진다. 실제, 공단량체 함량을 제어하여 최종 폴리에틸렌이 희망하는 밀도로 되도록 한다. 단계 b) 의 상승부에서 수소/에틸렌 몰비는 0.05 내지 0.3 이고, 에틸렌 농도는 상기 상승부에 존재하는 가스의 총 부피를 기준으로 5 내지 15 부피% 이다. 나머지는 프로판 또는 다른 비활성 가스들이다.
- [0035] 단계 b) 의 반응기에서, 비교적 높은 분자량의 폴리머분이 생성된다: 평균 분자량은 100,000 내지 1,000,000 g/mol, 바람직하게는 300,000 내지 600,000 g/mol 이다.

- [0036] 상술한 바와 같이, 두 개의 서로 다른 조성이 단계 b)의 상기 반응기에 존재하여, 비교적 높은 그리고 매우 높은 분자량의 폴리머분을 얻을 수 있게 된다.
- [0037] 제 2 반응기의 하강부의 바닥부에 위치하는 라인을 통해 배출되는 최종 폴리머는 단계 a) 및 단계 b)의 반응기에서 중합의 결과이다. 따라서, 본 발명의 중합공정으로 적어도 3 모드의 분자량 분포를 갖는 에틸렌 폴리머를 얻을 수 있다(단계 a)의 반응기에서 비교적 낮은 분자량, 단계 b)의 상승부에서 높은 분자량, 그리고 단계 b)의 하강부에서 매우 높은 분자량이 얻어진다).
- [0038] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 또한 단량체 및 수소 농도에 대한 조건들을 상승부 및 하강부에서 서로 다르게 하여 단계 a)의 반응기가 작동되도록 중합공정을 실시하는 것이 가능하다. 따라서, 상승부에 존재하는 가스 혼합물과 상이한 조성을 갖는 가스 및/또는 액체를 단계 a)의 하강부에 공급하는 것이 가능하다. 유리하게, 상승부에서 생성된 것보다 더 높은 평균 분자량을 갖는 에틸렌 폴리머를 얻기 위해, 비교적 낮은 함량의 수소를 갖는 혼합물을 상기 하강부의 상부에 공급할 수 있다. 이 경우, 단계 a)에서 두 유형의 폴리에틸렌이 얻어짐으로써 최종 폴리머는 적어도 4 모드 MWD를 갖게 된다.
- [0039] 본 발명의 공정에 의해 얻어지는 폴리에틸렌은 용융지수 MIF(ASTM D 1238, 조건 190/21.6)가 5 내지 40 g/10min, 바람직하게는 10 내지 15 g/10min 이고, 용융지수 MIP(ASTM D 1238, 190/5)가 0.1 내지 1 g/10min, 바람직하게는 0.15 내지 0.6 g/10min 이어서, MIF/MIP 비가 20 내지 50, 바람직하게는 25 내지 40 인 것을 특징으로 한다. 알려진 바와 같이, 유사한 범위의 MIF/MIP 비는 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리머를 나타낸다. 일반적으로, 최종 폴리에틸렌은 0.935 내지 0.955 kg/dm<sup>3</sup>, 바람직하게는 0.945 내지 0.952 kg/dm<sup>3</sup>의 높은 밀도를 갖는다.
- [0040] 본 발명의 공정을 첨부된 도면을 참고하여 자세히 설명하는데, 그것은 청구한 공정에 대한 설명으로 그 범위를 제한하는 것은 아니다.
- 실시예**
- [0043] 도 1은 본 발명의 제 1 실시예를 보여주는데, 여기서 단계 a) 및 b)의 기상 반응기는 서로 연결된 중합 영역을 갖고 있다. 또한, 위에서 설명한 단계 a)는 단계 b) 전에 수행된다.
- [0044] 제 1 반응기(단계 a)는 상승부(1) 및 하강부(2)를 포함하고, 폴리머 입자는 화살표 14의 방향을 따라 빠른 유동 조건으로 위로, 그리고 화살표 15의 방향을 따라 중력에 의해 아래로 각각 흐른다. 상승부(1) 및 하강부(2)는 구역(3,5)에 의해 적절히 서로 연결된다. 상기 제 1 반응기에서, 에틸렌은 수소의 존재하에 중합되어 비교적 저분자량의 에틸렌 호모폴리머가 생성된다. 이를 위해, 에틸렌, 수소 및 프로판올을 포함하는 가스 혼합물은, 당업자의 지식에 따라 재순환 시스템의 어느 지점에도 적절하게 위치되는 하나 이상의 라인(13)을 통하여, 상기 제 1 반응기에 공급된다. 에틸렌, 프로판(또는 다른 비활성 가스) 및 수소를 포함하는 적절한 조성의 혼합물은 하나 이상의 라인(18)을 통하여 하강부(2)에 또한 공급되어, 상기 영역에서 반응물 조성의 더 나은 제어가 이루어질 수 있다. 중합은 지글러-나타 또는 메탈로센 형태의 고반응성 촉매 시스템의 존재하에 수행된다. 여러가지 촉매 성분은 라인(12)을 통해 상승부(1)로 그 하부에서 공급된다. 상승부(1)를 통하여 흐른 후, 폴리머 입자 및 가스 혼합물은 상승부(1)를 떠나 고체/기체 분리영역(4)으로 이동한다. 고체/기체 분리는 예를 들어 축형, 나선형, 헬리컬 또는 접선형의 원심분리기(사이클론)와 같은 일반적인 분리 수단에 의해 이루어질 수 있다.
- [0045] 분리 영역(4)으로부터, 폴리머는 하강부(2)로 들어간다. 분리 영역(4)를 떠난 가스 혼합물은 압축기(7) 및 냉각기(8)가 장착된 재순환 라인(6)에 의해 상승부(1)로 재순환된다.
- [0046] 분리 영역(4)을 떠나는 가스 혼합물의 일부는 압축 및 냉각된 후 라인(9)을 경유하여 연결 구역(5)으로 전달되어 하강부(2)로부터 상승부(1)로의 폴리머의 이동을 돕고, 라인(10)을 통하여 상승부(1)의 바닥으로 전달되어 상승부(1)에서 빠른 유동 조건을 수립한다.
- [0047] 제 1 중합 반응기로부터 나오는 가스 혼합물이 단계 b)의 반응기로 들어가는 것을 막기 위해, 단계 a)에서 얻어지는 폴리머는 하강부(2)의 하부로부터 배출되어 라인(11)을 통해 고체/기체 분리기(19)에 공급된다. 상기 가스 혼합물은 라인(20)을 통해 재순환 라인(6)에 다시 공급되고 분리된 에틸렌 폴리머는 제 2 반응기에 공급된다.
- [0048] 제 2 반응기는 상승부(1') 및 하강부(2')를 포함하고, 폴리머 입자는 화살표 14'의 방향을 따라 빠른 유동

조건으로 위로, 그리고 화살표 15'의 방향을 따라 중력에 의해 아래로 각각 흐른다. 두 중합 영역(1', 2')은 구역(3', 5')에 의해 적절히 서로 연결된다.

- [0049] 고체/기체 분리기(19)를 빠져나온 에틸렌 폴리머는 라인(21)을 통해 제 2 기상 반응기의 연결 구역(5')에 공급된다.
- [0050] 상기 제 2 기상 반응기에서, 에틸렌은 프로판과 수소의 존재하에서 공단량체와 공중합되어 비교적 고분자량의 에틸렌 공중합체가 생성된다. 에틸렌, 수소 및 프로판을 포함하는 가스 혼합물은, 당업자의 지식에 따라 재순환 라인(6')의 어느 지점에도 적절하게 위치되는 하나 이상의 라인(13')을 통하여 상기 제 2 기상 반응기에 공급된다. 또한, 에틸렌과 공단량체를 포함하는 적절한 조성의 기상 혼합물은 하나 이상의 라인(29)을 통하여 하강부(2')에 공급되어, 상기 영역에서 반응물 조성의 더 나은 제어가 이루어질 수 있다.
- [0051] 제 1 반응기와 유사하게, 성장하는 폴리머 입자 및 가스 혼합물은 상승부(1')를 떠나 고체/기체 분리 영역(4')으로 이동한다.
- [0052] 분리 영역(4')으로부터, 폴리머는 하강부(2')로 들어가고, 가스 혼합물은 라인(6')을 통하여 모이고, 압축기(7')에 의해 압축되어 두 부분으로 나누어지게 된다. 상기 혼합물의 제 1 부분은 라인(28)을 통해 응축기(22)로 보내져, 단량체와 임의의 비활성 가스가 부분적으로 응축되는 온도로 냉각된다. 상기 혼합물의 제 2 부분은 냉각기(8')에 의해 냉각되고, 라인(9')을 통하여 연결 구역(5')으로 그리고 라인(10')을 통하여 상승부(1')의 바닥에 공급된다. 분리 용기(24)가 응축기(22) 하류에 위치된다. 수소가 많아진 분리된 가스 혼합물은 라인(26)을 통해 재순환 라인(6')으로 재순환된다. 반면, 분리된 액체는 라인(27)을 통해 하강부(2')에 공급된다. 이 액체는 편리한 높이에 배치되는 용기(24)를 통해 중력에 의해 또는 펌프(25)와 같은 어떤 적절한 장치에 의해 상기 하강부(2')에 공급될 수 있다.
- [0053] 상술한 양으로 하강부(2')에 존재해야 하는 구성성분은 액체상태에서 라인(23)을 경유하여 용기(24)에 직접 공급될 수 있다.
- [0054] 액체를 공급하기 위한 라인(27)은 하강부(2')의 상부에 위치하게 되고, 상승부(1')로부터 나오는 가스 혼합물이 하강부(2')에 들어가는 것을 부분적으로 또는 전체적으로 방지함으로써 두 개의 서로 다른 가스 조성물 영역이 얻어진다.
- [0055] 단계 a) 및 b)의 중합으로부터 얻어진 최종 에틸렌 폴리머는 라인(11')을 통해 배출된다.
- [0056] 도 2는 본 발명의 제 2 실시예를 보여주는데, 그에 따르면 중합 단계 a)는 유동층 반응기에서 수행된다.
- [0057] 도 2의 유동층 반응기(30)는 성장하는 폴리머 입자의 유동층(31), 유동관(32) 및 감속 영역(33)을 포함한다. 감속 영역(33)은 일반적으로 반응기의 유동층 부분의 직경과 비교하여 증가된 직경을 갖는다. 감속 영역(33)의 꼭대기를 떠나는 가스 흐름물은 재순환 라인(35)을 통해 압축기(37)에 전달되고, 그 후 열교환기(38)에 전달된다. 재순환 라인(35)에는 에틸렌, 수소, 비활성 가스 및 선택적으로 공단량체를 공급하기 위한 라인(36)이 장착된다. 열교환기(38)를 통과하여, 가스 흐름물은 냉각되고 유동층 반응기(30)의 바닥으로 공급된다. 이러한 방법으로, 위로 흐르는 가스는 폴리머 입자 층(31)을 유동 상태로 유지시킨다.
- [0058] 일반적으로, 여러가지 촉매 성분이 바람직하게 유동층(31)의 하부에 위치하는 라인(34)을 통하여 반응기에 공급된다.
- [0059] 제 1 중합 반응기로부터 나온 가스 혼합물이 단계 b)의 반응기로 들어가는 것을 막기 위해, 단계 a)에서 얻어진 폴리머는 유동층(31)의 하부로부터 배출되어 라인(39)을 경유하여 고체/기체 분리기(19)에 공급된다. 상기 가스 혼합물은 라인(20)을 통해 재순환 라인(35)에 다시 공급되고, 분리된 에틸렌 폴리머는 라인(21)을 경유하여 도 1에서 이미 설명한 것과 동일한 구성을 갖는 단계 b)의 반응기에 공급된다.
- [0060] 본 발명의 중합 공정은 지글러-나타 또는 메탈로센 형태의 고반응성 촉매 시스템의 존재하에 수행될 수 있다.
- [0061] 지글러-나타 촉매 시스템은 주기율표상의 4 내지 10 족의 전이금속 화합물과 주기율표상의 1, 2 또는 13 족의 유기금속 화합물의 반응에 의해 얻어지는 촉매를 포함한다. 특히, 전이금속 화합물은 Ti, V, Zr, Cr 및 Hf의 화합물 중에 선택될 수 있다. 바람직한 화합물은 화학식  $Ti(OR)_nX_{y-n}$  인 것들이 되고, 여기서 n은 0과 y 사이이고, y는 티타늄의 원자이며, X는 할로젠 원소이고, R은 1 내지 10 개의 탄소원자를 갖는 탄화수소기 또는 COR 기이다. 이들 중, 티타늄 테트라할라이드 또는 할로젠알콜레이트와 같은 적어도 하나의 Ti-할로겐

결합을 갖는 티타늄 화합물이 특히 바람직하다. 바람직한 특정 티타늄 화합물로는  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $Ti(OBu)_4$ ,  $Ti(OBu)Cl_3$ ,  $Ti(OBu)_2Cl_2$ ,  $Ti(OBu)_3Cl$  이다.

[0062] 바람직한 유기금속 화합물은 유기-Al 화합물, 특히 Al-알킬 화합물이다. 알킬-Al 화합물은 바람직하게, 예를 들어 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄과 같은 트리알킬 알루미늄 화합물 중에 선택된다. 알킬알루미늄 할라이드, 알킬알루미늄 하이드라이드 또는  $AlEt_2Cl$  및  $Al_2Et_3Cl_3$  와 같은 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드를 상기 트리알킬 알루미늄 화합물과 선택적으로 혼합하여 사용하는 것이 또한 가능하다. 특히, 적합한 고수율 ZN 촉매는, 반응 형태에 있어 바람직하게는  $MgCl_2$  인 마그네슘 할라이드에서 티타늄 화합물이 지지되는 것들이다. 내부 전자 도너 화합물은 에스테르, 에테르, 아민 및 케톤 중 선택될 수 있다. 특히, 1,3-디에테르, 프탈레이트, 벤조에이트 및 숙시네이트에 속하는 화합물을 사용함이 바람직하다.

[0063] 고체 성분에 존재하는 전자 도너 이외에 알루미늄 알킬 공촉매 성분에 또는 중합 반응기에 첨가되는 외부 전자 도너 (ED) 를 사용함에 의해 또 다른 향상이 얻어질 수 있다. 이러한 외부 전자 도너는 알콜, 글리콜, 에스테르, 케톤, 아민, 아미드, 니트릴, 알콕시실란 및 에테르 중에 선택될 수 있다. 전자 도너 화합물 (ED) 은 단독으로 또는 서로 혼합하여 사용될 수 있다. 바람직하게 ED 화합물은 지방족 에테르, 에스테르 및 알콕시실란 중에 선택된다. 바람직한 에테르는 C2 ~ C20 인 지방족 에테르이고, 특히 테트라하이드로퓨란(THF), 디옥산과 같이 바람직하게 3 ~ 5 개의 탄소 원자를 갖는 고리형 에테르이다. 바람직한 에스테르는 C1 ~ C20 인 지방족 카르복시산의 알킬 에스테르이고, 특히 에틸아세테이트, 메틸 포미에이트, 에틸포미에이트, 메틸아세테이트, 프로필아세테이트, i-프로필아세테이트, n-부틸아세테이트, i-부틸아세테이트와 같은 지방족 모노 카르복시산의 C1 ~ C8 알킬 에스테르이다. 바람직한 알콕시실란은  $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$  의 화학식으로 여기서 a 와 b 는 0 과 2 사이의 정수이고, c 는 1 과 3 사이의 정수이며, (a + b + c) 는 4 이고,  $R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$  는 1 ~ 18 개의 탄소원자를 갖는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 레디칼이다. a 는 1, b 는 1, c 는 2,  $R^1$  과  $R^2$  중 적어도 하나는 3 ~ 10 개의 탄소 원자를 갖는 가지형 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기로부터 선택되고,  $R^3$  는 C1 ~ C10 알킬기, 특히 메틸인 실리콘 화합물인 것이 특히 바람직하다. 그와 같은 바람직한 실리콘 화합물의 예는 메틸시클로헥실디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸-t-부틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란이다. 또한, a 가 0, c 가 3,  $R^2$  가 가지형 알킬 또는 시클로알킬 그룹이고  $R^3$  가 메틸인 실리콘 화합물이 바람직하다. 그와 같은 바람직한 실리콘 화합물의 예는 시클로헥실트리메톡시실란, t-부틸트리메톡시실란 및 텍실트리메톡시실란이다.

[0064] 상기 ED 화합물이 공중합 단계 b) 에 직접적으로 새로운 반응물로서 첨가될 때, 본 발명의 공정으로부터 얻어지는 에틸렌 폴리머의 기계적 특성에 있어 가장 좋은 결과가 얻어진다. 특히, 단계 b) 에 직접 공급되는 ED 화합물의 양은 단계 a) 에서 사용되는 것보다 많다. 바람직하게, 단계 b) 에서 사용되는 ED 의 양과 단계 a) 에서 사용되는 ED 의 양 사이의 중량비는 2 이상이다. 바람직한 ED 화합물은 THF 이다.

[0065] 상기 촉매는 높은 중합 반응성 외에도 본 발명의 기상 중합 공정에서 사용하기에 특히 적합하게 하는 양호한 형상적 특성을 갖는다.

[0066] 또한 메탈로센계 촉매 시스템은 본 발명의 공정에서 사용될 수 있고, 다음을 포함한다.

[0067] a) 적어도 하나의  $\pi$  결합을 포함하는 전이금속 화합물

[0068] b) 알킬메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 알루미늄 산 또는 화합물, 및

[0069] c) 선택적으로 유기-알루미늄 화합물

[0070] 적어도 하나의  $\pi$  결합을 포함하는 금속 화합물의 바람직한 종류는 다음 화학식 (I) 에 속하는 메탈로센 화합물이다.



[0072] 여기서, M 은 주기율표상의 4, 5 족에 속하거나 또는 란탄족 혹은 악티니드족에 속하는 전이금속으로, 바람직하게 M 은 지르코늄, 티타늄 또는 hafnium이다. 서로 같거나 다른 치환기 X 는 수소, 할로젠,  $R^6$ ,  $OR^6$ ,  $OCOR^6$ ,

$SR^6$ ,  $NR^6_2$  및  $PR^6_2$  (여기서  $R^6$  는 1 내지 40 개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소 레디칼) 중으로부터 선택되는 1  
가음이온 시그마 리간드(monoanionic sigma ligand)이다. 바람직하게, 치환기 X 는 -Cl, -Br, -Me, -Et,  
-n-Bu, -sec-Bu, -Ph, -Bz, -CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, -OEt, OPr, -OBu, -OBz 및 -NMe<sub>2</sub> 으로부터 선택된다. p 는 금속 M

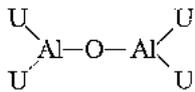
의 산화수에서 2 를 뺀 것과 같다. n 은 0 또는 1 인데, n 이 0 일 때 브릿지 L 은 존재하지 않게 된다.

L 은 1 내지 40 개의 탄소 원자를 포함하고 선택적으로 5 개까지의 실리콘 원자를 포함하며 Cp 와 A 를 연결  
하는 2가 탄화수소 모이티(moiety)이며, 바람직하게 L 은 2가기  $(ZR^7_2)_n$  이다. Z 는 C, Si 이고, 서로 같거

나 다른  $R^7$  기는 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 수소 또는 탄화수소 레디칼이다. 더 바람직하게 L 은  
Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SiPh<sub>2</sub>, SiPhMe, SiMe(SiMe<sub>3</sub>), CH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 또는 C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 로부터 선택된다. Cp 는 치환된 또

는 치환되지 않은 시클로펜타디에닐 기이고, 경우에 따라서는 축합되어 1 종 이상의 치환되거나 치환되지 않은,  
포화된, 불포화된 또는 방향족 고리로 될 수 있다. A 는 Cp 와 동일한 의미를 갖거나,  $NR^7$ , -O, -S, 모이티

이고, 여기서  $R^7$  은 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 레디칼이다. 성분 b) 로서 사용되는 알루미늄  
산은 아래와 같은 유형의 기를 하나 이상 포함하는 직선형, 가지형 또는 고리형 화합물이다.



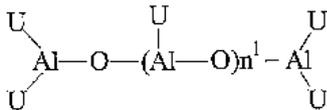
[0073]

여기서 서로 같거나 다른 치환기 U 는 위에서 정의된 바와 같다.

[0074]

특히, 다음 화학식의 알루미늄산은 직선형 화합물의 경우에 사용될 수 있다.

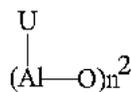
[0075]



[0076]

여기서  $n^1$  은 0 또는 1 부터 40 까지의 정수이고, 서로 같거나 다른 치환기 U 는 수소 원자, 할로젠 원자,  
C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-알킬, C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>-시클알킬, C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>-아릴, C<sub>7</sub>~C<sub>20</sub>-알킬아릴 또는 C<sub>7</sub>~C<sub>20</sub>-아릴알킬 레디칼이고, 선택적으로 실리콘  
또는 게르마늄 원자를 포함하며, 적어도 하나의 U 는 할로젠과는 상이하고 j 는 0 부터 1 까지의 값으로 정수자  
아닌 것을 조건으로 한다. 또는 다음 화학식의 알루미늄산이 고리형 화합물의 경우에 사용될 수 있다.

[0077]



[0078]

여기서  $n^2$  는 2 부터 40 까지의 정수이고, 치환기 U 는 위에서 정의된 바와 같다.

[0079]

본 발명의 공정에 의해 얻어지는 에틸렌 폴리머는 기계적 특성 및 처리 특성을 훌륭히 조화시킬 수 있기 때문에  
다양한 생성물을 만드는데 적합하다. 특히, 뛰어난 수준의 균질성이 높은 응력 균열 저항값과 함께 얻어질  
수 있으며, 더욱이 분자량의 범위가 넓기 때문에 양호한 처리성(processability)과 향상된 유동 특성 및 전단  
응답성을 얻을 수 있다. 이러한 특성의 관점에서, 본 발명의 공정에 의해 얻어지는 에틸렌 폴리머는 제품으  
로 사출 또는 블로우 성형되거나, 압출 및 블로잉되어 필름으로 되거나 또는 관으로 압출될 수 있다.

[0080]

특히 바람직한 적용은 고압을 견딜 수 있는 관을 만드는 것이다. 폴리에틸렌(또는 다른 열가소성재료) 관의  
응력 성능은 폴리에틸렌(또는 다른 열가소성재료)으로 만들어진 관이 시험 환경(ISO/TR 9080:1992)으로서 물을  
사용하여 주위 온도 20 °C 에서 50 년을 견딜 수 있다고 예상되는 원주방향 응력(hoop stress)으로 표시하는 것  
이 일반적이다. 앞에서 설명한 방법에 의해, PE80 및 PE100, 즉 주위 온도 20 °C 에서 그리고 8 및 10 MPa  
의 압력을 50 년간 견딜 수 있는 폴리에틸렌 관을 각각 얻을 수 있다.

[0081]

본 발명의 공정은 본 발명의 목적을 제한하지 않는 다음의 예를 참고하여 더 자세히 설명될 것이다.

[0082]

**특성평가**

[0083]

- [0084] 설명된 특성들은 다음과 같은 방법에 따라 결정되었다.
- [0085] 용융지수 E (MIE) : ASTM-D 1238, 조건 190/2.16
- [0086] 용융지수 F (MIF) : ASTM-D 1238, 조건 190/21.6
- [0087] 용융지수 P (MIP) : ASTM-D 1238, 조건 190/5
- [0088] 정도의 비 (F/P) : 용융지수 F 와 용융지수 P 의 비
- [0089] 밀도 : ASTM-D 792
- [0090] 휨 탄성 계수 (MEF) : 시험은 ASTM D-790 에 따라 수행되었다.
- [0091] 고유 점도 (I.V) : 135 °C 의 테트라하이드로나프탈렌에서.
- [0092] 완전 노치 크립 시험(FNCT)에 따른 응력 균열 저항 : 응력 방향에 수직으로 네 측면에 노치가 형성된 폴리머 샘플(작은 막대 10×10×100 mm)을 95 °C에서 ARCOPAL(2 몰%)을 수용액에 함침시켰다. 4.5 MPa 의 일정한 하중이 길이방향으로 샘플에 가해져 파열 시간을 결정하였다.
- [0093] **예 1 내지 3**
- [0094] **고체 촉매 성분의 준비**
- [0095] EP 541760(7 페이지, 1 ~ 16 줄)에서 설명된 순서에 따라 준비된 고체 촉매 성분을 포함하는 지글러-나타 촉매의 존재하에 중합을 수행하였다.
- [0096] 공촉매로서 트리에틸알루미늄(TEAL), 및 전자 도너로서 메틸 시클로헥실디메톡시실란이 EP 541760 의 예 1(25 ~ 29 줄) 에 따라 상기 고체 촉매 성분과 접촉하게 하였다. TEAL/Ti 몰비는 100 이었다.
- [0097] **공정의 설정**
- [0098] 예 1 내지 3 에서 본 발명의 공정은 도 1 에서 보여지는 바와 같이 두 개의 직렬 연결된 기상 반응기를 포함하는 플랜트에서 연속적인 조건 하에서 수행되었다.
- [0099] **예 1**
- [0100] 프로필렌으로 예비 중합된 촉매가 라인 (12) 을 경유하여 도 1 의 제 1 기상 중합 반응기에 공급되었다. 제 1 반응기에서 에틸렌은 분자량 조절제로서 H<sub>2</sub> 를 사용하고 비활성 희석제로서 프로판의 존재하에 중합되었다. 에틸렌, 수소 및 프로판의 양은 표 1 에서 명시되었다. 공단량체는 제 1 반응기에 공급되지 않았다.
- [0101] 구성성분인 프로판, 에틸렌, 및 분자량 조절제인 수소가 라인 (13) 을 통하여 공급되었다. 에틸렌 및 수소는 또한 라인 (18) 을 경유하여 하강부 (2) 에도 직접 공급되었다.
- [0102] 제 1 반응기에서 만들어진 폴리에틸렌 수지의 특성을 분석하였다. 표 1 에서 보는 바와 같이, 폴리에틸렌 수지는 약 120 g/10 min 의 용융지수 MIE(이는 폴리머로서는 비교적 낮은 분자량을 나타낸다), 및 0.968 kg/dm<sup>3</sup> 의 비교적 높은 밀도를 갖는다. 제 1 반응기는 제 1 및 제 2 반응기 모두에 의해 생산되는 최종 폴리에틸렌 수지의 총 양의 약 45 중량% (분할 중량%)를 생산하였다. 중합은 약 90 °C 및 약 3.0 MPa 의 압력으로 수행되었다.
- [0103] 제 1 반응기에서 얻어진 폴리머는 라인 (11) 을 경유하여 연속적으로 배출되고, 고체/기체 분리기 (19) 에서 가스로부터 분리되어, 라인 (21) 을 경유하여 제 2 기상 반응기의 연결 구역 (5') 에 재도입되었다. 제 2 반응기는 그 중합조건에 있어서 제 1 반응기에서 채용된 조건들보다 낮은 온도인 약 75 °C 및 낮은 압력인 약 2.1 MPa 으로 작동되었다.
- [0104] 공단량체로서, 1-헥센이 표 2 에서 명시된 양으로 제 2 반응기에 재도입되었다. 구성성분인 프로판, 에틸렌 및 수소는 라인 (13') 을 통해 재순환 시스템에 공급되고, 1-헥센 및 에틸렌은 라인 (29) 을 통해 하강부 (2') 에 직접 공급되었다.
- [0105] 최종 에틸렌 폴리머의 분자량 분포를 넓히기 위해, 제 2 반응기는 단량체 및 수소농도에 대한 조건들을 상승부와 하강부에서 서로 다르게 하여 작동되었다. 이는 라인 (27) 을 경유하여 액체 흐름물(액체 배리어)을 하강부 (2') 의 상부로 공급함에 의해 얻어진다. 상기 액체 흐름물은 상승부에 존재하는 가스 혼합물의 조성과는 다른 조성을 갖는다. 제 2 반응기의 상승부와 하강부 내의 단량체 및 수소의 상기 다른 농도는 표 2

에서 나타내었고, 액체 배리어의 조성은 표 3 에서 나타내었다.

- [0106] 라인 (27) 의 액체 흐름물은 50 °C 및 2.1 MPa 의 작동 조건에 있는 응축기 (22) 의 응축 단계로부터 온 것이고, 여기서 재순환 흐름물의 일부는 냉각되어 부분적으로 응축된다. 라인 (23) 을 통해 1-헥센을 공급 하면 라인 (27) 의 액체 흐름물에는 1-헥센이 풍부하게 될 수 있다.
- [0107] 최종 폴리머는 라인 (11') 를 경유하여 연속적으로 배출되었다.
- [0108] 제 2 반응기에서 중합 공정으로 비교적 고분자량의 폴리에틸렌분을 얻었다. 표 5 에서 최종 생성물의 특성을 명시하였다. 최종 생성물의 용융지수는 제 1 반응기에서 생성된 폴리에틸렌 수지와 비교하여 감소되는데, 이는 제 2 반응기에서 고분자량분의 형성을 나타낸다. 동시에, 얻어진 폴리머는 MIF/MIP 비가 25.7 인 것에서 보듯이 넓은 분자량 분포를 갖는다. 최종 생성물은 작은 막대(10×10×100 mm)로 만들어져 하중 4.5 MPa 및 온도 95 °C 에서 완전 노치 크립 시험(FNCT)을 받았다. 샘플은 약 130 시간 후 파열되어 높은 응력 균열 저항성을 보여 주었다.
- [0109] **예 2, 3**
- [0110] 본 발명의 공정은 예 1 과 동일한 설정과 동일한 중합 촉매로 수행되었다.
- [0111] 제 1 반응기에서, 에틸렌과 프로판의 양은 예 1 과는 달리하였고, 더 많은 양의 폴리에틸렌 수지가 만들어졌다 (분할 %). 제 1 반응기에서 작동 조건은 표 1 에 나타내었다.
- [0112] 제 2 반응기의 하강부에 도입되는 1-헥센 공단량체의 양은 예 1 과 비교하여 다소 증가하였다. 제 2 반응기에서의 작동조건은 표 2 에서 나타내었고, 배리어 흐름물의 조성은 표 3 에 나타내었다.
- [0113] 최종 폴리머의 특성은 표 5 에서 나타내었다. 얻어진 폴리에틸렌 수지는 작은 막대(10×10×100 mm)로 만들어져 예 1 에서와 같이 완전 노치 크립 시험(FNCT)을 받았다. 샘플은 약 207 시간(예 2) 및 약 140 시간(예 3) 후 파열되어 높은 응력 균열 저항성을 나타내었다.
- [0114] **예 4(비교예)**
- [0115] 서로 연결된 중합 영역을 갖는 단지 하나의 기상 중합 반응기를 포함하는 장치가 사용되었다. 상기 반응기는 도 1 에서 보여지는 제 2 기상 반응기와 동일한 구성을 갖는다.
- [0116] 예 1 에서 사용된 동일한 촉매가 상기 반응기의 상승부에 공급되었다. 반응기의 온도는 약 90°C 로, 압력은 약 3.0 MPa 로 유지되었다.
- [0117] 최종 에틸렌 폴리머의 분자량 분포를 넓히기 위해, 상기 기상 반응기는 단량체 및 수소 농도에 대한 조건들을 상승부와 하강부에서 서로 다르게 하여 작동된다. 이는 액체 흐름물(액체 배리어)을 하강부의 상부에 공급 함에 의해 달성된다. 상승부와 하강부 내의 다른 작동 조건들 및 액체 배리어의 조성은 표 4 에 나타내었다.
- [0118] 최종 폴리머의 특성은 표 5 에 나타내었다. 얻어진 폴리에틸렌 수지는 예 1 에서와 같이 완전 노치 크립 시험(FNCT)이 수행되는 작은 막대(10×10×100 mm)로 만들어졌다. 샘플은 단지 약 6.1 시간 후 파열되어 좋지 않은 응력 균열 저항성을 나타내었다.
- [0119] **예 5 내지 7**
- [0120] **고체 촉매 성분의 준비**
- [0121] 약 3 몰의 알콜을 포함하는 마그네슘 클로라이드와 알콜 부산물이, USP 4,399,054 의 예 2 에서 설명된 방법(단 10000 RPM 대신 2000 RPM 에서 작동)에 따라 준비되었다. 상기 부산물은 알콜이 25 중량% 으로 될 때까지 50 ~ 150 °C 범위에서, 질소 흐름 하에서 열처리되었다.
- [0122] 질소로 퍼지되고(purged) 목이 네 개인 500 mL 원형 플라스크에, TiCl<sub>4</sub> 250 mL가 0 °C 에서 도입되었다. 그 후, 동일한 온도에서, 에탄올 25 중량% 를 포함하고 상술한 바와 같이 준비된 구형의 MgCl<sub>2</sub>/EtOH 부산물 17.5 g 을 교반시키면서 첨가하였다. 온도는 1 시간 내에 130 °C 까지 상승되고 60 분간 유지되었다. 그 후, 교반은 중단되었고, 고형분 생성물이 가라앉도록 하여 상층액(supernatant liquid)을 빨아내었다.
- [0123] 고형분은 무수 헥산으로 60 °C 에서 6 회 그리고 25 °C 에서 1 회 세척되었다. 최종적으로, 고형분은 진공

건조되어 분석되었다(Ti = 4.9 중량%; Mg = 19.4 중량%).

- [0124] 그렇게 얻은 고형분은 압력용기에 도입되어 질소 분위기하에 무수 헥산에서(고형분 농도는 40 g/L) 교반시키면서 30 °C를 유지하였다. 이 서스펜션을 헥산에서 트리-에틸-알루미늄 (TEA) 10 중량% 용액으로 처리하여 TEA/고형분 비 = 0.5 wt/wt 를 얻었다. 그 후 고형분의 최초 양과 동일한 양의 프로필렌이 온도가 30 °C 로 일정하게 유지되는데 적절한 속도로 천천히 공급되었다. 30 분 후 중합은 정지되었다.
- [0125] 기계적 교반기를 갖추고 질소로 퍼지되고(purged) 목이 네 개인 500 mL 플라스크에, 무수 헥산 200 mL 와 상술한 바와 같이 얻어진 예비 폴리머 10 g 이 상온에서 채워졌다. 동일한 온도에서, 교반 하에 내부 도너로서 에틸 아세테이트(AcOEt)를 방울씩 첨가하여 AcOEt/Ti 몰비가 8 이 되도록 하였다. 온도는 50 °C 까지 상승하였고 혼합물은 3 시간 동안 교반되었다. 그 후, 교반을 멈추고, 고형분이 가라앉도록 하여 상층액을 빨아 내었다.
- [0126] 고형분은 25 °C 에서 무수 헥산 (3×100 mL) 으로 3 회 세척되고, 회수되어 진공건조되었다.
- [0127] **공정 설정**
- [0128] 예 5 내지 7 에서, 본 발명의 공정은 도 2 에서 보여지는 바와 같이 서로 연결된 중합 영역을 갖는 기상 반응기와 유동층 반응기를 포함하는 플랜트에서 연속적인 조건으로 수행되었다.
- [0129] **예 5**
- [0130] 프로필렌으로 예비 중합된 촉매가 라인 (34) 을 경유하여 유동층 반응기로 공급된다. 이 반응기에서 에틸렌은 비활성 희석제로서 프로판의 존재하에 수소로 중합되고, 에틸렌, 수소 및 프로판의 양은 표 1 에 명시되어 있다. 공단량체는 제 1 반응기에 공급되지 않았다.
- [0131] 구성성분인 프로판, 에틸렌 및 분자량 조절제인 수소는 라인 (36) 을 통해 공급되었다.
- [0132] 제 1 반응기에서 만들어진 폴리에틸렌 수지의 특성이 분석되었다. 표 1 에서 보는 바와 같이, 폴리에틸렌 수지는 약 120 g/10 min 의 용융지수 MIE(이는 폴리머로서는 비교적 낮은 분자량을 나타낸다), 및 0.9681 kg/d m<sup>3</sup> 인 비교적 높은 밀도를 갖는다. 제 1 반응기는 제 1 및 제 2 반응기 모두에 의해 생산되는 최종 폴리에틸렌 수지의 총 양의 약 57 중량% (분할 중량%)를 생산하였다. 중합은 약 80 °C 및 약 2.4 MPa 의 압력으로 수행되었다.
- [0133] 얻어진 폴리머는 연속적으로 라인 (39) 을 경유하여 유동층 반응기로부터 배출되고, 고체/기체 분리기 (19) 에서 가스로부터 분리되어, 라인 (21) 을 경유하여 제 2 기상 반응기의 연결 구역 (5') 에 도입되었다. 제 2 반응기는 그 중합조건하에서 약 80 °C 및 약 2.1 MPa 으로 작동되었다.
- [0134] 공단량체로서, 1-헥센이 표 2 에서 명시된 농도값을 얻기 위해 제 2 반응기에 도입되었다. 구성성분인 프로판, 에틸렌 및 수소는 라인 (13') 을 통해 재순환 시스템에 공급되고, 1-헥센 및 에틸렌은 라인 (29) 을 통해 하강부 (2') 에 직접 공급되었다.
- [0135] 최종 에틸렌 폴리머의 분자량 분포를 넓히기 위해, 제 2 반응기는 단량체 및 수소농도에 대한 조건들을 상승부와 하강부에서 서로 다르게 수립함에 의해 작동되었다. 이는 라인 (27) 을 경유하여 액체 흐름물(액체 배리어)을 하강부 (2') 의 상부로 공급함에 의해 얻어진다. 상기 액체 흐름물은 상승부에 존재하는 가스 혼합물 조성과는 다른 조성을 갖는다. 제 2 반응기의 상승부와 하강부 내의 단량체 및 수소의 상기 다른 농도는 표 2 에서 나타내었고, 액체 배리어의 조성은 표 3 에서 나타내었다.
- [0136] 라인 (27) 의 액체 흐름물은 53 °C, 2.1 MPa 의 작동 조건에 있는 응축기 (22) 의 응축 단계로부터 나온 것이고, 여기서 재순환 흐름의 일부는 냉각되어 부분적으로 응축된다. 라인 (23) 을 통해 1-헥센을 공급하면 라인 (27) 의 액체 흐름물에는 1-헥센이 풍부하게 될 수 있다.
- [0137] 테트라하이드로퓨란(THF)이 또한 0.02 의 THF/TEA 중량비로 라인 (23) 을 경유하여 하강부 (2') 에 공급되는데, 여기서 TEA 는 촉매를 활성화시키기 위해 사용되는 트리에틸알루미늄이다.
- [0138] 최종 폴리머는 라인 (11') 를 경유하여 연속적으로 배출되었다.
- [0139] 제 2 반응기에서의 중합 공정으로 비교적 높은 분자량의 폴리에틸렌분을 얻었다. 표 5 에서 최종 생성물의 특성이 명시되었다. 최종 생성물의 용융지수는 제 1 반응기에서 만들어지는 에틸렌 수지와 비교하여 감소된 것을 볼 수 있는데, 이는 제 2 반응기에서 고분자량분이 형성됨을 보여준다. 동시에, 얻어진 폴리머는

MIF/MIP 비가 34.5 인 것에서 보듯이 넓은 분자량 분포를 갖는다. 최종 생성물은 작은 막대(10×10×100 mm)로 만들어져 하중 4.5 MPa 및 온도 95 °C 에서 완전 노치 크립 시험(FNCT)을 받았다. 샘플은 약 308 시간 후 파열되어 높은 응력 균열 저항성을 보여 주었다.

[0140] 예 6

[0141] 본 발명의 공정은 예 5 와 동일한 장치와 중합 촉매를 이용하여 수행되었다.

[0142] 유동층 반응기에서, 에틸렌과 프로판의 양은 예 5 와 달리하였고, 더 적은 양의 폴리에틸렌 수지가 만들어졌다 (분할 %). 제 1 반응기에서의 작동 조건은 표 1 에 나타내었다.

[0143] 제 2 반응기의 하강부에 도입되는 1-헥센의 양은 예 5 보다 다소 증가되어, 최종 생성물은 다소 낮은 밀도를 갖게 되었다. 제 2 반응기에서의 작동 조건은 표 2 에서 나타내었고, 배리어 흐름물의 조성은 표 3 에서 나타내었다. THF 가 라인 (23) 을 경유하여 예 5 와 동일한 중량비로 하강부 (2') 에 공급되었다.

[0144] 최종 폴리머의 특성은 표 5 에서 나타내었다. 변화된 분할 및 다소 변화된 분자량은 MIF/MIP 비가 27.4 인 것에서 보듯이 약간은 좁은 분자량 분포를 일으킨다. 얻어진 폴리에틸렌 수지는 작은 막대(10×10×100 mm)로 만들어져 상기의 예에서와 같이 완전 노치 크립 시험(FNCT)을 받았다. 샘플은 약 425 시간 후 파열되어 높은 응력 균열 저항성을 보여 주었다.

[0145] 예 7

[0146] 본 발명의 공정은 예 5 와 동일한 장치와 중합 촉매를 이용하여 수행되었다.

[0147] 유동층 반응기에서, 에틸렌과 프로판의 양은 예 5 및 6 에서와 비슷하였다. 제 1 반응기의 생성 분할분은 예 6 에서와 유사하였다. 제 1 반응기에서의 작동 조건은 표 1 에 나타내었다.

[0148] 1-헥센 대신에, 1-부텐이 제 2 반응기에 공단량체로서 도입되어 표 2 에서 명시된 농도값을 얻도록 하였다. 제 2 반응기에서의 작동 조건은 표 2 에서 나타내었고, 배리어 흐름물의 조성은 표 3 에서 나타내었다. THF 가 예 5 와 동일한 중량비로 라인 (23) 을 경유하여 하강부 (2') 에 공급되었다. 최종 폴리머의 특성은 표 5 에서 나타내었다. 여기서도, 얻어진 폴리에틸렌 수지는 작은 막대(10×10×100 mm)로 만들어져 상기의 예에서와 같이 완전 노치 크립 시험(FNCT)을 받았다. 샘플은 약 152 시간 후 파열되어 높은 응력 균열 저항성을 보여 주었다.

[0149] [표 1] - 제 1 반응기

	예 1	예 2	예 3	예 5	예 6	예 7
<b>작동조건</b>						
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 몰비	1.6	1.6	1.6	1.8	1.7	1.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> %	12	14	14	13	14	14
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> %	68	63	63	64	62	62
온도 (°C)	90	90	90	80	80	80
압력 (MPa)	3.0	3.0	3.0	2.4	2.4	2.4
분할분 (wt %)	45	52	51	57	50	49
<b>폴리머 특성</b>						
MIE (g/10')	120	115	125	120	105	110
밀도 (kg/dm <sup>3</sup> )	0.9680	0.9678	0.9684	0.9681	0.9687	0.9685
I.V.(dl/g)	0.73	0.75	0.70	0.70	0.73	0.72

[0150]

[0151] [표 2] - 제 2 반응기

	예 1	예 2	예 3	예 5	예 6	예 7
작동조건						
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 상승부	0.12	0.1	0.12	0.06	0.06	0.07
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> % 상승부	14	16	14	20	17	16
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> % 상승부	84	82	84	87	81	82
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> % 상승부	-	-	-	-	-	1.4
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> % 상승부	1.2	1.4	1.1	1.0	1.1	-
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 하강부	0.07	0.06	0.07	0.06	0.04	0.05
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> % 하강부	7	8	8	8	5	8
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> % 하강부	90	88	89	90	92	91
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> % 하강부	-	-	-	-	-	2.5
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> % 하강부	2	2.5	2.2	1.2	2.1	-
온도 (°C)	75	75	75	80	80	75
압력 (MPa)	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1

[0152]

[0153] [표 3] - 액상 배리어

	예 1	예 2	예 3	예 5	예 6	예 7
배리어 공급량 (kg/h)	200	200	200	150	150	150
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> %	4	4	4	7	6	7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> %	92	92	92	90	91	91
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> %	-	-	-	-	-	2.0
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> %	3	3.5	3.2	2.6	2.7	-
H <sub>2</sub> %	0.04	0.03	0.04	0.08	0.06	0.07

[0154]

[0155] [표 4] - 비교예 4

작동조건	
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 상승부	1.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> % 상승부	16
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> % 상승부	56
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> % 상승부	0.3
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 하강부	0.07
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> % 하강부	7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> % 하강부	91
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> % 하강부	1.1
온도 (°C)	90
압력 (MPa)	3.0
액상 배리어	
배리어공급량(kg/h)	220
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> %	0.2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> %	98
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> %	1.8
H <sub>2</sub> %	0.005

[0156]

[0157] [표 5] - 최종 폴리머

	예 1	예 2	예 3	복합 예	예 5	예 6	예 7
MIP (g/10')	0.30	0.28	0.25	0.32	0.27	0.31	0.33
MIF (g/10')	7.7	8.7	7.6	9.0	9.3	8.5	10.8
MIF/MIP	25.7	31.1	30.4	28.0	34.5	27.4	32.7
밀도 (Kg/dm <sup>3</sup> )	0.9480	0.9477	0.9490	0.9468	0.9520	0.9501	0.9484
I.V. (dl/g)	3.1	3.2	3.3	3.0	3.2	3.0	2.9
MEF (Mpa)	1042	1032	1080	940	1083	1089	1040
파괴시간 (hrs) - FNCT @ 95°C, 4,5 Mpa	130	207	140	6.1	308	425	152

[0158]

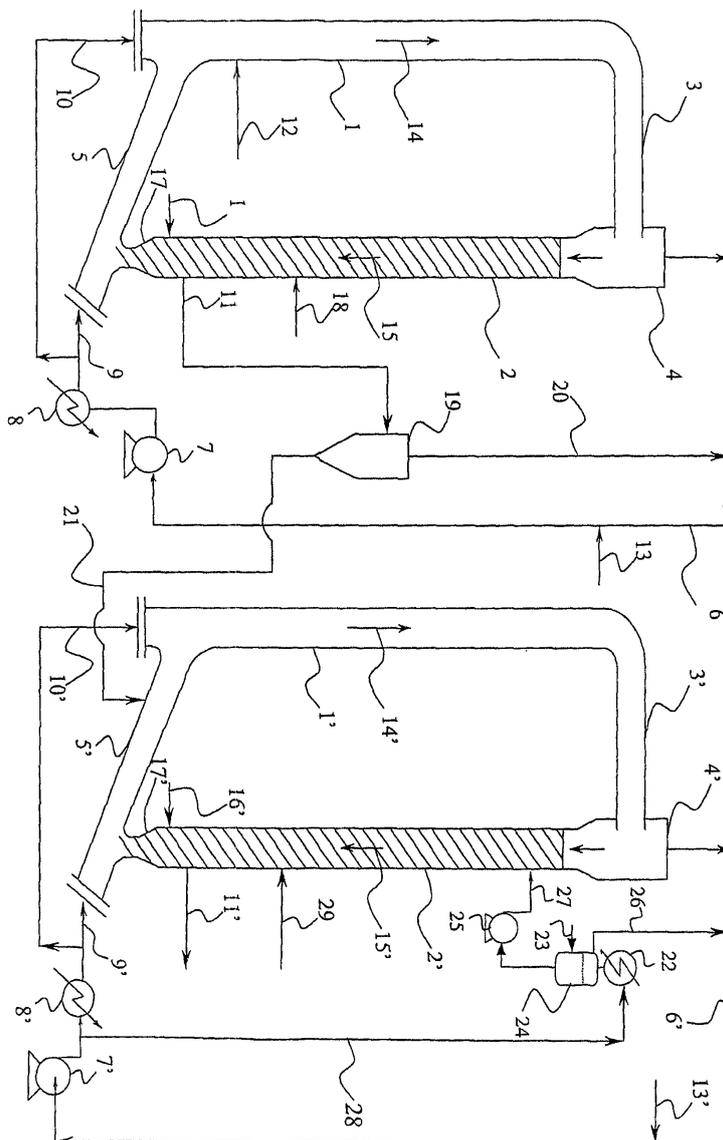
도면의 간단한 설명

[0041] 도 1 은 본 발명의 실시예에 따른 개략도이다.

[0042] 도 2 는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 개략도이다.

도면

도면1



도면2

