(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0024252
(43) 공개일자 2024년02월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/16 (2006.01) *C08F 2/00* (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 210/16 (2013.01)
C08F 2/001 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7002664
(22) 출원일자(국제) 2022년06월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년01월23일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/067185
(87) 국제공개번호 WO 2022/268961
국제공개일자 2022년12월29일
(30) 우선권주장
21181478.5 2021년06월24일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
보레알리스 아게
오스트리아 1020 비엔나 트라브렌스트라쎄 6-8
(72) 발명자
카스트로 파스칼
핀란드 06101 포르부 보레알리스 폴리머스 오위 피오 박스 330
카넬로포울로스 바실레이오스
오스트리아 4021 린츠 세인트-페터-스트라쎄 25 보레알리스 폴리올레핀 게엠베하
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **좁은 입자 크기 분포를 갖는 올레핀 중합 방법**

(57) 요 약

본 개시내용은 올레핀을 중합하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은, 단일-부위 중합 촉매의 존재 하에, 및 임의적으로 적어도 하나의 다른 알파 올레핀 공단량체, 바람직하게는 C4-C10 알파 올레핀 공단량체의 존재 하에, 바람직하게는 다단계 중합 구성으로 에틸렌을 중합하여 중합체 성분을 제조하고; 0.5 미만, 바람직하게는 0.45 미만, 특히 0.1 내지 0.45, 보다 바람직하게는 0.15 내지 0.4의 척도 매개변수를 갖는 대수정규 분포에 의해 기술되는 생성된 폴리에틸렌 중합체 분말 또는 폴리에틸렌 공중합체 분말의 입자 크기 분포를 갖는 폴리에틸렌 중합체 또는 폴리에틸렌 공중합체를 제조하는 단계를 포함한다. 본 개시내용은 또한 (i) 전이 금속 착물; (ii) 조촉매; 및 임의적으로 (iii) 지지체, 바람직하게는 실리카 지지체를 포함하는 단일-부위 중합 촉매에 관한 것이며; 상기 단일-부위 중합 촉매는 적어도 5 MPa, 바람직하게는 적어도 5.5 MPa, 특히 6 내지 25 MPa, 더 바람직하게는 7 내지 20 MPa, 더욱 더 바람직하게는 7 내지 15 MPa의 압축 강도를 특징으로 한다. 본 개시내용은 추가로 폴리에틸렌 중합체 성분, 폴리에틸렌 중합체 또는 폴리에틸렌 공중합체의 제조에서의 단일-부위 중합 촉매의 용도; 및 0.5 미만, 바람직하게는 0.45 미만, 특히 0.1 내지 0.45, 보다 바람직하게는 0.15 내지 0.4의 척도 매개변수를 갖는 대수정규 분포에 의해 기술되는 분말 형태의 폴리에틸렌 중합체 또는 폴리에틸렌 공중합체의 입자 크기 분포를 가지며, 바람직하게는 본 발명의 방법에 의해 얻어지는, 폴리에틸렌 중합체 또는 폴리에틸렌 공중합체에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08F 4/65912 (2013.01)
C08F 4/65916 (2013.01)
C08F 4/65927 (2013.01)
C08F 2410/06 (2021.01)
C08F 2420/07 (2021.01)
C08F 2500/18 (2013.01)
C08F 2500/24 (2013.01)
(72) 발명자
수메린 빅토르
핀란드 06101 포르부 보레알리스 폴리머스 오위 피오 박스 330
아호 야니
핀란드 06101 포르부 보레알리스 폴리머스 오위 피오 박스 330

명 세 서

청구범위

청구항 1

올레핀을 중합하는 방법으로서,

단일-부위 중합 촉매의 존재 하에, 및 임의적으로 적어도 하나의 다른 알파 올레핀 공단량체의 존재 하에, 에틸렌을 중합하여 중합체 성분을 제조하고, 실험 부분에 기술된 바와 같이 결정된 0.5 미만, 바람직하게는 0.45 미만, 특히 0.1 내지 0.45, 보다 바람직하게는 0.15 내지 0.4의 척도 매개변수를 갖는 대수정규 분포에 의해 기술되는 생성된 폴리에틸렌 중합체 분말 또는 폴리에틸렌 공중합체 분말의 입자 크기 분포를 갖는 폴리에틸렌 중합체 또는 폴리에틸렌 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 2

직렬로 연결된 복수의 중합 반응기에서 올레핀을 중합하는 방법으로서,

a) 제1 중합 단계로서, 단일-부위 중합 촉매의 존재 하에, 및 임의적으로 적어도 하나의 다른 알파 올레핀 공단량체, 바람직하게는 C4-C10 알파 올레핀 공단량체의 존재 하에서, 바람직하게는 슬러리 상에서 에틸렌을 중합하여 제1 중합체 성분(A)을 형성하는 단계; 및

b) 제2 중합 단계로서, 단계 a)의 제1 중합체 성분(A) 및 임의적으로 적어도 하나의 다른 알파 올레핀 공단량체, 바람직하게는 C4-C10 알파 올레핀 공단량체의 존재 하에, 바람직하게는 기상에서 올레핀 단량체를 중합하여 제2 중합체 성분(B)을 형성하는 단계

에 의해, 실험 부분에 기술된 바와 같이 결정된 0.5 미만, 바람직하게는 0.45 미만, 특히 0.1 내지 0.45, 보다 바람직하게는 0.15 내지 0.4의 척도 매개변수를 갖는 대수정규 분포에 의해 기술되는 생성된 폴리에틸렌 중합체 분말 또는 폴리에틸렌 공중합체 분말의 입자 크기 분포를 갖는 폴리에틸렌 중합체 또는 폴리에틸렌 공중합체를 제조하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단일-부위 중합 촉매가 (i) 전이 금속 착물; (ii) 조촉매; 및 임의적으로 (iii) 지지체를 포함하고; 전이 금속 착물 (i)에 대한 조촉매 (ii)의 비의 비가 50 mol/mol 초과, 바람직하게는 60 내지 200 mol/mol, 더욱 바람직하게는 100 내지 160 mol/mol, 더욱 더 바람직하게는 110 내지 150 mol/mol인, 방법.

청구항 4

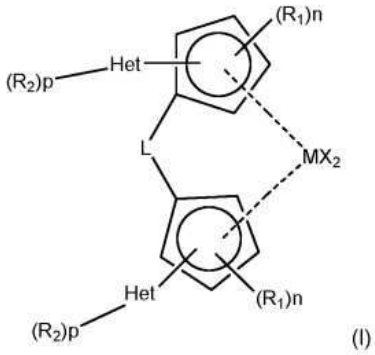
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단일-부위 중합 촉매가 (i) 전이 금속 착물; (ii) 조촉매; 및 (iii) 지지체를 포함하고, 실험 부분에 기술된 바와 같이 결정된 적어도 5 MPa, 바람직하게는 적어도 5.5 MPa, 특히 6 내지 25 MPa, 더 바람직하게는 7 내지 20 MPa, 더욱 더 바람직하게는 7 내지 15 MPa의 압축 강도를 갖는, 방법.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 전이 금속 착물 (i)이 하기 화학식 (I)의 메탈로센 착물인, 방법:



(I)

상기 식에서, 각각의 X는 시그마 공여체 리간드이고;

각각의 Het는 독립적으로 O, N 또는 S로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 모노사이클릭 또는 멀티사이클릭 헤테로방향족 또는 헤테로사이클릭 기이고;

L은 1개 또는 2개의 골격 원자가 리간드들을 연결하는 탄소, 규소 또는 게르마늄 기반 2가 가교이고;

M은 Ti, Zr 또는 Hf이고;

각각의 R_1은 동일하거나 상이하며, C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시, 벤질, O-벤질, 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 O-페닐기이고/이거나;

2개의 인접한 R^1 기는 이들이 결합된 원자와 함께 추가 고리를 형성하여, 예를 들어 CP 고리를 갖는 인데닐 고리를 형성하며, 상기 추가 고리는 최대 4 개의 기 R_3에 의해 임의적으로 치환되며;

각각의 R_3은 동일하거나 상이하며, C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시기, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이고;

각각의 n은 0 내지 3이고;

각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시기 또는 $-Si(R)_3$기이고;

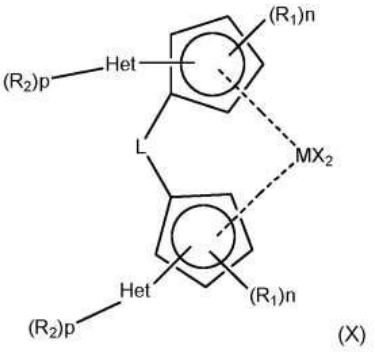
각각의 R은 C_{1-10} 알킬, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이며;

각각의 p는 0 내지 3이다.

청구항 6

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전이 금속 착물 (i)이 하기 화학식 (X)의 메탈로센 착물인, 방법:



(X)

상기 식에서, 각각의 X는 시그마 공여체 리간드이며, 예컨대 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자,

C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 1개 또는 2개의 골격 원자가 리간드들을 연결하는 탄소, 규소 또는 게르마늄 기반 2가 가교, 예컨대 -R'$_2$Si-이고, 여기서 각각의 R'은 독립적으로 C_{1-20} 하이드로카르빌, 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시로 치환된 C_{1-10} 알킬이고;

M은 Ti, Zr 또는 Hf이고;

각각의 Het는 독립적으로 O, N 또는 S로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 모노사이클릭 헤테로방향족 또는 헤테로사이클릭 기이고;

각각의 R_1은 동일하거나 상이하며 C_{1-10} 알킬기이고;

각각의 n은 1 내지 3이고;

각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 -Si(RaRbRc)기이고;

Ra는 C_{1-6} 알킬이고;

Rb는 C_{1-6} 알킬이고;

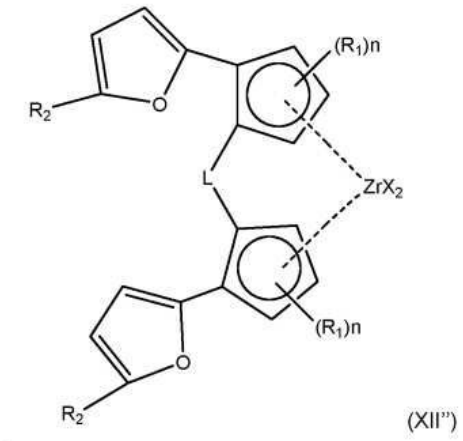
Rc는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이며;

각각의 p는 1 내지 3이다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 메탈로센 착물(X)이 하기 화학식 (XII')을 갖는, 방법:



(XII")

상기 식에서, 각각의 X는 시그마 공여체 리간드이며, 예컨대 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 (RdRe)Si-기이고;

Rd는 C_{1-10} 알킬기이고;

Re는 C_{2-10} 알케닐기이고;

각각의 R_1은 동일하거나 상이하며 C_{1-10} 알킬기이고;

각각의 n은 1 내지 3이고;

각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 -Si(R)$_3$기이고;

각각의 R은 C_{1-10} 알킬, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이다.

청구항 8

제2항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 a)가 적어도 2개의 슬러리 반응기, 바람직하게는 적어도 3개의 슬러리 반응기, 예를 들어 정확히 3개의 슬러리 반응기에서 수행되는, 방법.

청구항 9

단일-부위 중합 촉매로서,

(i) 전이 금속 착물;

(ii) 조촉매; 및

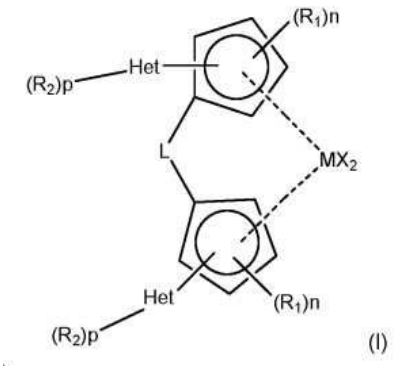
(iii) 임의적으로, 지지체, 바람직하게는 실리카 지지체

를 포함하고, 실험 부분에 기술된 바와 같이 결정된 적어도 5 MPa, 바람직하게는 적어도 5.5 MPa, 특히 6 내지 25 MPa, 더 바람직하게는 7 내지 20 MPa, 더욱 더 바람직하게는 7 내지 15 MPa의 압축 강도를 특징으로 하는, 단일-부위 중합 촉매.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전이 금속 착물 (i)이 하기 화학식 (I)의 메탈로센 착물인, 단일-부위 중합 촉매:



(I)

상기 식에서, 각각의 X는 시그마 공여체 리간드이고;

각각의 Het는 독립적으로 O, N 또는 S로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 모노사이클릭 또는 멀티사이클릭 헤테로방향족 또는 헤테로사이클릭 기이고;

L은 1개 또는 2개의 골격 원자가 리간드들을 연결하는 탄소, 규소 또는 게르마늄 기반 2가 가교이고;

M은 Ti, Zr 또는 Hf이고;

각각의 R_1은 동일하거나 상이하며, C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시, 벤질, O-벤질, 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 O-페닐기이고/이거나;

2개의 인접한 R^1 기는 이들이 결합된 원자와 함께 추가 고리를 형성하여, 예를 들어 CP 고리를 갖는 인데닐 고리를 형성하며, 상기 추가 고리는 최대 4 개의 기 R_3에 의해 임의적으로 치환되며;

각각의 R_3은 동일하거나 상이하며, C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시기, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이고;

각각의 n은 0 내지 3이고;

각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시기 또는 $-Si(R)_3$기이고;

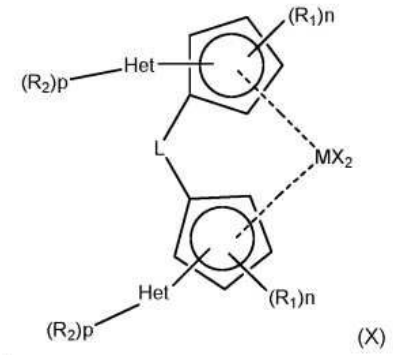
각각의 R은 C_{1-10} 알킬, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이며;

각각의 p는 0 내지 3이다.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 전이 금속 착물 (i)이 하기 화학식 (X)의 메탈로센 착물인, 단일-부위 중합 촉매:



(X)

상기 식에서, 각각의 X는 시그마 공여체 리간드이며, 예컨대 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 1개 또는 2개의 골격 원자가 리간드들을 연결하는 탄소, 규소 또는 게르마늄 기반 2가 가교, 예컨대 $-R'_2Si-$이고, 여기서 각각의 R'은 독립적으로 C_{1-20} 하이드로카르빌, 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시로 치환된 C_{1-10} 알킬이고;

M은 Ti, Zr 또는 Hf이고;

각각의 Het는 독립적으로 O, N 또는 S로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 모노사이클릭 헤테로방향족 또는 헤테로사이클릭 기이고;

각각의 R_1은 동일하거나 상이하며 C_{1-10} 알킬기이고;

각각의 n은 1 내지 3이고;

각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 $-Si(RaRbRc)$기이고;

Ra는 C_{1-6} 알킬이고;

Rb는 C_{1-6} 알킬이고;

Rc는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이며;

각각의 p는 1 내지 3이다.

청구항 12

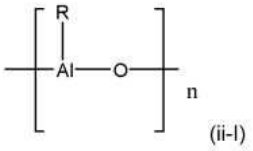
제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

전이 금속 착물 (i)에 대한 조촉매 (ii)의 비가 50 mol/mol 초과, 바람직하게는 60 내지 200 mol/mol, 더욱 바람직하게는 100 내지 160 mol/mol, 더욱 더 바람직하게는 110 내지 150 mol/mol인, 단일-부위 중합 촉매.

청구항 13

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조촉매 (ii)가 하기 화학식(ii-1)을 갖는, 단일-부위 중합 촉매:



(ii-I)

상기 식에서, n은 6 내지 20이고, R은 C1-C10-알킬, 바람직하게는 C1-C5-알킬, 또는 C3-C10-사이클로알킬, C7-C12-아릴알킬 또는 -알킬아릴 및/또는 페닐 또는 나프틸이고;

바람직하게는 상기 조촉매 (ii)가 MAO이다.

청구항 14

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 단일-부위 중합 촉매의 폴리에틸렌 중합체 성분, 폴리에틸렌 중합체, 또는 폴리에틸렌 공중합체의 제조에서의 용도로서, 이때 생성된 중합체 분말의 입자 크기 분포가 실험 부분에 기술된 바와 같이 결정된 0.5 미만의 척도 매개변수를 갖는 대수정규 분포에 의해 기술되는, 용도.

청구항 15

실험 부분에 기술된 바와 같이 결정된 0.5 미만, 바람직하게는 0.45 미만, 특히 0.1 내지 0.45, 보다 바람직하게는 0.15 내지 0.4의 척도 매개변수를 갖는 대수정규 분포에 의해 기술되는 분말 형태의 폴리에틸렌 중합체 또는 폴리에틸렌 공중합체의 입자 크기 분포를 가지며, 바람직하게는 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 정의된 방법에 의해 얻어지는, 폴리에틸렌 중합체 또는 폴리에틸렌 공중합체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시내용은 단일-부위(single-site) 중합 촉매를 사용하여 폴리에틸렌 중합체 및 공중합체를 제조하기 위한 올레핀 중합 방법에 관한 것이다. 특히, 본 개시내용은 특히 다단계 중합 공정 구성으로 올레핀을 중합하여 좁은 입자 크기 분포를 갖는 폴리에틸렌 중합체 또는 공중합체를 제조하는 것에 관한 것이다. 본 개시내용은 또한 단일-부위 중합 촉매에 관한 것이다. 본 개시내용은 또한 좁은 입자 크기 분포를 갖는 폴리에틸렌 중합체 성분, 폴리에틸렌 중합체 또는 폴리에틸렌 공중합체의 제조에 있어서 상기 단일-부위 중합 촉매의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 다단계 폴리올레핀 제조 방법(예를 들어, Borstar PE, PP 및 Spheripol PP)은 다단계 반응기 구성으로 이루어져, 원하는 기계적 특성을 갖는 수지를 쉽게 처리할 수 있도록 하기 위한 다중모드(multi-modal) 능력을 제공한다. 이러한 방법은 일련의 슬러리 루프 반응기와 그 다음의 기상 반응기의 조합을 포함하여 모든 범위의 폴리올레핀 등급을 제조할 수 있다.

[0003] 다단계 올레핀 중합 방법에서 제조된 전술한 물질의 주요 특징은, 제조 처리량을 희생하지 않고도 제품 다중모드 설계 요건을 충족하기 위한 원하는 제조 분할을 달성하는 것이다. 일반적으로, 주어진 제조 처리량에 대해 GPR 제조 분할을 늘릴 수 있으면 제품 포트폴리오가 크게 확대/향상될 수 있다.

[0004] 꽤 흔하게도, 다단계 폴리에틸렌 공정 반응기 구성에서 목표 제조 분할을 달성하는 데 있어서 제한적인 단계는, 입자상 물질의 입자 크기 분포 특징/특성 및 벌크 밀도(또한 이는 유동화된 벌크 밀도와 연결됨)와 강하게 관련되는 기상 반응기 작동성 문제(예를 들어, 불량한 유체 역학적 현상, 적절한 기체-고체 패턴 등)에서 비롯된다. 넓은 입자 크기 분포 및/또는 낮은 유동화된 벌크 밀도 값을 갖는 유동화 중합체 PE 입자는 입자 분리, 뿐만 아니라 입자 동반 현상(고체 캐리오버(carry over)라고도 알려짐)을 초래하여, GPR의 작동성 및 성능을 제한하고, 또한 생산성 제한뿐 아니라 예외적으로 높은 반응기 중단 위험을 초래한다는 것이 잘 알려져 있다.

[0005] 단일-부위 촉매를 사용할 때 목표 루프/GPR 분할 및 GPR의 우수한 작동성을 달성하는 데 많은 문제가 관찰되었다. GPR에서 제조된 중합체 입자의 넓은 입자 크기 분포와 상대적으로 낮은 유동화된 벌크 밀도의 조합은 GPR의 작동성 문제를 야기할 뿐만 아니라 목표 제품군을 제조하기 위해 원하는 제조 분할을 달성하는 데 어려움을 초

래한다.

발명의 내용

[0006] 본 개시내용의 목적은 전형적으로 직렬로 연결된 복수의 반응기를 포함하는 폴리에틸렌 중합 방법, 특히 다단계 중합 방법, 및 상기 방법에 사용하기 위한 특정 촉매 시스템을 제공하여 상기 단점들을 완화시키는 것이다.

[0007] 본 개시내용의 목적은 특정 단일-부위 중합 촉매 시스템, 상기 촉매 시스템의 용도; 독립항에 기재된 것을 특징으로 하는 올레핀 중합 방법, 및 에틸렌 (공)중합체에 의해 달성된다. 본 개시내용의 바람직한 실시형태는 종속항에 개시되어 있다.

[0008] 본 개시내용은 0.5 미만의 척도 매개변수를 갖는 대수정규 분포에 의해 기술되는 생성된 폴리에틸렌 중합체 분말 또는 폴리에틸렌 공중합체 분말의 입자 크기 분포를 갖는 폴리에틸렌 중합체 또는 폴리에틸렌 공중합체를 제조한다는 아이디어에 기초한다.

[0009] 본 개시내용의 촉매 및 방법의 장점은 폴리에틸렌 중합, 특히 에틸렌 다단계 중합 방법에서 본 개시내용의 단일-부위 촉매 시스템의 사용은 시팅(sheeting), 청킹(chunking) 및 고체 캐리오버와 관련된 GPR의 작동성 문제를 제거하며, 또한 GPR 제조 분할을 개선하고, 예를 들어 필름 적용에서 가장 중요한 최종 제품의 겔(gel) 존재를 감소시킨다는 점이다.

[0010] 따라서, 본 개시내용의 촉매 및 방법은 높은 제조 속도로 에틸렌의 (공)중합을 허용하고 생성된 중합체 입자는 높은 벌크 밀도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 개시내용은 올레핀을 중합하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은, 단일-부위 중합 촉매의 존재 하에, 및 임의적으로 적어도 하나의 다른 알파 올레핀 공단량체, 바람직하게는 C4-C10 알파 올레핀 공단량체의 존재 하에, 바람직하게는 다단계 중합 공정 구성으로 에틸렌을 중합하여 중합체 성분을 제조하고; 0.5 미만의 척도 매개변수를 갖는 대수정규 분포에 의해 기술되는 생성된 폴리에틸렌 중합체 분말 또는 폴리에틸렌 공중합체 분말의 입자 크기 분포를 갖는 폴리에틸렌 중합체 또는 폴리에틸렌 공중합체를 제조하는 단계를 포함한다.

[0012] 특히 본 개시내용은 올레핀을 중합하는 방법으로서,

[0013] a) 제1 중합 단계로서, 단일-부위 중합 촉매의 존재 하에, 및 임의적으로 적어도 하나의 다른 알파 올레핀 공단량체, 바람직하게는 C4-C10 알파 올레핀 공단량체의 존재 하에, 바람직하게는 슬러리 상에서 에틸렌을 중합하여 제1 중합체 성분(A)을 형성하는 단계; 및

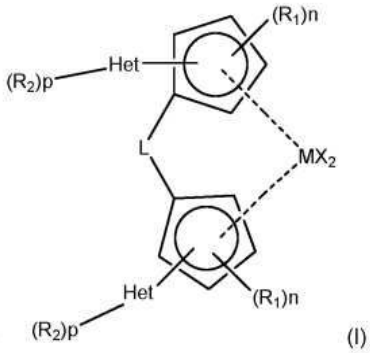
[0014] b) 제2 중합 단계로서, 단계 a)의 제1 중합체 성분(A) 및 임의적으로 적어도 하나의 다른 알파 올레핀 공단량체, 바람직하게는 C4-C10 알파 올레핀 공단량체의 존재 하에, 바람직하게는 기상에서 올레핀 단량체를 중합하여 제2 중합체 성분(B)을 형성하는 단계

[0015] 에 의해, 0.5 미만의 척도 매개변수를 갖는 대수정규 분포에 의해 기술되는 생성된 폴리에틸렌 중합체 분말 또는 폴리에틸렌 공중합체 분말의 입자 크기 분포를 갖는 폴리에틸렌 중합체 또는 폴리에틸렌 공중합체를 제조하는 것을 포함한다.

[0016] 특히 본 개시내용은 올레핀의 중합 방법으로서,

[0017] a) 제1 중합 단계로서,

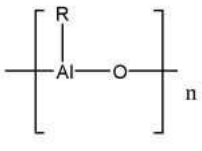
[0018] (i) 본원에 논의된 바와 같은, 하기 화학식 (I)의 메탈로센 착물:



(I)

[0019]

[0020] (ii) 본원에 논의된 바와 같은, 하기 화학식 (ii-I)의 알루미녹산 조촉매를 포함하는 조촉매:



(ii-I)

[0021]

[0022] 및 임의적으로, 13족 원소의 화합물을 포함하는 추가 조촉매; 및

[0023] (iii) 임의적으로, 지지체

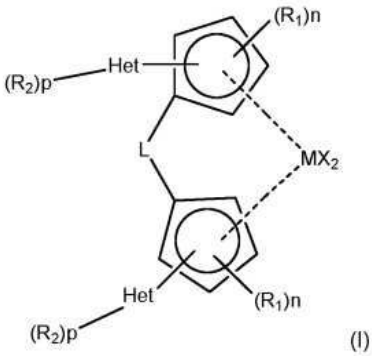
[0024] 를 포함하는 단일-부위 중합 촉매, 및 임의적으로 적어도 하나의 다른 알파 올레핀 공단량체, 바람직하게는 C4-C10 알파 올레핀 공단량체의 존재 하에, 바람직하게는 슬러리 상에서 에틸렌을 중합하여 제1 중합체 성분(A)을 형성하는 단계:

[0025] b) 제2 중합 단계로서, 단계 a)의 제1 중합체 성분(A) 및 임의적으로 적어도 하나의 다른 알파 올레핀 공단량체, 바람직하게는 C4-C10 알파 올레핀 공단량체의 존재 하에, 바람직하게는 기상에서 올레핀 단량체를 중합하여 제2 중합체 성분(B)을 형성하는 단계

[0026] 에 의해, 0.5 미만의 척도 매개변수를 갖는 대수정규 분포에 의해 기술되는 생성된 폴리에틸렌 중합체 분말 또는 폴리에틸렌 공중합체 분말의 입자 크기 분포를 갖는 폴리에틸렌 중합체 또는 폴리에틸렌 공중합체를 제조하는 것을 포함하는 방법을 제공한다.

[0027] 본 개시내용은 또한 촉매 시스템에 관한 것으로, 본 개시내용의 촉매는

[0028] (i) 본원에 논의된 바와 같은, 하기 화학식 (I)의 메탈로센 착물:



(I)

[0029]

[0030] (ii) 조촉매; 및

[0031] (iii) 지지체

[0032] 를 포함하고, 상기 단일-부위 중합 촉매는 적어도 5 MPa의 압축 강도를 가지며, 상기 전이 금속 착물 (i)에 대한 조촉매 (ii)의 비는 바람직하게는 50 mol/mol 초과, 바람직하게는 60 내지 200 mol/mol, 더욱 바람직하게는

100 내지 160 mol/mol, 더욱 더 바람직하게는 110 내지 150 mol/mol이다.

[0033] 방법

[0034] 본 개시내용은 올레핀을 중합하는 방법에 관한 것으로, 본 개시내용의 방법은 에틸렌을 중합하여 0.5 미만의 척도 매개변수를 갖는 대수정규 분포에 의해 기술되는 생성된 폴리에틸렌 중합체 분말 또는 폴리에틸렌 공중합체 분말의 입자 크기 분포를 갖는 폴리에틸렌 중합체 또는 폴리에틸렌 공중합체를 제조하는 것을 포함한다. 본 개시내용의 방법은 선택적이지만 바람직한 예비중합 단계에 이어 제1 및 제2 중합 단계를 포함한다.

[0035] 바람직하게는, 동일한 단일-부위 중합 촉매가 각 단계에서 사용되며 이상적으로는 공지된 방식으로 예비중합에서부터 후속 중합 단계로 순차적으로 전달된다.

[0036] 일반적으로, 사용되는 단일-부위 중합 촉매의 양은 촉매의 성질, 반응기 유형 및 조건, 및 중합체 생성물에 대해 원하는 특성에 따라 달라질 것이다. 당업계에 잘 알려진 바와 같이 수소가 임의의 반응기에서 중합체의 분자량을 제어하는데 사용될 수 있다.

[0037] 따라서, 직렬로 연결된 복수의 중합 반응기에서 올레핀을 중합하는 본 개시내용의 방법은,

[0038] a) 제1 중합 단계로서, 단일-부위 중합 촉매의 존재 하에, 및 임의적으로 적어도 하나의 다른 알파 올레핀 공단량체, 바람직하게는 C4-C10 알파 올레핀 공단량체의 존재 하에, 바람직하게는 슬러리 상에서 에틸렌을 중합하여 제1 중합체 성분(A)을 형성하는 단계; 및

[0039] b) 제2 중합 단계로서, 단계 a)의 제1 중합체 성분 및 임의적으로 적어도 하나의 다른 알파 올레핀 공단량체, 바람직하게는 C4-C10 알파 올레핀 공단량체의 존재 하에, 바람직하게는 기상에서 올레핀 단량체를 중합하여 제2 중합체 성분(B)을 형성하는 단계를 포함한다.

[0040] 하나의 바람직한 방법 구성은 Borstar® 유형 캐스케이드, 특히 Borstar® 2G 유형 캐스케이드, 특히 Borstar®3G 유형 캐스케이드를 기반으로 한다.

[0041] *예비중합 단계*

[0042] 중합 단계 전에 예비중합 단계가 선행할 수 있다. 예비중합의 목적은 낮은 온도 및/또는 낮은 단량체 농도에서 촉매 상에 소량의 중합체를 중합하는 것이다. 예비중합에 의해 슬러리 내 촉매의 성능을 향상시키고/시키거나 최종 중합체의 특성을 개질하는 것이 가능하다.

[0043] 예비중합 단계는 슬러리 또는 기상에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 예비중합은 슬러리에서, 바람직하게는 루프 반응기에서 수행된다.

[0044] 그 다음, 예비중합은 바람직하게는 불활성 희석제에서 수행되고, 바람직하게는 희석제는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 저비점 탄화수소 또는 이러한 탄화수소의 혼합물이다. 예비중합 단계의 온도는 전형적으로 0 내지 90 ℃, 바람직하게는 20 내지 80℃, 보다 바람직하게는 25 내지 70℃이다. 압력은 중요하지 않으며 전형적으로 1 내지 150 bar, 바람직하게는 10 내지 100 bar이다.

[0045] 선택적인 예비중합 단계에서 생성된 중합체의 양은 폴리에틸렌 중합체 성분(A)의 양(중량%)에 대해 계산된다.

[0046] 단일-부위 중합 촉매는 예비중합 단계가 존재할 때 예비중합 단계에 도입된다. 바람직하게는 예비중합 단계의 반응 생성물은 이어서 제1 반응기에 도입된다.

[0047] 본 발명의 범위 내에서 예비중합에서 생성된 중합체의 양은 최종 다중모드 (공)중합체에 대해 1 내지 7 중량% 내에 있는 것으로 이해된다. 이는 제1 중합 단계 a)에서 생성된 제1 중합체 성분(A)의 일부로 간주될 수 있다.

[0048] *제1 중합 단계 a)*

[0049] 본 개시내용의 방법에서 제1 중합 단계 a)는 에틸렌 단량체 및 임의적으로 적어도 하나의 올레핀 공단량체, 바람직하게는 C4-C10 알파 올레핀 공단량체를 중합하는 것을 포함한다.

[0050] 일 실시형태에서, 제1 중합 단계는 에틸렌을 중합하여 에틸렌 단독중합체를 생성하는 것을 포함한다.

[0051] 다른 실시형태에서, 제1 중합 단계는 에틸렌과 적어도 하나의 올레핀 공단량체를 중합하여 에틸렌 공중합체를 생성하는 것을 포함한다.

[0052] 제1 중합 단계 a)에서의 중합은 하기에 상세히 논의되는 바와 같이 단일-부위 중합 촉매의 존재 하에 수행된다.

[0053] 제1 중합 단계는 임의의 적합한 반응기 또는 일련의 반응기에서 일어날 수 있다. 제1 중합 단계는 하나 이상의 슬러리 중합 반응기(들)에서 일어날 수 있다. 바람직하게는 제1 중합 단계는 하나 이상의 슬러리 중합 반응기(들)에서, 더욱 바람직하게는 적어도 3개의 슬러리상 반응기, 예를 들어 예비중합을 수행하기 위한 슬러리상 반응기를 포함하는 정확히 3개의 슬러리상 반응기에서 일어난다.

[0054] 제1 중합 구역에서의 중합은 바람직하게는 슬러리에서 수행된다. 그 다음 중합에서 형성된 중합체 입자는 입자 내에 단편화되어 분산된 촉매와 함께 유체 탄화수소에 현탁된다. 슬러리는 교반되어 반응물이 유체로부터 입자로 전달되도록 한다.

[0055] 슬러리 중합은 일반적으로 불활성 희석제, 전형적으로 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄, 이소부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 등과 같은 탄화수소 희석제 또는 이들의 혼합물에서 일어난다. 바람직하게는 희석제는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 저비점 탄화수소 또는 이러한 탄화수소의 혼합물이다. 특히 바람직한 희석제는 아마도 소량의 메탄, 에탄 및/또는 부탄을 함유하는 프로판이다.

[0056] 슬러리의 유체 상에서의 에틸렌 함량은 2 내지 약 50 몰%, 바람직하게는 약 3 내지 약 20 몰%, 특히 약 5 내지 약 15 몰%일 수 있다. 높은 에틸렌 농도를 갖는 이점은 촉매의 생산성이 증가한다는 점이지만, 농도가 낮을 때보다 재순환되어야 하는 에틸렌이 더 많다는 단점이 있다.

[0057] 슬러리 중합의 온도는 전형적으로 50 내지 115℃, 바람직하게는 60 내지 110℃, 특히 70 내지 100℃이다. 압력은 1 내지 150 bar, 바람직하게는 10 내지 100 bar이다.

[0058] 제1 중합 단계의 압력은 전형적으로 35 내지 80 bar, 바람직하게는 40 내지 75 bar, 특히 45 내지 70 bar이다.

[0059] 제1 중합 단계에서의 체류 시간은 전형적으로 0.15 h 내지 3.0 h, 바람직하게는 0.20 h 내지 2.0 h, 특히 0.30 내지 1.5 h이다.

[0060] 때로는 유체 혼합물의 임계 온도 및 압력 초과에서 슬러리 중합을 수행하는 것이 유리하다. 이러한 작동은 US-A-5391654에 기술되어 있다. 그러한 작동에서, 온도는 전형적으로 85 내지 110℃, 바람직하게는 90 내지 105℃이고, 압력은 40 내지 150 bar, 바람직하게는 50 내지 100 bar이다.

[0061] 슬러리 중합은 슬러리 중합에 사용되는 임의의 공지된 반응기에서 수행될 수 있다. 이러한 반응기는 연속 교반 탱크 반응기 및 루프 반응기를 포함한다. 루프 반응기에서 중합을 수행하는 것이 특히 바람직하다. 루프 반응기에서 슬러리는 순환 펌프를 사용하여 폐쇄된 파이프를 따라 고속으로 순환된다. 루프 반응기는 일반적으로 당업계에 알려져 있으며, 예를 들어 US A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 및 US-A-5391654에 제공되어 있다.

[0062] 슬러리는 연속적으로 또는 간헐적으로 반응기로부터 인출될 수 있다. 간헐적 인출의 바람직한 방법은 농축된 슬러리의 배치(batch)를 반응기로부터 인출하기 전에 슬러리가 농축되도록 하는 침전 레그(settling leg)를 사용하는 것이다. 침전 레그의 사용은 특히 US-A-3374211, US-A-3242150 및 EP-A-1310295에 개시되어 있다. 연속적인 인출은 특히 EP-A-891990, EP-A-1415999, EP-A-1591460 및 WO-A-2007/025640에 개시되어 있다. 연속적인 인출은 EP-A-1310295, EP-A-1591460 및 EP3178853B1에 개시된 바와 같이 유리하게는 적합한 농축 방법과 조합된다.

[0063] 당업계에 공지된 바와 같이 중합체의 분자량을 제어하기 위해 수소가 반응기에 공급될 수 있다. 또한, 하나 이상의 알파-올레핀 공단량체를 반응기에 첨가하여 중합체 생성물의 밀도를 제어할 수 있다. 이러한 수소 및 공단량체 공급물의 실제 양은 사용되는 촉매와 생성된 중합체의 원하는 용융 지수(또는 분자량) 및 밀도(또는 공단량체 함량)에 따라 달라진다.

[0064] *제2 중합 단계*

[0065] 제1 중합 단계로부터 제1 중합체 성분은 제2 중합 단계로 전달된다.

[0066] 제2 중합 단계 b)에서의 중합은 하기에 상세히 논의되는 바와 같이 단일-부위 중합 촉매의 존재 하에 수행된다.

[0067] 본 개시내용의 방법에서 제2 중합 단계 b)는 에틸렌 단량체와 임의적으로 적어도 하나의 다른 알파 올레핀 공단량체, 바람직하게는 C4-C10 알파 올레핀 공단량체를 중합하는 것을 포함한다.

[0068] 일 실시형태에서, 제2 중합 단계는 에틸렌과 1-헥센 및 임의적으로 적어도 하나의 올레핀 공단량체를 중합하여 각각 폴리에틸렌 공중합체 또는 에틸렌 삼원공중합체를 생성하는 것을 포함한다.

[0069] 제2 중합 단계는 바람직하게는 하나 이상의 기상 중합 반응기(들)에서 일어난다.

[0070] 기상 중합은 전형적으로 기상 반응기(GPR)라고도 알려진 기체-고체 유동층에서 수행된다. 기체 고체 올레핀 중합 반응기는 중합체 설계에서의 상대적으로 높은 유연성 및 다양한 촉매 시스템의 사용을 허용하므로 에틸렌 및 프로필렌과 같은 알파-올레핀의 중합에 일반적으로 사용된다. 일반적인 기체 고체 올레핀 중합 반응기 변형은 유동층 반응기이다.

[0071] 기체 고체 올레핀 중합 반응기는 기체 올레핀 단량체(들)를 폴리올레핀 분말 입자로 이종상 중합하기 위한 중합 반응기이며, 이는 3개의 구역을 포함한다: 하부 구역에서는 유동화 가스가 반응기로 도입되고; 보통 일반적 원통 형상을 갖는 중간 구역에서는 유동화 가스에 존재하는 올레핀 단량체(들)가 중합되어 중합체 입자를 형성하며; 상부 구역에서는 유동화 가스가 반응기로부터 인출된다. 특정 유형의 기체 고체 올레핀 중합 반응기에서는 유동화 그리드(분배판이라고도 함)가 하부 구역을 중간 구역으로부터 분리한다. 특정 유형의 기체 고체 올레핀 중합 반응기에서, 상부 구역은 중간 구역에 비해 팽창 직경으로 인해 유동화 가스가 팽창하고 가스가 폴리올레핀 분말로부터 이탈되는 이탈 구역 또는 동반 구역을 형성한다.

[0072] 조밀한 상은 중합체 입자의 형성으로 인해 벌크 밀도가 증가된 기체 고체 올레핀 중합 반응기의 중간 구역 내의 영역을 나타낸다. 특정 유형의 기체 고체 올레핀 중합 반응기, 즉 유동층 반응기에서, 조밀한 상은 유동층에 의해 형성된다.

[0073] 기상 중합의 온도는 전형적으로 40 내지 120℃, 바람직하게는 50 내지 100℃, 보다 바람직하게는 65 내지 90℃이다.

[0074] 기상 중합의 압력은 전형적으로 3 내지 40 bar, 바람직하게는 5 내지 35 bar, 더욱 바람직하게는 10 내지 32 bar, 더욱 더 바람직하게는 15 내지 30 bar이다.

[0075] 기상 중합의 체류 시간은 1.0 h 내지 4.5 h, 바람직하게는 1.5 h 내지 4.0 h, 특히 2.0 내지 3.5 h이다.

[0076] 기상 반응기에서의 중합체 제조 속도는 10 tn/h 내지 65 tn/h, 바람직하게는 12 tn/h 내지 58 tn/h, 특히 13 tn/h 내지 52.0 tn/h일 수 있으며, 따라서 기상 반응기로부터의 총 중합체 인출 속도는 15 tn/h 내지 100 tn/h, 바람직하게는 18 tn/h 내지 90 tn/h, 특히 20 tn/h 내지 80.0 tn/h일 수 있다.

[0077] 제조 분할(% 제2 중합체 성분(B)/% 제1 중합체 성분(A))은 0.65 내지 2.5, 바람직하게는 0.8 내지 2.3, 가장 바람직하게는 1.0 내지 1.65일 수 있다.

[0078] 기상 중합은 기상 중합에 사용되는 임의의 공지된 반응기에서 수행될 수 있다. 이러한 반응기는 유동층 반응기, 고속 유동층 반응기 또는 침전층 반응기 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 반응기들의 조합이 사용하는 경우 중합체는 하나의 중합 반응기에서 다른 중합 반응기로 전달된다. 또한, 중합 단계로부터의 중합체의 일부 또는 전체가 이전 중합 단계로 복귀될 수 있다.

[0079] 중합체를 후속 중합 단계에 도입하기 전에 중합체로부터 이전 중합 단계의 반응물을 제거하는 것이 보통 바람직하다. 이는 바람직하게는 중합체를 하나의 중합 단계에서 다른 중합 단계로 전달할 때 수행된다.

[0080] 단일-부위 중합 촉매

[0081] 본 개시내용의 방법에 이용되는 중합 촉매는 단일-부위 메탈로센 촉매이다. 단일-부위 중합 촉매는 전형적으로 (i) 전이 금속 착물, (ii) 조촉매, 및 임의적으로 (iii) 지지체를 포함한다.

[0082] 바람직하게는 제1 및 제2 중합 단계는 동일한 단일-부위 촉매, 바람직하게는 동일한 메탈로센 촉매를 사용하여, 즉 이의 존재 하에 수행된다.

[0083] 촉매는 당업계에 공지된 임의의 수단에 의해 제1 반응기로 전달될 수 있다. 예를 들어, 촉매를 희석제에 현탁시키고 이를 슬러리로 유지하거나, 촉매를 그리스와 오일의 점성 혼합물과 혼합하여 생성된 페이스트를 중합 구역에 공급하거나, 또는 촉매가 침전되어 이렇게 얻은 촉매 머드의 일부를 중합에 도입되도록 하는 것이 가능하다.

[0084] 본 개시내용의 방법은 단일-부위 촉매작용을 이용한다. 지글러 나타 촉매작용과 대조적으로 단일-부위 촉매작용을 사용하여 제조된 폴리에틸렌 공중합체는 지글러 나타 물질과 구별되도록 하는 특징적인 특징을 갖는다. 특히, 공단량체 분포가 더 균질하다. 이는 TREF 또는 Crystaf 기술을 사용하여 보여질 수 있다. 촉매 잔류물은 또한 사용된 촉매를 나타낼 수 있다. 예를 들어 지글러 나타 촉매는 Zr 또는 Hf족(IV) 금속을 함유하지 않을 것이다.

[0085] 본 발명의 단일-부위 중합 촉매는 바람직하게는 적어도 5 MPa, 바람직하게는 적어도 5.5 MPa, 특히 6 내지 25 MPa, 더 바람직하게는 7 내지 20 MPa, 더욱 더 바람직하게는 7 내지 15 MPa의 압축 강도를 갖는다.

[0086] 압축 강도는, 전형적으로 불활성 분위기 하에 압축 시험기에 의해 임의의 10개 이상의 입자, 예를 들어 정확히 10개의 입자의 개별적인 파쇄 강도를 측정하고, 중합 촉매의 압축 강도로서 측정값의 평균 값을 계산함으로써 결정될 수 있다. 측정의 평균 값은 바람직하게는 통계적 특이값을 제거한 후에 계산된다. 파쇄 강도는 Shimadzu Seisakusho Ltd.에 의해 제조된 마이크로-압축 시험기 MCT-510을 사용하여 측정될 수 있다.

[0087] 본 발명의 단일-부위 중합 촉매는 바람직하게는 50 mol/mol 초과, 바람직하게는 60 내지 200 mol/mol, 더욱 바람직하게는 100 내지 160 mol/mol, 더욱 더 바람직하게는 110 내지 150 mol/mol의 전이 금속 착물 (i)에 대한 조촉매 (ii)의 비의 비를 갖는다.

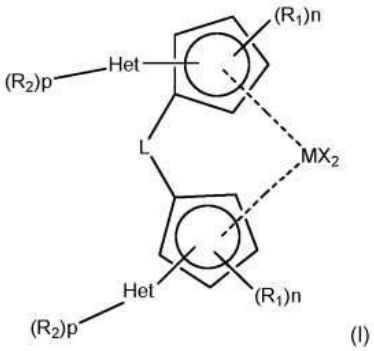
[0088] 전이 금속 착물 (i)

[0089] 전이 금속 착물은 주기율표(IUPAC 2007)의 3족 내지 10족의 전이 금속(M) 또는 악티늄족 또는 란탄족의 전이 금속(M)을 포함한다.

[0090] 본 발명에 따른 용어 "전이 금속 착물"은 적어도 하나의 유기(배위) 리간드를 갖고 단독으로 또는 조촉매와 함께 촉매 활성을 나타내는 전이 금속의 임의의 메탈로센 또는 비-메탈로센 화합물을 포함한다. 전이 금속 화합물은 당업계에 잘 알려져 있으며, 본 발명은 주기율표(IUPAC 2007)의 3족 내지 10족의 금속 화합물, 예를 들어 3족 내지 7족, 또는 3족 내지 6족, 예컨대 4족 내지 6족의 금속 화합물, 뿐만 아니라 란탄족 또는 악티늄족의 금속 화합물을 포함한다.

[0091] 가장 바람직하게는, 전이 금속 착물 (i)은 상기 정의된 바와 같이 전이 금속 화합물을 포함하는 메탈로센 착물이다.

[0092] 본 개시내용의 메탈로센 착물은 하기 화학식 (I)의 구조를 가질 수 있으며:

[0093] 

(I)

[0094] 상기 식에서, 각각의 X는 시그마 공여체 리간드이고;

[0095] 각각의 Het는 독립적으로 O, N 또는 S로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 모노사이클릭 또는 멀티사이클릭 헤테로방향족 또는 헤테로사이클릭 기이고;

[0096] L은 1개 또는 2개의 골격 원자가 리간드들을 연결하는 탄소, 규소 또는 게르마늄 기반 2가 가교이고;

[0097] M은 Ti, Zr 또는 Hf이고;

[0098] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며, C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시, 벤질, O-벤질, 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 O-페닐기이고/이거나;

[0099] 2개의 인접한 R^1 기는 이들이 결합된 원자와 함께 추가 고리를 형성하여, 예를 들어 Cp 고리를 갖는 인데닐 고리를 형성하며, 상기 추가 고리는 최대 4 개의 기 R_3에 의해 임의적으로 치환되며;

[0100] 각각의 R_3은 동일하거나 상이하며, C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시기, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이고;

[0101] 각각의 n은 0 내지 3이고;

[0102] 각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시기 또는 $-Si(R)_3$기이고;

[0103] 각각의 R은 C_{1-10} 알킬, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이며;

[0104] 각각의 p는 0 내지 3이다.

[0105] 다음의 바람직한 옵션은 본원의 모든 일반 화학식에 적용된다.

[0106] M은 바람직하게는 Zr 또는 Hf, 더욱 바람직하게는 Zr이다.

[0107] 각각의 X는 독립적으로 시그마-공여체 리간드이다. 따라서 각각의 X는 동일하거나 상이할 수 있으며, 바람직하게는 수소 원자, 할로겐 원자, 선형 또는 분지형, 환형 또는 비환형 C_{1-20}-알킬 또는 C_{1-20}-알콕시기, C_{6-20}-아릴기, C_{7-20}-알킬아릴기 또는 C_{7-20}-아릴알킬기이다.

[0108] 일 실시형태에서, X 기는 트리하이드로카르빌실릴, C_{1-10}-알콕시, C_{1-10}-C알콕시-C_{1-10}-알킬- 또는 아미도 기일 수 있다.

[0109] 할로겐이라는 용어는 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도 기, 바람직하게는 클로로 기를 포함한다.

[0110] 관심 있는 아미도 기는 $-NH_2$, $-NHC_{1-6}$ 알킬 또는 $-N(C_{1-6}$ 알킬$)_2$이다.

[0111] 더욱 바람직하게는, 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이다.

[0112] 더욱 더 바람직하게는, 각각의 X는 독립적으로 할로겐 원자, 선형 또는 분지형 C_{1-4}-알킬 또는 C_{1-4}-알콕시 기, 페닐 또는 벤질 기이다.

[0113] 가장 바람직하게는, 각각의 X는 독립적으로 염소, 벤질, 사이클로헥실 또는 메틸 기이다.

[0114] 바람직하게는, 두 X 기는 모두 동일하다.

[0115] 두 X 기 모두에 대한 가장 바람직한 옵션은 2개의 염화물, 2개의 메틸 또는 2개의 벤질 기이다.

[0116] L은 탄소, 규소 또는 게르마늄을 기반으로 한 가교이다. 2개의 리간드 사이에는 1 내지 2개의 골격 연결 원자, 예를 들어 리간드-C-리간드(1개의 골격 원자) 또는 리간드-Si-Si-리간드(2개의 골격 원자)와 같은 구조가 있다.

[0117] 가교 원자는 다른 기를 보유할 수 있다. 예를 들어, 적합한 가교 리간드 L은 $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$로부터 선택되며, 여기서 각각의 R'은 독립적으로 수소 원자, 또는 주기율표 14 내지 16족의 하나 이상의 헤테로원자 또는 불소 원자를 임의적으로 함유하는 C_1-C_{20}-하이드로카르빌 기이거나, 또는 임의적으로 2개의 R' 기는 함께 고리를 형성할 수 있다. 일 실시형태에서, R'는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알콕시로 치환된 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬일 수 있다.

[0118] 주기율표의 14 내지 16족에 속하는 용어 헤테로원자에는 예를 들어 Si, N, O 또는 S가 포함된다.

[0119] 바람직하게는 L은 $-R'_2Si-$, 에틸렌 또는 메틸렌이다.

[0120] 화학식 $-R'_2Si-$에서, 각각의 R'은 바람직하게는 독립적으로 C_1-C_{20}-하이드로카르빌 기이다. 따라서 용어 C_{1-20}-하이드로카르빌 기에는 C_{1-20}-알킬, C_{2-20}-알케닐, C_{2-20}-알키닐, C_{3-20}-사이클로알킬, C_{3-20}-사이클로알케닐, C_{6-20}-아릴 기, C_{7-20}-알킬아릴 기 또는 C_{7-20}-아릴알킬 기, 또는 물론 알킬로 치환된 사이클로알킬과 같은 이들 기의 혼합물이 포함된다. 달리 언급되지 않는 한, 바람직한 C_{1-20}-하이드로카르빌 기는 C_{1-20}-알킬, C_{2-20}알케닐, C_{4-20}-사이클로알킬, C_{5-20}-사이클로알킬-알킬 기, C_{7-20}-알킬아릴 기, C_{7-20}-아릴알킬 기 또는 C_{6-20}-아릴 기이다.

[0121] 일 실시형태에서, 화학식 $--R'_2Si-$는 실라사이클로부탄, 실라사이클로펜탄 또는 9-실라플루오렌과 같은 실라사이클로알칸디일을 나타낸다.

[0122] 바람직하게는, 두 R' 기는 모두 동일하다. R'가 C_1-C_{10}-하이드로카르빌, 또는 탄소 원자 1 내지 10개의 알콕시로

치환된 탄소 원자 1 내지 10개의 알킬인 경우가 바람직하다. 바람직한 R' 기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, tert-부틸, 이소부틸, C_{2-10}알케닐, C_{3-8}-사이클로알킬, 사이클로헥실메틸, 페닐 또는 벤질이고, 더욱 바람직하게는 각각의 R'는 독립적으로 C_1-C_6-알킬, C_{2-10}알케닐, C_{5-6}-사이클로알킬 또는 페닐 기이고, 가장 바람직하게는 R' 둘 다 메틸이거나 하나는 메틸이고 다른 하나는 사이클로헥실이다. 가장 바람직하게는 가교는 $-Si(CH_3)_2-$이다.

[0123] Het 기는 동일하거나 상이할 수 있으며, 바람직하게는 동일할 수 있다. Het 기는 독립적으로 O, N 또는 S로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 모노사이클릭 또는 멀티사이클릭 헤테로방향족 또는 헤테로사이클릭 기이다. N이 고리에 존재하는 경우, 고리의 구조에 따라 H 또는 C_{1-6} 알킬기를 가질 수 있다.

[0124] 바람직하게는 Het 기는 모노사이클릭이다. 바람직하게는 Het 기는 헤테로방향족이다. 바람직하게는 Het 기는 모노사이클릭 헤테로방향족 기이다. 바람직하게는 Het 기는 5원 또는 6원 헤테로방향족 또는 헤테로사이클릭 고리 구조이다.

[0125] 바람직한 Het 기는 푸라닐, 테트라하이드로푸라닐, 티오페닐, 피리딜, 피페리디닐 또는 피롤을 포함한다.

[0126] Het 고리에 하나의 헤테로원자가 있는 경우가 바람직하다. 헤테로원자가 O 또는 S, 바람직하게는 O인 것이 바람직하다. Het가 푸라닐인 것이 가장 바람직하다. Het 기의 사이클로펜타디에닐 고리에 대한 연결이 헤테로원자에 인접한 탄소에 있는 경우가 바람직하다. Cp 기의 Het 고리에 대한 연결이 링커 L에 인접한 탄소에 있는 경우가 바람직하다.

[0127] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며, C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시, 벤질, O-벤질(즉, OBz), C_{6-10} 아릴, OC_{6-10} 아릴, 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 O-페닐기이고/이거나;

[0128] 2개의 인접한 R^1 기는 이들이 결합된 원자와 함께 추가 고리를 형성하여, 예를 들어 Cp 고리를 갖는 인데닐 고리를 형성하며, 상기 추가 고리는 최대 4 개의 기 R_3에 의해 임의적으로 치환된다.

[0129] 그러나 융합된 고리가 존재하지 않고 이에 따라 리간드가 2개의 사이클로펜타디에닐 고리를 포함하는 것이 바람직하다.

[0130] 각각의 R_1은 바람직하게는 C_{1-6} 알킬기, C_{1-6} 알콕시, 벤질, 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이다.

[0131] 더욱 바람직하게는 R_1은 메틸, 에틸 또는 tert-부틸 기와 같은 C_{1-6} 알킬기이다.

[0132] 아래첨자 "n"은 바람직하게는 1 또는 2이고, 즉 고리가 치환되는 경우가 바람직하다. n이 2인 경우, R_1이 메틸인 것이 바람직하다. n이 1인 경우, R_1이 t-Bu인 것이 바람직하다.

[0133] n이 1보다 크면, R_1 기가 동일한 C 원자에 결합되지 않는 것이 바람직하다.

[0134] n=2인 경우, R_1 기는 바람직하게는 인접한다. n=2인 경우, R_1 기는 바람직하게는 가교 L에 인접한 탄소 및 다음 탄소에 부착된다.

[0135] n=1인 경우, R_1 기는 링커 L 또는 Het 기에 인접하지 않는 것이 바람직하다.

[0136] 각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시기 또는 $-Si(R)_3$기이다. R_2가 $-Si(R)_3$ 기인 것이 바람직하다.

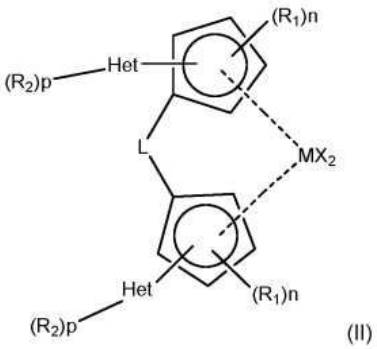
[0137] 각각의 R은 독립적으로 C_{1-6} 알킬, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이다. 따라서 각각의 R 기는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0138] R 기는 바람직하게는 페닐 또는 C_{1-4} 알킬, 특히 메틸 또는 페닐이다. 일 실시형태에서 하나의 R은 페닐이고 다른 R 기는 메틸과 같은 C_{1-4} 알킬이다. 다른 실시형태에서, 모든 R 기는 C_{1-4} 알킬기이다. $-SiPhMe_2$ 또는 $SiMe_3$를 사용하는 것이 바람직하다.

[0139] p가 0 또는 1인 것이 바람직하고, p=1인 것이 더 바람직하다.

[0140] p가 0이 아닌 경우, R_2 치환기는 바람직하게는 헤테로원자에 인접한 탄소 상에 존재한다. R2 기가 Cp 고리에 대한 연결과 동일한 탄소 원자에 결합하지 않는 것이 바람직하다. Het 기가 푸라닐인 경우, Het 고리가 O에 인접한 2개의 탄소를 통해 Cp 고리 및 Het 기(존재하는 경우)에 연결되는 것이 바람직하다.

[0141] 본 발명에 사용되는 착물은 바람직하게는 하기 화학식 (II)를 가지며:

[0142] 

(II)

[0143] 상기 식에서, 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0144] 각각의 Het는 독립적으로 O, N 또는 S로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 모노사이클릭 또는 멀티사이클릭 헤테로방향족 또는 헤테로사이클릭 기이고;

[0145] L은 $-R'_2C-$, 또는 $-R'_2Si-$이고, 여기서 각각의 R'은 독립적으로 C1-20 하이드로카르빌, 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시로 치환된 C1-10 알킬이고;

[0146] M은 Ti, Zr 또는 Hf이고;

[0147] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며, C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시, 벤질, O-벤질, 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 O-페닐기이고/이거나;

[0148] 2개의 인접한 R^1 기는 이들이 결합된 원자와 함께 추가 고리를 형성하여, 예를 들어 Cp 고리를 갖는 인데닐 고리를 형성하며, 상기 추가 고리는 최대 4 개의 기 R_3에 의해 임의적으로 치환되며;

[0149] 각각의 R_3은 동일하거나 상이하며, C_{1-6} 알킬기, C_{1-6} 알콕시기, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이고;

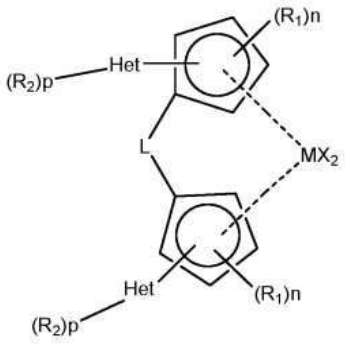
[0150] 각각의 n은 0 내지 3이고;

[0151] 각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시기 또는 $-Si(R)_3$기이고;

[0152] 각각의 R은 C_{1-10} 알킬, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이며;

[0153] 각각의 p는 0 내지 3이다.

[0154] 본 개시내용의 메탈로센 착물은 바람직하게는 하기 화학식 (III)을 가지며:



(III)

[0155]

[0156] 상기 식에서, 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0157] 각각의 Het는 독립적으로 O, N 또는 S로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 모노사이클릭 또는 멀티사이클릭 헤테로방향족 또는 헤테로사이클릭 기이고;

[0158] L은 $-R'_2C-$, 또는 $-R'_2Si-$이고, 여기서 각각의 R'은 독립적으로 C1-20 하이드로카르빌, 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시로 치환된 C1-10 알킬이고;

[0159] M은 Ti, Zr 또는 Hf이고;

[0160] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며, C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시, 벤질, O-벤질, 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 O-페닐기이고;

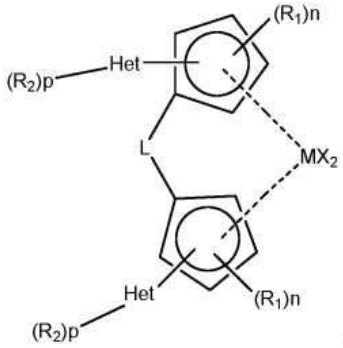
[0161] 각각의 n은 0 내지 3이고;

[0162] 각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 C_{1-6} 알킬기, C_{1-6} 알콕시기 또는 $-Si(R)_3$기이고;

[0163] 각각의 R은 C_{1-6} 알킬, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이며;

[0164] 각각의 p는 0 내지 3이다.

[0165] 본 개시내용의 메탈로센 착물은 바람직하게는 하기 화학식 (IV)을 가지며:



(IV)

[0166]

[0167] 상기 식에서, 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0168] 각각의 Het는 독립적으로 O, N 또는 S로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 모노사이클릭 헤테로방향족 기이고;

[0169] L은 $-R'_2C-$, 또는 $-R'_2Si-$이고, 여기서 각각의 R'은 독립적으로 C1-20 하이드로카르빌, 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시로 치환된 C1-10 알킬이고;

[0170] M은 Ti, Zr 또는 Hf이고;

[0171] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며 C_{1-6} 알킬기 또는 C_{1-6} 알콕시기이고;

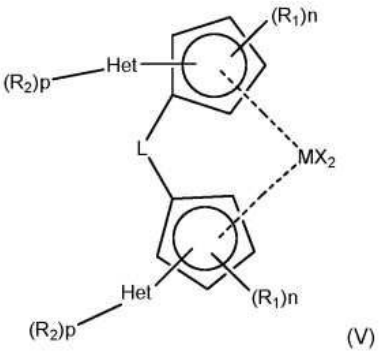
[0172] 각각의 n은 0 내지 3이고;

[0173] 각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 C_{1-6} 알킬기, C_{1-6} 알콕시기 또는 $-Si(R)_3$기이고;

[0174] 각각의 R은 독립적으로 C_{1-6} 알킬, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이며;

[0175] 각각의 p는 0 내지 3이다.

[0176] 본 개시내용의 메탈로센 착물은 바람직하게는 하기 화학식 (V)을 가지며:



(V)

[0177]

[0178] 상기 식에서, 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0179] 각각의 Het는 독립적으로 O 또는 S로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 모노사이클릭 헤테로방향족 또는 헤테로사이클릭 기이고;

[0180] L은 $-R'_2Si-$이고, 여기서 각각의 R'은 독립적으로 C_{1-20} 하이드로카르빌, 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시로 치환된 C_{1-10} 알킬이고;

[0181] M은 Ti, Zr 또는 Hf이고;

[0182] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며 C_{1-6} 알킬기 또는 C_{1-6} 알콕시기이고;

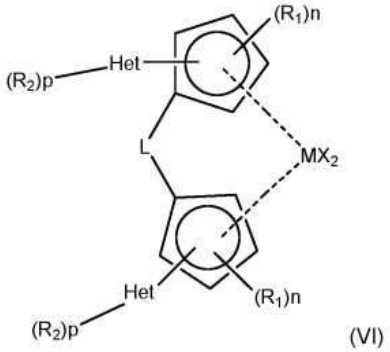
[0183] 각각의 n은 1 내지 2이고;

[0184] 각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 C_{1-6} 알킬기, C_{1-6} 알콕시기 또는 $-Si(R)_3$기이고;

[0185] 각각의 R은 C_{1-10} 알킬, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이며;

[0186] 각각의 p는 0 내지 1이다.

[0187] 본 발명에 사용되는 착물은 바람직하게는 하기 화학식 (VI)를 가지며:



(VI)

[0188]

[0189] 상기 식에서, 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0190] 각각의 Het는 독립적으로 O 또는 S로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 모노사이클릭 헤테로방향족 또는 헤테로사이클릭 기이고;

[0191] L은 $-R'_2Si-$이고, 여기서 각각의 R'는 독립적으로 C_{1-10} 알킬, C_{3-8} 사이클로알킬 또는 C_{2-10} 알케닐이고;

[0192] M은 Ti, Zr 또는 Hf이고;

[0193] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며 C_{1-6} 알킬기이고;

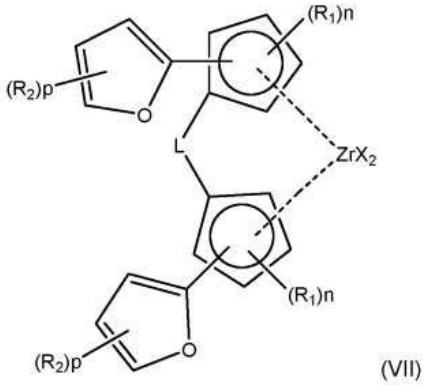
[0194] 각각의 n은 1 내지 2이고;

[0195] 각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 $-Si(R)_3$기이고;

[0196] 각각의 R은 C_{1-10} 알킬, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이며;

[0197] 각각의 p는 0 내지 1이다.

[0198] 본 개시내용의 메탈로센 착물은 바람직하게는 하기 화학식 (VII)을 가지며:

[0199] 

(VII)

[0200] 상기 식에서, 각각의 X는 시그마 공여체 리간드이며, 예컨대 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0201] L은 1개 또는 2개의 골격 원자가 리간드들을 연결하는 탄소, 규소 또는 게르마늄 기반 2가 가교, 예컨대 $-R'_2Si-$이고, 여기서 각각의 R'은 독립적으로 C_{1-20} 하이드로카르빌, 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시로 치환된 C_{1-10} 알킬이고;

[0202] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며 C_{1-6} 알킬기이고;

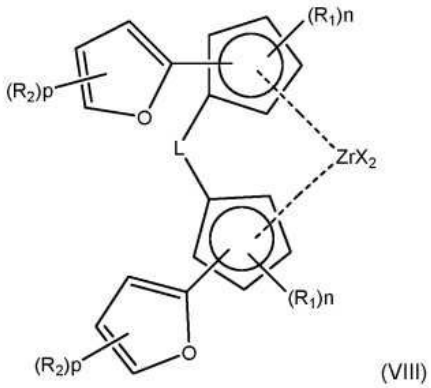
[0203] 각각의 n은 0 내지 3이고;

[0204] 각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 C_{1-6} 알킬기 또는 $-Si(R)_3$기이고;

[0205] 각각의 R은 C_{1-10} 알킬, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이며;

[0206] 각각의 p는 0 내지 3이다.

[0207] 본 개시내용의 메탈로센 착물은 바람직하게는 하기 화학식 (VIII)을 가지며:

[0208] 

(VIII)

[0209] 상기 식에서, 각각의 X는 시그마 공여체 리간드이며, 예컨대 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0210] L은 1개 또는 2개의 골격 원자가 리간드들을 연결하는 탄소, 규소 또는 게르마늄 기반 2가 가교, 예컨대 $-R'_2Si-$이고, 여기서 각각의 R'은 독립적으로 C_{1-20} 하이드로카르빌, 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시로 치환된 C_{1-10} 알킬이고;

[0211] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며 C_{1-6} 알킬기이고;

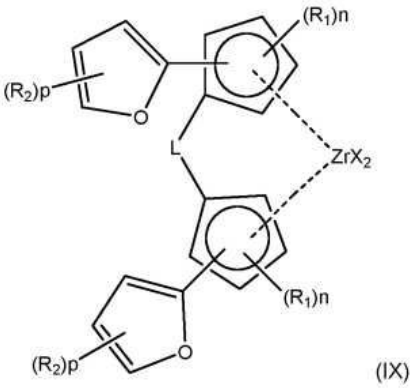
[0212] 각각의 n은 1 내지 2이고;

[0213] R_2는 $-Si(R)_3$ 알킬기이고;

[0214] 각각의 R은 C_{1-10} 알킬, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이고;

[0215] 각각의 p는 1이다.

[0216] 본 개시내용의 메탈로센 착물은 바람직하게는 하기 화학식 (IX), 예컨대 하기 화학식 (IX')을 가지며:

[0217] 

(IX)

[0218] 상기 식에서, 각각의 X는 시그마 공여체 리간드이며, 예컨대 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0219] L은 Me_2Si- 또는 $(Me)C_{2-10}$-알케닐Si이고;

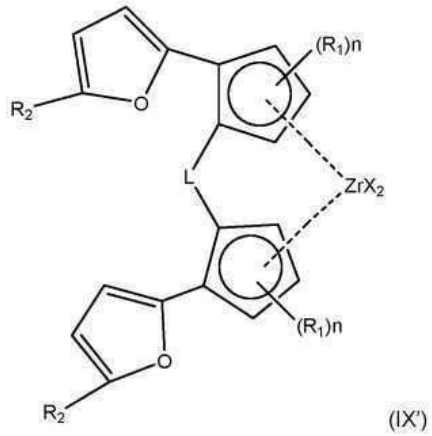
[0220] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며 C_{1-6} 알킬기, 예를 들어 메틸 또는 t-Bu이고;

[0221] 각각의 n은 1 내지 2이고;

[0222] R_2는 $-Si(R)_3$ 알킬기이고;

[0223] 각각의 R은 C_{1-6} 알킬 또는 페닐 기이고;

[0224] 각각의 p는 1이며;



(IX')

[0225]

[0226] 상기 식에서, 각각의 X는 시그마 공여체 리간드이며, 예컨대 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0227] L은 Me_2Si- 또는 (Me)C_{2-10}-알케닐Si이고;

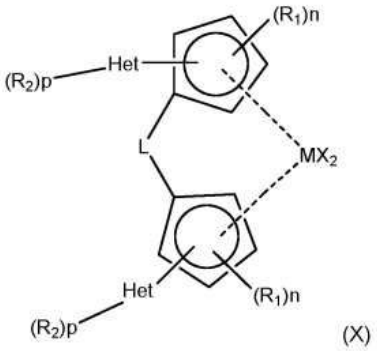
[0228] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며 C_{1-6} 알킬기, 예를 들어 메틸 또는 t-Bu이고;

[0229] 각각의 n은 1 내지 2이고;

[0230] R_2는 -Si(R)$_3$ 알킬기이고;

[0231] 각각의 R은 C_{1-6} 알킬 또는 페닐 기이다.

[0232] 본 개시내용의 메탈로센 착물은 특히 하기 화학식 (X), 예컨대 하기 화학식 (X')을 가지며:



(X)

[0233]

[0234] 상기 식에서, 각각의 X는 시그마 공여체 리간드이며, 예컨대 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0235] L은 1개 또는 2개의 골격 원자가 리간드들을 연결하는 탄소, 규소 또는 게르마늄 기반 2가 가교, 예컨대 -R'$_2$Si-이고, 여기서 각각의 R'은 독립적으로 C_{1-20} 하이드로카르빌, 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시로 치환된 C_{1-10} 알킬이고;

[0236] M은 Ti, Zr 또는 Hf이고;

[0237] 각각의 Het는 독립적으로 O, N 또는 S로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 모노사이클릭 헤테로방향족 또는 헤테로사이클릭 기이고;

[0238] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며 C_{1-10} 알킬기이고;

[0239] 각각의 n은 1 내지 3이고;

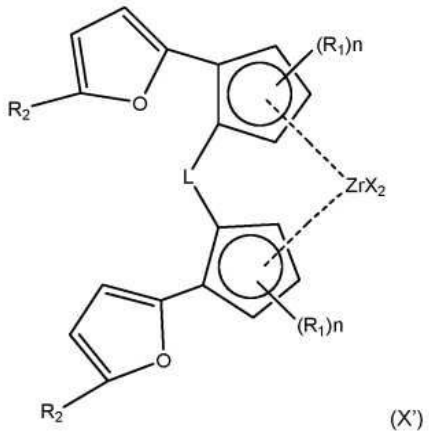
[0240] 각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 -Si(RaRbRc)기이고;

[0241] Ra는 C_{1-6} 알킬이고;

[0242] Rb는 C_{1-6} 알킬이고;

[0243] Rc는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이며;

[0244] 각각의 p는 1 내지 3이며;

[0245] 

(X')

[0246] 상기 식에서, 각각의 X는 시그마 공여체 리간드이며, 예컨대 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0247] L은 1개 또는 2개의 골격 원자가 리간드들을 연결하는 탄소, 규소 또는 게르마늄 기반 2가 가교, 예컨대 -R'$_2$Si-이고, 여기서 각각의 R'은 독립적으로 C_{1-20} 하이드로카르빌, 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시로 치환된 C_{1-10} 알킬이고;

[0248] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며 C_{1-10} 알킬기이고;

[0249] 각각의 n은 1 내지 3이고;

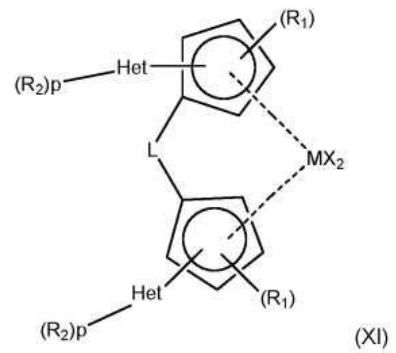
[0250] 각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 -Si(RaRbRc)기이고;

[0251] Ra는 C_{1-6} 알킬이고;

[0252] Rb는 C_{1-6} 알킬이고;

[0253] Rc는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이다.

[0254] 보다 바람직한 착물은 하기 화학식 (XI), 예컨대 하기 화학식 (XI')의 착물이며:

[0255] 

(XI)

[0256] 상기 식에서, 각각의 X는 시그마 공여체 리간드이며, 예컨대 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자,

C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0257] L은 1개 또는 2개의 골격 원자가 리간드들을 연결하는 탄소, 규소 또는 게르마늄 기반 2가 가교, 예컨대 $-R'_2Si-$이고, 여기서 각각의 R'은 독립적으로 C_{1-20} 하이드로카르빌, 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시로 치환된 C_{1-10} 알킬이고;

[0258] 각각의 Het는 독립적으로 O, N 또는 S로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 모노사이클릭 헤테로방향족 기이고;

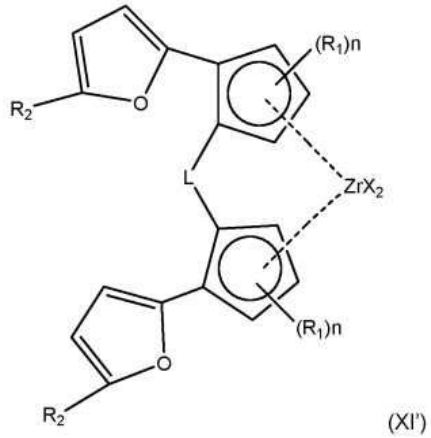
[0259] M은 Ti, Zr 또는 Hf이고;

[0260] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며 분지형 C_{3-10} 알킬기이고;

[0261] 각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 $-Si(R)_3$기이고;

[0262] 각각의 R은 C_{1-10} 알킬, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이며;

[0263] 각각의 p는 1이며;

[0264] 

(XI')

[0265] 상기 식에서, 각각의 X는 시그마 공여체 리간드이며, 예컨대 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

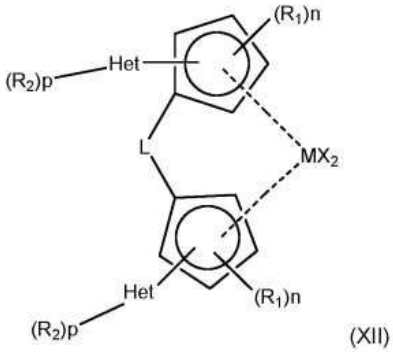
[0266] L은 1개 또는 2개의 골격 원자가 리간드들을 연결하는 탄소, 규소 또는 게르마늄 기반 2가 가교, 예컨대 $-R'_2Si-$이고, 여기서 각각의 R'은 독립적으로 C_{1-20} 하이드로카르빌, 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시로 치환된 C_{1-10} 알킬이고;

[0267] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며 분지형 C_{3-10} 알킬기이고;

[0268] 각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 $-Si(R)_3$기이고;

[0269] 각각의 R은 C_{1-10} 알킬, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이다.

[0270] 더욱 더 바람직한 메탈로센 착물은 하기 화학식 (XII), 예컨대 하기 화학식 (XII')의 착물이며:



(XII)

[0271]

[0272] 상기 식에서, 각각의 X는 시그마 공여체 리간드이며, 예컨대 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0273] 각각의 Het는 독립적으로 O, N 또는 S로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 모노사이클릭 헤테로방향족 기이고;

[0274] L은 (RdRe)Si-기이고;

[0275] Rd는 C_{1-10} 알킬기이고;

[0276] Re는 C_{2-10} 알케닐기이고;

[0277] M은 Ti, Zr 또는 Hf이고;

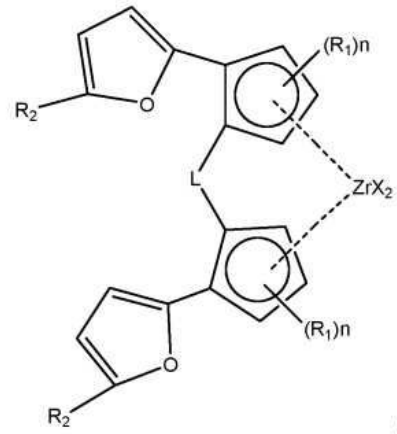
[0278] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며 C_{1-10} 알킬기이고;

[0279] 각각의 n은 1 내지 3이고;

[0280] 각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 $-Si(R)_3$기이고;

[0281] 각각의 R은 C_{1-10} 알킬, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이며;

[0282] 각각의 p는 0 내지 3이며;



(XII")

[0283]

[0284] 상기 식에서, 각각의 X는 시그마 공여체 리간드이며, 예컨대 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6}-알킬, C_{1-6}-알콕시 기, 아미도, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0285] L은 (RdRe)Si-기이고;

[0286] Rd는 C_{1-10} 알킬기이고;

[0287] Re는 C_{2-10} 알케닐기이고;

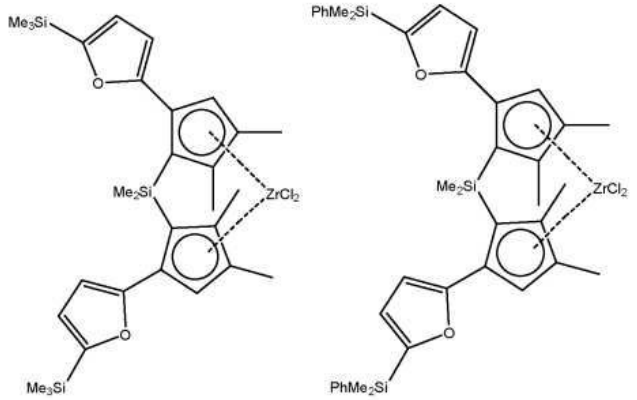
[0288] 각각의 R_1은 동일하거나 상이하며 C_{1-10} 알킬기이고;

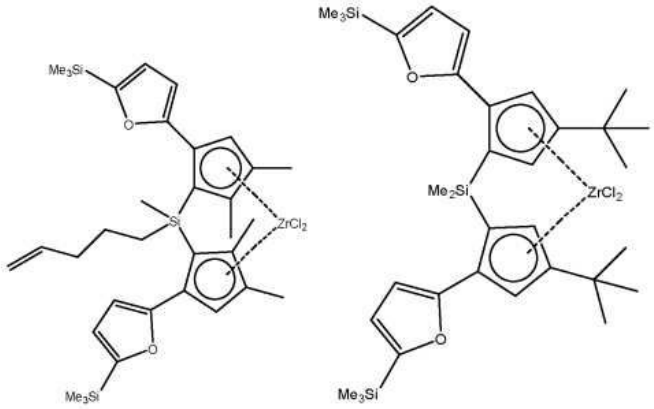
[0289] 각각의 n은 1 내지 3이고;

[0290] 각각의 R_2는 동일하거나 상이하며 $-Si(R)_3$기이고;

[0291] 각각의 R은 C_{1-10} 알킬, 또는 1 내지 3개의 C_{1-6} 알킬기로 임의적으로 치환된 페닐기이다.

[0292] 매우 바람직한 착물은 다음과 같다:

[0293] 

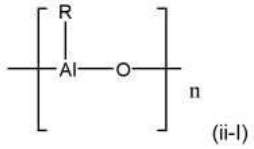
[0294] 

[0295] *조촉매 (ii)*

[0296] 활성 촉매 종을 형성하기 위해서는, 일반적으로 당업계에 잘 알려진 바와 같이 조촉매를 사용하는 것이 필요하다.

[0297] 본 발명에 따르면, 13족 원소를 포함하는 조촉매, 예컨대 붕소 함유 조촉매, Al 함유 조촉매가 필요하다. 상기 정의된 메탈로센 촉매 착물과 조합하여 알루미녹산 조촉매를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0298] 알루미녹산 조촉매는 하기 화학식 (ii-I)을 갖는 것일 수 있으며:

[0299] 

[0300] 상기 식에서, n은 6 내지 20이고, R은 아래 의미를 갖는다.

[0301] 알루미녹산은 유기알루미늄 화합물, 예를 들어 화학식 AlR3, AlR2Y 및 Al2R3Y3의 화합물의 부분 가수분해로 형성되며, 여기서 R은 예를 들어 C1-C10-알킬, 바람직하게는 C1-C5-알킬 또는 C3-C10-사이클로알킬, C7-C12-아릴

알킬 또는 C7-C12-알킬아릴 및/또는 페닐 또는 나프틸이고, Y는 수소, 할로겐, 바람직하게는 염소 또는 브롬, 또는 C1-C10-알콕시, 바람직하게는 메톡시 또는 에톡시일 수 있다. 생성된 산소-함유 알루미녹산은 일반적으로 순수한 화합물이 아니라 화학식 (ii-I)의 올리고머들의 혼합물이다.

[0302] 바람직한 알루미녹산은 메틸알루미녹산(MAO)이다. 본 발명에 따라 조촉매로서 사용되는 알루미녹산은 제조 방식으로 인해 순수한 화합물이 아니기 때문에, 이하 알루미녹산 용액의 몰 농도는 알루미늄 함량을 기준으로 한다.

[0303] 붕소-함유 조촉매가 또한 임의적으로 알루미녹산 조촉매와 조합하여 사용될 수 있다. 관심 있는 붕소-함유 조촉매는 하기 화학식 (ii-II)의 조촉매를 포함한다.

[0304] BY_3 (ii-II)

[0305] 상기 식에서 Y는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 탄소 원자 1 내지 약 20개의 알킬기, 탄소 원자 6 내지 약 15개의 아릴기, 각각 알킬 라디칼에 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖고 아릴 라디칼에 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬아릴, 아릴알킬, 할로알킬 또는 할로아릴, 또는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다. Y에 대한 바람직한 예는 불소, 트리플루오로메틸, 방향족 불소화 기, 예컨대 p-플루오로페닐, 3,5-디플루오로페닐, 펜타플루오로페닐, 3,4,5-트리플루오로페닐 및 3,5-디(트리플루오로메틸)페닐이다. 바람직한 옵션은 트리플루오로보란, 트리스(4-플루오로페닐)보란, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보란, 트리스(4-플루오로메틸페닐)보란, 트리스(2,4,6-트리플루오로페닐)보란, 트리스(펜타-플루오로페닐)보란, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보란 및/또는 트리스(3,4,5-트리플루오로페닐)보란이다.

[0306] 트리스(펜타플루오로페닐)보란이 특히 바람직하다.

[0307] 그러나 붕산염, 즉 붕산염을 함유하는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0308] 이들 화합물은 일반적으로 하기 화학식 (ii-III)의 음이온을 함유한다:

[0309] $(Z)_4B^-$ (ii-III)

[0310] 상기 식에서 Z는 임의적으로 치환된 페닐 유도체이고, 상기 치환기는 할로-C1-6-알킬 또는 할로 기이다. 바람직한 옵션은 플루오로 또는 트리플루오로메틸이다. 가장 바람직하게는 페닐기는 과불소화된다.

[0311] 이러한 이온성 조촉매는 바람직하게는 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 테트라키스(3,5-디(트리플루오로메틸)페닐)보레이트와 같은 약하게 배위하는 음이온을 함유한다.

[0312] 적합한 양이온 반대 이온은 트리페닐카르베늄을 포함하고 양성자화된 아민 또는 아닐린 유도체, 예를 들어 메틸암모늄, 아닐리늄, 디메틸암모늄, 디에틸암모늄, N-메틸아닐리늄, 디페닐암모늄, N,N-디메틸아닐리늄, 트리메틸암모늄, 트리에틸암모늄, 트리-n-부틸암모늄, 메틸디페닐암모늄, 피리디늄, p-브로모-N,N-디메틸아닐리늄 또는 p-니트로-N,N-디메틸아닐리늄이다.

[0313] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 바람직한 이온성 화합물은 하기 화합물을 포함한다:

[0314] 트리부틸암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0315] 트리부틸암모늄테트라키스(트리플루오로메틸페닐)보레이트,

[0316] 트리부틸암모늄테트라키스(4-플루오로페닐)보레이트,

[0317] N,N-디메틸사이클로헥실암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0318] N,N-디메틸벤질암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0319] N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0320] N,N-디(프로필)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0321] 디(사이클로헥실)암모늄테트라키스트(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0322] 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 또는

[0323] 페로세늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트.

[0324] 바람직한 것은,

[0325] 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0326] N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0327] N,N-디메틸사이클로헥실암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는

[0328] N,N-디메틸벤질암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이다.

[0329] 따라서, 본 발명에 사용되는 바람직한 붕산염은 트리틸, 즉 트리페닐카르베늄 이온을 포함한다. 따라서 Ph3CB(PhF5)4 및 유사체의 사용이 특히 선호된다.

[0330] 조촉매의 적절한 양은 당업자에게 잘 알려져 있을 것이다.

[0331] *지지체 (iii)*

[0332] WO 03/051934의 프로토콜에 따라 고체이지만 지지되지 않은 형태로 본 중합 촉매를 사용하는 것이 가능하다. 본 발명의 중합 시스템은 바람직하게는 고체 지지 형태로 사용된다. 사용되는 입자상 지지체 물질은 실리카, 알루미나 또는 혼합 산화물, 예컨대 실리카-알루미나, 특히 실리카와 같은 무기 다공성 지지체일 수 있다.

[0333] 실리카 지지체의 사용이 바람직하다.

[0334] 특히 바람직하게는, 지지체는 다공성 물질이어서, 예를 들어 WO94/14856, WO95/12622, WO2006/097497 및 EP1828266에 기재된 것과 유사한 공정을 사용하여 착물이 입자상 지지체의 기공 내로 로딩될 수 있다.

[0335] 실리카 지지체와 같은 지지체의 평균 입자 크기는 전형적으로 10 내지 100 μm일 수 있다. 바람직하게는 실리카 지지체의 평균 입자 크기는 10 내지 40 μm, 바람직하게는 15 내지 35 μm이다. 평균 입자 크기(즉, 중앙값 입자 크기, D_{50})는 레이저 회절 입자 크기 분석기 Malvern Mastersizer 3000, 샘플 분산: 건조 분말을 사용하여 결정될 수 있다.

[0336] 실리카 지지체와 같은 지지체의 평균 기공 크기는 10 내지 100 nm 범위일 수 있고 기공 부피는 1 내지 3 mL/g일 수 있다.

[0337] 적합한 지지체 물질의 예는 예를 들어 PQ Corporation에서 제조 및 판매되는 ES757, Grace에서 제조 및 판매되는 Sylopol 948 또는 AGC Si-Tech Co.에서 제조되는 SUNSPERA DM-L-303 실리카이다. 지지체는 최적의 실란올기 함량에 도달하기 위해 촉매 제조에 사용하기 전에 임의적으로 하소될 수 있다.

[0338] 촉매는 실리카와 같은 지지체 (iii) 그램당 5 내지 500 μmol, 예를 들어 10 내지 200 μmol의 전이 금속 착물 (i), 및 실리카와 같은 지지체 (iii) 그램당 3 내지 15 mmol의 MAO와 같은 조촉매 (ii)를 함유할 수 있다.

[0339] 폴리에틸렌 중합체

[0340] 본 개시내용은 폴리에틸렌 중합체, 특히 다중모드 에틸렌 단독중합체 또는 공중합체의 제조에 관한 것이다. 다중모드 에틸렌 단독중합체 또는 공중합체의 밀도는 900 내지 980 kg/m^3, 바람직하게는 905 내지 940 kg/m^3, 특히 910 내지 935 kg/m^3일 수 있다.

[0341] 본 개시내용의 방법에 의해 직접적으로 제공되는 폴리에틸렌 (공)중합체는 중합체 분말의 형태이다.

[0342] 본 발명의 폴리에틸렌 (공)중합체는 0.5 미만, 바람직하게는 0.45 미만, 특히 0.1 내지 0.45, 더욱 바람직하게는 0.15 내지 0.4의 척도 매개변수를 갖는 대수정규 분포에 의해 기술되는 폴리에틸렌 중합체 또는 분말 형태의 폴리에틸렌 공중합체의 입자 크기 분포를 갖는다.

[0343] 다중모드 폴리에틸렌 중합체가 공중합체인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 다중모드 폴리에틸렌 공중합체는 LLDPE이다. 밀도는 905 내지 940 kg/m^3, 바람직하게는 910 내지 935 kg/m^3, 더 바람직하게는 915 내지 930 kg/m^3, 특히 916 내지 928 kg/m^3일 수 있다. 일 실시형태에서 910 내지 928 kg/m^3의 범위가 바람직하다. 본원에서 사용되는 LLDPE라는 용어는 선형 저밀도 폴리에틸렌을 지칭한다. LLDPE는 바람직하게는 다중모드이다.

[0344] "다중모드"라는 용어는 MFR에 대해 다중모드인 중합체를 포함하며, 따라서 이중모드 중합체도 포함한다. "다중모드"라는 용어는 "공단량체 분포"와 관련하여 다중모드를 의미할 수도 있다.

[0345] 일반적으로, 상이한 중합 조건 하에서 생성되어 분획에 대해 상이한 (중량 평균) 분자량과 분자량 분포를 초래하는 적어도 2개의 폴리에틸렌 분획을 포함하는 중합체가 "다중모드"라고 지칭된다. 접두사 "다중"은 중합체에 존재하는 상이한 중합체 분획의 수와 관련이 있다. 따라서, 예를 들어 다중모드 중합체라는 용어는 2개의 분획으로 이루어진 소위 "이중모드" 중합체를 포함한다. 분자량 분포 곡선의 형태, 즉 다중모드 중합체, 예를 들어 LLDPE의 분자량의 함수로서 중합체 중량 분획 그래프의 모양은 개별 분획에 대한 곡선과 비교하여 2개 이상의 최대값을 나타내거나 적어도 뚜렷하게 넓어질 수 있다. 종종 최종 MWD 곡선은 넓거나, 꼬치형(skewered)이거나, 어깨 모양을 나타낼 것이다.

[0346] 이상적으로, 본 발명의 다중모드 중합체에 대한 분자량 분포 곡선은 2개의 뚜렷한 최대값을 나타낼 것이다. 대안적으로, 중합체 분획은 유사한 MFR을 갖고 공단량체 함량이 이중모드이다. 상이한 중합 조건 하에서 생성되어 분획에 대해 상이한 공단량체 함량을 초래하는 적어도 2개의 폴리에틸렌 분획을 포함하는 중합체가 또한 "다중모드"라고 지칭된다.

[0347] 예를 들어, 직렬로 연결된 반응기를 사용하고 각 반응기에서 상이한 조건을 사용하여 순차적 다단계 방법에서 중합체가 제조되는 경우, 상이한 반응기에서 제조된 중합체 분획은 각각 고유한 분자량 분포와 중량 평균 분자량을 가질 것이다. 그러한 중합체의 분자량 분포 곡선이 기록될 때, 이들 분획의 개별 곡선은 전체 생성 중합체 생성물에 대한 분자량 분포 곡선에 중첩되며, 일반적으로 2개 이상의 뚜렷한 최대값을 갖는 곡선을 생성한다.

[0348] 임의의 다중모드 중합체에서는 저분자량 성분(LMW)과 고분자량 성분(HMW)이 있을 수 있다. LMW 성분은 고분자량 성분보다 낮은 분자량을 갖는다. 이 차이는 바람직하게는 적어도 5000 g/mol이다.

[0349] 본 발명에 사용되는 다중모드 폴리에틸렌 중합체는 바람직하게는 적어도 하나의 C4-10-공단량체를 포함한다. 공단량체는 HMW 성분(또는 제2 중합 단계에서 생성된 제2 성분(B)) 또는 LMW 성분(또는 제1 중합 단계에서 생성된 제1 성분(A)) 또는 둘 다에 존재할 수 있다. 이하에서는 LMW/HMW 성분이라는 용어가 사용될 것이지만 기술된 실시형태는 각각 제1 성분 및 제2 구성분에 적용된다.

[0350] HMW 성분은 적어도 하나의 C4-10-공단량체를 포함하는 경우 바람직하다. LMW 성분은 에틸렌 단독중합체일 수 있거나 또한 적어도 하나의 C4-10-공단량체를 포함할 수 있다. 일 실시형태에서, 다중모드 폴리에틸렌 중합체는 단일의 공단량체를 함유한다. 바람직한 실시형태에서, 다중모드 폴리에틸렌 중합체는 적어도 2개, 예를 들어 정확히 2개의 C4-10 공단량체를 포함한다.

[0351] 일 실시형태에서, 다중모드 폴리에틸렌 중합체는 삼원공중합체이고 적어도 2개의 C4-10-공단량체를 포함한다. 그 시나리오에서, HMW 성분은 공중합체 성분 또는 삼원공중합체 성분일 수 있고 저분자량(LMW) 성분은 에틸렌 단독중합체 성분 또는 공중합체 성분일 수 있다. 대안적으로, LMW 및 HMW 성분 둘 다는 적어도 2개의 C4-10-공단량체가 존재하도록 하는 공중합체일 수 있다.

[0352] 따라서 다중모드 폴리에틸렌 중합체는 HMW 성분이 에틸렌 및 적어도 2개의 다른 C4-10 알파 올레핀 단량체, 예컨대 1-부텐, 및 하나의 C6-8 알파 올레핀 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 것일 수 있다. 에틸렌은 바람직하게는 LMW 또는 HMW 성분의 대부분을 형성한다. 가장 바람직한 실시형태에서, LMW 성분은 에틸렌 1-부텐 공중합체를 포함할 수 있고, HMW 성분은 에틸렌 1-헥센 공중합체를 포함할 수 있다.

[0353] 다중모드 폴리에틸렌 중합체의 전체 공단량체 함량은 예를 들어 0.2 내지 14.0 몰%, 바람직하게는 0.3 내지 12 몰%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10.0 몰%, 가장 바람직하게는 0.6 내지 8.5 몰%일 수 있다.

[0354] 1-부텐은 0.05 내지 6.0 몰%, 예컨대 0.1 내지 5 몰%, 보다 바람직하게는 0.15 내지 4.5 몰%, 가장 바람직하게는 0.2 내지 4 몰%의 양으로 존재할 수 있다.

[0355] C6 내지 C10 알파 올레핀은 0.2 내지 6 몰%, 바람직하게는 0.3 내지 5.5 몰%, 보다 바람직하게는 0.4 내지 4.5 몰%의 양으로 존재할 수 있다.

[0356] 바람직하게는, LMW 성분은 HMW 성분보다 더 적은 양(몰%)의 공단량체를 가지며, 예를 들어 LMW 성분 중 공단량체, 바람직하게는 1-부텐의 양은 0.05 내지 0.9 몰%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.8 몰%인 반면, HMW 성분(B) 중 공단량체, 바람직하게는 1-헥센의 양은 1.0 내지 8.0 몰%, 더욱 바람직하게는 1.2 내지 7.5 몰%이다.

[0357] 필요한 경우 HMW 성분 중 공단량체 함량(mol%) = (최종 생성물 중 공단량체 함량(mol%) - (LMW 성분의 중량 분율 * LMW 성분 중 공단량체 함량(mol%)) / (HMW 성분의 중량 분율).

[0358] 따라서 다중모드 폴리에틸렌 공중합체는 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐 중 적어도 하나와 함께 에틸렌으로부터 형

성될 수 있다. 다중모드 폴리에틸렌 중합체는 에틸렌 부텐 헥센 삼원공중합체일 수 있고, 예를 들어 여기서 HMW 성분은 에틸렌 부텐 헥센 삼원공중합체이고 LMW는 에틸렌 단독중합체 성분이다. 1-부텐 및 1-옥텐 공단량체와 에틸렌의 삼원공중합체, 또는 1-옥텐 및 1-헥센 공단량체와 에틸렌의 삼원공중합체의 사용이 또한 고려된다.

[0359] 추가 실시형태에서, 다중모드 폴리에틸렌 공중합체는 2개의 폴리에틸렌 공중합체, 예를 들어 2개의 에틸렌 부텐 공중합체 또는 에틸렌 부텐 공중합체(예를 들어, LMW 성분으로서) 및 에틸렌 헥센 공중합체(예를 들어, HMW 성분으로서)를 포함할 수 있다. 폴리에틸렌 공중합체 성분 및 에틸렌 삼원공중합체 성분, 예를 들어 에틸렌 부텐 공중합체(예를 들어, LMW 성분으로서) 및 에틸렌 부텐 헥센 삼원공중합체(예를 들어, HMW 성분으로서)를 조합하는 것이 또한 가능할 것이다.

[0360] 다중모드 폴리에틸렌 중합체의 LMW 성분은 0.5 내지 3000 g/10분, 보다 바람직하게는 1.0 내지 1000 g/10분의 MFR2를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, LMW 성분의 MFR2는 50 내지 3000 g/10분, 더욱 바람직하게는 100 내지 1000 g/10분일 수 있으며, 예를 들어 여기서 표적은 캐스트 필름이다. 일부 실시형태에서, LMW 성분의 MFR2는 0.5 내지 50 g/10분, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 10 g/10분, 바람직하게는 1.5 내지 9.0 g/10분, 더욱 바람직하게는 2.0 내지 8.5 g/10분일 수 있으며, 예를 들어 여기서 표적은 블로운 필름이다.

[0361] 저분자량 성분의 분자량(Mw)은 바람직하게는 20,000 내지 180,000, 예를 들어 40,000 내지 160,000 범위이어야 한다.

[0362] 밀도가 적어도 925 kg/m^3, 예를 들어 적어도 940 kg/m^{3}일 수 있다. 930 내지 950 kg/m^3, 바람직하게는 935 내지 945 kg/m^3 범위의 밀도가 가능하다.

[0363] 다중모드 폴리에틸렌 중합체의 HMW 성분은 예를 들어 1 g/10분 미만, 예를 들어 0.2 내지 0.9 g/10분, 바람직하게는 0.3 내지 0.8, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 0.7 g/10분의 MFR2를 가질 수 있다. 밀도가 915 kg/m^3, 예를 들어 910 kg/m^3 미만, 바람직하게는 905 kg/m^3 미만일 수 있다. 고분자량 성분의 Mw는 70,000 내지 1,000,000, 바람직하게는 100,000 내지 500,000 범위일 수 있다.

[0364] LMW 성분은 다중모드 폴리에틸렌 중합체의 30 내지 70 중량%, 예를 들어 38 내지 62 중량%, 특히 45 내지 55 중량%를 형성할 수 있다.

[0365] HMW 성분은 다중모드 폴리에틸렌 중합체의 30 내지 70 중량%, 예를 들어 38 내지 62 중량%, 특히 45 내지 55 중량%를 형성할 수 있다.

[0366] 일 실시형태에서, 40 내지 45 중량%의 LMW 성분 및 60 내지 55 중량%의 HMW 성분이 존재한다.

[0367] 일 실시형태에서, 폴리에틸렌 중합체는 유일한 중합체 성분으로서 HMW 및 LMW 성분으로 이루어진다.

[0368] 본 발명의 다중모드 폴리에틸렌 중합체는 0.01 내지 50 g/10분, 바람직하게는 0.05 내지 25 g/10분, 특히 0.1 내지 10 g/10분의 MFR2를 가질 수 있다.

[0369] 본 발명의 폴리에틸렌 삼원공중합체의 분자량 분포(MWD, Mw/Mn)는 2.0 내지 15.0 범위, 바람직하게는 2.2 내지 10.0 범위, 더욱 바람직하게는 2.4 내지 4.6 범위이다.

[0370] 다중모드 폴리에틸렌 중합체는 본원에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다. 바람직하게는 다중모드 중합체는 예를 들어 2개의 슬러리 반응기, 2개의 기상 반응기, 또는 이들의 임의의 조합을 임의의 순서로 사용하여 적어도 2단계 중합으로 제조된다. 그러나, 바람직하게는, 다중모드 중합체는 예를 들어 직렬로 연결된 2개의 루프 반응기에서 슬러리 중합, 이어서 기상 반응기에서 기상 중합을 사용하여 제조된다.

[0371] 바람직하게는, 저분자량 중합체 분획은 직렬로 연결된 연속적 작동 루프 반응기에서 제조되며, 여기서 에틸렌 및 임의의 공단량체는 전술한 중합 촉매 및 수소와 같은 사슬 이동제의 존재 하에 중합된다. 희석제는 전형적으로 불활성 지방족 탄화수소, 바람직하게는 이소부탄 또는 프로판이다.

[0372] 그 다음, 동일한 촉매를 사용하여 기상 반응기에서 더 높은 분자량 성분을 형성할 수 있다.

[0373] 추가 기상 단계와 같은 추가 중합 단계를 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0374] 후속 중합 단계에 중합체를 도입하기 전에 중합체로부터 이전 중합 단계의 반응물을 제거하는 것이 보통 바람직하다. 이는 바람직하게는 중합체를 하나의 중합 단계에서 다른 중합 단계로 전달할 때 수행된다.

[0375] 더 높은 분자량 성분이 다단계 중합에서 두 번째로 제조되는 경우, 그 특성을 직접 측정하는 것은 불가능하다. 그러나, 숙련자는 Hagstrom 방정식을 사용하여 더 높은 분자량 성분의 밀도, MFR2 등을 결정할 수 있다(문헌 [Hagstrom, The Polymer Processing Society, Europe/Africa Region Meeting, Gothenburg, Sweden, August 19-21, 1997]).

[0376] 상기 Hagstrom에 따르면, 상기 방정식(eq.3)에서 MFR2에 대해 a=5.2이고 b=0.7이다. 또한, w는 더 높은 MFR을 갖는 다른 폴리에틸렌 중합체 성분, 예를 들어 성분 (A)의 중량 분율이다. 따라서 LMW 성분은 성분 1로, HMW 성분은 성분 2로 취할 수 있다. MIb는 최종 폴리에틸렌의 MFR2이다.

[0377] 본 발명의 방법으로 제조된 중합체는 필름, 예를 들어 블로운 또는 캐스트 필름과 같은 다양한 용도에 사용될 수 있다. 또한 성형 용도에도 유용하다.

[0378] **실시예**

[0379] 실험

[0380] 촉매 분석 및 특성화

[0381] *ICP-OES에 의한 고체 촉매 성분의 Al 및 Zr 함량*

[0382] 글로브박스에서, 분석 저울을 사용하여 촉매 분취량(약 40 mg)을 유리 계량 보트에 칭량해 넣었다. 그 다음, 샘플을 공기 흡입구가 장착된 강철 2차 용기에 위치시키면서 밤새 공기에 노출되도록 한다. 그 다음, 진한(65%) 질산 5 mL를 사용하여 보트의 내용물을 헹구어 Xpress 전자레인지 용기(20 mL)에 넣는다. 그 다음, 샘플은 20분 이내에 150℃로 상승하면서 MARS 6 실험실 마이크로파 유닛을 사용하는 마이크로파 보조 산 분해, 및 150℃에서 35분 동안 유지 단계가 수행된다. 분해된 샘플을 실온으로 냉각시킨 다음 플라스틱 100 mL 부피 플라스크 내로 전달한다. 1000 mg/L 이트륨(0.4 mL)을 함유하는 표준 용액을 첨가한다. 그 다음 플라스크에 증류수를 채우고 흔들어 준다. 용액을 0.45 μm 나일론 주사기 필터를 통해 여과하고 Thermo iCAP 6300 ICP-OES 및 iTEVA 소프트웨어를 사용하여 분석을 수행한다.

[0383] 기기는 블랭크(진한 질산으로부터 제조된 5% HNO_3 용액)와 용액 중 Al 및 Zr의 0.005 mg/L, 0.01 mg/L, 0.1 mg/L, 1 mg/L, 10 mg/L 및 100 mg/L의 6가지 표준을 사용하여 Al 및 Zr에 대해 교정된다. 용액은 증류수 중 5% HNO_3(진한 질산으로부터), 4 mg/L의 Y 표준을 함유한다. 플라스틱 부피 플라스크가 사용된다. 교정 곡선에는 곡선 피팅 및 1/농도 가중치가 사용된다. 분석 직전에, 블랭크, 및 증류수 중 4 mg/L Y 및 진한 질산으로부터의 5% HNO_3를 갖는 10 mg/L Al 및 Zr 표준을 사용하여 교정을 검증하고 조정한다(기기 재-기울기 함수). 품질 관리 샘플(QC: 1 mg/L Al; 증류수 중 진한 질산으로부터의 5% HNO_3 용액 내 2 mg/L Zr 및 4 mg/L Y)을 실행하여 재-기울기를 확인한다. QC 샘플은 예정된 분석 세트가 끝날 때에도 실행된다.

[0384] Zr의 함량은 339.198 nm 라인을 사용하여 모니터링된다. Al 함량은 394.401 nm 라인을 통해 모니터링된다. Y 371.030 nm가 내부 표준으로 사용된다. 보고된 값은 촉매 분취량의 원래 질량과 희석 부피를 사용하여 원래 촉매 샘플로 다시 계산된다.

[0385] *압축 강도*

[0386] 실시예에서 물질의 파쇄 강도는 Shimadzu Corporation의 MCT-510 마이크로-압축 시험기를 사용하여 측정되었다. 샘플 물질은 하부 압축 플레이트에 분산되었고, 여기에서 분리된 입자가 위치되고 광학 현미경을 사용하는 측정을 위해 선택되었다. 입자의 직경은 현미경 소프트웨어 도구를 사용하여 측정되었다. 선택된 샘플 입자는 입자가 파괴되거나 설정된 최대 힘에 도달할 때까지 일정하게 증가하는 로딩 힘으로 압축되었다. 물질의 파쇄 강도는 입자 파괴 시점의 최대 압축 하중 및 입자 직경에 의해 결정되었다. 측정은 부하 속도 0.4462 mN/초를 갖는 불활성 조건에서 수행되었으며, 최대 부하는 40 mN이었다. 무작위로 선택된 10개의 입자의 파쇄 강도가 측정되고, 촉매의 압축 강도는 통계적 특이값을 제거한 후 평균값으로 보고되었다.

[0387] *촉매 성분 분말의 입자 크기 분포*

[0388] 촉매 성분의 입자 크기 분포는 레이저 회절 입자 크기 분석기 Malvern Mastersizer 3000을 사용하여 측정된다. 샘플 분산: 건조 분말.

[0389] 중합체 분석 및 특성화

[0390] *벌크 밀도*

[0391] 중합체 분말의 벌크 밀도는 ISO 60:1977 또는 ASTM D1895-17과 같은 표준 방법에 따라 결정될 수 있다.

[0392] *MFR*

[0393] 용융유량(MFR)은 ISO 1133에 따라 결정되며 g/10분으로 표시된다. MFR은 중합체의 유동성 및 이에 따라 가공성을 나타낸다. 용융 유량이 높을수록 중합체의 점도는 낮아진다. 폴리프로필렌의 MFR2는 온도 230℃ 및 하중 2.16kg에서 측정되고, 폴리에틸렌의 MFR5는 온도 190℃ 및 하중 5 kg에서 측정되며, 폴리에틸렌의 MFR2는 온도 190℃ 및 하중 2.16 kg에서 측정된다.

[0394] *밀도*

[0395] 밀도는 ISO 1183-2 / 1872-2B에 따라 측정된다.

[0396] *입자 크기 분포*

[0397] 중합체 분말의 입자 크기 분포는 Coulter LS 200 입자 크기 분석기를 사용하여 ISO 13320-1에 따라 측정되었다. 이 기기는 0.4 내지 2000 μm 범위의 입자 크기 분포를 측정할 수 있다. 이 방법은 레이저 회절 방법이며, 여기서 레이저 빔이 관통형 큐벳으로 이동하는 샘플을 향하게 된다. n-헵탄이 샘플 유체로서 사용된다. 중합체 샘플은 먼저 2 mm보다 큰 입자를 스크리닝함으로써 예비처리된다. 스크리닝된 샘플은 이소프로판올과 혼합되고 초음파 장치에 넣어 입자들을 서로 분리한다. 그 다음 예비처리된 샘플을 샘플 유닛에 넣고 분석한다.

[0398] 표준 통계 분포 분석 방법을 사용하여 실험 데이터로부터 입자 크기 분포의 평균, 중앙값(D50) 및 모드를 계산했다.

[0399] 다음 식을 사용하여 분포에 대한 확률 밀도 함수를 계산하여 모델 대수정규 분포를 실험 분포에 피팅함으로써 중합체 분말 입자 크기 분포의 대수정규 스케일 및 위치 매개변수를 결정했다:

[0400] $$f(x) = \frac{e^{\left(-\frac{(lnx-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)}}{x\sigma\sqrt{2\pi}}$$

[0401] 상기 식에서 σ는 척도 매개변수이고 μ는 대수정규 분포의 위치 매개변수이다. μ = 0이고 σ = 1인 경우를 표준 대수정규 분포라고 한다.

[0402] *GPC*

[0403] 분자량 평균(Mz, Mw 및 Mn), 다분산 지수인 PDI= Mw/Mn에 의해 기술되는 분자량 분포(MWD) 및 그의 광범위성(여기서 Mn은 수평균 분자량이고 Mw는 중량 평균 분자량임)은 다음 공식을 사용하여 ISO 16014-1:2003, ISO 16014-2:2003, ISO 16014-4:2003 및 ASTM D 6474-12에 따라 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정되었다.

[0404] $$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{N} A_i}{\sum_{i=1}^{N}(A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{N}(A_i x\, M_i)}{\sum_{i=1}^{N} A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{N}(A_i x\, M_i^2)}{\sum_{i=1}^{N}(A_i x M_i)} \quad (3)$$

[0405] 일정한 용리 부피 간격 $\triangle V_i$의 경우, A_i, 및 M_i는 각각 용리 부피 V_i와 관련된 크로마토그래피 피크 슬라이스 면적 및 폴리올레핀 분자량(MW)이며, 여기서 N은 적분 한계 사이의 크로마토그램에서 얻은 데이터 포인트의 수와 같다.

[0406] 3 x Agilent-PLgel Olexis 및 1x Agilent-PLgel Olexis Guard 컬럼이 장착된 PolymerChar(스페인 발렌시아)의 적외선(IR) 검출기(IR4 또는 IR5)가 장착된 고온 GPC 기기를 사용했다. 용매 및 이동상으로서 250 mg/L의 2,6-디 tert 부틸-4-메틸-페놀로 안정화된 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)을 사용했다. 크로마토그래피 시스템은 160℃에서 1 mL/분의 일정한 유량으로 작동되었다. 분석당 200 ㎕의 샘플 용액을 주입했다. 데이터 수집은 Agilent Cirrus 소프트웨어 버전 3.3 또는 PolymerChar GPC-IR 제어 소프트웨어를 사용하여 수행되었다.

[0407] 컬럼 세트는 0.5 kg/mol 내지 11 500 kg/mol 범위의 19개의 좁은 MWD 폴리스티렌(PS) 표준으로 범용 교정(ISO

16014-2:2003에 따름)을 사용하여 교정되었다. PS 표준은 실온에서 몇 시간에 걸쳐 용해되었다. 폴리스티렌 피크 분자량을 폴리올레핀 분자량으로 변환하는 것은 Mark Houwink 방정식과 다음 Mark Houwink 상수를 사용하여 수행된다:

$K_{PS} = 19 \times 10^{-3}$ mL/g, $\alpha_{PS} = 0.655$

$K_{PE} = 39 \times 10^{-3}$ mL/g, $\alpha_{PE} = 0.725$

$K_{PP} = 19 \times 10^{-3}$ mL/g, $\alpha_{PP} = 0.725$

[0408]

[0409] 3차 다항식 피트(fit)를 사용하여 교정 데이터를 피팅하였다.

[0410] 모든 샘플은 0.5 내지 1 mg/ml의 농도 범위에서 제조되었으며, 연속적인 온화한 진탕 하에 PP의 경우 2.5시간 동안, PE의 경우 3시간 동안 160℃에서 용해되었다.

[0411] 화학물질 및 원료

[0412] 예비처리된 실리카는 PQ Corp.에서 구입한 상업적 합성 무정형 실리카 ES757이다. 예비처리는 통상적인 PO 촉매 기술에 따라 600℃에서 실리카 상업적 하소를 지칭한다.

[0413] 메틸알루미녹산(톨루엔 중 30 중량% MAO 용액, Axion CA 1330)은 Lanxess로부터 구입했다.

[0414] 비스(1-메틸-3-n-부틸사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드(톨루엔 중 30 중량%) 및 rac-디메틸실란디일 비스{2-(5-(트리메틸실릴)푸란-2-일)-4,5-디메틸사이클로펜타디엔-1- yl} 지르코늄 디클로라이드 메탈로센은 상업적인 공급처에서 구입했다.

[0415] 비교 촉매 실시예 1(C-CE1)

[0416] 촉매로서, 메탈로센 비스(1-메틸-3-n-부틸사이클로펜타디에닐) 지르코늄(IV) 클로라이드를 함유하고 Albemarle Grace Corporation의 향상된 ActivCat® 활성화제 기술을 갖는 알루목산 함유 지지 촉매가 사용되었다.

[0417] 촉매 실시예 1 C-IE1 - 촉매 제조 절차의 대표적인 설명

[0418] *SiO_2의 로딩:*

[0419] 10 kg의 실리카(PQ Corporation ES757, 600℃에서 하소)가 공급 드럼으로부터 첨가되고, O_2 수준이 2 ppm 미만에 도달할 때까지 반응기에서 불활성화되었다.

[0420] *톨루엔 중 메탈로센/MAO 용액의 제조:*

[0421] 톨루엔 중 30 중량%의 MAO(14.1 kg)가 저울로부터 다른 반응기에 첨가된 다음 25℃(오일 순환 온도)에서 톨루엔(4.0 kg)을 첨가하고 95 rpm으로 교반했다. 톨루엔 첨가 후 교반 속도sms 95 rpm에서 200 rpm으로 증가되었으며, 교반 시간은 30분이었다. 메탈로센 Rac-디메틸실란디일비스{2-(5-(트리메틸실릴)푸란-2-일)-4,5-디메틸사이클로펜타디엔-1-일}지르코늄 디클로라이드 477 g을 금속 실린더로부터 첨가한 후 4 kg의 톨루엔(총 톨루엔 양은 8.0 kg))으로 플러싱했다. MC 공급을 위해 반응기 교반 속도를 95 rpm으로 변경하고 3시간 반응 시간 동안 200 rpm으로 다시 되돌렸다. 반응 시간 후 MAO/tol/MC 용액은 공급 용기로 전달되었다.

[0422] *촉매의 제조:*

[0423] 반응기 온도를 10℃(오일 순환 온도)로 설정하고 MAO/tol/MC 첨가 동안 40 rpm으로 교반했다. MAO/tol/MC 용액(목표 22.5 kg, 실제 22.2 kg)을 205분 이내에 첨가한 후 60분 동안 교반했다(오일 순환 온도는 25℃로 설정됨). 교반 후 "건조 혼합물"을 25℃(오일 순환 온도)에서 12시간 동안 안정화하고 0 rpm으로 교반했다. 반응기를 20° (전후) 회전시키고 1시간에 한 번씩 몇 회 동안 5 rpm으로 교반을 회전시켰다.

[0424] 안정화 후 촉매를 2 kg/h의 질소 흐름 하에 60℃(오일 순환 온도)에서 2시간 동안 건조시킨 다음, 진공(5 rpm으로 교반하는 동일한 질소 흐름) 하에서 13시간 동안 건조시켰다. 건조된 촉매를 샘플링하고 열중량 분석법을 사용하여 Sartorius 수분 분석기(모델 MA45)로 글러브 박스에서 HC 함량을 측정했다. 목표 HC 수준은 < 2%(실제 1.3%)였다.

[0425] 촉매 실시예 2(C-IE2)

[0426] 실리카 로딩량이 5 kg이었고, MAO 로딩량이 톨루엔 중 30 중량% 용액 9.87 kg이었으며, rac-디메틸실란디일비스{2-(5-(트리메틸실릴)푸란-2-일)-4,5-디메틸사이클로펜타디엔-1-일}지르코늄 디클로라이드 메탈로센 로딩량이 0.238 kg이었다는 점을 제외하고는, C-IE1과 동일한 절차에 따라 촉매 C-IE2를 제조했다. 이에 따라 공정 매개변수가 조정되었다.

[0427] 촉매 실시예 3(C-IE3)

[0428] 실리카 로딩량이 5 kg이었고, MAO 로딩량이 톨루엔 중 30 중량% 용액 9.87 kg이었으며, rac-디메틸실란디일비스{2-(5-(트리메틸실릴)푸란-2-일)-4,5-디메틸사이클로펜타디엔-1-일}지르코늄 디클로라이드 메탈로센 로딩량이 0.429 kg이었다는 점을 제외하고는, C-IE1과 동일한 절차에 따라 촉매 C-IE3을 제조했다. 이에 따라 공정 매개변수가 조정되었다.

[0429] 비교 촉매 실시예 2(C-CE2)

[0430] 실리카 로딩량이 5 kg이었고, MAO 로딩량이 톨루엔 중 30 중량% 용액 6.84 kg이었으며, 메탈로센이 비스(1-n-부틸-3-메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드(톨루엔 중 25 중량% 용액 0.481 kg 로딩)이었다는 점을 제외하고는, C-IE1과 동일한 절차에 따라 촉매 C-CE2를 제조했다. 이에 따라 공정 매개변수가 조정되었다.

표 1

[0431]

촉매 특성 요약							
촉매	Zr 중량%	Al 중량%	MC/MAO mol/mol	MC mmol/kg-SiO2	MAO mol/kg-SiO2	압축 강도 Mpa	D50 μm
C-CE1	0.80	18.00	-	-	-	-	35
C-CE2	0.35	13.40	127.5	56.32	7.18	8.09	25
C-IE1	0.49	12.10	90.5	78.33	7.09	5.65	25
C-IE2	0.45	16.27	121.6	79.45	9.66	8.97	25
C-IE3	0.76	15.26	66.7	135.11	9.02	10.96	25

[0432] 비교 방법 실시예 1(CPE 1)

[0433] 35 μm의 초기 크기(D50)를 갖는 단일-부위 촉매(C-CE1)를 사용하여 LLDPE 필름을 제조하였다. 촉매는 먼저 T=50℃ 및 P=65 barg의 예비중합 반응기에서 예비중합되었다. 보다 구체적으로, 에틸렌 900 kg/h, 에틸렌 1톤당 1-부텐 95 kg, 프로판 1톤당 수소 0.27 kg 및 프로판 6.50 톤/h(희석제)을 예비중합 반응기에 공급하였고 평균 체류 시간은 30분이었다. 생성물을 80 m^3의 부피를 갖는 분할 루프 반응기 구성으로 이송했다. 에틸렌(C2), 프로판(희석제), 1-부텐(C4) 및 수소(H2)를 반응기에 공급하였으며, 중합 조건은 T = 85℃, P = 64 barg이고 평균 체류 시간은 1.0시간이었다. H2/C2 및 C4/C2의 몰비는 각각 2 mol/kmol 및 100 mol/kmol이었고, 루프 반응기에서의 전체 제조 속도는 25 tn/h(전체 생산성은 2.5 kg/gcat)이었다. 그 다음, 물질은 고압 분리기에서 플래시 아웃되었으며, 이의 작동 압력은 2 barg로 선택되었으며 예상 체류 시간은 5분이었다. 이어서, 중합체 입자는 전체 압력 20 barg, 온도 75℃에서 작동하고 52.5 %mol 프로판, 10 %mol 질소, 32.5 %mol 에틸렌, 5 %mol C6 및 H2/C2 = 0.5 mol/kmol의 기체상 조성을 갖는 전체 부피 350 m^3(이탈 구역 포함)의 기상 반응기로 이송되었다. GPR에서의 전체 체류 시간은 2시간이었다. 기상 반응기에서의 공탑 가스 속도는 0.45 m/s로 선택되었다.

[0434] 이탈 구역(재순환 가스 파이프)의 출구에 사이클론을 배치하여(이를 극복할 수 있음) 동반 입자를 수집하고(입자 캐리오버(carry over) 추정) 또한 작은 크기의 입자가 가스 압축기 및 열 교환기를 통과하는 것을 방지할 수 있다.

[0435] GPR에서의 촉매 생산성은 1.2 kg/gcat(3일 평균)이었다. 제조 분할 값은 58%였다. 유동층에 걸친 △P 측정(즉, △P = rho*g*hbed)에 기초하여, 유동화 벌크 밀도는 250 kg/m^3으로 측정되었다. 수집된 생성 중합체 입자는 550 μm의 d50을 특징으로 하는 입자 크기 분포 및 0.45의 대수정규 입자 크기 분포의 척도 매개변수를 가졌다. 고체 캐리오버는 250 kg/h인 것으로 측정되었다. 더욱이, 작동 3일 후에는 상당한 응집 문제가 발생하여 심각한 작동성 문제를 초래했다. GPR의 작동이 중단되었고, 시팅 및 청킹 문제로 인해 작동 3일 후에 결국 가동 중단되었다.

[0436] 비교 방법 실시예 2(CPE 2)

[0437] 촉매 C-CE2를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 절차를 반복하였다. GPR에서의 촉매 생산성은 0.4 kg/gcat(12일 평균)이었다. 제조 분할 값은 58%였다. 유동층에 걸친 △P 측정에 기초하여, 유동화 벌크 밀도는 270 kg/m^3으로 측정되었다. 수집된 생성 중합체 입자는 381 μm의 d50을 특징으로 하는 입자 크기 분포 및 0.49의 대수정규 입자 크기 분포의 척도 매개변수를 가졌다. 고체 캐리오버는 150 kg/h인 것으로 측정되었다. GPR의 작동이 중단되었고, 시팅 및 청킹 문제로 인해 작동 12일 후에 결국 가동 중단되었다.

[0438] 본 발명의 방법 실시예 1(IPE 1)

[0439] ~25 μm의 초기 크기 d50을 갖는 상이한 단일-부위 촉매(C-IE1)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 절차를 반복하였다. GPR에서의 전체 촉매 생산성은 0.9 kg/gcat이었다. 제조 분할 값은 58%였다. 유동층에 걸친 △P 측정에 기초하여, 유동화 벌크 밀도는 310 kg/m^3으로 측정되었다. 수집된 생성 중합체 입자는 360 μm의 d50을 특징으로 하는 입자 크기 분포 및 0.36의 대수정규 입자 크기 분포의 척도 매개변수를 가졌다. 고체 캐리오버는 9 kg/h인 것으로 측정되었다. GPR의 작동은 작동 20일 동안 원활하였다.

[0440] 본 발명의 방법 실시예 2(IPE 2)

[0441] 이전에 사용된 촉매(즉, 25 μm)와 동일한 초기 크기를 갖는 상이한 단일-부위 촉매(C-IE2)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 절차를 반복하였다. GPR에서의 촉매 생산성은 1.3 kg/gcat이었다. 제조 분할 값은 58%였다. 유동층에 걸친 △P 측정에 기초하여, 유동화 벌크 밀도는 315 kg/m^3으로 측정되었다. 수집된 생성 중합체 입자는 420 μm의 d50을 특징으로 하는 입자 크기 분포 및 0.33의 대수정규 입자 크기 분포의 척도 매개변수를 가졌다. 고체 캐리오버는 6 kg/h인 것으로 측정되었다. GPR의 작동은 작동 20일 동안 원활하였다.

[0442] 본 발명의 방법 실시예 3(IPE 3)

[0443] 이전에 사용된 촉매와 동일한 초기 크기를 갖는 상이한 단일-부위 촉매(C-IE3)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 절차를 반복하였다. GPR에서의 촉매 생산성은 1.6 kg/gcat이었다. 제조 분할 값은 58%였다. 유동층에 걸친 △P 측정에 기초하여, 유동화 벌크 밀도는 325 kg/m^3으로 측정되었다. 수집된 생성 중합체 입자는 510 μm의 d50을 특징으로 하는 입자 크기 분포 및 0.34의 대수정규 입자 크기 분포의 척도 매개변수를 가졌다. 고체 캐리오버는 6 kg/h인 것으로 측정되었다. GPR의 작동은 작동 20일 동안 원활하였다.

[0444] 하기 표 2 내지 4는 중합 결과를 보여준다.

[0445] 놀랍게도 본 발명의 올레핀 중합 촉매의 압축 강도는 다단계 반응기 구성에서 중합 반응 후 생성된 중합체 분말의 대수정규 입자 크기 분포의 척도 매개변수와 상관관계가 있다는 것이 밝혀졌다. 높은 촉매 입자 압축 강도는 낮은 척도 매개변수, 즉 낮은 분포 왜곡도 및 큰 입자의 낮은 수에 유리하다(표 3).

[0446] 더욱이, 하기 표 4에 나타낸 바와 같이, 놀랍게도 본 발명의 특정 촉매 시스템을 사용하여 고체 캐리오버(고체 동반)의 감소가 달성된다는 것이 또한 밝혀졌다.

표 2

[0447]

중합 결과					
#	**촉매**	**총 생산성**	**총 BD**	**MFR2**	**밀도**
CPE1	C-CE1	3.21	387	1.6	916
CPE2	C-CE1	0.7	428	1.6	917
IPE1	C-IE1	2.59	457	1.6	918
IPE2	C-IE2	3.4	461	1.3	918
IPE3	C-IE3	3.57	461	1.4	918

표 3

[0448]

PSD 분석						
#	**촉매**	**평균**	**중앙값 (D50)**	**모드**	**대수정규 분포 위치**	**대수정규 분포 스케일**
CPE1	C-CE1	550	492	541	6.42	0.450
CPE2	C-CE1	381	323	310	6.07	0.490

IPE1	C-IE1	408	359	373	6.10	0.430
IPE2	C-IE2	443	398	409	6.20	0.405
IPE3	C-IE3	560	513	541	6.45	0.391

표 4

[0449]

방법 실시예 요약					
실시예	SGV(m/s)	APS(㎛)	척도 매개변수	캐리 오버(Kg/h)	작동성
CPE 1	0.45	550	0.450	250	불량
CPE 2	0.45	381	0.490	150	불량
IPE 1	0.45	408	0.430	9	원활
IPE 2	0.45	443	0.405	6	원활
IPE 3	0.45	560	0.391	6	원활