



등록특허 10-2526141



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년04월26일
(11) 등록번호 10-2526141
(24) 등록일자 2023년04월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 10/02 (2006.01) *B29C 48/00* (2019.01)
C08F 2/00 (2006.01) *C08F 4/642* (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01) *F16L 9/12* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 10/02 (2013.01)
B29C 48/09 (2021.08)
- (21) 출원번호 10-2017-7020614
- (22) 출원일자(국제) 2015년12월21일
심사청구일자 2020년12월21일
- (85) 번역문제출일자 2017년07월21일
- (65) 공개번호 10-2017-0115494
- (43) 공개일자 2017년10월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/080876
- (87) 국제공개번호 WO 2016/102513
국제공개일자 2016년06월30일
- (30) 우선권주장
1422957.9 2014년12월22일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

US20140288249 A1*
KR1020090025043 A
KR1020100031461 A
KR1020120007718 A

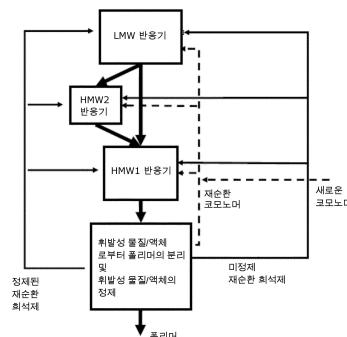
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 32 항

심사관 : 한정석

(54) 발명의 명칭 **파이프용 폴리에틸렌****(57) 요 약**

본 발명은 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은 (i) 제1 중합 단계에서, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하여, 제1 에틸렌 폴리머를 생성시키는 단계; 및 (ii) 제2 중합 단계에서, 상기 제1 에틸렌 폴리머의 존재하에, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하는 (뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1

단계;를 포함하며, 상기 제1 중합 단계 및 상기 제2 중합 단계는 비지지(unsupported) 메탈로센 촉매의 존재하에 수행되고, 상기 제1 중합 단계 및 상기 제2 중합 단계의 각각은 상기 멀티모달 폴리에틸렌의 적어도 5 wt%를 생성시키며, 상기 멀티모달 폴리에틸렌은 멀티모달 분자량 분포, 적어도 50,000 g/몰의 분자량, 및 적어도 250 g/dm³의 별크 밀도를 갖고, 용매 중의 상기 비지지 메탈로센 촉매의 용액이 사용된다. 본 발명은 또한, 멀티모달 폴리에틸렌; 멀티모달 폴리에틸렌을 제조하는 단계 및 상기 멀티모달 폴리에틸렌을 압출하여 파이프를 생성시키는 단계를 포함하는 파이프 제조 방법; 및 그러한 방법으로 수득된 파이프;를 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/001 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
C08F 210/16 (2013.01)
C08F 4/6428 (2013.01)
C08F 4/65927 (2013.01)
F16L 9/12 (2013.01)
C08F 2500/05 (2013.01)
C08F 2500/12 (2013.01)
C08F 2500/18 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법으로서, 상기 방법은

(i) 제1 슬러리 중합 단계에서, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하여, 제1 에틸렌 폴리머를 생성시키는 단계; 및

(ii) 제2 슬러리 중합 단계에서, 상기 제1 에틸렌 폴리머의 존재하에, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하는 단계;를 포함하며,

상기 제1 슬러리 중합 단계 및 상기 제2 슬러리 중합 단계는 비지지(unsupported) 메탈로센 촉매의 존재하에 수행되고, 용매 중의 상기 비지지 메탈로센 촉매의 용액이 사용되고, 상기 제1 슬러리 중합 단계 및 상기 제2 슬러리 중합 단계 각각은 상기 멀티모달 폴리에틸렌의 적어도 5 wt%를 생성시키며,

상기 멀티모달 폴리에틸렌은 멀티모달 분자량 분포, 적어도 50,000 g/몰의 중량 평균 분자량, 및 적어도 250 g/dm³의 벌크 밀도를 갖는,

멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 용매가 C₃₋₁₀ 포화 알칸 또는 방향족 탄화수소인, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 메탈로센 촉매는 적어도 두 개의 리간드를 갖는 3족 내지 10족 금속의 착물이고, 각각의 리간드는 치환 또는 비치환된 사이클로펜타디에닐, 치환 또는 비치환된 인데닐, 치환 또는 비치환된 플루오레닐, 또는 치환 또는 비치환된 테트라하이드로인데닐인, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 메탈로센은 하기 화학식 I의 화합물인, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법:

<화학식 I>

(Cp)₂L_nMX₂

여기서,

각각의 Cp는 독립적으로 비편재화된(de-localised) π 전자계를 갖는 고리형 기이고;

L은 1 내지 7 개 원자의 가교(bridge)이며;

n은 0 또는 1이고;

M은 3족 내지 10 족의 전이금속이며;

각각의 X는 독립적으로 시그마 리간드이다.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 각각의 Cp는 비치환된, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

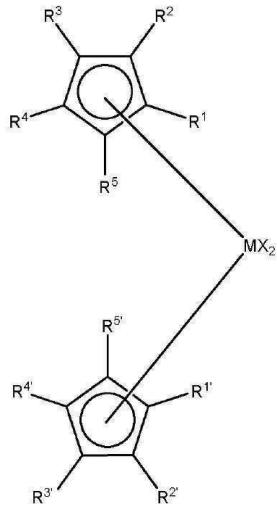
청구항 6

제 4 항에 있어서, n이 0 또는 n이 1이고, L이 메틸렌, 에틸렌 또는 실릴 가교인, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 메탈로센은 하기 화학식 II로 표시되거나,

<화학식 II>



여기서,

M은 4족 내지 6족의 전이금속이고;

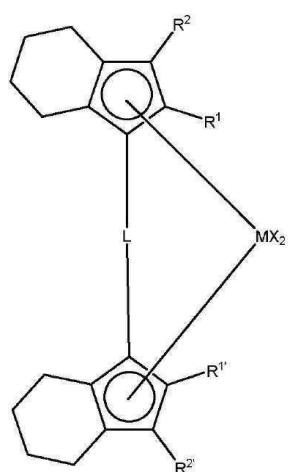
각각의 X는 독립적으로 시그마 리간드이고;

R¹ 및 R^{1'}은 각각 독립적으로 C₁₋₂₀ 하이드로카빌이고;

R², R^{2'}, R³, R^{3'}, R⁴, R^{4'}, R⁵ 및 R^{5'}는 각각 독립적으로 H 또는 C₁₋₂₀ 하이드로카빌이고; 또는

상기 메탈로센은 하기 화학식 III으로 표시되는, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법:

<화학식 III>



여기서,

M은 4족 내지 6족의 전이금속이고;

각각의 X는 독립적으로 시그마 리간드이고;

R^1 , R^1' , R^2 , R^2' 는 각각 독립적으로 H 또는 C_{1-20} 하이드로카빌이고;

L은 1 내지 4개의 탄소원자 및 0 내지 4개의 헤테로원자의 가교이며, 상기 가교의 원자들의 각각은 독립적으로 치환기를 가질 수 있으며; 또는, L은 1 내지 3개의 헤�테로원자의 가교이다.

청구항 8

제 4 항에 있어서, M이 Ti, Zr 또는 Hf인, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 9

제 4 항에 있어서, 각각의 X는 독립적으로 H, 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알콕시, C_{2-20} 알케닐, C_{3-12} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴옥시, C_{7-20} 아릴알킬, C_{7-20} 아릴알케닐, $-SR''$, $-PR''_3$, $-SiR''_3$, $-OSiR''_3$, $-NR''_2$ 또는 $-CH_2-Y$ 이고, 여기서, Y는 C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 헤테로아릴, C_{1-20} 알콕시, C_{6-20} 아릴옥시, NR''_2 , $-SR''$, $-PR''_3$, $-SiR''_3$ 또는 $-OSiR''_3$ 이고, 각각의 R''는 독립적으로 수소 또는 하이드로카빌이며; 또는, $-NR''_2$ 의 경우, 2개의 치환기 R''는, 이들이 부착되어 있는 질소 원자와 함께, 고리를 형성할 수 있는, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서, L이 메틸렌, 에틸렌 또는 실릴 가교인, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 메탈로센은 $(nBuCp)_2HfCl_2$, $(Ind)_2ZrCl_2$, Et-(테트라하이드로인데닐) $_2ZrCl_2$ 또는 $(nBuCp)_2ZrCl_2$ 인, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 알루미녹산 조촉매가 사용되는, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 용매 중의 상기 알루미녹산 조촉매의 용액이 사용되는, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서, C_{4-10} 포화 알칸 또는 톨루엔 중에 희석된 알루미녹산 조촉매 및 메탈로센의 혼합물이 사용되는, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 제1 슬러리 중합 단계 및/또는 제2 슬러리 중합 단계는 수소의 존재하에 수행되는, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 제1 슬러리 중합 단계 및 제2 슬러리 중합 단계로 이루어지는 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 상기 제1 슬러리 중합 단계는 상기 멀티모달 폴리에틸렌의 10 wt% 내지 60 wt%를 생성시키고, 및/또는

상기 제2 슬러리 중합 단계는 상기 멀티모달 폴리에틸렌의 40 wt% 내지 85 wt%를 생성시키는, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 제1 슬러리 중합 단계, 제2 슬러리 중합 단계 및 제3 중합 단계로 이루어지는 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 상기 제3 중합 단계는 상기 멀티모달 폴리에틸렌의 0.5 wt% 내지 30 wt%를 생성시키는, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 20

제 18 항에 있어서, 하기의 순차적 단계들 (a) 내지 (c)를 포함하고:

(a) 제1 슬러리 중합 단계에서, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하여 더 낮은 중량 평균 분자량 에틸렌 폴리머(LMW)를 생성시키는 단계;

(b) 제2 슬러리 중합 단계에서, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하여 제1 더 높은 중량 평균 분자량 에틸렌 폴리머(HMW1)를 생성시키는 단계; 및

(c) 제3 중합 단계에서, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하여 제2 더 높은 중량 평균 분자량 에틸렌 폴리머(HMW2)를 생성시키는 단계;

여기서 성분들의 중량 평균 분자량은 $LMW < HMW1 < HMW2$ 의 순으로 증가하는, 멀티모달 폴리에틸렌 제조방법.

청구항 21

제 18 항에 있어서, 하기의 순차적 단계들 (a) 내지 (c)를 포함하고:

(a) 제1 슬러리 중합 단계에서, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하여 더 낮은 중량 평균 분자량 에틸렌 폴리머(LMW)를 생성시키는 단계;

(b) 제2 슬러리 중합 단계에서, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하여 제2 더 높은 중량 평균 분자량 에틸렌 폴리머(HMW2)를 생성시키는 단계; 및

(c) 제3 중합 단계에서, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하여 제1 더 높은 중량 평균 분자량 에틸렌 폴리머(HMW1)를 생성시키는 단계;

여기서, 성분들의 중량 평균 분자량은 $LMW < HMW1 < HMW2$ 의 순으로 증가하는, 멀티모달 폴리에틸렌 제조방법.

청구항 22

제 1 항에 있어서, 상기 제1 슬러리 중합 단계 및/또는 제2 슬러리 중합 단계에 반응기 파울링이 존재하지 않는, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 23

제 18 항에 있어서, 상기 제1 슬러리 중합 단계 및/또는 제2 슬러리 중합 단계 및/또는 상기 제3 중합 단계에 반응기 파울링이 존재하지 않는, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 24

제 1 항에 있어서, 반연속적(semi-continuous)인 또는 연속적인, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 25

제 1 항에 있어서, 상기 멀티모달 폴리에틸렌은

바이모달 또는 트리모달 분자량 분포,

100,000 g/mol 내지 250,000 g/mol의 M_w ,

18,000 g/mol 내지 40,000 g/mol의 M_n ,

1 내지 25의 MWD,
 0.005 g/10분 내지 0.2 g/10분의 MFR₂,
 0.05 g/10분 내지 1 g/10분의 MFR₅,
 0.5 wt% 내지 10 wt%의 코모노머,
 920 kg/dm³ 내지 980 kg/dm³의 밀도,
 250 g/dm³ 내지 400 g/dm³의 벌크 밀도, 및/또는
 0 wt ppm 내지 800 wt ppm의 회분 함량을 갖는, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 26

제 1 항에 있어서, 상기 멀티모달 폴리에틸렌은 3 초과의 모스 경도를 갖는 재료를 100 wt ppm 미만으로 함유하는, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 27

제 1 항에 있어서, 상기 멀티모달 폴리에틸렌이 입자 형태인, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 28

제 1 항에 있어서, 상기 제1 에틸렌 폴리머가 적어도 10 g/10분의 MFR₂를 갖는, 멀티모달 폴리에틸렌 제조 방법.

청구항 29

다음을 포함하는, 제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 메탈로센 멀티모달 폴리에틸렌:

- i) 멀티모달 분자량 분포;
- ii) 적어도 50,000 g/mol의 중량 평균 분자량;
- iii) 0.2 g/10분 미만의 MFR₂;
- iv) 1 g/10분 미만의 MFR₅;
- v) 적어도 250 g/dm³의 벌크 밀도; 및
- vi) 800 wt ppm 미만의 회분 함량.

청구항 30

제 29 항에 있어서, 상기 메탈로센 멀티모달 폴리에틸렌은 3 초과의 모스 경도를 갖는 재료를 100 wt ppm 미만으로 함유하는, 메탈로센 멀티모달 폴리에틸렌.

청구항 31

- i) 제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 멀티모달 폴리에틸렌을 제조하는 단계; 및
- ii) 상기 멀티모달 폴리에틸렌을 압출하여 파이프를 생성하는 단계;를 포함하는 파이프 제조 방법.

청구항 32

제 29 항에 따른 메탈로센 멀티모달 폴리에틸렌을 포함하는 파이프.

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적어도 제1 중합 단계 및 제2 중합 단계가 비지지(unsupported) 메탈로센 촉매의 존재하에 수행되는 멀티모달(multimodal) 폴리에틸렌의 제조를 위한 다단 중합 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 멀티모달 분자량 분포, 50,000 g/mol 이상의 분자량 및 250 g/dm³ 이상의 벌크 밀도를 갖는 상기 방법에 의해 제조된 멀티모달 폴리에틸렌에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리에틸렌(PE), 특히 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)은 파이프 생산에 가장 일반적으로 사용되는 재료이다. HDPE 파이프의 제조에 사용되는 폴리에틸렌은, 화학적 요건(예를 들어, 내부식성)뿐만 아니라, 내충격성, 인성 및 내스크래치성과 같은 특정한 기계적 기준을 충족해야 한다. 파이프는 종종 높은 내부 압력에서 사용되며 외부의 기계적 힘을 받게 된다. 일반적으로 전체 압력은 폴리머의 항복 응력보다 훨씬 낮지만, 기계적 결함이, 폴리머가 화학적으로 열화되기 전에, 거의 항상 발생한다. 이것은 일반적으로, 항복 응력을 초과하는 결함 주위에서의 강한 편재된 응력 분포를 야기하는 폴리에틸렌 파이프의 마이크로미터 크기의 국지적 이질성(local heterogeneity)의 존재 때문인 것으로 받아 들여지고 있다. 이러한 응력 집중은 미세균열 피브릴(craze fibril)의 파열에 의한 미세균열의 형성과 성장을 유도한다. 이런 점에서, 가능한 한 낮은 국지적 이질성을 갖는 PE를 사용하는 것이 매우 중요하다. 일반적으로, 이러한 이질성은 지지 촉매로부터 유래되는데, 이러한 지지 촉매에 있어서, 특히 메탈로센 촉매가 관련된 경우, 실리카 또는 다른 관련 무기 지지체가 사용된다.

[0003] 폴리에틸렌 파이프는 그것의 유연성, 변형 가능성 및 긴 길이로의 입수 가능성으로 인해 비관례(non-conventional) 파이프 설치에 특히 적합하다. 현대의 릴라이닝(relining) 기술 및 빠른 파이프 설치 실무의 광범위한 사용은, 특히 스크래치(scratches), 노치(notches), 흠(nicks) 및 충돌(impingements)의 영향과 관련하여, 높은 재료 요건 및 성능 보장을 요구하는데, 이러한 스크래치, 노치, 흠 및 충돌은 이러한 기술에 내재되어 있으며, 느린 균열 성장(slow crack growth: SCG)을 촉진한다. 현대의 비굴착(no-dig) 또는 트렌치리스(trenchless) 설치 방법(예를 들어, 파이프 버스팅(pipe bursting), 수평 방향 드릴링)으로 파이프를 설치하는 경우, 파이프는 땅을 통해 수평으로 끌리게 된다. 지표면(예를 들어, 도로 및 기타 시설물)이 방해받지 않고 설치 비용이 크게 감소한다는 점에서 종종 매우 유리하지만, 반면에, 비굴착(no-dig) 방법은, 돌출된 돌, 바위 등이 파이프의 외부 표면에 길이 방향으로 스크래치를 발생시키는 높은 경향을 갖는다는 단점을 갖는다. 또한, 이러한 길이 방향 스크래치의 바닥에는, 파이프 내부에 압력이 가해질 때, 매우 높은 국지적 접선 응력(local tangential stress)이 존재할 것이다. 따라서, 불행하게도, 그러한 스크래치는 벽을 통해 전파되는 균열을 종종 개시하기 때문에 매우 해로우며, 그러한 스크래치가 없다면 그러한 균열은 결코 개시되지 않을 것이다.

[0004] 파이프의 성능 수준에 대한 이러한 요건들은, 나아가, 파이프의 생산에 사용되는 폴리에틸렌이 특정 요건들을 충족시켜야 함을 의미한다. 일반적으로 파이프 생산에 사용되는 폴리에틸렌은 다음과 같은 특성을 갖는다:

특성	단위	적합한 범위
분자량(Mw)	g/mol	100,000-500,000
MFR ₅	g/10분	0.2-1.4 (EN12201)
밀도	g/cm ³	935-960

[0005] 상업적으로 입수 가능한 파이프 생산용 폴리에틸렌은 일반적으로 크롬 또는 지글러 나타 촉매를 사용하여 제조된다. 크롬(Phillips) 촉매를 갖는 단일 반응기에서 제조된 모노모달(monomodal) HDPE는, 가혹한 압력 파이프

적용분야에 대하여 상대적으로 불량한 특성 프로파일을 제공한다. 지글러 나타 촉매를 사용하여 제조되는 HDPE 파이프는 통상적으로, 직렬로 운전되는 두 개의 반응기를 사용하여 제조된다; 즉, 하나의 반응기는 저분자량 호모폴리머를 제조하고, 다른 하나의 반응기는, 모노모달 크롬 HDPE와 비교하여 더 우수한 특성 프로파일을 제공하는 코모노머를 함유하는 높은 분자량 폴리머를 제조한다. 지글러 나타 촉매는, 요구되는 기계적 특성들을 갖는 폴리에틸렌을 제공하는 높은 분자량 고밀도 폴리에틸렌이 제조되는 것을 가능하게 한다. 그러나, 지글러 나타 촉매의 사용의 단점은, 폴리에틸렌이 불균질한 코모노머 혼입을 갖는 경향을 보인다는 것이다.

[0007] 메탈로센 촉매는, 지글러 나타 및 크롬 촉매와 비교하여 폴리머 내로의 훨씬 더 균질한 코모노머 혼입을 달성하기 때문에, 폴리에틸렌 파이프 제조에 사용하기에 매력적이다. 여기서, 균질한 코모노머 혼입은, 코모노머가 전체 분자량 범위에 걸쳐 폴리머 사슬들 내에 유사한 양으로 혼입되는 것을 의미한다. 반면에, 지글러 나타 촉매를 사용하는 경우, 코모노머는 전형적으로 특정 분자량을 갖는 폴리머 사슬들에만 혼입된다. 메탈로센의 개선된 코모노머 혼입 특성은, 파이프 특성에 결정적인 영향을 미치는, 예를 들어, 폴리머의 느린 균열 성장 및 빠른 균열 전파 거동을 상당히 개선시킬 것이다.

[0008] 현재 메탈로센 촉매는 지글러 나타 촉매보다 파이프 제조용 폴리에틸렌의 제조에 상업적으로 훨씬 적은 정도로 이용된다. 메탈로센 촉매가 상업적 규모의 공정에 사용되는 경우, 이들은 외부 담체(carriers) 또는 지지체(supports) 상에서 사용되는 경향이 있다. 지지체의 사용은, 비지지 메탈로센의 사용에 의해 통상적으로 마주치게 되는 반응기 파울링, 불량한 폴리머 모풀로지 및 낮은 폴리머 벌크 밀도의 문제를 방지한다. 그러나, 지지된 메탈로센 촉매는 비교적 낮은 활성을 가지며, 비교적 저분자량의 폴리에틸렌을 항상 생산하며, 이는 이들이 파이프 제조에 적합하지 않음을 의미한다. 낮은 중합 활성으로 인해, 지지된 메탈로센 촉매는 또한, 높은 회분 함량 및 높은 겔 함량을 갖는 폴리에틸렌을 생성한다. 앞에서 기술된 바와 같이, 폴리머 구조의 국지적인 이질성으로 인한 높은 회분 및 높은 겔 함량으로 인해, 종종 파이프의 기계적 결함이 발생하여, 균열 및 파손이 초래된다. 또한, 이들은, 내부 및 외부 표면에 거칠기를 도입함으로써 파이프 외관 및 성능에 종종 영향을 미치는데, 그러한 거칠기는, 예를 들어 액체의 유동성에 영향을 미치게 된다. 또한, 높은 회분 함량은 폴리머의 전기적 특성에 영향을 미쳐서, 더 높은 전도성을 발생시킨다.

[0009] 실리카는 전형적으로, 지지된 메탈로센 촉매에서 지지체로 사용되며, 따라서, 생성된 폴리머에 잔존한다. 실리카는 단단한 물질이므로, 강철에 스크래치를 발생시킬 것이다. 폴리머에 존재하는 실리카 입자는, 폴리머 제조 플랜트에서뿐만 아니라, 추후의 유용한 제품으로의 용융 성형 과정에서, 폴리머가 수백 바(bar)의 용융물 압력 하에서 금속 표면을 따라 흐를 때, 폴리머 용융물 취급 설비(예를 들어, 압출기 및 다이)의 금속 표면에 스크래치를 발생시킬 것이다. 지속적으로 스크래치가 발생되면, 시간이 지남에 따라, 폴리머 용융물 취급 설비가 결국 마모될 것이다.

[0010] 또한, 생성된 폴리머 내의 이물질 입자(예를 들어, 실리카 입자)의 수준은 극히 중요하다. 이는, 폴리머 내의 잔류물(예를 들어, 촉매 잔류물)의 양이, 폴리머가 사용될 수 있는 적용분야를 결정하는 데 중요한 역할을 하기 때문이다. 예를 들어, 높은 강도 및 투명도를 갖는 필름, 전자제품, 광학 매체 및 약제 포장은, 폴리머 내의 잔류물의 최소 수준을 요구한다.

[0011] WO 98/58001에는 메탈로센 촉매를 사용하는 다단 중합이 수행되는 파이프 제조용 폴리에틸렌의 제조 방법이 개시되어 있다. 수소는 중합의 제1 단계에 존재하지만 전부 소비됨으로써, 수소의 부재하에 제2 단계 중합이 일어나게 된다. 제1 단계 중합은 저분자량 폴리머를 생성시키고 제2 단계 중합은 높은 분자량 폴리머를 생성한다.

[0012] WO 98/58001은 지지된 메탈로센 촉매의 사용에 중점을 두고 있다. 이 문헌은, 메탈로센 착물이 중합에 사용하기 위해 고체 기재 상에 지지되는 것이 특히 바람직하다는 것을 가르치고 있다. 바람직한 기재는 무기 산화물(예를 들어, 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 지르코니아, 무기 할라이드) 또는 다공성 폴리머 입자와 같은 다공성 입자이다. WO 98/58001의 모든 실시예는 지지된 메탈로센 촉매를 사용한다.

[0013] WO 98/58001에 개시된 바에 따르면, 그것의 방법은 0.01 g/10분 내지 100 g/10분의 MFR_2 , 30,000 g/mol 내지 500,000 g/mol의 중량평균 분자량, 100 °C 내지 165 °C의 용점 및 20% 내지 70%의 결정화도를 갖는 폴리에틸렌을 산출한다. WO 98/58001의 실시예들은 다수의 폴리에틸렌의 제조를 설명한다. 생성된 상기 폴리머의 MFR_2 값은 항상 1 g/10분보다 크고(즉, 상기 범위의 최소치 0.01 g/10분 보다 높음), 많은 경우에 훨씬 더 크며, 일부 실시예에서는 43 g/10분 및 32 g/10분의 MFR_2 값을 갖는 폴리머가 제조되었다. WO 98/58001의 실시예들에서 제조된 폴리에틸렌들 중 어느 것도 폴리에틸렌 파이프 제조에 이상적인 값인 0.1 g/10분 미만의 MFR_2 (압력 파이프의 경우, $MFR_5 = 0.2$ g/10분 내지 0.5 g/10분)를 갖지 않는다. 후술되는 실시예 섹션에 나타나는 바와 같이,

이것은, WO 98/58001에 예시된 지지 촉매를 사용하여 파이프 제조에 적합한 폴리에틸렌(즉, 높은 분자량 및 낮은 MFR₅)을 제조할 수 없다는 본 출원인의 결론과 일치한다.

[0014] US2011/0091674는 메탈로센 촉매의 존재하에 수행되는 다단 중합 공정에서의 에틸렌의 멀티모달(multimodal) 코폴리머 및 그 제조 방법을 개시한다. 이 촉매는 고체 형태로 사용되는데, 이때, 입자상 지지체(예를 들어, 실리카) 상에서 사용되거나, 고화된 알루목산(alumoxane) 상에서 사용되거나, 또는 에멀젼 응고 기술을 사용하여 제조된 고체 입자의 형태로 사용된다.

[0015] WO 2013/113797은 3단계 중합 공정을 사용하여 멀티모달 폴리에틸렌을 제조하는 방법을 개시한다. WO 2013/113797은 중합 공정을 위한 지글러 나타 촉매 시스템의 사용에 집중하고 있다.

[0016] WO 2013/091837은 가교된 비스(인테닐) 리간드, 이의 제조 방법, 및 에틸렌의 중합에 사용될 수 있는 메탈로센 착물의 제조에서의 이의 용도를 개시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 낮은 반응기 파울링 및 높은 활성을 갖는 상태에서 진행되며, 또한 파이프 제조에 적합한 폴리에틸렌을 산출하는 메탈로센 기반 폴리에틸렌 중합 방법을 개발할 필요가 있다. 이 폴리에틸렌은 높은 분자량, 낮은 MFR₅, 높은 벌크 밀도(우수한 입자 모풀로지를 나타냄) 및 이상적으로는 낮은 회분 및 겔 함량을 가져야 한다.

과제의 해결 수단

[0018] 제1 측면에서 볼 때, 본 발명은 멀티모달 폴리에틸렌의 제조 방법을 제공하는데, 이 방법은

[0019] (i) 제1 중합 단계에서 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하여 제1 에틸렌 폴리머를 생성하는 단계; 및

[0020] (ii) 제2 중합 단계에서, 상기 제1 에틸렌 폴리머의 존재하에, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합시키는 단계;를 포함하고,

[0021] 상기 제1 중합 단계 및 상기 제2 중합 단계는 비지지(unsupported) 메탈로센 촉매의 존재하에 수행되고, 상기 중합 단계들의 각각은 상기 멀티모달 폴리에틸렌의 적어도 5 wt%를 생성시키며,

[0022] 상기 멀티모달 폴리에틸렌은 멀티모달 분자량 분포, 적어도 50,000 g/mol의 분자량 및 적어도 250 g/dm³의 벌크 밀도를 가지며, 용매 중의 상기 비지지 메탈로센 촉매의 용액이 사용된다.

[0023] 추가적인 측면에서 볼 때, 본 발명은 앞에서 정의된 방법에 의해 수득가능한 멀티모달 폴리에틸렌을 제공한다.

[0024] 추가적인 측면에서 볼 때, 본 발명은 앞에서 정의된 방법에 의해 수득된 멀티모달 폴리에틸렌을 제공한다.

[0025] 추가적인 측면에서 볼 때, 본 발명은 다음을 포함하는 메탈로센 멀티모달 폴리에틸렌을 제공한다:

[0026] i) 멀티모달 분자량 분포;

[0027] ii) 적어도 50,000 g/mol의 분자량;

[0028] iii) 0.2 g/10분 미만의 MFR₅;

[0029] iv) 1 g/10분 미만의 MFR₅;

[0030] v) 적어도 250 g/dm³의 벌크 밀도; 및

[0031] vi) 800 ppm(wt) 미만의 회분 함량.

[0032] 추가적인 측면에서 볼 때, 본 발명은 하기의 단계들을 포함하는 파이프 제조 방법을 제공한다:

[0033] i) 앞에서 정의된 방법에 의해 멀티모달 폴리에틸렌을 생성시키는 단계; 및

[0034] ii) 상기 멀티모달 폴리에틸렌을 압출하여 파이프를 생성시키는 단계.

- [0035] 추가적인 측면에서 볼 때, 본 발명은 앞에서 정의된 방법에 의해 수득가능한 파이프를 제공한다.
- [0036] 추가적인 측면에서 볼 때, 본 발명은 앞에서 정의된 방법에 의해 수득된 파이프를 제공한다.
- [0037] 추가적인 측면에서 볼 때, 본 발명은 앞에서 정의된 메탈로센 멀티모달 폴리에틸렌을 포함하는 파이프를 제공한다.
- [0038] 정의
- [0039] 본 명세서에서 사용되는 용어 "폴리에틸렌"은 에틸렌으로부터 유도된 단위를 50 wt% 이상, 바람직하게는 75 wt% 이상, 더욱 바람직하게는 85 wt% 이상, 더욱 더 바람직하게는 90 wt% 이상 포함하는 폴리머를 의미한다.
- [0040] 본 명세서에서 사용되는 용어 "에틸렌 호모폴리머"는 에틸렌으로부터 유도되는 반복 단위로 본질적으로 구성되는 폴리머를 지칭한다. 호모폴리머는, 예를 들어, 에틸렌으로부터 유도되는 반복 단위를 99 wt% 이상, 바람직하게는 99.5 wt% 이상, 더욱 바람직하게는 99.9 wt% 이상 및 더욱 더 바람직하게는 99.95 wt% 이상 포함할 수 있으며, 예를 들어 100 wt% 포함할 수 있다.
- [0041] 본 명세서에 사용되는 용어 "에틸렌 코폴리머"는 에틸렌 및 적어도 하나의 다른 모노머로부터의 반복 단위들을 포함하는 폴리머를 지칭한다. 전형적인 코폴리머에서, 적어도 0.05 wt%, 더욱 바람직하게는 적어도 0.1 wt%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 0.4 wt%의 반복 단위는 에틸렌 이외의 적어도 하나의 모노머로부터 유도된다. 전형적으로 에틸렌 코폴리머는 에틸렌 이외의 모노머로부터 유도된 반복 단위를 15 wt%보다 많게 포함하지 않을 것이다.
- [0042] 본 명세서에서 사용되는 wt%는, 달리 명시하지 않는 한, 폴리에틸렌의 중량을 기준으로 하여 표현된다.
- [0043] 본 명세서에서 사용되는 용어 "더 낮은" 및 "더 높은"은 상대적으로 사용된다. 따라서, 더 낮은 문자량 에틸렌 폴리머는 더 높은 문자량 폴리머보다 더 작은 문자량을 갖는다.
- [0044] 본 명세서에서 사용되는 LMW 폴리머라는 용어는 더 낮은 문자량 에틸렌 폴리머를 지칭한다.
- [0045] 본 명세서에서 사용되는 HMW1이라는 용어는 제1 더 높은 문자량 에틸렌 코폴리머를 지칭한다. 본 명세서에서 사용되는 HMW2라는 용어는 제2 더 높은 문자량 에틸렌 폴리머를 의미한다. HMW1 및 HMW2는 각각 LMW 폴리머보다 더 높은 문자량을 갖는다. HMW1 또는 HMW2 중 어느 하나가 가장 높은 문자량을 가질 수 있으며, 또는, 이들은 동일한 문자량을 가질 수도 있다.
- [0046] 용어 "문자량"이 사용될 때마다, 달리 명시되지 않는 한, 중량 평균 문자량(M_w)이 의미된다.
- [0047] 본 명세서에서 사용되는 용어 "멀티모달(multimodal)"은, 성분들에 대한 상이한 중량 평균 문자량 및 문자량 분포를 발생시키는, 및/또는, 상이한 코모노머 함량을 발생시키는 다단 중합 조건하에서 생성된 복수의 성분들 또는 분획들을 포함하는 폴리머를 지칭한다. 접두사 "멀티"는 폴리머에 존재하는 상이한 성분들의 수를 지칭한다. 따라서, 예를 들어, 두 가지 성분으로만 구성된 폴리머를 "바이모달(bimodal)"이라 지칭하고, 세 가지 성분으로만 구성된 폴리머를 "트리모달(trimodal)"이라고 지칭한다.
- [0048] 본 명세서에서 사용되는 용어 "멀티모달 문자량 분포"는 문자량 분포 곡선의 형태, 즉, 폴리머의 문자량의 함수로서의 폴리머 중량 분율의 그래프의 외관을 나타낸다. 멀티모달 문자량 분포를 갖는 폴리에틸렌은 둘 이상의 극대값을 보일 수 있거나, 또는, 적어도, 개개의 성분들에 대한 곡선과 비교하여 뚜렷하게 넓어질 수 있다. 또한, 멀티모달성(multimodality)은 성분들의 용융 또는 결정화 온도 곡선의 차이로서 나타날 수 있다. 대조적으로, 일정한 중합 조건하에서 생성된 하나의 성분을 포함하는 폴리머는 본 명세서에서 유니모달(unimodal)이라고 지칭된다.
- [0049] 본 명세서에 사용되는 용어 "멀티모달 조성물"은 각각이 상이한 조성을 갖는 복수의 성분들 또는 분획들을 포함하는 조성물을 지칭한다. 바람직하게는, 성분들 또는 분획들의 각각은 상이한 구성 성분을 갖는다. 따라서, 예를 들어, 에틸렌 호모폴리머, 및 0.1 wt% 코모노머를 포함하는 에틸렌 코폴리머를 포함하는 조성물은 멀티모달 조성물, 더욱 구체적으로는 바이모달 조성물이다.
- [0050] 본 명세서에서 사용되는 용어 "다단 중합"은 둘 이상의 단계로 수행되는 중합 반응을 의미한다. 일반적으로 각 단계는 별도의 반응기에서 수행된다. 용어 다단 중합(multistage polymerisation)은 다단계 중합(multistep polymerisation)과 상호교환적으로 사용된다.
- [0051] 본 명세서에서 사용되는 용어 "중합 단계"는, 생성된 폴리에틸렌의 양이 최종 멀티모달 폴리에틸렌의 적어도 1

wt%, 바람직하게는 적어도 3 wt%, 더욱 바람직하게는 적어도 5 wt%를 구성하는 중합 단계를 의미한다. 일부 중합은 중합 촉매가 비교적 소량의 모노머로 중합되는 예비 중합 단계를 포함한다. 예비 중합은 전형적으로, 최종 폴리에틸렌의 3 wt% 이하를 생성시키고, 절대로 최종 폴리에틸렌의 5 wt%를 초과하여 생성시키지 않으며, 본 명세서에서는 중합 단계로 간주되지 않는다.

[0052] 본 명세서에서 사용되는 용어 촉매 시스템은 중합 반응을 촉매하는 총 활성 실체(total active entity)를 의미한다. 전형적으로, 촉매 시스템은 전이금속 화합물(활성 부위 전구체) 및 전이금속 화합물을 활성화시킬 수 있는 활성화제(때로는 조촉매로 언급됨)를 포함하는 배위 촉매 시스템이다.

[0053] 본 명세서에서 사용되는 용어 "메탈로센 촉매"는 둘 이상의 리간드를 갖는 3족 내지 10족 금속의 착물을 지칭하며, 여기서 각각의 리간드는 비편재화된(de-localised) π 전자계를 포함한다.

[0054] 본 명세서에서 사용되는 용어 "비지지(unsupported)"는 외부 지지체가 없는 것을 의미한다. 달리 표현하면, 메탈로센은 다른 외부 지지체에 지지되거나 담지되지 않는다. 지지체의 전형적인 예는 실리카 및 알루미나이다.

[0055] 본 명세서에서 사용되는 용어 "슬러리 중합"은 폴리머가 액체 중에서 고체로서 형성되는 중합을 지칭한다. 상기 액체는 폴리머의 모노머일 수 있다. 후자의 경우, 중합은 종종 벌크 중합으로 지칭된다. 슬러리 중합이라는 용어는 당해 기술 분야에서 때때로 초임계 중합(즉, 폴리머가 임계점(또는, 유체가 혼합물인 경우에는, 유사임계점)에 비교적 가까운 유체 중에 혼탁된 고체인 중합)으로 지칭되는 것을 포함한다. 압축계수(compressibility factor)가 임계 압축계수(또는, 혼합물의 경우에는, 유사임계 압축계수)의 두 배보다 작으면, 유체는 임계점에 비교적 가깝다고 간주될 수 있다.

[0056] 본 명세서에서 사용되는 용어 "하이드로카빌기"는 탄소 및 수소만을 포함하는 임의의 기를 포함한다.

[0057] 본 명세서에서 사용되는 용어 "할로겐"은 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자를 포함한다.

[0058] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알킬"은 포화된 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 기를 의미한다. 알킬기는 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0059] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알케닐"은 이중 결합을 포함하는 직쇄형, 분지형 또는 고리형 기를 지칭한다. 알케닐기는 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0060] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알키닐"은 삼중 결합을 포함하는 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 기를 지칭한다. 알키닐기는 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0061] 본 명세서에서 사용되는 용어 "사이클로알킬"은 3 내지 10 개의 탄소 원자를 함유하는 포화되거나 부분적으로 포화된 모노사이클릭 또는 바이사이클릭 알킬 고리 시스템을 나타낸다. 사이클로알킬기는 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0062] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알콕시"는 0-알킬기(여기서, 알킬은 앞에서 정의된 바와 같음)를 지칭한다.

[0063] 본 명세서에서 사용되는 용어 "할로알킬"은 하나 이상의 수소 원자가 할로 원자(예를 들어, F 또는 Cl, 특히 F)로 치환된 포화된 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 기를 의미한다.

[0064] 본 명세서에서 사용되는 용어 "플루오로카본"은 하나 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄화수소를 말한다.

[0065] 본 명세서에서 사용되는 용어 "플루오로카르빌"은 탄소, 불소 및 수소를 포함하는 임의의 기를 지칭한다.

[0066] 본 명세서에서 사용되는 용어 "플루오로카본 계면활성제"는 다수의 불소 원자를 갖는 합성 유기 불소 화합물을 지칭한다; 이들은 폴리플루오르화되거나 퍼플루오르화될 수 있고, 친수성 헤드기(head group)(예를 들어, CO_2H , SO_3H , OH), 및 소수성 플루오르화 테일(tail)을 갖는다.

[0067] 본 명세서에서 사용되는 용어 "아릴"은 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 기를 의미한다. 용어 아릴은 헤테로아릴뿐만 아니라, 하나 이상의 방향족 고리가 사이클로알킬 고리에 접합된 접합 고리 시스템을 포함한다. 아릴기는 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0068] 본 명세서에서 사용되는 용어 "아릴알킬" 또는 "아르알킬"은, 앞에서 정의된 아릴기로 치환된 앞에서 정의된 알킬기를 의미한다.

[0069] 본 명세서에서 사용되는 용어 "아릴알케닐"은 앞에서 정의된 아릴기로 치환된 앞에서 기술된 알케닐기를 나타낸다.

다.

[0070] 본 명세서에서 사용되는 용어 "아릴옥시"는 O-아릴기를 의미하고, 여기서 아릴은 앞에서 정의된 바와 같다.

[0071] 본 명세서에서 사용되는 용어 "아릴알콕시"는 O-아릴알킬기를 지칭하며, 여기서 아릴알킬은 앞에서 정의된 바와 같다.

[0072] 본 명세서에서 사용되는 용어 "헥테로아릴"은 하나 이상의 고리 탄소 원자가 -O-, -N- 또는 -S-와 같은 적어도 하나의 헥테로원자로 치환된 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 기를 의미한다.

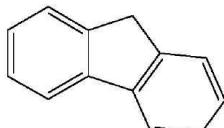
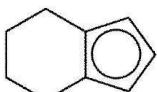
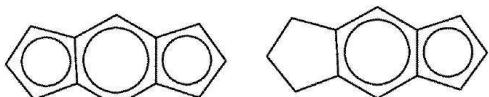
[0073] 알킬, 사이클로알킬, 알케닐 및 알키닐기뿐만 아니라 아릴알킬 또는 아릴알케닐기의 알킬 또는 알케닐 모이어티 상에 존재할 수 있는 선택적(optional) 치환기는 각각, 하나 이상의 비인접 탄소 원자가 O, S, N, C=O 및 -COO-로 치환되어 있는 C₁₋₁₆ 알킬 또는 C₁₋₁₆ 사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 C₅₋₁₄ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₅₋₁₄ 헥테로아릴, C₁₋₁₆ 알콕시, C₁₋₁₆ 알킬티오, 할로(예를 들어, 불소 및 염소), 시아노 및 아릴알킬을 포함한다.

[0074] 본 발명의 방법은 다단 중합 공정이며, 여기서, 제1 중합 단계에서 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α-올레핀 코모노머가 중합되어 제1 에틸렌 폴리머를 생성시키고, 그 다음, 제1 에틸렌 폴리머의 존재하에, 제2 중합 단계가, 에틸렌 및 선택적으로 α-올레핀 코모노머를 사용하여, 수행된다. 제1 및 제2 중합 단계는 모두 비지지 메탈로센 촉매로 수행된다. 유리하게도, 반응기 파울링이 발생하지 않고, 비지지 촉매의 활성이 높으며, 중합의 전체 활성이 높다. 본 발명의 방법에 의해 수득된 멀티모달 폴리에틸렌은, 멀티모달 분자량 분포, 적어도 50,000 g/mol의 놀랍도록 높은 분자량(M_w), 및 적어도 250 g/dm³의 별크 밀도(우수한 입자 모풀로지를 반영함)를 갖는다. 따라서, 멀티모달 폴리에틸렌은 압출에 의해 파이프를 형성하는 데 적합하다.

메탈로센 촉매

[0075] 본 발명의 방법은 비지지 메탈로센 촉매를 사용한다. 따라서, 본 발명의 메탈로센 촉매는 실리카 또는 알루미나와 같은 지지체를 포함하지 않는다. 지지체의 부재는, 지지 촉매에 비해 금속 1몰 당 더 높은 촉매 활성을 포함하는 다수의 이점을 가져온다. 본 발명의 방법에 사용되는 비지지 메탈로센 촉매는, 동일한 조건하에서, 대응하는 지지된 메탈로센 촉매에 비하여, 더 높은 분자량, 더 낮은 MFR_{2/5} 및 유사한 별크 밀도를 갖는 멀티모달 폴리에틸렌을 생성시킨다. 또한, 비지지 메탈로센 촉매는 예상치 못하게도, 낮은 회분 함량 및 낮은 겔 함량을 갖는 멀티모달 폴리에틸렌을 생성시킨다. 유리하게도, 상기 방법으로 수득된 멀티모달 폴리에틸렌은 파이프의 제조에 적합하다.

[0076] 메탈로센 촉매는 둘 이상의 리간드를 갖는 3족 내지 10 족 금속의 착물이며, 이때, 각각의 리간드는 비편재화된 π 전자계를 포함한다. 바람직하게는, 리간드는 사이클로펜타디에닐기를 포함한다. 리간드는, 예를 들어, 치환 또는 비치환된 사이클로펜타디에닐, 치환 또는 비치환된 인데닐, 치환 또는 비치환된 플루오레닐 또는 치환 또는 비치환된 테트라하이드로인데닐일 수 있다. 따라서, 적합한 리간드는 하기 구조의 것들을 포함하며, 이들 각각은 선택적으로(optionally) 치환될 수 있다:



[0078]

- [0079] 치환 또는 비치환된 사이클로펜타디에닐, 치환 또는 비치환된 인데닐 또는 치환 또는 비치환된 테트라하이드로인데닐 리간드를 포함하는 메탈로센이 바람직하다. 치환 또는 비치환된 테트라하이드로인데닐 리간드를 포함하는 메탈로센이 특히 바람직하다.
- [0080] 본 발명의 방법에서 사용하기 위한 바람직한 메탈로센에 있어서, 2개의 리간드가 존재하며, 이들은 선택적으로 (optionally) 가교기 (bridging group)에 의해 연결된다. 2개의 리간드 상의 치환 패턴은 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 메탈로센은 대칭 또는 비대칭일 수 있다.
- [0081] 메탈로센은 바람직하게는 3족 내지 10족, 더욱 바람직하게는 4족 내지 6족, 더욱 더 바람직하게는 4족의 하나 이상의 금속 이온을 포함한다. 금속 이온은 리간드의 π 전자에 n -결합된다. 바람직한 금속 이온은 Zr, Hf 또는 Ti로부터, 더욱 바람직하게는 Zr 또는 Hf로부터 선택되는 금속에 의해 형성되고, 더욱 더 바람직하게는 Zr에 의해 형성된다.
- [0082] 바람직한 메탈로센은 하기 화학식 I의 화합물이다:
- [0083] <화학식 I>
- [0084] $(Cp)_2LnMX_2$
- [0085] 여기서,
- [0086] 각각의 Cp는 독립적으로 비편재화된 π 전자계를 갖는 고리형 기이고; L은 1개 내지 7개 원자의 가교 (bridge)이고;
- [0087] n은 0 또는 1이고;
- [0088] M은 3족 내지 10족의, 바람직하게는 4족 내지 6족의, 더욱 바람직하게는 4족의 전이금속이고, 예를 들어 Ti, Zr 또는 Hf이고, 특별하게는 Zr 또는 Hf이고, 특히 Zr이며;
- [0089] 각각의 X는 독립적으로 시그마 리간드이다.
- [0090] 화학식 I의 화합물에서, Cp는 바람직하게는 하나 이상의 사이클로펜타디에닐기를 포함하는 비치환 또는 치환된 리간드이다. 더욱 바람직하게는, Cp는 치환 또는 비치환된 사이클로펜타디에닐, 치환 또는 비치환된 인데닐, 또는 치환 또는 비치환된 테트라하이드로인데닐이다. 더욱 더 바람직하게는, Cp는 사이클로펜타디에닐, 인데닐 또는 테트라하이드로인데닐이며, 이를 각각은 앞에서 정의된 바와 같이 선택적으로 (optionally) 치환될 수 있다. 더욱 더 바람직하게는, Cp는 치환 또는 비치환된 테트라하이드로인데닐이다.
- [0091] 바람직하게는 Cp기 상에 존재하는 하나 이상의 선택적 (optional) 치환기는 독립적으로, 할로겐, 하이드로카빌 (예를 들어, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{3-12} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴 또는 C_{7-20} 의 아릴알킬), 고리 모이어티에 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자(들)를 함유하는 C_{3-12} 사이클로알킬, C_{6-20} 의 헤테로아릴, C_{1-20} 의 할로알킬, $-SiR''_3$, $-OSiR''_3$, $-SR''$, $-PR''$, $-OR''$ 또는 $-NR''_2$ (여기서, 각각의 R''는 독립적으로 수소 또는 하이드로카빌 (예를 들어, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{3-20} 사이클로알킬 또는 C_{6-20} 아릴)임)로부터 선택되며; 또는, 예를 들어, $-NR''_2$ 의 경우, 두 개의 치환기 R''는, 이들이 결합된 질소 원자와 함께, 고리 (예를 들어 5원 또는 6원 고리)를 형성할 수 있다.
- [0092] 화학식 I의 일부 바람직한 화합물에 있어서, 각각의 Cp는 앞에서 정의된 바와 같은 1, 2, 3 또는 4개의 치환기로, 바람직하게는 1, 2 또는 3개의 치환기로, 더욱 바람직하게는 1 또는 2개의 치환기로, 예를 들어 1개의 치환기로 치환된다. 바람직한 치환기는 C_{1-20} 알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 아릴알킬 (여기서, 아릴 고리는 단독으로 또는 추가 모이어티의 부분으로서 앞에서 표시된 바와 같이 추가적으로 치환될 수 있음), $-OSiR''_3$ (여기서, R''는 독립적으로 수소 또는 하이드로카빌 (예를 들어, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{3-20} 사이클로알킬 또는 C_{6-20} 아릴)임)로부터 선택되며; 또는, 예를 들어 $-NR''_2$ 의 경우, 두 개의 치환기 R''는, 이들이 결합된 질소 원자와 함께, 고리 (예를 들어, 5원 또는 6원 고리)를 형성할 수 있다. C_{1-20} 알킬은 특히 바람직한 치환기다. 메틸, 에틸, 프로필 (예를 들어, n-프로필), 부틸 (예를 들어, n-부틸), 펜틸 (예를 들어, n-펜틸) 및 헥실 (예를 들어, n-헥실)이 특별히 바람직하다. 화학식 I의 다른 바람직한 화합물에 있어서, 각각의 Cp는 치환되지 않는다.
- [0093] 화학식 I의 일부 바람직한 화합물에 있어서, n은 0이며, 즉, 리간드들 사이에 가교가 없다. 화학식 I의 다른 바

람직한 화합물에 있어서, n은 1이다.

[0094] n이 1인 화학식 I의 화합물에 있어서, L은 바람직하게는, 1 내지 4개의 탄소 원자 및 0 내지 4개의 헤테로원자(예를 들어, Si, Ge 및/또는 O 원자(들))일 수 있고, 가교 원자들의 각각은 독립적으로 치환기(예를 들어, C_{1-20} 알킬, 트리(C_{1-20} 알킬)실릴, 트리(C_{1-20} 알킬)실록시 또는 C_{6-20} 아릴 치환기)를 가질 수 있으며; 또는, L은 바람직하게는, 1 내지 3개의(예를 들어, 1 또는 2개의) 헤테로원자(Si, Ge 및/또는 O 원자(들))의 가교일 수 있다(예를 들어, $-SiR'''_2$, 여기서, 각각의 R''' 는 독립적으로 C_{1-20} 알킬, C_{3-12} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴 또는 트리(C_{1-20} 알킬)실릴(예를 들어, 트리메틸실릴)임). 더욱 바람직하게는, 존재하는 경우(즉, n이 1인 경우) L은 메틸렌, 에틸렌 또는 실릴 가교이고, 이에 의해, 실릴은 앞에서 정의된 바와 같이 치환될 수 있다. 더욱 바람직하게는, L이 존재하는 경우, L은 메틸렌 또는 에틸렌 가교이며, 특히 바람직하게는 에틸렌 가교이다.

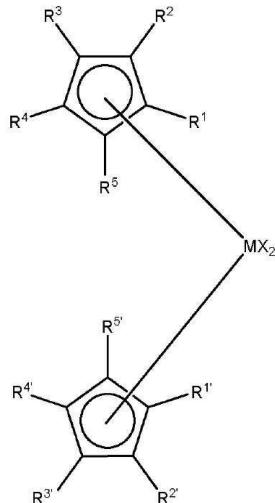
[0095] 화학식 I의 화합물에서, M은 바람직하게는 4족 전이금속이며, 예를 들어, Ti, Zr 또는 Hf이며, 특별히 Zr 또는 Hf이며, 특히 Zr일 수 있다. 금속 이온의 산화 상태는 주로, 관련된 금속 이온의 성질 및 각 금속 이온의 개별적 산화 상태의 안정성에 의해 지배된다. 그러나, 바람직하게는, 금속 이온은 3+ 또는 4+의 산화 상태, 특히 4+의 산화 상태에 있을 것이다.

[0096] 화학식 I의 화합물에서, 바람직하게는, 각각의 X는 독립적으로, H, 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알록시, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{3-12} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴옥시, C_{7-20} 아릴알킬, C_{7-20} 아릴알케닐, $-SR''$, $-PR''$, SiR'''_3 , $-OSiR'''_3$, $-NR''_2$ 또는 $-CH_2Y$ 로부터 선택되고, 여기서, Y는 C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 헤테로아릴, C_{1-20} 알록시, C_{6-20} 의 아릴옥시, $-NR''_2$, $-SR''$, $-PR''_3$, $-SiR'''_3$, 또는 $-OSi'''_3$ 이고, 각각의 R'' 는 독립적으로 수소 또는 하이드로카빌(예를 들어, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{3-20} 사이클로알킬 또는 C_{6-20} 아릴)이며; 또는, 예를 들어 $-NR''_2$ 의 경우, 2개의 치환기 R'' 는, 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 고리(예를 들어, 5원 또는 6원 고리)를 형성할 수 있다. 바람직하게는 X는 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알록시, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 아릴알케닐, 또는 앞에서 정의된 바와 같은 NR''_2 (예를 들면, $-N(C_{1-20}$ 알킬) $_2$)이다. 더욱 바람직하게는, 각각의 X는 할라이드이며, 특히 바람직하게는 Cl이다.

[0097] 바람직하게는 메탈로센 상에 존재하는 리간드들은 동일하다. 바람직하게는, 리간드들은 각각의 고리 상에 균등한 위치들에 존재한다. 바람직하게는, 본 발명의 메탈로센 화합물은 라세미 형태(racemic form)이다.

[0098] 메탈로센의 하나의 바람직한 하위 그룹(subgroup)은 하기 화학식 II의 하위 그룹이다:

[0099] <화학식 II>



[0100]

[0101] 여기서,

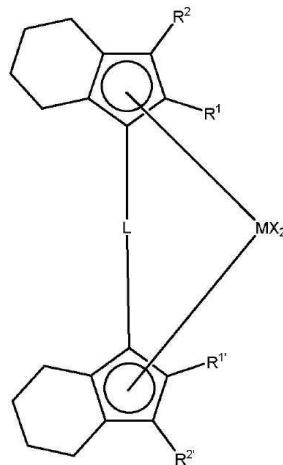
[0102] M은 4족 내지 6족의 전이금속이며, 예를 들어, 4족의 전이금속이며, 예를 들어 Ti, Zr 또는 Hf이며, 특별히 Zr

또는 Hf이며, 특히 Hf이며;

- [0103] 각각의 X는 독립적으로 시그마 리간드이며, 바람직하게는 할로겐, C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 아릴알케닐, 또는 앞에서 정의된 바와 같은 -NR²(예를 들어, -N(C₁₋₂₀ 알킬)₂)이며;
- [0104] R₁ 및 R_{1'}은 각각 독립적으로 하이드로카빌(예를 들어, C₁₋₂₀ 하이드로카빌기(예를 들어, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₃₋₂₀ 사이클로알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬))이며;
- [0105] R², R^{2'}, R³, R^{3'}, R⁴, R^{4'}, R⁵ 및 R^{5'}는 각각 독립적으로 H 또는 C₁₋₂₀ 하이드로카빌기이다.
- [0106] 화학식 II의 바람직한 화합물에서, M은 4족 전이금속이며, 예를 들어 Ti, Zr 또는 Hf이며, 특별히 Zr 또는 Hf이며, 특히 Hf이다.
- [0107] 화학식 II의 바람직한 화합물에서, X는 바람직하게는 H, 할로겐, C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알콕시, C₂₋₂₀ 알케닐, C₃₋₁₂ 사이클로알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴옥시, C₇₋₂₀ 아릴알킬, C₇₋₂₀ 아릴알케닐, -SRⁿ, -PRⁿ₃, -SiRⁿ₃, -OSiRⁿ₃, -NRⁿ₂ 또는 -CH₂-Y로부터 선택되고, 여기서, Y는 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 헤테로아릴, C₁₋₂₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴옥시, NRⁿ₂, -SRⁿ, -PRⁿ₃, -SiRⁿ₃ 또는 -OSiRⁿ₃이고, 각각의 Rⁿ는 독립적으로 수소 또는 하이드로카빌(예를 들어, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₃₋₁₂ 사이클로알킬 또는 C₆₋₂₀ 아릴임)이며; 또는, 예를 들어 -NRⁿ₂의 경우, 2개의 치환기 Rⁿ는, 이들이 부착되어 있는 질소 원자와 함께, 고리(예를 들어, 5원 또는 6원 고리)를 형성할 수 있다. 바람직하게는 X는 할로겐, C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 아릴알케닐, 또는 앞에서 정의된 바와 같은 -NRⁿ₂(예를 들어, -N(C₁₋₂₀ 알킬)₂)이다. 더욱 바람직하게는, 각각의 X는 할라이드이며, 특히 바람직하게는 Cl이다.
- [0108] 화학식 II의 바람직한 화합물에서, R¹ 및 R^{1'}는 각각 독립적으로 C₁₋₂₀ 하이드로카빌기이고, 더욱 바람직하게는 C₁₋₂₀ 알킬기 또는 C₆₋₂₀ 아릴기이며, 더욱 더 바람직하게는 C₁₋₂₀ 알킬기이다. 더욱 더 바람직하게는, R¹ 및 R^{1'}은 C₁₋₁₀ 알킬기이며, 특히 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬기이다. 가장 특히 바람직한 하이드로카빌기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸, 페닐 또는 벤질이다.
- [0109] 화학식 II의 바람직한 화합물에서, R², R^{2'}, R³, R^{3'}, R⁴, R^{4'}, R⁵ 및 R^{5'}는 각각 독립적으로 H이다.
- [0110] 화학식 II의 바람직한 화합물에서, X는 H, 할로겐, C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알콕시, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₃₋₁₂ 사이클로알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴옥시, C₇₋₂₀ 아릴알킬, C₇₋₂₀ 아릴알케닐, -SRⁿ, -PRⁿ₃, -SiRⁿ₃, -OSiRⁿ₃, -NRⁿ₂ 또는 -CH₂-Y이고, 여기서, Y는 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 헤테로아릴, C₁₋₂₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴옥시, NRⁿ₂, -SRⁿ, -PRⁿ₃, -SiRⁿ₃ 또는 -OSiRⁿ₃이고, 각각의 Rⁿ는 독립적으로 수소 또는 하이드로카빌(예를 들어, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₃₋₁₂ 사이클로알킬 또는 C₆₋₂₀ 아릴이며; 또는, 예를 들어 -NRⁿ₂의 경우, 2개의 치환기 Rⁿ는, 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 고리(예를 들어, 5원 또는 6원 고리)를 형성할 수 있다. 바람직하게는 X는 할로겐, C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 아릴알케닐, 또는 앞에서 정의된 바와 같은 -NRⁿ₂(예를 들어, -N(C₁₋₂₀ 알킬)₂)이다. 더욱 바람직하게는, 각각의 X는 할라이드이며, 특히 바람직하게는 Cl이다.
- [0111] 메탈로센의 더욱 바람직한 하위 그룹은 하기 화학식 III의 하위 그룹이다:

[0112]

<화학식 III>



[0113]

[0114]

여기서, M은 4족 내지 6족의 전이금속이고, 예를 들어, 4족의 전이금속이고, 예를 들어, Ti, Zr 또는 Hf이고, 특별히 Zr 또는 Hf이며, 특히 Zr이며;

[0115]

각각의 X는 독립적으로 시그마 리간드이고, 바람직하게는 할로겐, C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 아릴 알케닐, 또는 -NR''₂(앞에서 정의된 바와 같음)(예를 들어, -N(C₁₋₂₀ 알킬)₂)이며;

[0116]

R¹, R^{1'}, R², R^{2'}는 각각 독립적으로 H 또는 C₁₋₂₀ 하이드로카빌(예를 들어, C₁₋₂₀ 하이드로카빌기(예를 들어, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₃₋₂₀ 사이클로알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬))이며;

[0117]

L은 1 내지 4개의 탄소 원자 및 0 내지 4개의 혼테로원자의 가교이고, 여기서, 혼테로원자(들)는 예를 들어 Si, Ge 및/또는 O 원자(들)일 수 있고, 가교 원자들의 각각은 독립적으로 치환기(예를 들어, C₁₋₂₀ 알킬, 트리(C₁₋₂₀ 알킬)실릴, 트리(C₁₋₂₀ 알킬)실록시 또는 C₆₋₂₀ 아릴 치환기)를 가질 수 있으며; 또는, L은 1 내지 3개의(예를 들어, 1 또는 2개의) 혼테로원자(예를 들어, 규소, 게르마늄 및/또는 산소 원자(들))의 가교(예를 들어, -SiR''₂₋)이고, 여기서, 각각의 R''는 독립적으로 C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₁₂ 사이클로알킬, C₆₋₂₀ 아릴 또는 트리(C₁₋₂₀ 알킬)실릴 잔기(예를 들어, 트리메틸실릴)이다.

[0118]

화학식 III의 바람직한 화합물에서, M은 4족 전이금속이며, 예를 들면, Ti, Zr 또는 Hf이며, 특별히 Zr 또는 Hf이며, 특히 Zr이다.

[0119]

화학식 III의 바람직한 화합물에서, X는 바람직하게는 H, 할로겐, C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알콕시, C₂₋₂₀ 알케닐, C₃₋₁₂ 사이클로알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴옥시, C₇₋₂₀ 아릴알킬, C₇₋₂₀ 아릴알케닐, -SR'', -PR''₃, -SiR''₃, -OSiR''₃, -NR''₂ 또는 -CH₂-Y이고, Y는 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 혼테로아릴, C₁₋₂₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴옥시, NR''₂, -SR'', -PR''₃, -SiR''₃ 또는 -OSiR''₃이고, 각각의 R''는 독립적으로 수소 또는 하이드로카빌(예를 들어, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₃₋₁₂ 사이클로알킬 또는 C₆₋₂₀ 아릴)이며; 또는, 예를 들어 -NR''₂의 경우, 2개의 치환기 R''는, 이들이 부착되어 있는 질소 원자와 함께, 고리(예를 들어, 5원 또는 6원 고리)를 형성할 수 있다. 바람직하게는, X는 할로겐, C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 아릴알케닐 또는 -NR''₂(앞에서 정의된 바와 같음)(예를 들어, -N(C₁₋₂₀ 알킬)₂)이다. 더욱 바람직하게는, 각각의 X는 할라이드이며, 특히 바람직하게는 Cl이다.

[0120]

화학식 III의 바람직한 화합물에서, R¹, R^{1'}, R², R^{2'}는 각각 독립적으로 H이다.

[0121]

화학식 III의 바람직한 화합물에서, L은 메틸렌, 에틸렌 또는 실릴 가교이고, 이에 의해 실릴은 앞에서 정의된 바와 같이 치환될 수 있다(예를 들어, (디메틸)Si=, (메틸페닐)Si=, (메틸사이클로헥실)실릴=, 또는 (트리메틸실릴메틸)Si=). 더욱 바람직하게는, L이 존재하는 경우, 이는 메틸렌 또는 에틸렌 가교이다.

[0122] 특히 바람직한 메탈로센은 $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{Et}-(\text{테트라하이드로인데닐})_2\text{ZrCl}_2$, $(\text{테트라하이드로인데닐})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Et}-(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $(n\text{BuCp})_2\text{HfCl}_2$, $(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$ 및 $\text{Et}-(\text{테트라하이드로인데닐})_2\text{HfCl}_2$, $(\text{테트라하이드로인데닐})_2\text{HfCl}_2$ 및 $\text{Et}-(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$ 를 포함한다. $(n\text{BuCp})_2\text{HfCl}_2$, $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{Et}-(\text{테트라하이드로인데닐})_2\text{ZrCl}_2$ 가 특히 바람직하다. $\text{Et}-(\text{테트라하이드로인데닐})_2\text{ZrCl}_2$ 가 특별히 바람직하다.

[0123] 메탈로센의 제조는 문헌에 공지된 방법에 따라 또는 이와 유사하게 수행될 수 있으며, 이는 당해 기술분야의 통상의 기술자의 기술 범위 내에 있다. 본 발명의 메탈로센을 형성하는데 필요한 리간드는 임의의 공정에 의해 합성될 수 있고, 통상의 지식을 갖는 유기 화학자라면 필요한 리간드의 제조를 위한 다양한 합성 절차를 고안할 수 있을 것이다.

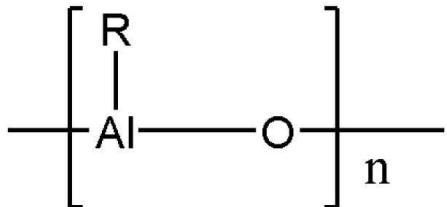
[0124] 촉매는 바람직하게는 플루오로카본 또는 플루오로카본계 계면활성제를 사용하지 않고 제조된다.

조촉매(Cocatalyst)

[0126] 본 발명의 방법에서, 조촉매는 바람직하게는 메탈로센 촉매와 함께 사용된다. 조촉매는 예를 들어, 알루미녹산, 보란 또는 보레이트일 수 있다. 바람직하게는, 조촉매는 알루미녹산 조촉매다. 바람직하게는, 알루미녹산은 C_{3-10} 포화 알칸 또는 방향족 탄화수소 중에 희석된다. 더욱 바람직하게는, 알루미녹산은 C_{4-10} 포화 알칸 또는 톨루엔 중에 희석된다. 조촉매는 메탈로센 촉매와 함께 또는 별도의 공급물로서 반응기에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 알루미녹산과 메탈로센의 혼합물을 C_{3-10} 포화 알칸 또는 방향족 탄화수소 중에 희석한 후 반응기에 공급한다. 더욱 바람직하게는, 알루미녹산과 메탈로센의 혼합물을 C_{4-10} 포화 알칸 또는 톨루엔 중에 희석한 후 반응기에 공급한다. 용매가 C_{3-10} 포화 알칸인 경우, 바람직하게는 용매는 프로판, 이소부탄, 헥산 및 사이클로헥산으로부터 선택된다. 용매가 C_{4-10} 포화 알칸인 경우, 바람직하게는 용매는 헥산 및 사이클로헥산으로부터 선택된다.

[0127] 알루미녹산 조촉매는 바람직하게는 올리고머성이다. 바람직하게는, 알루미녹산 조촉매는 하기 화학식 IV로 표시된다:

[0128] <화학식 IV>



[0129]

[0130] 여기서,

[0131] n은 1 내지 20이고, 더욱 바람직하게는 3 내지 20이고, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 20이며;

[0132] R은 C_{1-10} 알킬(바람직하게는 C_{1-5} 알킬), C_{3-10} 사이클로알킬, C_{7-12} 아르알킬, C_{7-12} 알크아릴, 페닐 또는 나프틸이다.

[0133] 알루미녹산은 유기알루미늄 화합물, 예를 들어, 화학식 AlR_3 , AlR_2Y 및 $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Y}_3$ 로 표시되는 것들의 부분 가수분해에 의해 형성되는데, 여기서, R은, 예를 들어, C_{1-10} 알킬이고, 바람직하게는 C_{1-5} 알킬, C_{3-10} 사이클로알킬, C_{7-12} 아르알킬, C_{7-12} 알크아릴, 페닐 또는 나프틸이고, Y는 수소, 할로겐(바람직하게는, 염소 또는 브롬), 또는 C_{1-10} 알콕시(바람직하게는, 메톡시 또는 에톡시)이다. 생성된 산소-함유 알루미녹산은 일반적으로 순수 화합물이 아니라 화학식 IV의 올리고머들의 혼합물이다.

[0134] 더욱 더 바람직하게는, 알루미녹산은 케이지형(cage-like)(예를 들어, 다중 고리형) 분자이며, 이러한 분자는, 예를 들면, 근사 화학식 $(\text{Al}_{1.4}\text{R}_{0.8}\text{O})_n$ 을 가질 수 있고, 여기서, n은 10 내지 60이고, R은 알킬기(예를 들어, C_{1-20} 알킬기)이다. 바람직한 알루미녹산에서, R은 C_{1-8} 알킬기(예를 들어, 메틸)이다.

- [0135] 메틸알루미녹산(MAO)은, 바람직하게는 평균 분자량이 700 내지 1500인, 분자량 분포를 갖는 올리고머들의 혼합물이다. MAO는 촉매 시스템에 사용하기에 바람직한 알루미녹산이다. 조촉매로서 본 발명의 방법에서 사용되는 알루미녹산은, 그들의 제조 방식으로 인하여, 순수한 화합물이 아니기 때문에, 이후 알루미녹산 용액의 물 농도는 그들의 알루미늄 함량에 기초한다. 알루미녹산 중의 Al 대 메탈로센의 금속 이온의 비는 바람직하게는 20:1 내지 1000:1(몰/몰)의 범위이고, 더욱 바람직하게는 50:1 내지 500:1(몰/몰)의 범위이며, 특히 100:1 내지 200:1(몰/몰)의 범위이다.
- [0136] 알루미녹산은 알루미늄 알킬 또는 알루미늄 알콕시 화합물로 개질될 수 있다. 특히 바람직한 개질 화합물은 알루미늄 알킬이고, 특히 알루미늄 트리알킬이며, 예를 들어, 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄 및 트리아이소부틸 알루미늄이다. 트리메틸 알루미늄이 특히 바람직하다. 본 발명의 바람직한 메탈로센 및 조촉매는 유기 알루미늄 화합물로 개질되지 않는다.
- [0137] 본 명세서에 기재된 촉매 시스템의 제조에 적합한 알루미녹산(예를 들어, MAO)은, 예를 들어 “Albemarle” 및 “Chemtura”로부터, 상업적으로 입수할 수 있다. 활성화제를 인-시투적으로, 예를 들어 담체의 기공 내부에서의 트리메틸알루미늄의 느린 가수분해에 의해, 발생시키는 것도 가능하다. 이 공정은 당해 기술분야에 잘 알려져 있다.
- [0138] 일반적인 다단 중합 공정
- [0139] 본 발명의 방법은 다단 중합 공정이다. 바람직하게는, 상기 방법은 2개 또는 3개의 단(stage) 또는 단계(step)를 포함하며, 더욱 바람직하게는 2개의 단 또는 단계를 포함한다. 바람직하게는 다단 공정의 각 단 또는 단계는 상이한 반응기에서 수행된다. 바람직하게는, 상기 방법은 반(semi)연속적 또는 연속적이다. 더욱 바람직하게는 상기 방법은 연속적이다.
- [0140] 본 발명의 방법에서, 각각의 중합 단계는 슬러리 조건, 초임계 조건 또는 기상 조건하에서 수행될 수 있다. 그러나, 본 발명의 바람직한 방법에서, 적어도 제1 중합 단계는 슬러리 조건에서 수행된다. 본 발명의 다른 바람직한 방법에서, 제2 중합 단계는 슬러리 조건, 초임계 조건 또는 기상 조건에서 수행되며, 더욱 바람직하게는 슬러리 조건에서 수행된다. 본 발명의 또 다른 바람직한 방법에서, 제3 중합 단계(존재하는 경우에)는 슬러리 조건, 초임계 조건 또는 기상 조건에서 수행되며, 더욱 바람직하게는 슬러리 조건에서 수행된다.
- [0141] 적합한 중합 공정은, 예를 들어, 다음을 포함한다: LyondellBasell의 폴리에틸렌용 Hostalen 다단(여기서, 촉매 시스템 및 폴리머가 반응기에서 반응기로 순차적으로 통과함) 탱크 슬러리 반응기 공정; 폴리에틸렌용 LyondellBasell-Maruzen 다단 탱크 슬러리 반응기 공정; Mitsui의 폴리에틸렌용 Mitsui 다단 탱크 슬러리 반응기 공정; Chevron Phillips의 CPC 단일 루프 슬러리 폴리에틸렌 공정; Inovos의 Innovene 다단 루프 슬러리 공정; Borealis의 폴리에틸렌용 Borstar 다단 슬러리 루프 및 기상 반응기 공정; 및 LyondellBasell의 Spheripol 폴리프로필렌 다단 슬러리(밸크) 루프 및 기상 공정.
- [0142] 슬러리 중합을 수행하기 위한 조건은 당해 기술분야에 잘 확립되어 있다. 중합은 바람직하게는 종래의 순환 루프 또는 교반 탱크 반응기에서 수행되며, 바람직하게는 교반 탱크 반응기에서 수행된다.
- [0143] 반응 온도는 바람직하게는 30 °C 내지 ~ 120 °C의 범위, 예를 들면 50 °C 내지 100 °C의 범위이다. 반응 압력은 바람직하게는 1 바(bar) 내지 100 바의 범위, 예를 들면 5 바 내지 70 바의 범위, 또는 2 바 내지 50 바의 범위이다. 반응기에서의 총 체류 시간은 바람직하게는 0.2 시간 내지 6 시간의 범위, 예를 들면 0.5 시간 내지 1.5 시간의 범위이다.
- [0144] 슬러리 중합에 사용되는 희석제는 통상적으로, -70 °C 내지 100 °C 범위의 끓는점을 갖는 지방족 탄화수소일 수 있다. 희석제는 바람직하게는 탄소수 3 내지 10의 탄화수소이다. 바람직하게는, 희석제는 n-헥산 또는 이소부탄이다. 가장 바람직하게는, 희석제는 n-헥산이다.
- [0145] 기상 중합을 수행하기 위한 조건은 당해 기술분야에 잘 확립되어 있다. 중합은 바람직하게는 종래의 기상 반응기에서 수행되며, 예를 들면, 기체 공급물에 의해 유동화되는 베드에서, 기계적으로 교반되는 베드에서, 또는 순환 베드 공정에서 수행된다.
- [0146] 기상 반응 온도는 바람직하게는 30 °C 내지 120 °C의 범위, 예를 들면 50 °C 내지 100 °C의 범위이다. 총 계이지 압력은 바람직하게는 1 바 내지 100 바의 범위, 예를 들면, 10 바 내지 40 바의 범위이다. 총 모노머 분압은 바람직하게는 2 바 내지 20 바의 범위, 예를 들면 3 바 내지 10 바의 범위이다. 각각의 기상 반응기에서의 체류 시간은 바람직하게는 0.3 시간 내지 7 시간의 범위, 더욱 바람직하게는 0.5 시간 내지 4 시간의 범위, 더

옥 더 바람직하게는 0.7 시간 내지 3 시간의 범위, 예를 들어 0.9 시간 내지 2 시간의 범위이다.

[0147] 수소는 또한 바람직하게는, 분자량 조절제로서 기능하기 위하여, 기상 반응기 내로 공급된다. 또한, 바람직하게는 질소 또한 기상 반응기 내로 공급된다. 그것은 플러싱 가스(fushing gas)로서 기능한다.

[0148] 바람직하게는 C₃₋₈ 포화 탄화수소 또한 기상 반응기 내로 공급된다. 특히 바람직하게는 C₃₋₆ 알칸(예를 들면, 프로판, n-부탄)이 반응기 내로 공급된다. 이것은 열전달 효율을 증가시키는 기능을 하며, 그에 따라, 반응기 내부로부터 더욱 효율적으로 열을 제거할 수 있다.

[0149] 종합 조건에 관계없이, 존재하는 경우, α-올레핀 코모노머는 바람직하게는 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알파 올레핀이다. 바람직하게는, 그것은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-펜텐-1, n-헥센 또는 n-옥텐이다. 슬러리 중합에서, 희석제가 n-헥산인 경우, 바람직하게는 코모노머는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐 또는 4-메틸-펜텐-1이다. 더욱 바람직하게는, 코모노머는 1-부텐 또는 1-펜텐이고, 가장 바람직하게는 1-부텐이다.

[0150] 수소는 바람직하게는, 분자량 조절제로서 기능하기 위해, 적어도 하나의 반응기 내로, 바람직하게는 모든 반응기 내로 공급된다. 바람직하게는, 제1 중합 단계는 수소의 존재하에, 특히 바람직하게는 비교적 높은 수준의 수소의 존재하에 수행된다. 제1 반응기에서의 수소 및 에틸렌의 비율은 바람직하게는 0.1 내지 10 mol/kmol이고, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 4 mol/kmol이다. 제2 중합 단계는 수소의 부재 또는 존재 하에 수행될 수 있다. 임의의 추가의(예를 들어, 제3) 중합 단계는 수소의 부재 또는 존재 하에 수행될 수 있다. 제2 또는 추가의(예를 들어, 제3) 중합 단계에서 사용되는 경우, 수소는 바람직하게는 제1 중합 단계보다 더 낮은 수준으로 존재한다. 제2 또는 추가의(예를 들어, 제3) 중합 단계에서 사용되는 경우, 수소 및 에틸렌의 비율은 바람직하게는 0 내지 0.1:1 mol/kmol이고, 더욱 바람직하게는 0 내지 0.2:1 mol/kmol이다.

[0151] 중합에서 메탈로센 촉매를 사용하는 중요한 이점은, 지글러 나타 촉매와 비교하여, 동일한 폴리머 용융 지수를 생성시키기 위해 반응기 내의 매우 적은 양의 수소가 요구된다는 것이다. 이것은 지글러 나타 촉매에 비해 메탈로센 촉매에 의한 수소의 높은 전환율 때문이다. 특히, 높은 용융 지수가 통상적으로 생성되는 제1 반응기 단계에서, 매우 낮은 분압의 수소가 메탈로센 촉매와 함께 사용될 수 있고, 그에 따라, 반응기에서 증가된 에틸렌 압력을 사용하는 것이 가능해지며, 그에 따라, 촉매의 낮은 공급 속도로 더욱 높은 생산 속도를 달성할 수 있고, 이에 따라 촉매 비용이 낮아질 수 있다. 이는 특히, 낮은 반응기 총 압력이 사용되는 공정(예를 들어, Hostalen, Mitsui CX)에서 중요하다.

[0152] 제1 반응기에서 수소의 낮은 수준의 사용은 또한, 제2 반응기 단계가 시작되기 전에 낮은 수준의 수소만이 제거될 필요가 있음을 의미한다. 따라서, 메탈로센 촉매의 사용은 수소 분리 시스템(필요하다면)의 값 싸고 간단한 운전 및 에틸렌 및 휘발성 슬러리 액체와 같은 귀중한 재료의 낮은 동반(entrainment)/손실을 의미한다.

[0153] 본 발명의 방법에서, 용매 중의 비지지 메탈로센 촉매 및 선택적으로(optionally) 조촉매(예를 들어, 알루미녹산)의 용액이 초기에 제조된다. 바람직하게는 용매 중의 조촉매(예를 들어, 알루미녹산)의 별도 용액이 제조된다. 바람직하게는, 용매 중의 비지지 메탈로센 촉매의 용액이 사용된다. 바람직하게는 용매 중의 조촉매(예를 들어, 알루미녹산)의 용액이 사용된다.

[0154] 바람직하게는 두 용액을 위한 용매는 C₃₋₁₀ 포화 알칸 또는 방향족 탄화수소이다. 용매가 방향족 탄화수소인 경우, 바람직하게는 용매는 톨루엔, 벤젠, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 부틸벤젠 및 크릴렌으로부터 선택된다. 톨루엔이 바람직한 용매이다. 용매가 C₃₋₁₀ 포화 알칸인 경우, 바람직하게는 용매는 프로판, 이소부탄, 헥산 및 사이클로헥산으로부터 선택된다. 용매가 C₃₋₁₀ 포화 알칸인 경우, 바람직하게는 용매는 C₄₋₁₀ 포화 알칸으로부터, 더욱 바람직하게는 헥산 및 사이클로헥산으로부터 선택된다. 용액들의 각각은 하나 이상의 용매를 포함할 수 있다. 바람직하게는 두 용매 모두 동일한 용매가 사용된다.

[0155] 본 발명의 바람직한 방법에서, 제1 반응기는 초기에 희석제 및 수소로 충전된다. 그 다음, 앞에서 기술된 용액들(즉, 각각, 메탈로센 및 선택적으로(optionally) 조촉매 및 조촉매), 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α-올레핀 코모노머가 반응기에 공급된다. 조촉매는 메탈로센 촉매와 함께 또는 별도의 공급물로서 반응기에 첨가될 수 있다. 바람직하게는 폴리머가 형성될 때 용액으로부터 폴리머가 침전된다.

[0156] 바람직하게는 중합 반응은 연속 공정 또는 반연속 공정으로 수행된다. 따라서, 모노머, 희석제 및 수소는 바람직하게는 연속적으로 또는 반연속적으로 반응기에 공급된다. 또한, 임의의 이전 반응기로부터의 슬러리가 연속적으로 또는 반연속적으로 공급될 수 있다. 바람직하게는, 직접 공급이 필요할 때, 촉매 시스템은 반응기 내로 연속적으로 또는 반연속적으로 공급된다. 더욱 더 바람직하게는 폴리머 슬러리가 반응기로부터 연속적으로 또는

반연속적으로 제거된다. “반연속적으로”는, 첨가 및/또는 제거가 반응기에서 폴리머 체류 시간에 비해 비교적 짧은 시간 간격(예를 들어, 중합의 지속 시간의 적어도 75%(예를 들어, 100%) 동안, 예를 들어, 20 초 내지 2 분 사이)으로 일어나도록 제어되는 것을 의미한다.

[0157] 바람직하게는, 중합 동안 반응기에 존재하는 폴리머의 농도는 총량(예를 들어, 슬러리)을 기준으로 15 내지 55 wt%의 범위이며, 더욱 바람직하게는 총량(예를 들어, 슬러리)을 기준으로 25 내지 50 wt%의 범위이다. 그러한 농도는, 모노머의 첨가 속도, 회석제 및 촉매 시스템의 첨가 속도, 및, 어느 정도까지는, 폴리머(예를 들어, 슬러리 반응기로부터의 폴리머 슬러리)의 제거 속도를 제어함으로써 유지될 수 있다.

[0158] 본 발명의 방법에 사용되는 촉매는 지지되지 않으며 높은 활성을 갖는다. 바람직하게는, 촉매 활성은 20,000 kg PE/(몰 금속*h)보다 크고, 더욱 바람직하게는 40,000 kg PE/(몰 금속*h)보다 크고, 더욱 더 바람직하게는 60,000 kg PE/(몰 금속*h)보다 크다. 이론에 구속되기를 바라지 않지만, 이는 촉매의 활성 부위가 에틸렌 및 코모노머에 더 많이 접근하여, 촉매의 활성 부위에서 모노머의 농도를 더 높게 하기 때문인 것으로 생각된다. 경제적으로, 이러한 이점은 지지 촉매를 사용하는 것에 비해 현저하다.

[0159] 바람직하게는, 본 발명의 방법에서 반응기 파울링(fouling)이 발생하지 않는다. 많은 중합 공정들의 단점들 중 하나는 반응기가 파울링되는 경향이다. 본 명세서에 사용되는 용어 파울링은, 슬러리 또는 기상 중의 중합 생성물의 입자 또는 고체 촉매의 입자가 반응기 벽에 부착(deposit)되는 현상을 지칭한다. 입자는 다른 반응기 표면(임펠러 포함), 공정 장비 등에도 부착될 수 있다. 반응기 벽에 입자가 촉적되면 열전달 감소, 폴리머 생성속도 감소 및 공정 제어 능력 감소와 같은 다양한 문제가 발생한다. 일반적으로 슬러리 중합에서, 교반기가 구비된 탱크 또는 루프 반응기가 사용된다. 파울링이 발생하면 반응기 벽면의 매끄러움이 사라지고 교반에 사용되는 힘이 크게 증가하며; 동시에, 반응기 벽을 통한 열전달이 감소된다. 그 결과 온도 조절이 실패하게 되고, 최악의 경우 반응이 제어 불능 상태에 빠질 수 있다. 일단 파울링이 진행되면, 연속 운전 중에 퇴적물을 제거하는 것이 매우 어려우며, 대부분의 경우 반응기는 분해 후 청소하지 않으면 정상 상태로 회복되지 않는다. 결국 반응기 파울링은 상업 운전을 중단하고 반응기를 정지시켜야 하는 상황을 초래할 것이다. 재시동이 일어나기 전에, 반응기 표면뿐만 아니라 임펠러, 열교환기 및 기타 공정 장비를 포함하여, 반응기를 청소해야 한다. 파울링은 또한, 반응기 펌프, 기어박스 및 밸브를 손상시킬 수 있다. 상업적 생산의 중지, 유지 보수, 청소 및 재시동은 며칠이 걸릴 수 있으며, 시간이 많이 걸리고 비용이 많이 소요되는 공정이다.

[0160] 바람직하게는 제1 중합 단계에서 반응기 파울링이 없다. 바람직하게는, 이것은 100 g/dm³ 내지 200 g/dm³의 벌크 밀도를 갖는 제1 에틸렌 폴리머의 제조시에 나타난다. 바람직하게는, 제1 중합 단계로부터의 에틸렌 폴리머는 자유 유동 입자 형태이다. 바람직하게는 제2 또는 그 이후의 중합 단계에서 반응기 파울링이 없다. 이는 250 g/dm³ 이상의, 예를 들어 250 g/cm³ 내지 400 g/cm³의, 벌크 밀도를 갖는 멀티모달 폴리에틸렌의 제조시에 나타난다. 이는, 우수한 모폴로지를 갖는 멀티모달 폴리에틸렌 입자가 파이프 제조시 압출에 의해 가공하기 쉽고 또한 다루기 쉽기 때문에, 매우 유용하다. 그러나, 이는, 비지지된 메탈로센 촉매를 사용하는 경우, 일반적으로 열등한 폴리머 모폴로지로 인해, 반응기 파울링이 보편적으로 발생하고 있기 때문에, 매우 놀랍다. 이론에 구속되기를 바라지 않지만, 반응기 파울링의 부재는, 호모폴리머의 바람직한 생산 및 제1 중합 단계에서 수소의 제어된 사용으로 인한 것으로 생각된다. 제1 단계 반응기에서, 에틸렌 코폴리머에 비해 더 높은 융점을 갖는 호모폴리머의 생성 및 제어된 분자량 범위의 낮은 분자량 폴리에틸렌의 생성은, 이후의 단계들에서도 파울링을 피할 수 있는 주요 인자로 여겨진다.

[0161] 바람직하게는, 제1 중합 단계는 낮은 분자량(LMW) 에틸렌 폴리머를 생성한다. 바람직하게는, 제1 중합 단계는 호모폴리머를 생성한다. 바람직하게는, 제2 중합 단계는 높은 분자량(HMW) 에틸렌 폴리머를 생성한다. 바람직하게는, 제2 중합 단계는 코폴리머를 생성한다.

바람직한 제1 방법

[0163] 본 발명의 바람직한 방법은 제1 중합 단계 및 제2 중합 단계로 구성된다. 그러한 방법에서, 제1 중합 단계는 바람직하게는 멀티모달 폴리에틸렌의 1 내지 65 wt%, 더욱 바람직하게는 10 내지 60 wt%, 더욱 더 바람직하게는 30 내지 55 wt%를 생성한다. 그러한 방법에서, 제2 중합 단계는 바람직하게는 멀티모달 폴리에틸렌의 35 내지 99 wt%, 더욱 바람직하게는 40 내지 85 wt%, 더욱 더 바람직하게는 45 내지 70 wt%를 생성한다.

[0164] 바람직한 방법에서, 제1 반응기는 촉매, 에틸렌, 선택적으로(optionally) α -올레핀 및 수소를 공급받는 것이 바람직하다. 회석제도 공급된다. 바람직하게는 본질적으로 모든 반응기를 위한 촉매가 제1 반응기에 공급된다.

- [0165] 중합에 사용되는 조건, 특히 반응기에서의 수소 및 코모노머 수준은 사용된 메탈로센 촉매 유형에 의존한다. 통상의 기술자는 임의의 필요한 수정을 할 수 있을 것이다. 그러나, 바람직하게는, 제1 반응기에서 중합 반응을 수행하기 위한 조건은 일반적으로 다음과 같다:
- [0166] 온도: 50 °C 내지 270 °C, 더욱 바람직하게는 60 °C 내지 120 °C, 더욱 더 바람직하게는 50 °C 내지 100 °C, 더욱 더 바람직하게는 70 °C 내지 90 °C;
- [0167] 압력: 1 bar 내지 220 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 60 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 35 bar, 더욱 더 바람직하게는 5 bar 내지 15 bar(헥산이 사용되는 경우), 그리고, 15 bar 내지 35 bar(이소부탄이 사용되는 경우);
- [0168] 에틸렌의 분압: 1 bar 내지 200 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 15 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 10 bar, 더욱 더 바람직하게는 2 bar 내지 10 bar;
- [0169] 체류 시간: 1 분 내지 6 시간, 바람직하게는 10 분 내지 4 시간, 더욱 바람직하게는 15 분 내지 1 시간;
- [0170] 화석제/용매: 화석제로서 C₄₋₁₀ 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄;
- [0171] 반응기 내의 수소(H₂:에틸렌, mol/kmol): 0.1:1 내지 10:1, 바람직하게는 0.2:1 내지 4:1;
- [0172] 반응기 내의 코모노머(코모노머:에틸렌, mol/kmol): 0 내지 50:1, 바람직하게는 0 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 0.
- [0173] 바람직하게는, 선택적(optional) 코모노머는 1-부텐 또는 1-헥센이다.
- [0174] 제1 반응기로부터 유출되는 흐름은 제2 반응기로 보내진다. 바람직하게는, 가장 휘발성인 성분은 제1 반응기의 유출 흐름으로부터 제거되어, 80% 초과의 수소가, 더욱 바람직하게는 90% 초과의 수소가, 더욱 바람직하게는 실질적으로 모든 수소가, 상기 흐름이 제2 반응기로 유입되기 전에, 제거된다.
- [0175] 제2 반응기에는 에틸렌 및 선택적으로(optional) α-올레핀 코모노머가 공급된다. 수소는 제1 반응기 보다 낮은 수준으로 존재하거나, 또는 존재하지 않는 것이 바람직하다. 바람직하게는 제2 반응기에서 중합을 수행하기 위한 조건은 다음과 같다:
- [0176] 온도: 50 °C 내지 290 °C, 바람직하게는 50 °C 내지 100 °C, 더욱 바람직하게는 60 °C 내지 100 °C, 더욱 더 바람직하게는 70 °C 내지 90 °C;
- [0177] 압력: 1 bar 내지 200 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 60 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 15 bar, 더욱 더 바람직하게는 2 bar 내지 15 bar, 더욱 더 바람직하게는 2 bar 내지 10 bar, 예를 들어, 5 bar 내지 15 bar(헥산을 사용하는 경우), 그리고, 15 bar 내지 35 bar(이소부탄을 사용하는 경우);
- [0178] 에틸렌의 분압: 0.2 bar 내지 200 bar, 바람직하게는 0.5 bar 내지 15 bar, 더욱 바람직하게는 0.5 bar 내지 10 bar, 예를 들어, 0.7 bar 내지 8 bar;
- [0179] 체류 시간: 1 분 내지 4 시간, 바람직하게는 10 분 내지 4 시간, 더욱 바람직하게는 15 분 내지 2 시간, 더욱 더 바람직하게는 15 분 내지 1 시간;
- [0180] 화석제/용매: 화석제로서 C₄₋₁₀ 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄;
- [0181] 반응기 내의 수소(H₂:에틸렌, mol/kmol): 0 내지 1:1, 바람직하게는 0 내지 0.2:1;
- [0182] 반응기 내의 코모노머(코모노머:에틸렌, mol/kmol): 0.1:1 내지 200:1, 바람직하게는 2:1 내지 50:1.
- [0183] 바람직하게는, 선택적(optional) 코모노머는 1-부텐 또는 1-헥센이다. H₂는 바람직하게는 존재하지 않는다.
- [0184] 바람직한 제2 방법
- [0185] 본 발명의 다른 바람직한 방법은 제1 중합 단계, 제2 중합 단계 및 제3 중합 단계로 구성된다. 바람직하게는, 제3 중합 단계는 슬러리 조건하에서 수행된다. 바람직하게는, 제1 중합 단계는 호모폴리머를 생성한다. 바람직하게는 제2 및/또는 제3 중합 단계는 코폴리머를 생성한다. 바람직하게는, 제2 및 제3 중합 단계는 제1 중합 단계 보다 낮은 양의 수소의 존재 하에서, 또는 수소의 부재 하에서, 수행된다. 바람직하게는, 제2 및/또는 제3 중합 단계에서 반응기 파울링이 없다.

- [0186] 바람직하게는, 3단 중합은 하기의 순차적 단계들 (a) 내지 (c)를 포함한다:
- [0187] (a) 제1 중합 단계에서, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하여 낮은 분자량 에틸렌 폴리머(LMW)를 생성시키는 단계;
- [0188] (b) 제2 중합 단계에서, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하여 제1 더 높은 분자량 에틸렌 폴리머(HMW1)를 생성시키는 단계; 및
- [0189] (c) 제3 중합 단계에서, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하여 제2 더 높은 분자량 에틸렌 코폴리머(HMW2)를 생성시키는 단계.
- [0190] 본 발명의 바람직한 방법에서, 멀티모달 폴리에틸렌은 가장 낮은 분자량부터 가장 높은 분자량까지 순차적으로 그것의 에틸렌 폴리머 성분들을 제조함으로써 제조된다; 즉, 성분들의 분자량은 $LMW < HMW1 < HMW2$ 의 순서로 증가한다. 본 발명의 다른 바람직한 방법에서, 멀티모달 폴리에틸렌은 가장 낮은 코모노머 함량으로부터 가장 높은 코모노머 함량까지 순차적으로 그것의 에틸렌 폴리머 성분들을 제조함으로써 제조된다; 즉, 성분들의 코모노머 함량은 $LMW < HMW1 < HMW2$ 의 순서로 증가한다. 후자의 경우, LMW 폴리머는 일반적으로 가장 낮은 분자량의 폴리머일 것이고, HMW1 또는 HMW2 중 하나가 가장 높은 분자량의 폴리머일 수 있다. 바람직하게는, HMW2는 가장 높은 코모노머 함량 및 가장 높은 분자량을 갖는다.
- [0191] 바람직한 방법에서, 제1 더 높은 분자량 에틸렌 폴리머를 생성시키기 위한 중합 중에, 낮은 분자량 에틸렌 폴리머의 적어도 일부가 제2 반응기에 존재한다. 바람직한 다른 방법에서, 낮은 분자량 에틸렌 폴리머의 일부만이 제2 반응기에 존재한다. 바람직하게는 낮은 분자량 에틸렌 폴리머의 다른 부분은 제3 반응기에서의 제2 더 높은 분자량 에틸렌 폴리머의 중합 단계로 직접 전달된다. 특히 바람직한 방법에서, 제2 더 높은 분자량 에틸렌 폴리머를 생성시키기 위한 중합 중에, 더 낮은 분자량 에틸렌 폴리머 및 제1 더 높은 분자량 에틸렌 폴리머가 제3 반응기에 존재한다.
- [0192] 이 바람직한 방법에서, 반응기들에서 사용되는 본질적으로 모든 촉매는 제1 (LMW) 반응기로 공급되는 것이 바람직하다. 또한, 제1 반응기에는 에틸렌, 선택적으로(optionally) α -올레핀 및 수소가 공급되는 것이 바람직하다. 희석제도 공급된다. 바람직하게는 제1 반응기에서 중합을 수행하기 위한 조건은 다음과 같다:
- [0193] 온도: 50 °C 내지 270 °C, 더욱 바람직하게는 60 °C 내지 120 °C, 더욱 바람직하게는 50 °C 내지 100 °C, 더욱 더 바람직하게는 70 °C 내지 90 °C;
- [0194] 압력: 1 bar 내지 220 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 60 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 35 bar, 더욱 더 바람직하게는 5 bar 내지 15 bar(헥산이 사용되는 경우), 그리고, 15 bar 내지 35 bar(이소부탄이 사용되는 경우);
- [0195] 에틸렌의 분압: 1 bar 내지 200 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 15 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 10 bar, 더욱 더 바람직하게는 2 bar 내지 10 bar;
- [0196] 체류 시간: 1 분 내지 6 시간, 바람직하게는 10 분 내지 4 시간, 더욱 바람직하게는 15 분 내지 1 시간;
- [0197] 희석제/용매: 희석제로서 C_{4-10} 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄;
- [0198] 반응기 내의 수소(H_2 :에틸렌, mol/kmol): 0.1:1 내지 10:1, 바람직하게는 0.2:1 내지 4:1;
- [0199] 반응기 내의 코모노머(코모노머:에틸렌, mol/kmol): 0 내지 50:1, 바람직하게는 0 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 0.
- [0200] 바람직하게는, 선택적(optional) 코모노머는 1-부텐 또는 1-헥센이다.
- [0201] 제1 반응기에서의 중합은 바람직하게는 전체 멀티모달 폴리에틸렌의 30 내지 70 wt%, 더욱 바람직하게는 35 내지 65 wt%, 더욱 더 바람직하게는 40 내지 60 wt%, 가장 바람직하게는 45 내지 55 wt%를 생성한다.
- [0202] 제1 (LMW) 반응기로부터의 유출 흐름은 제2 반응기로 향하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 흐름의 100%가 제2 반응기로 간다. 바람직하게는, 가장 휘발성인 성분은 제1 반응기의 유출 흐름으로부터 제거되며, 그에 따라, 80% 초과의 수소, 더욱 바람직하게는 적어도 90%의 수소, 더욱 더 바람직하게는 100%의 수소가, 상기 흐름이 제2 반응기로 들어가기 전에, 제거된다.
- [0203] 제2 반응기에는 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머가 공급된다. 수소는 선택적으로

(optionally) 제2 반응기에 공급된다. 희석제 또한, 바람직하게는 제2 반응기에 중합 반응을 수행하기 위한 조건은 다음과 같다:

- [0204] 온도: 50 °C 내지 290 °C, 바람직하게는 50 °C 내지 100 °C, 더욱 바람직하게는 60 °C 내지 100 °C, 더욱 더 바람직하게는 70 °C 내지 90 °C;
- [0205] 압력: 1 bar 내지 200 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 60 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 15 bar, 더욱 더 바람직하게는 2 bar 내지 15 bar, 더욱 더 바람직하게는 2 bar 내지 10 bar, 예를 들어, 5 bar 내지 15 bar(헥산을 사용하는 경우), 그리고, 15 bar 내지 35 bar(이소부탄을 사용하는 경우);
- [0206] 에틸렌의 분압: 0.2 bar 내지 200 bar, 바람직하게는 0.5 bar 내지 15 bar, 더욱 바람직하게는 0.5 bar 내지 10 bar, 예를 들어, 0.7 bar 내지 8 bar;
- [0207] 체류 시간: 1 분 내지 4 시간, 바람직하게는 10 분 내지 4 시간, 더욱 바람직하게는 15 분 내지 2 시간, 더욱 더 바람직하게는 15 분 내지 1 시간;
- [0208] 희석제/용매: 희석제로서 C_{4-10} 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄;
- [0209] 반응기 내의 수소(H_2 :에틸렌, mol/kmol): 0 내지 1:1, 바람직하게는 0 내지 0.2:1;
- [0210] 반응기 내의 코모노머(코모노머:에틸렌, mol/kmol): 0.1:1 내지 200:1, 바람직하게는 1:1 내지 20:1.
- [0211] 바람직하게는, 선택적(optional) 코모노머는 1-부텐 또는 1-헥센이다.
- [0212] 제2 반응기에서, 바람직하게는 전체 멀티모달 폴리에틸렌의 30 내지 70 wt%, 더욱 바람직하게는 35 내지 65 wt%, 더욱 더 바람직하게는 40 내지 60 wt%, 가장 바람직하게는 40 내지 50 wt%가 제조된다.
- [0213] 제2 반응기로부터 유출되는 본질적으로 모든 흐름은 제3 반응기로 공급되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 임의의 수소가 제거된다. 제3 반응기에는 에틸렌 및 선택적으로(optional) α -올레핀 코모노머가 공급된다. 수소도 선택적으로(optional) 제3 반응기에 공급된다. 희석제가 제3 반응기에 추가로 공급되는 것이 바람직하다. 바람직하게는 제3 반응기에서 중합을 수행하기 위한 조건은 하기와 같다:
- [0214] 온도: 50 °C 내지 320 °C, 더욱 바람직하게는 50 °C 내지 100 °C, 더욱 더 바람직하게는 60 °C 내지 100 °C, 더욱 더 바람직하게는 70 °C 내지 90 °C;
- [0215] 압력: 0.5 bar 내지 220 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 60 bar, 더욱 더 바람직하게는 1 bar 내지 10 bar, 바람직하게는 1.5 bar 내지 7 bar, 더욱 더 바람직하게는 5 bar 내지 15 bar(헥산이 사용되는 경우), 그리고, 15 bar 내지 35 bar(이소부탄이 사용되는 경우);
- [0216] 에틸렌의 분압: 0.2 bar 내지 200 bar, 더욱 바람직하게는 0.25 bar 내지 10 bar, 더욱 더 바람직하게는 0.3 bar 내지 4 bar;
- [0217] 체류 시간: 0.2 분 내지 2 시간, 바람직하게는 2 분 내지 1 시간, 더욱 바람직하게는 5 분 내지 30 분;
- [0218] 희석제/용매: 희석제로서 C_{4-10} 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄;
- [0219] 반응기 내의 수소(H_2 :에틸렌, mol/kmol): 0 내지 1:1, 바람직하게는 0 내지 0.2:1;
- [0220] 반응기 내의 코모노머(코모노머:에틸렌, mol/kmol): 0.1:1 내지 200:1, 바람직하게는 10:1 내지 50:1.
- [0221] 바람직하게는, 선택적(optional) 코모노머는 1-부텐 또는 1-헥센이다.
- [0222] 제3 반응기에서의 α -올레핀 코모노머와 에틸렌의 몰비는 바람직하게는, 제2 반응기에서의 코모노머와 에틸렌의 몰비보다 1.5 내지 20 배, 더욱 바람직하게는 2 내지 15 배, 더욱 더 바람직하게는 3 내지 10 배 높다.
- [0223] 제3 반응기에서, 전체 멀티모달 폴리에틸렌의 0.5 내지 30 wt%가 바람직하게 제조된다. 바람직하게는, 제3 반응기에서, 전체 멀티모달 폴리에틸렌의 적어도 1.0 wt%, 예를 들어, 적어도 1.2 wt% 또는 적어도 1.5 wt%가 제조된다. 바람직하게는, 전체 멀티모달 폴리에틸렌의 30 wt% 미만, 예를 들어 27 wt% 미만 또는 25 wt% 미만이 제3 반응기에서 제조된다. 특히 바람직하게는, 전체 멀티모달 폴리에틸렌의 1 내지 25 wt%, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 15 wt%, 가장 바람직하게는 1.5 내지 9 wt%가 제조된다.
- [0224] 제3 반응기에서의 중합에 이어서, 멀티모달 폴리에틸렌은 바람직하게는 원심분리 또는 플래싱(flapping)에 의해

수득된다.

- [0225] 선택적으로(optionally), 제2 및 제3 반응기의 중합 반응은 단일 반응기 헬 내의 상이한 중합 조건을 갖는 상이한 구역들에서의 중합 반응으로서 수행될 수 있다. 그러나, 이것은 선호되지 않는다.
- [0226] 바람직한 제3 방법
- [0227] 본 발명의 다른 바람직한 방법에서, 멀티모달 폴리에틸렌은 더 낮은 분자량 에틸렌 폴리머, 제2 더 높은 분자량 에틸렌 코폴리머 및 그 다음 제1 더 높은 분자량 에틸렌 코폴리머의 순서로 에틸렌 폴리머 성분들을 제조함으로써 제조된다.
- [0228] 이 바람직한 방법은 하기의 순차적인 단계들 (a) 내지 (c)를 포함한다:
- [0229] (a) 제1 반응기에서, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하여, 더 낮은 분자량 에틸렌 폴리머(LMW)를 생성시키는 단계;
- [0230] (b) 제2 반응기에서, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하여, 제2 더 높은 분자량 에틸렌 코폴리머(HMW2)를 생성시키는 단계; 및
- [0231] (c) 제3 반응기에서, 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머를 중합하여, 제1 더 높은 분자량 에틸렌 코폴리머(HMW1)를 생성시키는 단계.
- [0232] 본 발명의 이 바람직한 방법에서, 멀티모달 폴리에틸렌은 바람직하게는 에틸렌 폴리머 성분들을, 가장 낮은 분자량, 가장 높은 분자량, 및 그 다음 두 번째로 높은 분자량의 순서로(LMW/HMW2/HMW1) 제조함으로써 제조된다; 즉, 상기 성분들의 분자량은 $LMW < HMW1 < HMW2$ 의 순서로 증가한다. 본 발명의 다른 바람직한 방법에서, 멀티모달 폴리에틸렌은 에틸렌 폴리머 성분들을, 가장 낮은 코모노머 함량, 가장 높은 코모노머 함량, 및 두 번째로 높은 코모노머 함량의 순서로 제조함으로써 제조된다; 즉, 상기 성분들의 코모노머 함량은 $LMW < HMW1 < HMW2$ 의 순서로 증가한다. 후자의 경우, LMW 폴리머는 일반적으로 가장 낮은 분자량의 폴리머일 것이고, HMW1 또는 HMW2 중 하나가 가장 높은 분자량의 폴리머일 수 있다. 바람직하게는, HMW2는 가장 높은 코모노머 함량 및 가장 높은 분자량을 갖는다.
- [0233] 이 바람직한 방법은 아래에서 더 자세히 논의되는 도 1에 나타나 있다.
- [0234] 바람직한 방법에서, 제2 더 높은 분자량 에틸렌 폴리머를 생성시키기 위한 중합 중에, 더 낮은 분자량 에틸렌 폴리머의 적어도 일부가 제2 반응기에 존재한다. 추가의 바람직한 방법에서, 더 낮은 분자량 에틸렌 폴리머의 일부만이 제2 반응기에 존재한다. 바람직하게는, 더 낮은 분자량 에틸렌 폴리머의 다른 부분은 제3 반응기에서의 제1 더 높은 분자량 에틸렌 폴리머의 중합 단계로 직접 전달된다. 추가의 바람직한 방법에서, 제1 더 높은 분자량 에틸렌 폴리머를 생성시키기 위한 중합 중에, 더 낮은 분자량 에틸렌 폴리머 및 제2 더 높은 분자량 에틸렌 폴리머가 제3 반응기에 존재한다.
- [0235] 이 바람직한 방법에서, 반응기들에서 사용되는 본질적으로 모든 촉매는 제1 반응기로 공급되는 것이 바람직하다. 제1 반응기에는 또한, 바람직하게는, 에틸렌, 수소 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머가 공급된다. 희석제 또한, 바람직하게는 제1 반응기에 공급된다. 바람직하게는 제1 반응기에서 중합을 수행하기 위한 조건은 다음과 같다:
- [0236] 온도: 50 °C 내지 270 °C, 더욱 바람직하게는 50 °C 내지 120 °C, 더욱 더 바람직하게는 50 °C 내지 100 °C, 더욱 더 바람직하게는 70 °C 내지 90 °C;
- [0237] 압력: 1 bar 내지 220 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 70 bar, 더욱 바람직하게는 3 bar 내지 20 bar, 더욱 더 바람직하게는 5 bar 내지 15 bar(헥산이 사용되는 경우), 그리고, 15 bar 내지 35 bar(이소부탄이 사용되는 경우);
- [0238] 에틸렌의 분압: 0.2 bar 내지 200 bar, 더욱 바람직하게는 0.5 bar 내지 15 bar, 더욱 더 바람직하게는 1 bar 내지 10 bar, 예를 들어, 2 bar 내지 10 bar;
- [0239] 체류 시간: 1 분 내지 6 시간, 바람직하게는 10 분 내지 4 시간, 더욱 바람직하게는 15 분 내지 2 시간;
- [0240] 희석제/용매: 희석제로서 C_{4-10} 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄;
- [0241] 반응기 내의 수소(H_2 :에틸렌, mol/kmol): 0.1:1 내지 10:1, 바람직하게는 0.2:1 내지 4:1;

- [0242] 반응기 내의 코모노머(코모노머:에틸렌, mol/kmol): 0 내지 50:1, 바람직하게는 0 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 0.
- [0243] 바람직하게는, 선택적(optional) 코모노머는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 또는 1-옥텐이고, 더욱 바람직하게는 1-부텐 또는 1-헥센이다.
- [0244] 제1 반응기에서의 중합은 바람직하게는 전체 멀티모달 폴리에틸렌의 30 wt% 내지 70 wt%, 더욱 바람직하게는 35 wt% 내지 65 wt%, 더욱 더 바람직하게는 40 wt% 내지 60 wt%, 가장 바람직하게는 45 wt% 내지 55 wt%를 생성한다.
- [0245] 수소는 바람직하게는 제1 반응기의 유출 흐름으로부터 제거된다. 제1 반응기의 유출 흐름은, 예를 들어 수소를 제거한 후, 모두 제2 반응기로 전달될 수 있다. 그러나, 더욱 바람직하게는, 그것은, 제3 반응기로 직접 가는 것과 제2 반응기를 통과하여 가는 것으로 분할된다. 바람직하게는 이 흐름의 5% 내지 100%, 더욱 바람직하게는 10% 내지 70%, 가장 바람직하게는 15% 내지 50%, 예를 들어 20% 내지 40%가 제2 반응기를 통해서 간다. 선택적으로(optional), 원치 않는 화합물이 이 흐름으로부터 제거된다. 가장 휘발성인 성분은 바람직하게는 제1 반응기의 유출 흐름으로부터 제거되며, 그에 따라, 예를 들어, 이 흐름이 제2 반응기로 들어가기 전에 96% 초과의 수소가 제거되고, 이 흐름이 제3 반응기에 직접 유입되기 전에 80% 초과의 수소가 제거된다. 따라서, 제2 반응기에 유입되는 흐름 및 제3 반응기에 직접 유입되는 흐름은 주로 폴리에틸렌 및 희석제를 포함한다. 바람직하게는 실질적으로 모든 수소(예를 들어, 수소의 전부)가 이 흐름이 분할되기 전에 제거된다. 선택적(optional) 분할은, (예를 들어, 슬러리의) 질량 흐름 측정을 통한 제어를 사용하여, 및/또는, 부피 공급기(volumetric feeder)를 사용하여 또는 곧바로 이어지는 제2 및 제3 반응기 사이의 흐름 전환을 사용하여 달성될 수 있다.
- [0246] 제2 반응기에는 에틸렌 및 선택적으로(optional) α -올레핀 코모노머가 공급된다. 수소 또한 선택적으로(optional), 제2 반응기로 공급된다. 코모노머 공급물의 상당한 분획은 바람직하게는, 제3 반응기로부터의 비정제된 재순환 스트림이다. 희석제는 제2 반응기에 공급되는 것이 바람직하다. 바람직하게는 제2 반응기에서 중합 반응을 수행하기 위한 조건은 다음과 같다:
- [0247] 온도: 50 °C 내지 290 °C, 바람직하게는 55 °C 내지 120 °C, 더욱 바람직하게는 50 °C 내지 100 °C, 예를 들어, 60 °C 내지 100 °C, 더욱 더 바람직하게는 70 °C 내지 90 °C;
- [0248] 압력: 0.5 bar 내지 220 bar, 바람직하게는 0.75 bar 내지 70 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 50 bar, 더욱 더 바람직하게는 1 bar 내지 16 bar, 예를 들어 5 bar 내지 15 bar(헥산이 사용되는 경우), 그리고, 15 bar 35 bar(이소부탄이 사용되는 경우);
- [0249] 에틸렌의 분압: 0.2 bar 내지 200 bar, 바람직하게는 0.3 bar 내지 10 bar, 더욱 바람직하게는 0.3 bar 내지 4 bar;
- [0250] 체류 시간: 0.2 분 내지 1 시간, 바람직하게는 1 분 내지 1 시간, 더욱 바람직하게는 2 분 내지 20 분;
- [0251] 희석제: 부재하거나(기상의 경우), 또는 C_{4-10} 포화 알칸, 더욱 바람직하게는 희석제로서 헥산 또는 이소부탄, 더욱 더 바람직하게는 희석제로서 헥산;
- [0252] 반응기 내의 수소(H_2 :에틸렌, mol/kmol): 0 내지 1:1, 바람직하게는 0 내지 0.2:1;
- [0253] 반응기 내의 코모노머(코모노머:에틸렌, mol/kmol): 0.1:1 내지 200:1, 바람직하게는 10:1 내지 50:1.
- [0254] 바람직하게는 선택적(optional) 코모노머는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 또는 1-옥텐이고, 가장 바람직하게는 1-부텐 또는 1-헥센이다.
- [0255] 제2 반응기에서, 전체 멀티모달 폴리머의 0.5 wt% 내지 30 wt%가 바람직하게 제조된다. 바람직하게는, 전체 멀티모달 폴리에틸렌의 적어도 1.0 wt%, 예를 들어 적어도 1.2 wt% 또는 적어도 1.5 wt%가 제2 반응기에서 제조된다. 바람직하게는, 전체 멀티모달 폴리에틸렌의 30 wt% 미만, 예를 들어 27 wt% 또는 25 wt%가 제2 반응기에서 제조된다. 특히 바람직하게는, 전체 멀티모달 폴리에틸렌의 1 wt% 내지 25 wt%, 더욱 바람직하게는 1.5 wt% 내지 15 wt%, 가장 바람직하게는 1.5 wt% 내지 9 wt%가 제조된다.
- [0256] 제2 반응기로부터 나오는 본질적으로 모든 폴리머 유출 흐름은 제3 반응기로 공급되는 것이 바람직하다. 이 흐름은 주로 폴리에틸렌과 희석제를 포함한다. 선택적으로(optional), 휘발성 물질은, 이 흐름이 제3 반응기로 들어가기 전에, 이 흐름으로부터 부분적으로 제거되며, 예를 들어, 휘발성 코모노머(예를 들어, 1-부텐)가 이

흐름으로부터 제거될 수 있다. 제2 반응기로 들어 가지 않는 제1 반응기로부터의 임의의 폴리머 유출 흐름 또한, 제3 반응기로 공급되는 것이 바람직하다.

[0257] 제3 반응기에는 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 코모노머가 공급된다. 선택적으로(optionally), 수소는 제3 반응기에 공급된다. 희석제 또는 용매는 선택적으로 제3 반응기에 공급된다. 바람직하게는, 코모노머 공급물의 대부분의 양은 제2 반응기로부터의 폴리머와 함께 들어간다. 바람직하게는, 제3 반응기에서 중합을 수행하기 위한 조건은 다음과 같다:

[0258] 온도: 50 °C 내지 320 °C, 바람직하게는 50 °C 내지 120 °C, 더욱 바람직하게는 50 °C 내지 100 °C, 더욱 더 바람직하게는 70 °C 내지 90 °C;

[0259] 압력: 1 bar 내지 220 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 70 bar, 더욱 바람직하게는 1 bar 내지 50 bar, 더욱 더 바람직하게는 1 bar 내지 15 bar, 더욱 더 바람직하게는 2 bar 내지 10 bar, 예를 들어, 5 bar 내지 15 bar(헥산이 사용되는 경우), 그리고, 15 bar 내지 35bar(이소부탄이 사용되는 경우);

[0260] 에틸렌의 분압: 0.4 bar 내지 200 bar, 더욱 바람직하게는 0.5 bar 내지 15 bar, 더욱 더 바람직하게는 0.5 bar 내지 6 bar;

[0261] 체류 시간: 1 분 내지 4 시간, 바람직하게는 0.5 내지 4 시간, 더욱 바람직하게는 1 내지 2 시간;

[0262] 희석제: 부재하거나(기상의 경우), 또는 C_{4-10} 포화 알칸, 더욱 바람직하게는 희석제로서 헥산 또는 이소부탄, 더욱 더 바람직하게는 희석제로서 헥산;

[0263] 반응기 내의 수소(H_2 :에틸렌, mol/kmol): 0 내지 1:1, 바람직하게는 0 내지 0.2:1;

[0264] 반응기 내의 코모노머(코모노머:에틸렌, mol/kmol): 0.1:1 내지 200:1, 바람직하게는 1:1 내지 20:1.

[0265] 바람직하게는 선택적(optional) 코모노머는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 또는 1-옥텐이고, 더욱 바람직하게는 1-부텐 또는 1-헥센이다.

[0266] 코모노머/에틸렌의 몰비는 바람직하게는 제2 반응기에서의 몰비의 5 내지 90%, 더욱 바람직하게는 제2 반응기에서의 몰비의 10 내지 40%이다.

[0267] 제3 반응기에서, 바람직하게는 전체 멀티모달 폴리머의 30 wt% 내지 70 wt%, 더욱 바람직하게는 35 wt% 내지 65 wt%, 더욱 더 바람직하게는 40 wt% 내지 60 wt%, 가장 바람직하게는 40 wt% 내지 50 wt%가 제조된다.

[0268] 선택적으로(optional), 제3 반응기를 떠나는 흐름의 일부분 또는 일부는 제2 반응기로 재순환된다.

[0269] 제3 반응기에서의 중합 후, 폴리에틸렌은 바람직하게는 원심분리 또는 플래싱(flapping)에 의해 수득된다.

멀티모달 폴리에틸렌

[0271] 파이프 및 필름(예를 들어, 츄업 필름(blown film))과 같은 물품으로 가공하기 위한 최종 멀티모달 폴리에틸렌은 종종, 후술하는 카본블랙 및 착색제와 같은 첨가제를 함유할 것이며, 이러한 첨가제는, 폴리에틸렌 합성이 완료된 후, 농축된 마스터배치(concentrated masterbatch)로서 폴리에틸렌에 통상적으로 배합된다. 폴리에틸렌과 관련하여 다음 세부 사항은 폴리에틸렌 자체를 지칭하며 명시적으로 언급하지 않는 한 임의의 추가 첨가제는 포함하지 않는다.

[0272] 멀티모달 폴리에틸렌은 바람직하게는 바이모달(bimodal) 또는 트리모달(trimodal) 분자량 분포를 갖는다. 더욱 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌은 바이모달 분자량 분포를 갖는다. 폴리에틸렌의 멀티모달성(multimodality) 및 넓은 분자량 분포는, 폴리머 특성들의 매력적인 균형이 확실하게 달성될 수 있도록 한다. 특히 그것은 높은 분자량 폴리머가 얻어 지도록 보장하며, 그에 따라, 폴리에틸렌을 파이프 제조에 적합하게 만든다. 이는, 비지지 촉매가 에틸렌에 대하여 촉매의 활성 부위로의 용이한 접근을 제공하기 때문에 달성되는 것으로 여겨지며, 이는 활성 부위에서 에틸렌의 높은 농도가 달성될 수 있음을 의미한다. 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌은 멀티모달(예를 들어, 바이모달 또는 트리모달) 조성을 갖는다.

[0273] 멀티모달 폴리에틸렌에 존재하는 에틸렌 모노머의 총량은 바람직하게는 50 wt% 내지 99.9 wt%, 더욱 바람직하게는 50 wt% 내지 99.5 wt%, 더욱 더 바람직하게는 75 wt% 내지 99.0 wt%, 예를 들어 85 wt% 내지 98 wt%이다. 특히 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌 중의 에틸렌 모노머의 총량은 92 wt% 내지 99.8 wt%, 더욱 바람직하게는 98 wt% 내지 99.9 wt%이다.

[0274] 본 발명의 멀티모달 폴리에틸렌의 총 코모노머 함량은 바람직하게는 0.1 wt% 내지 10 wt%, 더욱 바람직하게는 0.2 wt% 내지 5 wt%, 더욱 더 바람직하게는 0.3 wt% 내지 3 wt%이다. 폴리머에 존재하는 주어진 모노머의 양이 어느 특정량인 것으로 본 명세서에서 서술될 때, 모노머는 반복 단위의 형태로 폴리머 내에 존재한다는 것이 이해되어야 한다. 통상의 기술자는 임의의 주어진 모노머에 대한 반복 단위가 무엇인지 쉽게 결정할 수 있다. 코모노머는 바람직하게는 하나 이상의(예를 들어, 하나의) α -올레핀이다. 특히 바람직하게는, 코모노머는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 그러나, 바람직하게는, α -올레핀은 1-부텐이다.

[0275] 공중합에서, 특히 폴리에틸렌 파이프를 제조하기 위한 공중합에서, 메탈로센 촉매를 사용하는 중요한 이점은, 지글러 나타 및 크롬 촉매와 비교하여 폴리머에서 균질한 코모노머 혼입이 얻어진다는 것이다. 메탈로센으로 개선된 코모노머 혼입 특성은, 예를 들어, 폴리에틸렌 파이프 특성에 결정적인 영향을 미치는 폴리머의 느린 균열 성장 및 급격한 균열 전파 거동을 현저하게 향상시킨다.

[0276] 본 발명의 멀티모달 폴리에틸렌의 중량평균 분자량(M_w)은 바람직하게는 적어도 50,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 100,000 g/mol 내지 250,000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 130,000 g/mol 내지 225,000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 140,000 g/mol 내지 200,000 g/mol이다. 멀티모달 폴리에틸렌의 M_n (수평균 분자량)은 바람직하게는 18,000 g/mol 내지 40,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 20,000 g/mol 내지 35,000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 20,000 g/mol 내지 30,000 g/mol이다. 멀티모달 폴리에틸렌의 분자량 분포(MWD)는 바람직하게는 1 내지 25, 더욱 바람직하게는 2 내지 15, 더욱 더 바람직하게는 5 내지 10이다. 이러한 유리한 특성들, 특히 높은 M_w 를 생성시키는 능력은, 본 발명에 따른 멀티모달 폴리에틸렌 파이프의 제조를 가능하게 한다.

[0277] 멀티모달 폴리에틸렌은 바람직하게는 0.2 g/10분 미만의 MFR_2 를 갖는다. 더욱 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌은 0.005 g/10분 내지 0.2 g/10분, 더욱 더 바람직하게는 0.0075 g/10분 내지 0.2 g/10분, 더욱 더 바람직하게는 0.01 g/10분 내지 0.1 g/10분, 더욱 더 바람직하게는 0.015 g/10분 내지 0.05 g/10분의 MFR_2 를 갖는다. 멀티모달 폴리에틸렌은 바람직하게는 1 g/10분 미만의 MFR_5 를 갖는다. 더욱 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌은 0.05 g/10분 내지 1 g/10분, 더욱 더 바람직하게는 0.01 g/10분 내지 0.9 g/10분, 더욱 더 바람직하게는 0.1 g/10분 내지 0.8 g/10분, 더욱 더 바람직하게는 0.3 g/10분 내지 0.75 g/10분의 MFR_5 를 갖는다. 이는 파이프 제조의 허용가능한 범위이며, 즉, 이것은 폴리에틸렌이 압출 성형될 수 있음을 보장한다. 이러한 MFR 값은, 다른 조건들은 동일한 촉매의 지지된 버전(version)을 사용하여 제조된 폴리에틸렌의 MFR 보다 상당히 낮다.

[0278] 멀티모달 폴리에틸렌은 바람직하게는 120 °C 내지 135 °C, 더욱 바람직하게는 125 °C 내지 133 °C, 더욱 더 바람직하게는 127 °C 내지 132 °C의 용융점을 갖는다.

[0279] 멀티모달 폴리에틸렌은 바람직하게는 920 kg/dm³ 내지 980 kg/dm³의 밀도를 갖는다. 더욱 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)이다. HDPE는 비교적 낮은 고유 중량, 높은 기계적 강도, 내부식성 및 내약품성 및 장기 안정성을 갖는 이점이 있다. 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌은 920 kg/m³ 내지 970 kg/m³, 더욱 바람직하게는 935 kg/m³ 내지 963 kg/m³, 더욱 더 바람직하게는 940 kg/m³ 내지 960 kg/m³, 더욱 더 바람직하게는 945 kg/m³ 내지 955 kg/m³의 밀도를 갖는다. 멀티모달 폴리에틸렌(바람직하게는, 분말 형태)은 바람직하게는, 250 g/dm³ 내지 400 g/dm³, 더욱 바람직하게는 250 g/dm³ 내지 350 g/dm³, 더욱 더 바람직하게는 250 g/dm³ 내지 300 g/dm³의 벌크 밀도를 갖는다. 대안적으로, 멀티모달 폴리에틸렌(바람직하게는, 분말 형태)은 바람직하게는 적어도 250 g/dm³, 더욱 바람직하게는 적어도 300 g/dm³의 벌크 밀도를 갖는다.

[0280] 본 발명의 멀티모달 폴리에틸렌은 바람직하게는 0 내지 800 wt ppm, 더욱 바람직하게는 0 내지 600 wt ppm, 더욱 더 바람직하게는 0 내지 400 wt ppm의 회분 함량을 갖는다. 회분은 전형적으로, 촉매, 조촉매 및 폴리머 첨가제로부터 유래되는 금속 산화물이다. 지지된 메탈로센 촉매의 경우, 전형적으로 실리카 또는 다른 관련 무기지지체가 사용된다. 또한, 지지된 메탈로센 촉매는 통상적으로, 낮은 중합 활성을 겪는다. 낮은 중합 활성과 조합된 지지체의 사용은 폴리머 내의 높은 회분 함량 및 높은 국지적 이질성을 초래한다. 본 출원에서 기술되는 비지지 촉매가 사용되는 경우, 폴리머에서 현저히 낮은 회분 함량 및 국지적 이질성이 얻어진다.

[0281] 회분은 촉매, 조촉매 및 촉매 첨가제의 잔류물을 포함하는 폴리머를 고온으로 가열함으로써 생성된다. 따라서, 회분 수준은, 예를 들어, 촉매에 지지체를 사용함으로써, 현저하게 증가된다. 불행하게도, 회분이 형성되면, 폴

리머의 특성에 영향을 줄 수 있다. 증가된 회분 수준은, 종종 파이프의 기계적 결함(예를 들어, 균열 및 파손)을 일으키는 폴리머 구조 내의 국지적인 이질성의 증가를 가져오는데, 이는 특히 파이프의 느린 균열 성장 특성을 저하시킨다. 이들은 또한, 내부 및 외부 표면에 조도를 도입함으로써, 파이프 외관 및 성능에 영향을 미치는데, 이는, 예를 들면, 액체의 유동성에 영향을 미치게 된다. 또한, 높은 회분 함량은 폴리머의 전기적 특성에 영향을 미치고, 그 결과, 더 높은 전도성을 초래한다.

[0282] 본 발명의 멀티모달 폴리에틸렌은 바람직하게는 3 초과의 모스 경도를 갖는 재료를 100 wt ppm 미만으로 함유하며, 더욱 바람직하게는 4 초과의 모스 경도를 갖는 재료를 50 wt ppm 미만으로 함유하며, 더욱 더 바람직하게는 5 초과의 모스 경도를 갖는 재료를 20 wt ppm 미만으로 함유하며, 가장 바람직하게는 6 초과의 모스 경도를 갖는 재료를 10 wt ppm 미만으로 함유한다. 모스 경도는 어떤 재료가 어떤 재료에 스크래치를 발생시키는지를 결정하는 실용적 척도이다. 실리카는 7.0의 모스 경도를 갖는 단단한 재료이다. 모스 경도가 더 높은 재료는 모스 경도가 더 낮은 재료에 스크래치를 발생시키게 된다. 전형적인 강철 등급들은 4.0 내지 4.5의 모스 경도를 가지므로, 실리카는 강철에 스크래치를 발생시킬 것이다. 따라서, 폴리에틸렌에 존재하는 실리카 입자는 폴리머 용융물 취급 장비의 금속 표면에 스크래치를 발생시킬 것이고, 그 결과, 시간이 지남에 따라 장비가 마모되어 결국 교체를 필요로하게 된다. 실리카는 전형적으로 지지된 메탈로센 촉매의 지지체로서 사용되며, 따라서, 지지된 메탈로센을 사용하는 공정에 의해 제조된 폴리머에 잔존한다.

[0283] 본 발명의 멀티모달 폴리에틸렌은 바람직하게는, 실리카를 함유하지 않는다. 그러나, 그것은 소량의 알루미늄계 잔류물을 함유할 수 있다. 그러나, 이것은 $Al(OH)_3(Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$ 의 미세한 입자 형태로 존재할 것이다. 이 화합물은 단단하지 않으며, 이것의 모스 경도는 단지 3.0에 불과하다. 따라서, 이것은 용융물 취급 장비의 금속 표면을 긁지 않을 것이며, 마모는 최소화될 것이다.

[0284] 바이모달 및 트리모달 폴리에틸렌 등급은 균질화되기 위해 고강도의 용융 혼합을 필요로 한다. 따라서, 바이모달 및 트리모달 등급은, 긁힘을 일으켜 마모를 발생시키는 입자를 갖지 않는 폴리머에 대한 특히 높은 요구를 갖는다. 따라서, 멀티모달 폴리에틸렌은 낮은 실리카 함량에 대한 특별한 요구를 갖는다.

[0285] 본 발명의 멀티모달 폴리에틸렌은 플루오로카본 또는 플루오로카본계 계면 활성화제를 사용하지 않고 제조하는 것이 바람직하다. 본 발명의 멀티모달 폴리에틸렌은 바람직하게는 20 wt ppm 미만, 더욱 바람직하게는 15 wt ppm 미만, 더욱 더 바람직하게는 10 wt ppm 미만, 가장 바람직하게는 5 wt ppm 미만의 플루오로카본 및 플루오로카르빌 함량을 갖는다. 이는, 지속적이고 생물학적으로 축적되는 플루오로 계면활성화제의 환경 및 건강 측면에 대한 우려가 증가하고 있기 때문에, 유리하다. 플루오로카본에 대해서도 비슷한 우려가 있다.

[0286] 제1 단계의 중합에서 생성된 제1 에틸렌 폴리머(모든 중합 공정)

[0287] 제1 에틸렌 폴리머는 메탈로센 폴리머이며, 즉, 이것은 메탈로센 촉매화 중합에 의해 제조된다.

[0288] 멀티모달 폴리에틸렌에 존재하는 제1 에틸렌 폴리머는 에틸렌 호모폴리머 또는 에틸렌 코폴리머일 수 있다. 바람직한 코폴리머는 하나 이상의(예를 들어, 하나의) α -올레핀 코모노머를 포함한다. 바람직한 α -올레핀 코모노머는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥тен 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는, α -올레핀은 1-부텐이다. 그러나, 바람직하게는, 제1 에틸렌 폴리머는 에틸렌 호모폴리머다.

[0289] 바람직하게는, 제1 에틸렌 폴리머는, 제2 에틸렌 폴리머 및 존재한다면 제3 에틸렌 폴리머보다 더 낮은 분자량의 폴리머이다.

[0290] 제1 에틸렌 폴리머의 중량 평균 분자량(M_w)은 바람직하게는 10,000 내지 80,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 15,000 내지 60,000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 20,000 내지 45,000 g/mol, 예를 들어 25,000 내지 40,000 g/mol이다. 제1 에틸렌 폴리머의 M_n 은 바람직하게는 5,000 내지 40,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 7,000 내지 20,000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 8,000 내지 15,000 g/mol, 예를 들어 10,000 g/mol이다. 제1 에틸렌 폴리머의 MWD(M_w/M_n)는 바람직하게는 1.8 내지 5, 더욱 바람직하게는 2.0 내지 4, 더욱 더 바람직하게는 2.3 내지 3.5이다.

[0291] 바람직하게는, 제1 에틸렌 폴리머는 적어도 10 g/10분, 더욱 바람직하게는 10 내지 1000 g/10분, 더욱 더 바람직하게는 50 내지 600 g/10분, 더욱 더 바람직하게는 150 내지 500 g/10분, 더욱 더 바람직하게는 250 내지 350 g/10분의 MFR_2 를 갖는다. 대안적으로, 제1 에틸렌 폴리머는 바람직하게는 100 내지 300 g/10분의 MFR_2 를 갖는다.

- [0292] 바람직하게는, 제1 에틸렌 폴리머는 960 내지 975 kg/m^3 , 더욱 바람직하게는 965 내지 974 kg/m^3 , 더욱 더 바람직하게는 969 내지 972 kg/m^3 의 밀도를 갖는다.
- [0293] 제1 에틸렌 폴리머는 바람직하게는 128 내지 135°C , 더욱 바람직하게는 130 내지 134.5°C , 더욱 더 바람직하게는 132 내지 134°C 의 용융점을 갖는다.
- [0294] 멀티모달 폴리에틸렌에 존재하는 제1 에틸렌 폴리머의 양은 바람직하게는 1 내지 65 wt%, 더욱 바람직하게는 10 내지 60 wt%, 더욱 더 바람직하게는 30 내지 55 wt%, 더욱 더 바람직하게는 40 내지 50 wt%이며, 여기서, wt%는 폴리에틸렌의 중량을 기준으로 한다.
- [0295] 중합의 제2 단계에서 생성된 제2 에틸렌 폴리머(2 단계 중합 공정)
- [0296] 제2 에틸렌 폴리머는 메탈로센 폴리머이며, 즉, 이것은 메탈로센 촉매화 중합에 의해 제조된다.
- [0297] 멀티모달 폴리에틸렌에 존재하는 제2 에틸렌 폴리머는 에틸렌 호모폴리머 또는 에틸렌 코폴리머일 수 있지만, 바람직하게는 에틸렌 코폴리머이다. 바람직한 코폴리머는 하나 이상의(예를 들어, 하나의) α -올레핀 코모노머를 포함한다. 바람직한 α -올레핀 코모노머는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는 α -올레핀은 1-부텐이다. 바람직하게는 α -올레핀 코모노머의 양은 0.3 내지 8 wt%이다.
- [0298] 제2 에틸렌계 폴리머의 중량 평균 분자량(M_w)은 바람직하게는 150,000~700,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 200,000~600,000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 300,000~500,000 g/mol이다. 제2 에틸렌 폴리머의 M_n 은 바람직하게는 20,000~350,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 50,000~200,000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 80,000~150,000 g/mol이다. 제2 에틸렌 폴리머의 MWD(M_w/M_n)는 바람직하게는 2~8, 더욱 바람직하게는 2.5~5이다.
- [0299] 바람직하게는 제2 에틸렌 폴리머는 0.3 내지 4 g/10분, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3.5 g/10분 및 더욱 더 바람직하게는 1 내지 2.5 g/10분의 MFR_{21} 를 갖는다. 바람직하게는, 제2 에틸렌 폴리머는 0.02 내지 0.04 g/10분, 더욱 바람직하게는 0.025 내지 0.035 g/10분의 MFR_5 를 갖는다.
- [0300] 바람직하게는, 제2 에틸렌 폴리머는 $890\sim940 \text{ kg/m}^3$, 더욱 바람직하게는 $900\sim935 \text{ kg/m}^3$, 더욱 더 바람직하게는 $910\sim930 \text{ kg/m}^3$ 의 밀도를 갖는다.
- [0301] 멀티모달 폴리에틸렌에 존재하는 제2 에틸렌 폴리머의 양은 바람직하게는 35~99 wt%, 더욱 바람직하게는 40~85 wt%, 더욱 더 바람직하게는 45~70 wt%, 더욱 더 바람직하게는 50~60 wt%이며, 여기서, wt%는 폴리에틸렌의 중량을 기준으로 한다.
- [0302] 3단계 중합 공정에서 제조된 HMW1 폴리머
- [0303] HMW1 폴리머는 메탈로센 폴리머이며, 즉, 이것은 메탈로센 촉매화 중합에 의해 제조된다.
- [0304] 멀티모달 폴리에틸렌에 존재하는 HMW1 폴리머는 에틸렌 호모폴리머 또는 에틸렌 코폴리머일 수 있지만, 바람직하게는 에틸렌 코폴리머이다. 바람직한 코폴리머는 하나 이상의(예를 들어, 하나의) α -올레핀 코모노머를 포함한다. 바람직한 α -올레핀 코모노머는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는 α -올레핀은 1-부텐이다. 바람직하게는, α -올레핀 코모노머의 양은 0.3 내지 2.5 wt%이다.
- [0305] HMW1 폴리머의 중량 평균 분자량(M_w)은 바람직하게는 200,000~700,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 250,000~600,000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 300,000~500,000 g/mol이다. HMW1 폴리머의 M_n 은 바람직하게는 25,000~350,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 50,000~200,000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 80,000~150,000 g/mol이다. HMW1 폴리머의 MWD(M_w/M_n)는 바람직하게는 2~8, 더욱 바람직하게는 2.5~5이다.
- [0306] 바람직하게는, HMW1 폴리머는 0.3~4 g/10 분, 더욱 바람직하게는 0.5~3.5 g/10분, 더욱 더 바람직하게는 1~2.5 g/10분의 MFR_{21} 를 갖는다. 바람직하게는, HMW1 폴리머는 0.02~0.04 g/10분, 더욱 바람직하게는 0.025~0.035 g/10분의 MFR_5 를 갖는다.

- [0307] 바람직하게는, HMW1 폴리머는 $890\sim930 \text{ kg/m}^3$, 더욱 바람직하게는 $900\sim925 \text{ kg/m}^3$, 더욱 더 바람직하게는 $910\sim920 \text{ kg/m}^3$ 의 밀도를 갖는다.
- [0308] 멀티모달 폴리에틸렌에 존재하는 HMW1 폴리머의 양은 바람직하게는 30~70 wt%, 더욱 바람직하게는 35~65 wt%, 더욱 더 바람직하게는 40~60 wt%, 더욱 더 바람직하게는 40~50 wt%이며, 여기서, wt%는 폴리에틸렌의 중량을 기준으로 한다.
- [0309] 3단계 중합 공정에서 생성된 HMW2 폴리머
- [0310] HMW2 폴리머는 메탈로센 폴리머이며, 즉, 메탈로센 촉매화 중합에 의해 제조된다.
- [0311] 멀티모달 폴리에틸렌 중에 존재하는 HMW2 폴리머는 에틸렌 호모폴리머 또는 에틸렌 코폴리머일 수 있지만, 바람직하게는 에틸렌 코폴리머다. 바람직한 코폴리머는 하나 이상의(예를 들어 하나의) α -올레핀 코모노머를 포함한다. 바람직한 α -올레핀 코모노머는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥тен 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는, α -올레핀은 1-부텐이다. 바람직하게는, α -올레핀 코모노머의 양은 2 내지 10 wt%이다.
- [0312] HMW2 폴리머의 중량 평균 분자량(M_w)은 바람직하게는 300,000~1,000,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 400,000~800,000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 500,000~750,000 g/mol이다. HMW2 폴리머의 Mn은 바람직하게는 40,000~500,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 50,000~300,000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 70,000~250,000 g/mol이다. HMW2 폴리머의 MWD(M_w/M_n)는 바람직하게는 2~8, 더욱 바람직하게는 2.5~5이다.
- [0313] 바람직하게는 HMW2 폴리머는 0.0075~1 g/10분의 MFR₂₁를 갖는다.
- [0314] 바람직하게는, HMW2 폴리머는 $890\sim925 \text{ kg/m}^3$, 더욱 바람직하게는 $900\sim920 \text{ kg/m}^3$, 더욱 더 바람직하게는 $905\sim915 \text{ kg/m}^3$ 의 밀도를 갖는다.
- [0315] 멀티모달 폴리에틸렌 중에 존재하는 HMW2 폴리머의 양은 바람직하게는 0.5~30 wt%, 더욱 바람직하게는 1.0~25 wt%, 더욱 더 바람직하게는 1.5~15 wt%, 더욱 더 바람직하게는 1.5~9 wt%이며, 여기서, wt%는 폴리에틸렌의 중량을 기준으로 한다.
- [0316] 후속 가공
- [0317] 최종 멀티모달 폴리에틸렌이 슬러리 반응기로부터 얻어지는 경우, 폴리머는 거기로부터 제거되고, 희석제는 바람직하게는 플래싱 또는 여과에 의해 그것으로부터 분리된다. 희석제 및 임의의 비전환된(unconverted) 코모노머의 대부분은 바람직하게는 중합 반응기(들)로 재순환된다. 바람직하게는, 폴리머는 이후 건조된다(예를 들어, 반응기로부터의 액체 및 기체의 잔류물을 제거하기 위해). 선택적으로(optionally), 폴리머는 탈회분(deashing) 단계, 즉, 알코올(선택적으로(optionally), 탄화수소 액체 또는 물과 혼합됨)로 세척하는 단계를 거친다. 바람직하게는, 탈회분(deashing) 단계가 없다.
- [0318] 폴리에틸렌이, 중합 공정 내에서 그리고 중합공정의 하류에서, 어려움 없이 취급될 수 있도록, 바람직하게는, 반응기로부터의 폴리에틸렌은, 바람직하게는 높은 벌크 밀도의 비교적 큰 입자를 가짐으로써, 자유 유동 상태에 있다.
- [0319] 폴리에틸렌은 바람직하게는, 압출 및 과립화되어 펠렛으로 된다. 바람직하게는, 중합으로부터 펠렛화 압출기 출구까지의 공정들은 불활성(예를 들어, N₂) 가스 분위기 하에서 수행된다.
- [0320] 산화방지제(가공 안정화제(process stabiliser) 및 장기 산화방지제)는 멀티모달 폴리에틸렌에 바람직하게 첨가된다. 산화방지제로서, 입체장애 또는 반입체장애(semi-hindered) 페놀, 방향족 아민, 지방족 입체장애 아민, 유기 포스페이트 및 황함유 화합물(예를 들어, 티오에테르)과 같은 이러한 목적으로 공지된 모든 유형의 화합물을 사용할 수 있다. 선택적으로(optionally), 폴리머에 다른 첨가제(블로킹 방지제, 컬러 마스터배치, 대전방지제, 슬립제, 충전제, UV 흡수제, 윤활제, 산중화제 및 플루오로엘라스토머 및 기타 폴리머 가공제)를 첨가할 수 있다.
- [0321] 멀티모달 폴리에틸렌이 파이프의 제조에 사용되는 경우, 압출 전에 안료(예를 들어, 카본 블랙)를 첨가하는 것이 바람직하다. 안료는 바람직하게는 마스터배치의 형태로 첨가된다.

- [0322] 멀티모달 폴리에틸렌의 펠렛화 후에 추가의 첨가제(예를 들면, 폴리머 가공제 또는 블로킹 방지제)를 첨가할 수 있다. 이 경우, 첨가제는 바람직하게는 마스터배치 및 펠릿의 형태로 사용되며, 예를 들어, 파이프와 같은 물품으로 성형되기 전에 혼합된다.
- [0323] 적용
- [0324] 본 명세서에서 앞에서 정의된 바와 같은 방법에 의해 수득가능한(예를 들어, 수득된) 멀티모달 폴리에틸렌은 본 발명의 추가의 측면을 형성한다. 멀티모달 폴리에틸렌의 바람직한 특성들은 중합 공정과 관련하여 앞에서 언급한 바와 같다.
- [0325] 메탈로센 멀티모달 폴리에틸렌은 다음을 포함한다:
- [0326] i) 멀티모달 분자량 분포;
- [0327] ii) 적어도 100,000 g/mol의 분자량;
- [0328] iii) 0.2 g/10분 미만의 MFR₂;
- [0329] iv) 1 g/10분 미만의 MFR₅;
- [0330] v) 적어도 250 g/dm³의 벌크 밀도; 및
- [0331] vi) 800 wt ppm 미만의 회분 함량.
- [0332] 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌은 100,000~250,000 g/몰, 더욱 바람직하게는 130,000~225,000 g/몰, 더욱 더 바람직하게는 140,000~200,000 g/몰의 M_w를 갖는다.
- [0333] 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌은 18,000~40,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 20,000~35,000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 20,000~30,000 g/mol의 Mn을 갖는다.
- [0334] 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌은 1 내지 25, 바람직하게는 2 내지 15, 더욱 더 바람직하게는 5 내지 10의 MWD를 갖는다.
- [0335] 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌은 0.005~0.2, 더욱 바람직하게는 0.0075~0.2, 더욱 더 바람직하게는 0.01~0.1, 더욱 더 바람직하게는 0.015~0.05 g/10분의 MFR₂를 갖는다.
- [0336] 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌은 0.05 내지 1, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.9, 더욱 더 바람직하게는 0.1 내지 0.8, 더욱 더 바람직하게는 0.3 내지 0.75 g/10분의 MFR₅를 갖는다.
- [0337] 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌은 920~970 kg/m³, 더욱 바람직하게는 935~963 kg/m³, 더욱 더 바람직하게는 940~960 kg/m³, 더욱 더 바람직하게는 945~955 kg/m³의 밀도를 갖는다.
- [0338] 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌(바람직하게는, 분말 형태임)은 250 내지 400 g/dm³, 더욱 바람직하게는 250 내지 350 g/dm³, 더욱 더 바람직하게는 250 내지 300 g/dm³의 벌크 밀도를 갖는다.
- [0339] 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌은 0 내지 800 wt ppm, 더욱 바람직하게는 0 내지 600 wt ppm, 더욱 더 바람직하게는 0 내지 400 wt ppm의 회분 함량을 갖는다.
- [0340] 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌은 3초파의 모스 경도를 갖는 재료를 100 wt ppm 미만으로 함유하며, 더욱 바람직하게는, 4초파의 모스 경도를 갖는 재료를 50 wt ppm 미만으로 함유하며, 더욱 더 바람직하게는, 5초파의 모스 경도를 갖는 재료를 20 wt ppm 미만으로 함유하며, 가장 바람직하게는, 6초파의 모스 경도를 갖는 재료를 10 wt ppm 미만으로 함유한다.
- [0341] 바람직하게는, 멀티모달 폴리에틸렌은 20 wt ppm 미만, 더욱 바람직하게는 15 wt ppm 미만, 더욱 더 바람직하게는 10 wt ppm 미만, 가장 바람직하게는 5 wt ppm 미만의 플루오로카본 및 플루오로카빌 함량을 갖는다.
- [0342] 멀티모달 폴리에틸렌은 압출에 바람직하게 사용되며, 더욱 바람직하게는 파이프 압출에 사용된다. 파이프를 제조하는 방법은 하기의 단계들을 포함한다:
- [0343] i) 앞에서 정의된 방법에 의해 멀티모달 폴리에틸렌을 제조하는 단계; 및

[0344] ii) 상기 멀티모달 폴리에틸렌을 압출하여 파이프를 생성시키는 단계.

[0345] 본 발명의 멀티모달 폴리에틸렌은 압출 또는 성형(예를 들어, 블로우 성형 또는 사출 성형)에 사용될 수 있다. 따라서, 멀티모달 폴리에틸렌은 파이프, 필름 및 용기를 포함한 광범위한 물품을 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0346] 바람직하게는 멀티모달 폴리에틸렌은 파이프 용도에 사용된다. 바람직하게는, 이것은 HDPE 파이프(예를 들어, PE80 또는 PE100 표준에 따름)에 사용된다. 파이프는, 예를 들어, 물 및 가스 분배, 하수도, 폐수, 농업용, 슬러리, 화학약품, 등의 용도로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0347] 이하에서는, 하기의 비제한적인 실시예 및 도면을 참조하여, 본 발명을 설명한다.

도 1은 본 발명의 방법의 개략도이다.

도 2는 비지지(unsupported) rac-에틸렌-비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐) 지르코늄 디클로라이드 촉매를 사용하는 본 발명의 방법 및 지지된(supported) rac-에틸렌-비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드 촉매를 사용하는 비교예의 방법에 대한 중합 활성을 보여주는 그래프이다.

도 3은 비지지 비스-n-부틸사이클로펜타디에닐지르코늄 디클로라이드 촉매를 사용하는 본 발명의 방법 및 지지된 비스-n-부틸사이클로펜타디에닐지르코늄 디클로라이드 촉매를 사용하는 비교예의 방법에 대한 중합 활성을 보여주는 그래프이다.

도 4a는 비지지 비스-n-부틸사이클로펜타디에닐지르코늄 디클로라이드 촉매를 사용하는 본 발명의 바이모달 중합 방법에 의해 제조된 바이모달 폴리에틸렌의 가압 박막 샘플(pressed thin film sample)의 광학 현미경 사진이다.

도 4b는 지지된 비스-n-부틸사이클로펜타디에닐지르코늄 디클로라이드 촉매를 사용하는 비교예의 바이모달 중합 방법에 의해 제조된 바이모달 폴리에틸렌의 가압 박막 샘플의 광학 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0348] 실시예

[0349] 폴리머에 대한 측정 방법

[0350] 달리 언급되지 않는 한, 다음의 파라미터들은 아래의 표들에 표시된 바와 같은 폴리머 샘플들에 대해 측정되었다.

[0351] 용융 지수(MFR_2 및 MFR_5)는, 각각, 2.16 및 5.0 kg 하중에서 ISO 1133에 따라 측정되었다. 측정 온도는 190 °C 이었다.

[0352] 분자량 및 분자량 분포, Mn, Mw 및 MWD는 하기 방법에 따라 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되었다: 중량 평균 분자량 Mw 및 분자량 분포($MWD = Mw/Mn$, 여기서, Mn은 수 평균 분자량, Mw는 중량 평균 분자량임)는 ISO 16014-4:2003에 기초한 방법에 의해 측정되었다. 굴절률을 검출기 및 온라인 점도계가 장착된 “Waters Alliance GPCV2000” 기기를 사용하였고, 이때, 1 PLgel GUARD + 3 PLgel MIXED-B 및 용매로서 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB, 250 mg/L 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀로 안정화되었음)을 160 °C에서 1 mL/분의 일정한 유속으로 사용하였다. 분석 당 206 μL의 샘플 용액을 주입하였다. 상기 컬럼 세트는 0.58 kg/mol 내지 7500 kg/mol 범위의 15 개의 좁은 분자량 분포 폴리스티렌(PS) 표준시료들을 사용하는 보편적 캘리브레이션(ISO 16014-2:2003에 따름)을 사용하여 캘리브레이션되었다. 이 표준시료들은 “Polymer Labs” 으로부터 입수되었고, 1.02 내지 1.10의 Mw/Mn 을 가졌다. Mark Houwink 상수가 폴리스티렌 및 폴리에틸렌(PS에 대하여 K: 0.19×10^{-5} dL/g 및 a: 0.655, PE에 대하여 K: 3.9×10^{-4} dL/g 및 a: 0.725)에 대해 사용되었다. 모든 샘플은, 안정화된 TCB(이동상과 동일) 4 mL(140 °C에서)에 0.5~3.5 mg의 폴리머를 용해시키고, 140 °C에서 3 시간 동안 유지시킨 다음, 160 °C에서 다시 1 시간 동안 유지시켜서, 제조하였으며, 이때, GPC 기기 내로 샘플링하기 전에 때때로 흔들어 섞었다.

[0353] 코모노머 함량(wt%)은 C13-NMR로 캘리브레이션된 푸리에 변환 적외선 분광기(FTIR) 측정에 기초하여 결정되었다.

- [0354] 재료의 밀도는 ISO 1183: 1987(E), 방법 D에 따라 측정되었으며, 이때, 구배 액체(gradient liquid)로서 이소프로판올-물이 사용되었다. 샘플을 결정화할 때 플라크(plaques)의 냉각 속도는 15 °C/분이었다. 컨디셔닝 시간(conditioning time)은 16 시간이었다.
- [0355] 폴리머의 유연학 특성은 ISO 6721-10에 따라 질소 분위기 하에서 190 °C에서 주파수 스윕(frequency sweep)에 의해 측정되었으며, 이때, 평행 플레이트 지오메트리, 25 mm 직경 플레이트 및 1.2 mm의 간격을 갖는 “Rheometrics RDA II Dynamic Rheometer”를 사용하였다. 이러한 측정은, 저장 탄성률(G'), 순실 탄성률(G'') 및 복소 탄성률(G^*)과 함께 복소 점도(η^*)를 제공하였으며, 이들 모두는 주파수(ω)의 함수이다. 이 파라미터들은 다음과 같이 관련된다: 임의의 주파수 ω 에 대하여, 복소 탄성률 $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$; 복소 점도 $\eta^* = G^*/\omega$. 탄성률에 대해 사용된 단위는 Pa(또는, kPa)이고, 점도에 대해 사용된 단위는 Pa·s이며, 주파수에 대해 사용된 단위는 (1/s)이다. $\eta^*_{0.05}$ 는 0.05 s^{-1} 의 주파수에서의 복소 점도이고, η^*_{300} 은 300 s^{-1} 에서의 복소 점도이다. 경험적 Cox-Merz 법칙에 따르면, 주어진 폴리머 및 온도에 대해, 이 동적 방법에 의해 측정된 주파수의 함수로서의 복소 점도는, 정상 상태 유동(예를 들어, 모세관)에 대한 전단 속도의 함수로서의 점도와 동일하다.
- [0356] 전단 담화 지수(shear thinning index) SHI는(0.05/300)이 두 개의 점도 $\eta^*_{0.05}$ ($\eta^*_{0.05}$) 및 η^*_{300} (η^*_{300})의 비율로서 정의된다.
- [0357] 폴리머 수율, 메탈로센 착물의 몰 수준 및 반응기에서의 체류 시간에 기초하여 각각의 중합 단계에서 중합 활성(kg PE/몰 금속 * h)을 계산하였다.
- [0358] 중합 생산성(kg PE/몰 금속)은 폴리머 수율 및 메탈로센 착물의 몰 수준에 기초하여 각각의 중합 단계에서 계산되었다.
- [0359] 총 활성도 및 총 생산성은 각 반응기에서의 폴리머 수율 및 체류 시간에 기초하며, 또한, 상이한 단계들 사이에서 반응기에서 추출된 폴리머 샘플들을 고려한다.
- [0360] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 별크 밀도는 폴리머 분말상에서 측정된다. 분말의 별크 밀도(느슨한 별크 밀도)는 태평하지 않은(untapped) 분말 샘플의 질량과 그것의 부피의 비율(g/dm^3)이다. 폴리머 분말의 별크 밀도는, 분말 샘플 대략 100 g을 칭량하고, 이것을, 깔때기를 통해, 인증된 부피를 갖는 100 ml 실린더 내로 자유롭게 흘려 보낸 다음, 분말의 중량을 측정함으로써, 측정되었다.
- [0361] "Malvern Mastersizer 2000"을 사용하여 건조 분말로부터 폴리머의 입자 크기를 분석하였다.
- [0362] 입자 크기 분포의 경우 중앙값을 d_{50} 이라고 한다. d_{50} 은 입자수(population)의 절반이 이 값 아래에 놓이는 지름으로 정의되었다. 마찬가지로 분포의 90%가 d_{90} 아래에 있으며, 입자수의 10%가 d_{10} 아래에 놓인다.
- [0363] 폴리머 샘플의 회분 함량은, ISO 3451-1에 따라 마이크로웨이브 오븐에서 650 °C에서 20 분 동안 폴리머를 가열함으로써, 측정되었다.
- [0364] 폴리머 샘플의 이물질 입자 함량은, 가압 박막 샘플 상에서 광학 현미경(Leica MZ16a; 콘트라스트 모드: Transmitted light/dark field)을 사용하여 분석되었다. 샘플은, 폴리머 분말 1 g을 용융한 후, 이것을 2개의 마일라(Mylar) 시트 사이에 대략 200 μm 두께의 필름 형태로 핫프레싱함으로써, 제조되었다. 이물질 입자의 정량화는 가압 박막 샘플(3.3 x 2.5 mm)에 대한 영상 분석을 통해 이루어졌다.
- [0365] Al/Me는, 알루미늄 중의 알루미늄 대 메탈로센의 금속 이온(예를 들어, Zr)의 중합에서의 비율(몰/몰)이다. 알루미늄 수준은 MAO로부터 계산되고, 금속 수준은 메탈로센 착물로부터 계산된다.
- [0366] 실험 및 결과
- [0367] 실험
- [0368] 하기의 비지지 단일 부위 측매(unsupported single site catalyst)가 중합에 사용되었다:
- [0369] - SSC 1: rac-에틸렌-비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인테닐)지르코늄 디클로라이드($M_w = 426.2$ g/몰; MCAT(독일)으로부터 상업적으로 입수가능함);
- [0370] - SSC 2: 비스-n-부틸사이클로펜타디에닐 지르코늄 디클로라이드($M_w = 404.2$ g/몰; STREM(독일)로부터 상업적으로 입수가능함).

- [0371] 기준으로서, 두 개의 지지된 단일 부위 촉매(supported single site catalyst)가 사용되었다. 이 촉매들은 다음과 같다:
- [0372] - 비교예 촉매 1: 지지된 rac-에틸렌-비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드 메탈로센 착물(Zr 수준 0.2 wt%). 이 촉매는 US 6,291,611에 따라 합성되었다;
- [0373] - 비교예 촉매 2: 지지된 비스-n-부틸사이클로펜타디에닐 지르코늄 디클로라이드 메탈로센 착물(Zr 수준 0.2 wt%). 이 촉매는 WO 93/023439에 따라 합성되었다. 이는 WO 98/58001의 실시예에서 사용된 것과 동일한 촉매이다.
- [0374] 중합은, 교반기 및 온도 제어 시스템이 장착된 3.5 리터 반응기 및 8 리터 반응기에서 수행되었다. 동일한 코모노머 공급 시스템이 모든 실행에 사용되었다. 절차는 하기의 단계들로 구성되었다:
- [0375] 더 낮은 분자량 에틸렌 폴리머의 중합:
- [0376] 반응기를 질소로 퍼징하고 110 °C로 가열하였다. 이어서, 1200/3500 ml의 액체 희석제를 반응기에 첨가하고 270 rpm에서 교반을 시작하였다. 반응기 온도는 80 °C였다. 이어서, 비지지 메탈로센 촉매 및 메틸알루미녹산(MAO)을 5 분간 예비 접촉시키고, 300 ml의 희석제와 함께 반응기에 로딩하였다. 그 다음, 에틸렌과 수소를 공급하여 특정한 전체 압력을 얻었다. 에틸렌과 수소는 연속적으로 공급되었다. 충분한 양의 분말이 제조되었을 때, 중합을 중지하고 헥산을 증발시켰다.
- [0377] 더 높은 분자량 에틸렌 폴리머의 중합:
- [0378] 이어서, 1500/3500 ml의 액체 희석제를 반응기에 첨가하고, 270 rpm에서 교반을 시작하였다. 반응기 온도는 80 °C였다. 에틸렌, 수소 및 1-부텐을 공급하여 특정한 전체 압력을 얻었다. 그 다음, 에틸렌, 수소 및 1-부텐을 연속적으로 공급하였다. 충분한 양의 분말이 제조되었을 때, 중합을 중지하고 헥산을 증발시켰다.
- [0379] 제2 더 높은 분자량 에틸렌 폴리머의 중합:
- [0380] 이어서, 1500/3500 ml의 액체 희석제를 반응기에 첨가하고 270 rpm에서 교반을 시작하였다. 반응기 온도는 80 °C였다. 그 다음, 에틸렌, 수소 및 1-부텐을 공급하여 특정한 전체 압력을 얻었다. 그 다음, 에틸렌, 수소 및 1-부텐을 연속적으로 공급하였다. 충분한 양의 분말이 제조되었을 때, 중합을 중지하고 헥산을 증발시켰다.
- [0381] 두 개의 비교예 바이모달 중합 또한 수행되었다. 비지지 메탈로센 촉매 및 MAO를 사용하는 대신에, rac-에틸렌-비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드 메탈로센 착물을 갖는 지지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 상기와 동일한 방식으로 제1 비교예 중합(C1)이 수행되었다. 비지지 메탈로센 촉매 및 MAO를 사용하는 대신에 비스-n-부틸사이클로펜타디에닐 지르코늄 디클로라이드 메탈로센 착물을 갖는 지지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 상기와 동일한 방식으로 제2 비교예 중합(C2)이 수행되었다.
- [0382] 중합 반응 E1~E5, C1 또는 C2 중 어느 경우에도 벽에 반응기 파울링이 발생하지 않았다. 중합 과정 및 생성된 폴리에틸렌 폴리머의 추가적인 세부사항은 하기 표 1에 요약되어 있으며, 여기서 RI은 제1 반응기에서의 중합 및 제1 반응기의 생성물을 지칭하며, RII는 제2 반응기에서의 중합 및 제1 및 제2 반응기의 생성물을 함께 지칭하고, 이는 2 단계 중합에서의 최종 폴리에틸렌 생성물이며, RIII은 제3 반응기에서의 중합 및 제1, 제2 및 제3 반응기의 생성물을 함께 지칭하고, 이는 3단계 중합에서의 최종 생성물이다.
- [0383] 결과
- [0384] 결과는 일관되게 다음을 보여주었다:
- [0385] - 중합 활성(금속 1몰당)은 지지 촉매보다 비지지 촉매의 경우 훨씬 더 높다. 이는 도 2 및 도 3으로부터 특히 명백한데, 여기서, 파란색은 제1 중합의 활성을 나타내고, 빨간색은 제2 중합의 활성을 나타내고, 녹색은 전체 활성을 나타낸다.
- [0386] - 촉매 생산성은 지지된 메탈로센 촉매(금속 1몰당)에 비하여 높다.
- [0387] - 제1 중합은 100~200 g/dm³의 벌크 밀도를 갖는 자유 유동성 폴리에틸렌 입자를 생성시키고, 제2 중합은 200~300 g/dm³의 벌크 밀도를 갖는 자유 유동성 폴리에틸렌 입자를 생성한다.
- [0388] 실시예 1에서 촉매가 비교예 1에서와 같이 지지된 것이 아니라 비지지된 것을 제외하고는, 실시예 1 및 비교예 1에서 수행된 중합은 동일한 조건하에서 그리고 동일한 촉매를 사용하여 수행되었다. 사용된 조건에서 가능한

가장 높은 MW의 바이모달 폴리머를 제조하기 위해서, 중합은 제2 단계에서 수소를 사용하지 않고 실행되었다.

[0389] 표 1 및 표 2의 실시예 1 및 비교예 1의 결과의 비교는 다음을 보여준다:

- 바이모달 중합에서 비지지 단일 부위 촉매를 사용하면, 다른 조건은 동일한 상태에서 동일한 촉매의 지지된 벼전으로 중합하는 것보다 현저히 높은 MW(120,000 g/mol 대비 142,000 g/mol)의 폴리에틸렌이 생성된다.

- 바이모달 중합에서 비지지 단일 부위 촉매를 사용하면, 다른 조건은 동일한 상태에서 동일한 촉매의 지지된 벼전으로 중합하는 것보다 현저히 낮은 MFR₅(각각, 1.14 g/10분 대비 0.38 g/10분)의 폴리에틸렌이 생성된다. 비지지 단일 부위 촉매를 사용하여 얻은 MFR 값은, 바이모달 폴리에틸렌을 파이프 제조에 적합하게 만든다.

[0392] - 놀랍게도 바이모달 중합에서 비지지 단일 부위 촉매의 사용은 반응기 파울링을 전혀 유발하지 않았다.

[0393] - 바이모달 중합에서 비지지 단일 부위 촉매의 사용은, 우수한 모풀로지 및 합리적으로 높은 벌크 밀도(310 대 350 g/dm³)를 갖는 폴리머 입자를 생성시키였다.

[0394] - 바이모달(bimodal) 중합에서 비지지 단일 부위 촉매의 사용은, 다른 조건은 동일한 상태에서 동일한 촉매의 지지된 벼전을 사용한 중합보다 현저히 낮은 회분 함량(1310 wt ppm 대비 500 wt ppm)을 갖는 폴리에틸렌을 생성시켰다.

[0395] - 바이모달 중합에서 비지지 단일 부위 촉매를 사용하면, 다른 조건은 동일한 상태에서 동일한 촉매의 지지된 벼전으로 중합시키는 것보다 현저히 낮은 겔 함량을 갖는 폴리에틸렌이 생성되었다.

[0396] 표 1 및 표 2의 실시예 2 및 비교예 2의 결과의 비교는 다음을 보여준다:

[0397] - 바이모달 중합에서 비지지 단일 부위 촉매를 사용하면, 다른 조건은 동일한 상태에서 동일한 촉매의 지지된 벼전으로 중합하는 것보다 현저히 더 높은 MW(60,000 g/mol 대비 100,000 g/mol)의 폴리에틸렌이 생성된다.

[0398] - 바이모달 중합에서 비지지 단일 부위 촉매를 사용하면, 다른 조건은 동일한 상태에서 동일한 촉매의 지지된 벼전으로 중합하는 것보다 현저히 더 낮은 MFR_{2.16} 및 MFR₅(각각, 13 g/10분 대비 2.3 g/10분, 및 31 g/10분 대비 4.4 g/10분)를 갖는 폴리에틸렌이 생성된다.

[0399] - 바이모달 중합에서 비지지 단일 부위 촉매의 사용은 놀랍게도 반응기 파울링을 전혀 일으키지 않았다.

[0400] - 바이모달 중합에서 비지지 단일 부위 촉매의 사용은, 우수한 모풀로지 및 알맞게 높은 벌크 밀도를 갖는 폴리머 입자를 생성시켰다.

[0401] - 바이모달 중합에서 비지지 단일 부위 촉매의 사용은, 다른 조건은 동일한 상태에서 동일한 촉매의 지지된 벼전을 사용한 중합보다 현저히 낮은 회분 함량(910 wt ppm 대비 470 wt ppm)을 갖는 폴리에틸렌을 생성시켰다.

[0402] - 바이모달 중합에서 비지지 단일 부위 촉매의 사용은, 다른 조건은 동일한 상태에서 동일한 촉매의 지지된 벼전을 사용한 중합보다 현저히 더 낮은 겔을 갖는 폴리에틸렌을 생성시켰다.

[0403] 실시예 2의 바이모달 폴리머 생성물(E2-RII) 및 비교예 2(C2-RII)의 이물질 입자 함량을 앞에서 언급한 바와 같이 광학 현미경을 사용하여 분석하였다. 그 결과를 도 4a(E2-RII) 및 4b(C2-RII)에 나타내었다. 결과의 비교는 비지지 단일 부위 촉매가 사용되었을 때 샘플 플레이트 상에 이물질 입자가 발견되지 않았음을 보여준다. 다른 조건은 동일한 상태에서 동일한 촉매의 지지된 벼전이 사용되었을 때, 다량의 이물질 입자(실리카로 확인됨)가 샘플 플레이트상에서 광학 현미경으로 발견되었다.

[0404] 표 3은 실시예 2(E2-RII) 및 비교예 2(C2-RII)의 바이모달 폴리머 생성물에서의 이물질 입자의 정량화를 보여준다. 이것은 영상 분석을 사용하여 수행되었다. 입자는 상이한 크기의 카테고리들(추정 직경)로 나뉘어져 있다.

[0405] 결과의 비교는 비지지 촉매가 사용되었을 때 샘플 플레이트 상에 이물질 입자가 발견되지 않았음을 보여준다. 지지 촉매가 사용되는 경우, 대부분 직경 크기가 20~40μm 및 40~60μm인 입자가 관찰되었다. 이는, 바이모달 중합에서 비지지 단일 부위 촉매를 사용하면, 다른 조건은 동일한 상태에서 동일한 촉매의 지지된 벼전으로 중합하는 것보다 현저히 더 낮은 이물질 입자(예를 들어, 실리카) 함량을 갖는 폴리에틸렌이 생성된다는 것을 보여준다.

[0406] 실시예 3 및 비교예 2의 중합은, 실시예 3에서 촉매가 비교예 2에서와 같이 지지되기보다는 비지지된 것을 제외하고는 동일한 촉매를 사용하여 수행되었으며, 다만, 동일한 바이모달 폴리에틸렌을 생성시키도록 설계된 상이

한 조건하에서 수행되었다. 실시예 3에서, 제2 단계 중합에서, 수소는 MW 조절제로서 존재하는 반면, 비교예 2에서는 수소가 중합의 제1 및 제2 단계 어디에서도 사용되지 않는다.

[0407] 표 1 및 표 2의 실시예 3 및 비교예 2의 결과의 비교는, 생성된 폴리머가 유사한 밀도, $MFR_{2.16}$, MFR_5 및 분자량을 갖는다는 것을 보여준다. 그러나, 비지지 단일 부위 촉매를 사용하여 실시예 3에서 제조된 폴리머는 훨씬 더 낮은 회분 함량(910 wt ppm 대비 320 wt ppm)을 갖는다.

[0408] 둘 다 3단계 중합인 실시예 4 및 5의 결과는 다음을 보여준다:

[0409] - 트리모달 중합에서 비지지 단일 부위 촉매를 사용하면, 높은 분자량(125,000 및 138,000 g/mol), 대략 950 kg/dm^3 의 밀도 및 0.47 또는 0.49 g/10분의 MFR_5 값을 갖는 폴리에틸렌이 발생된다. 비지지 단일 부위 촉매를 사용하여 얻은 MFR 값을 트리모달 폴리에틸렌을 파이프 제조에 적합하게 만든다;

[0410] - 트리모달 중합에서 비지지 단일 부위 촉매를 사용하면, 놀랍게도 반응기 파울링이 전혀 발생하지 않았다;

[0411] - 트리모달 중합에서 비지지 단일 부위 촉매를 사용하면, 우수한 모폴로지를 갖는 폴리머 입자가 생성되었다;

[0412] - 트리모달 중합에서 비지지 단일 부위 촉매를 사용하면, 낮은 회분 함량과 낮은 겔 함량을 갖는 폴리에틸렌이 생성되었다.

[0413] 실시예 6 내지 8에서 수행된 중합은, MFR_2 가 10 미만인 제1 단계 단독중합(homopolymerisation)에서 반응기 파울링 거동을 나타낸다. 시험 E6, E7 및 E8을 수행하여 폴리머 용융 지수가 반응기 파울링 거동에 미치는 영향을 확인하였다. E6 및 E7에서는, 비지지 rac-에틸렌-비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드 메탈로센 착물이, 그리고, E8에서는, 비지지 비스-n-부틸사이클로펜타디에닐 지르코늄 디클로라이드 메탈로센 착물이 사용되었다. E6 및 E7의 경우, E1-RI가 참조용으로 사용되고, E8의 경우 E2-RI가 참조용으로 사용된다.

[0414] $MFR_2 > 10$ 인 참조 시험 E1-RI 및 E2-RI에서 반응기 파울링 또는 덩어리(clump) 형성은 관찰되지 않았다. 제1 단계 중합 시험 E6, E7 및 E8이 $MFR_2 < 10$ (각각, 0.39, 2.1, 8.8)인 폴리머를 생성함으로써 수행되었을 때, 모든 시험에서 현저한 반응기 파울링이 관찰되었다. 반응기 파울링의 수준은 용융 지수가 감소함에 따라 증가했다; 시험 E6, E7 및 E8에서, 전체 폴리머 양의 각각 약 40, 20 및 5 wt%가 반응기 장비 표면 상에 부착되었다. 반응기 벽의 파울링 외에도, E6 및 E7의 경우, 응집체 및 폴리머 덩어리를 얻었다. 실시예 E6, E7 및 E8 모두에서, 반응기 파울링 및 덩어리(clump)는 반응기 작동(예를 들어, 반응기 냉각 및 교반)과 관련된 주요 문제점을 야기하였다.

표 1	실시여 번호	E1-RI	E1-RII	C1-RI	C1-RII	C2-RI	C2-RII	E2-RI	E2-RII	E3-RI	E3-RII	E4-RI	E4-RII	E4-RIII	E5-RI	E5-RII	E5-RIII
촉매 유형		비자지 촉매	자지 촉매	자지 촉매	자지 촉매	비자지 촉매	비자지 촉매	비자지 촉매	비자지 촉매	비자지 촉매	비자지 촉매	비자지 촉매	비자지 촉매	비자지 촉매	비자지 촉매	비자지 촉매	
착물 유형		비자지트리하이드로 인데닐2Z/C12															
착물의 MW	g/mol	426.2	426.2	426.2	426.2	404.2	404.2	404.2	404.2	404.2	404.2	426.2	426.2	426.2	426.2	426.2	426.2
Al/Me	mol/mol	1000	1000					1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
착물의 양	mg	9.9	9.84					1.8	1.68	1.7	1.58	16.2	15.9	15.6	16.2	15.9	15.6
급속의 양	mmol	0.023	0.023	0.02	0.02	0.011	0.011	0.004	0.004	0.004	0.004	0.038	0.037	0.036	0.038	0.037	0.037
MAO의 양	g	4.598				0.882	0.883			7.524		7.524					
MAO의 양	ml	5.11				0.98		0.93		8.36		8.36					
촉매	mg			924	917	490	490										
증합		단독증합	공중증합														
온도	°C	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
전체 알력	bar	18.6	19.6	18.6	19.6	7.8	8.8	7.8	8.8	7.8	8.8	16.2	16.6	16.6	16.2	16.6	16.6
용매		이소부탄	이소부탄	이소부탄	이소부탄	헥산	헥산	헥산	헥산	헥산	헥산	이소부탄	이소부탄	이소부탄	이소부탄	이소부탄	이소부탄
용매의 분압	bar	13.6	13.6	13.6	13.6	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6
용매의 양	ml	3800	3800	3800	3800	1500	1500	1500	1500	1500	1500	3800	3800	3800	3800	3800	3800
교반 속도	rpm	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270
에틸렌 분압	bar	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6
수소(C2=공급물 중)	vol/pbm	3950	0	3950	0	3000	0	3000	0	3000	280	2400	150	0	2400	170	0
코모노마 유형		-	1-부텐														
코모노마 합계	ml	0	56	0	56	0	56	0	10	0	10	5	90	5	80	5	80
실행 시간	min	40	38	40	39	40	15	20	10	20	8	40	27	5	40	36	5
반응기 분할		50	50	50	50	50	52	48	52	48	51	40	9	51	40	9	-
수율	g	890	885	670	660	260	255	150	140	140	130	570	440	100	500	610	110
활성	kg PE/그램 금속	58059	61115	49489	50376	36214	94714	101050	202100	99861	249653	22494	26183	32881	19731	27293	36027
전체 활성	kg PE/그램 금속	59548	49927	51662	134733							142659		24889			24260
활성	kg pol/1g(부록)		1.09	1.11	0.80	2.08											
생산성	kg PE/그램 금속	38706	32992	24143	23679	33683	33287	33287	19956	1783	2740	13154	16376	3002			
전체 생산성	kg PE/그램 금속	38706	77412	65737	47357	68570	66574	66574	29867	13154	2740	13154	16376	3002			32752

[0417]

[표 1 - 계속]

표 1 - 계속	실시에 번호	E6-RI	E7-RI	E8-RI
촉매 유형		비자지 촉매	비자지 촉매	비자지 촉매
촉물 유형		Et(비트라하이드로인데닐)2ZrCl2	Et(비트라하이드로인데닐)2ZrCl2	(nBuCp)2ZrCl2
촉물의 Mw	g/mol	426,2	426,2	404,2
Al/Me	mol/mol	1000	1000	1000
촉물의 양	mg	3,6	1,4	2
금속의 양	mmol	0,008	0,003	0,005
MAO의 양	g	1.672	0.650	0.979
MAO의 양	ml	1.86	0.72	1.09
촉매	mg			
증합		단독증합	단독증합	단독증합
온도	°C	80	80	80
전체 압력	bar	6,4	6,4	6,4
옹매		헥산	헥산	헥산
옹매의 불압	bar	2.8	2.8	2.8
옹매의 양	ml	1500	1500	1500
교반 속도	Rpm	270	270	270
에틸렌 불압	bar	5	5	5
수소(C2=공급물 중)	vol ppm	900	900	900
코모노더 유형				
코모노더 합체	ml	0	0	0
실행 시간	min	40	60	20
번응기 분활	w%	100	100	100
수율	g	100	160	200
활성	kg PE/물 금속 ¹ h	17758	48709	121260
전체 활성	kg PE/물 금속 ¹ h	17758	48709	121260
활성	kg pol/g 촉매 ¹ h	11839	48709	40420
전체 생산성	kg PE/물 금속	11839	48709	40420

[0418]

[0419]

[2]

표 2 폴리머 분석 실시에/실행 번호		E1-RI	E1-RII	C1-RI	C1-RII	C2-RI	C2-RII	E2-RI	E2-RII	E3-RI	E3-RII	E4-RI	E4-RII	E4-RIII	E5-RI	E5-RII	E5-RIII
밀도	kg/dm ³	948	947	942	938.8	941	949.1	949.1	952.8	949							
MFR2.16		270	0.38	1,1	290	13	285	2,3	12	106		0.47					0.49
MFR 5								740		7740		660					
eta0.05 (η _{0.05})								165	680	120							
eta300 (η ₃₀₀)								4	11	5							
SHI																	
Mw		142000	120000	60000	100000	60000	125000										138000
Mn		24700	15300	18000	26000	19000	29000										29700
MWD		5,8	7,8	3,3	3,9	3,9	3,2										4,7
d10	μm					180	155										
d50	μm					435	240	110									
d90	μm					800	440	400									
C4 함량 (FTIR)	w%	0.5	0.9	1.9	1.6	1.4		0.5									0.5
용융점	°C	132.4	131.8	129.3	127.4	132.9	127.9	132.5	133.5	133.1							132.8
결정화온도	°C	116.9	116.2	114.7	113	116.9	112.6	115.7	117.6	117.1							116.8
옹용율	J/g	273	232	230			181	233	193	251	234	240					235
결정화도	%	94	80	79			62.5	80.5	66.5	86.5	81	82.5					81
BD	g/dm ³	310	350	260	130	190	240										200
회분 함량	wtppm	500	1310	910	470	320											

[0420]

[0421]

[표 2 - 계속]

표 2 - 계속 폴리머 분석 실시에/실험 번호	E6-RI	E7-RI	E8-RI
밀도	kg/dm ³	940,1	954,5
MFR 2,16		0,39	2,1
MFR 5			
eta0,05 ($\eta_{0,05}$)		56156	4686
eta300 (η_{300})		857	809
SHI			
Mw		165000	105000
Mn		41000	42000
MWD		4	2,5
d10	μm		
d50	μm		
d90	μm		
C4 함량 (FTIR)	w%		
옹옹점	°C		
결정화 온도	°C		
옹옹열	J/g		
결정화도	%		
BD	g/dm ³		
호분 함량	wppm		

[0422]

[0423]

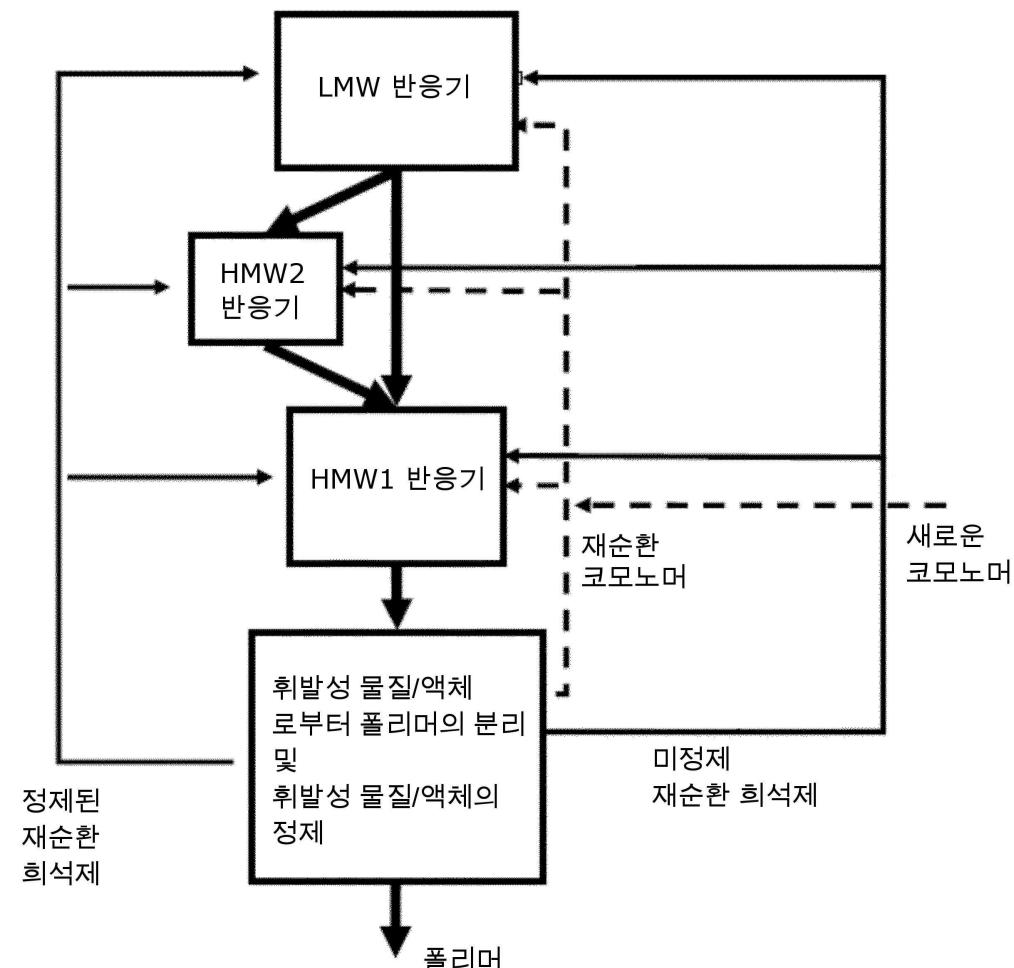
[표 3]

표 3: 이물질입자 분석		E2-RII		C2-RII	
입자 직경 (μm)	입자 개수	면적 분율 (%)	입자 개수	면적 분율 (%)	
0-20	0	56		11	
20-40	0	0	32	32	
40-60	0	0	17	47	
60-80	0	2	2	11	

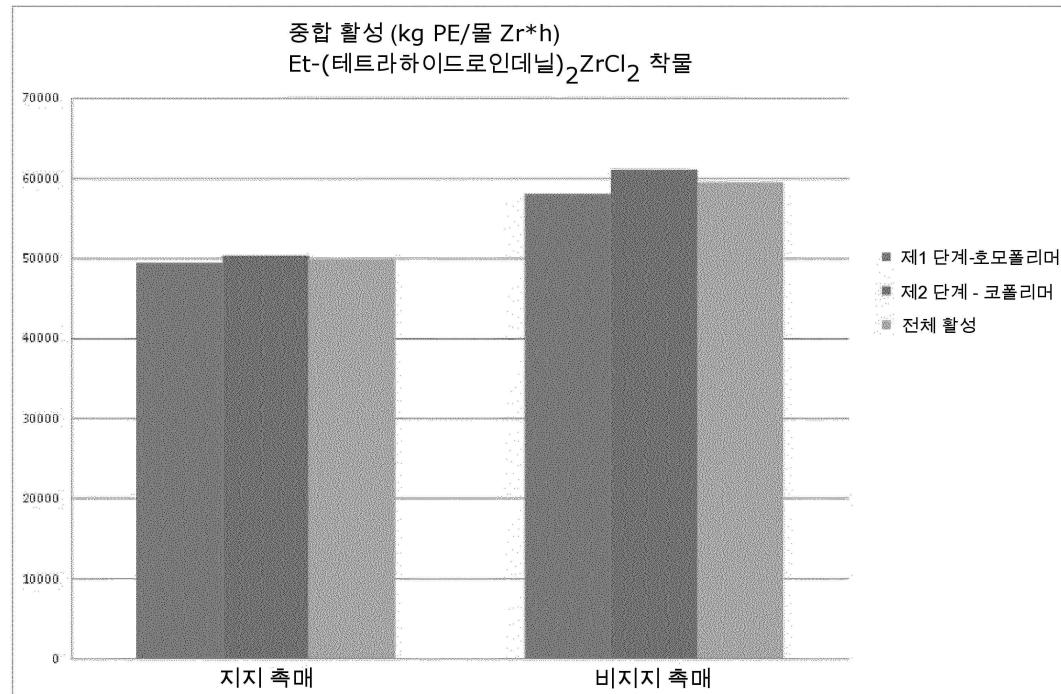
[0424]

도면

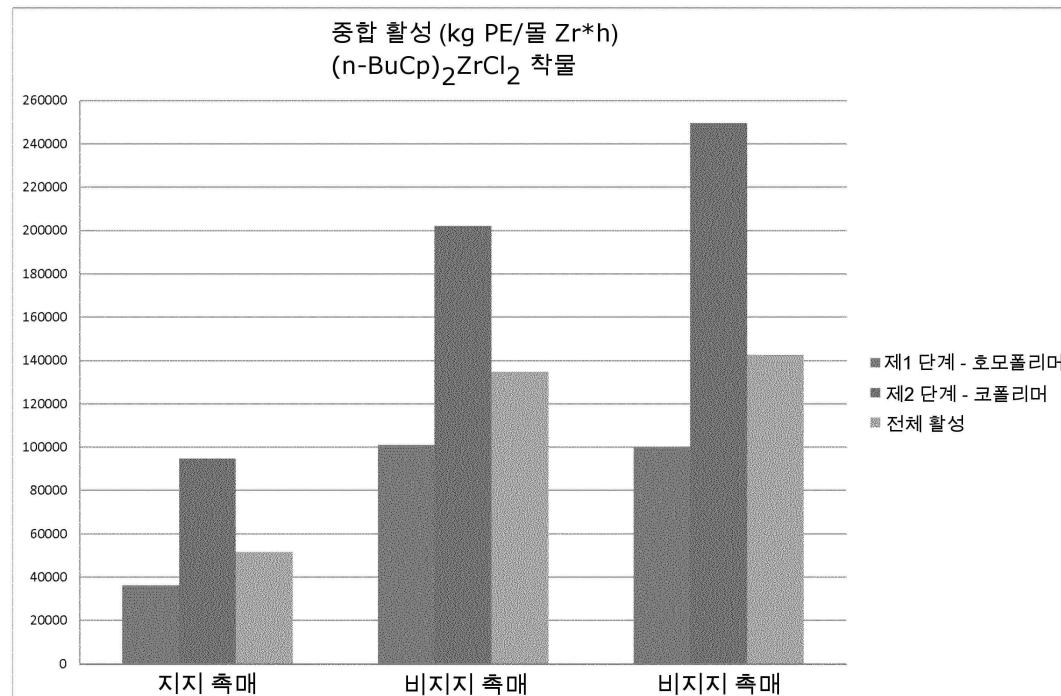
도면1



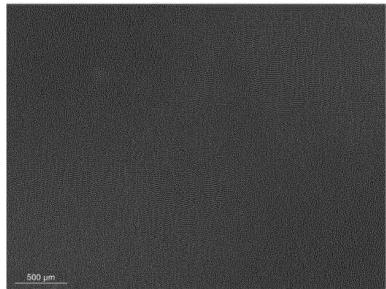
도면2



도면3



도면4a



도면4b

