



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0013498  
(43) 공개일자 2015년02월05일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C08F 210/16 (2006.01) C08F 4/659 (2006.01)<br/>C08F 4/655 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7031102</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년03월14일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년11월05일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2013/031190</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2013/169359<br/>국제공개일자 2013년11월14일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>61/644,953 2012년05월09일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/>다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨<br/>미국 48674 미시건주 미들랜드 다운 센터 2040</p> <p>(72) 발명자<br/>슬루에이즈 루도비쿠스 에이제이<br/>네덜란드 엔엘-4532 엠카 텐우젠 스투베산테 426<br/>반 푸텐 아르만다<br/>스페인 에-43007 타라고나 까사 1 요한 세바스찬<br/>바흐 24<br/>먼로 이안 엠<br/>미국 77019 텍사스주 휴스턴 에스 웨퍼드 #38<br/>1601</p> <p>(74) 대리인<br/>양영준, 김영</p> |
|--|--|

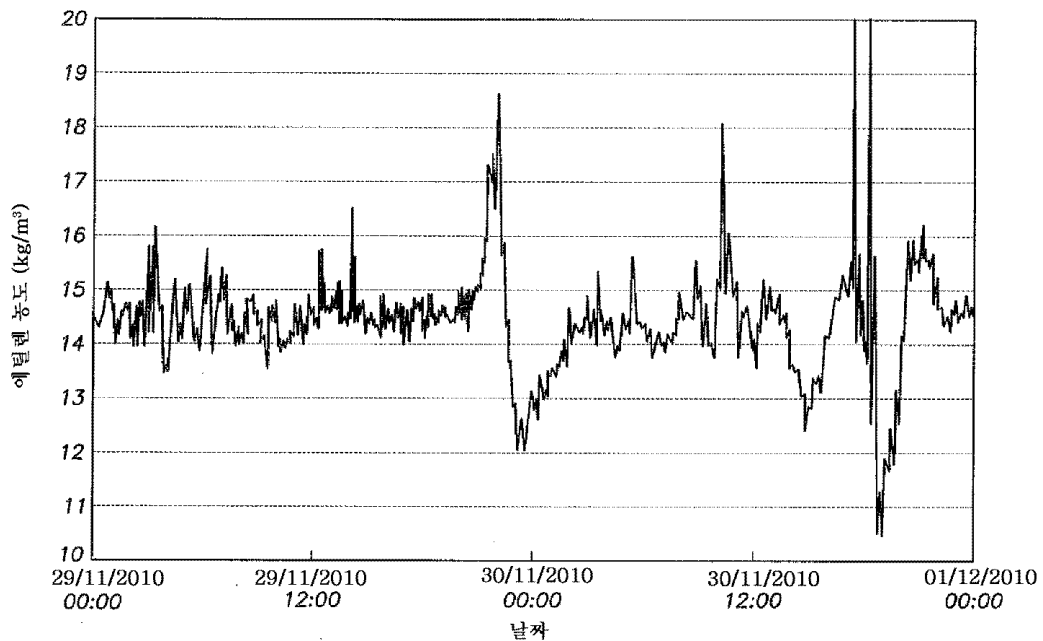
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 폴리올레핀 중합 방법, 그로부터 제조된 반-결정성 에틸렌계 중합체, 및 그러한 중합체로부터 제조된 물품

(57) 요약

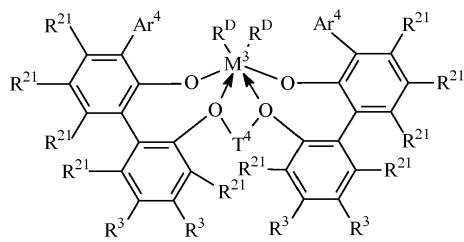
(A) 에틸렌과 임의로는 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀을 하나 이상의 반응기 중에서 반-결정성 에틸렌계 중합체를 생성하는 촉매의 존재하에 중합시키는 단계로서, 상기 촉매는 유기금속 촉매를 포함함으로써 상기 하나 이상의 반응기에서 에틸렌계 중합체 조성물을 생성하는, 하기 화학식에 상응하는 다가 아릴옥시에테르의 금속 착체이며 (하기 뒷면에 계속)

대표도



식에서,  $M^3$ 는 Ti, Hf 또는 Zr, 바람직하게는 Zr이고;  $Ar^4$ 는 각 경우에 독립적으로 치환된  $C_{9-20}$  아릴 기로서, 치환기는 각 경우에 독립적으로 알킬, 시클로알킬 및 아릴 기, 및 그들의 할로-, 트리히드로카르빌실릴- 및 할로히드로카르빌-치환된 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되고, 단, 적어도 하나의 치환기는 그것이 결합되어 있는 아릴 기와 동일 평면 상에 있지 않으며;  $T^4$ 는 각 경우에 독립적으로  $C_{2-20}$  알킬렌, 시클로알킬렌 또는 시클로알케닐렌 기, 또는 불활성으로 치환된 그들의 유도체이고;  $R^{21}$ 은 각 경우에 독립적으로 수소, 할로, 수소를 제외한 원자수가 50 이하인 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드로카르빌, 알콕시 또는 디(히드로카르빌)아미노 기이며;  $R^3$ 는 각 경우에 독립적으로 수소, 할로, 수소를 제외한 원자수가 50 이하인 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드로카르빌, 알콕시 또는 아미노 기이거나; 동일한 아릴렌 고리 상의 두 개의  $R^3$  기 또는 동일하거나 상이한 아릴렌 고리 상의  $R^3$  및  $R^{21}$  기가 함께 아릴렌 기의 2개의 위치에 결합된 2가 리간드 기를 형성하거나, 두 개의 다른 아릴렌 고리를 함께 연결시키며;  $R^D$ 는 각 경우에 독립적으로 할로 또는 수소를 제외한 원자수가 20 이하인 히드로카르빌 또는 트리히드로카르빌실릴 기이거나, 두 개의  $R^D$  기가 함께 히드로카르빌렌, 히드로카르바디일, 디엔 또는 폴리(히드로카르빌)실릴렌 기임), 단계 (A)는 5 내지 20 mmol/m<sup>3</sup>의 트리에틸알루미늄의 존재하에 수행되고; 단계 (A)는 (i) 0:1 초과 내지 65:1의 트리에틸알루미늄 대 촉매 몰비; 및 (ii) 0.1:0 내지 5:1의 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루미늄 산 몰비 중 하나 또는 둘 다를 만족시키는 조건하에 수행되는 단계를 포함하는 중합 방법이 제공된다.

<화학식>

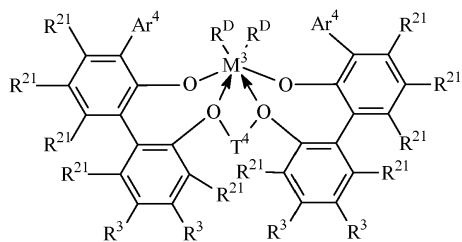


**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(A) 에틸렌과 임의로는 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀을 하나 이상의 반응기 중에서 반-결정성 에틸렌계 중합체를 생성하는 촉매의 존재하에 중합시키는 단계로서, 상기 촉매는 유기금속 촉매를 포함함으로써 상기 하나 이상의 반응기에서 에틸렌계 중합체 조성물을 생성하는, 하기 화학식에 상응하는 다가 아릴옥시에테르의 금속 착체이며; 단계 (A)는 5 내지 20 mmol/m<sup>3</sup>의 트리에틸알루미늄의 존재하에 수행되고; 단계 (A)는 (i) 0:1 초과 내지 65:1의 트리에틸알루미늄 대 촉매 몰비; 및 (ii) 0.1:0 내지 5:1의 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루미늄 대 개질 메틸알루미늄 몰비 중 하나 또는 둘 다를 만족시키는 조건하에 수행되는 단계를 포함하는 중합 방법.

<화학식>



상기 식에서,

M<sup>3</sup>는 Ti, Hf 또는 Zr, 바람직하게는 Zr이고;

Ar<sup>4</sup>는 각 경우에 독립적으로 치환된 C<sub>9-20</sub> 아릴 기로서, 치환기는 각 경우에 독립적으로 알킬, 시클로알킬 및 아릴 기, 및 그들의 할로-, 트리히드로카르빌실릴- 및 할로히드로카르빌-치환된 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되고, 단, 적어도 하나의 치환기는 그것이 결합되어 있는 아릴 기와 동일 평면 상에 있지 않으며;

T<sup>4</sup>는 각 경우에 독립적으로 C<sub>2-20</sub> 알킬렌, 시클로알킬렌 또는 시클로알케닐렌 기, 또는 불활성으로 치환된 그들의 유도체이고;

R<sup>21</sup>은 각 경우에 독립적으로 수소, 할로, 수소를 제외한 원자수가 50 이하인 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드로카르빌, 알콕시 또는 디(히드로카르빌)아미노 기이며;

R<sup>3</sup>는 각 경우에 독립적으로 수소, 할로, 수소를 제외한 원자수가 50 이하인 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드로카르빌, 알콕시 또는 아미노 기이거나;

동일한 아릴렌 고리 상의 두 개의 R<sup>3</sup> 기 또는 동일하거나 상이한 아릴렌 고리 상의 R<sup>3</sup> 및 R<sup>21</sup> 기가 함께 아릴렌 고리의 2개의 위치에 결합된 2가 리간드 기를 형성하거나, 두 개의 다른 아릴렌 고리를 함께 연결시키며;

R<sup>D</sup>는 각 경우에 독립적으로 할로 또는 수소를 제외한 원자수가 20 이하인 히드로카르빌 또는 트리히드로카르빌실릴 기이거나, 두 개의 R<sup>D</sup> 기가 함께 히드로카르빌렌, 히드로카르바디일, 디엔 또는 폴리(히드로카르빌)실릴렌 기이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루미늄의 몰비가 1:1 내지 2:1인 중합 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 단계 (A)가 비스(수소화 텔로우 알킬)메틸, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(1-)-아민의 존재하에 수행되고, 비스(수소화 텔로우 알킬)메틸, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(1-)-아민 대 다가 아

틸옥시에테르의 금속 착체의 물비가 0.1 내지 10인 중합 방법.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (A)가 하나의 중합 반응기 중에서 수행되는 것인 중합 방법.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 중합 공정이 제1 중합 반응기 및 제2 중합 반응기를 사용하고, 단계 (A)가 제2 중합 반응기 중에서 새로 공급된 에틸렌의 존재하에 수행되며, 추가로 (B) 에틸렌과 임의로는 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀을 제1 중합 반응기 중에서 반-결정성 에틸렌계 중합체를 생성하는 제2 촉매의 존재하에 중합시키는 것을 포함하는 것인 중합 방법.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 중합 방법에 의해 제조된 반-결정성 에틸렌계 중합체.

**청구항 7**

제6항에 따른 반-결정성 에틸렌계 중합체를 포함하는 제품.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 폴리올레핀 중합 방법, 그로부터 제조된 반-결정성 에틸렌계 중합체, 및 그러한 중합체로부터 제조된 물품에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 메탈로센-촉매된 중합체는 수년 간 시판되고 있으며, 다양한 최종 용도, 예를 들어, 포장재, 개인 위생용품, 자동차, 바닥재, 접착제, 섬유, 부직포, 필름, 시트 및 패브릭에 사용된다.

[0003] 폴리올레핀 탄성중합체 (POE) 및/또는 폴리올레핀 플라스틱머 (POP)를 높은 촉매 효율을 부여하는 반응 조건하에 제조하기 위하여, 속박된 기하 구조 촉매 (constrained geometry catalyst; CGC)를 포함하여 메탈로센 촉매를 사용하는 중합 방법은 빈번히 불안정하게 된다. 불순물 제거제인 개질 메틸알루미늄 산 (MMAO3A)이 통상적으로 CGC 촉매에 고정된 비율로 가해지므로, 단지 매우 소량의 MMAO3A가 고효율, 즉, 낮은 촉매 수준 조건하에 가해진다. 따라서, 중합 공정 중 공급물 내 불순물 농도의 어떠한 변화라도 반응의 손실을 유발할 수 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 공급물 불순물의 범위 내에서 안정성 및/또는 효율을 나타내는 POE 및 POP 중합 방법이 바람직할 것이다.

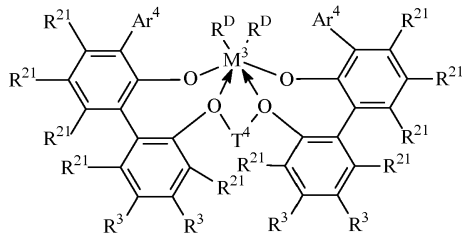
**과제의 해결 수단**

[0005] <발명의 요약>

[0006] 본 발명은 폴리올레핀 중합 방법, 그로부터 제조된 반-결정성 에틸렌계 중합체, 및 그러한 중합체로부터 제조된 물품에 관한 것이다.

[0007] 하나의 실시양태에서, 본 발명은 (A) 에틸렌과 임의로는 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀을 하나 이상의 반응기 중에서 반-결정성 에틸렌계 중합체를 생성하는 촉매의 존재하에 중합시키는 단계를 포함하며; 상기 촉매는 유기금속 촉매를 포함함으로써 상기 하나 이상의 반응기에서 에틸렌계 중합체 조성물을 생성하는, 하기 화학식에 상응하는 다가 아틸옥시에테르의 금속 착체이며;

[0008] <화학식>



[0009] (상기 식에서,  
[0010]

[0011]  $M^3$ 는 Ti, Hf 또는 Zr, 바람직하게는 Zr이고;  $Ar^4$ 는 각 경우에 독립적으로 치환된  $C_{9-20}$  아릴 기로서, 치환기는 각 경우에 독립적으로 알킬, 시클로알킬 및 아릴 기, 및 그들의 할로-, 트리히드로카르빌실릴- 및 할로히드로카르빌-치환된 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되고, 단, 적어도 하나의 치환기는 그것이 결합되어 있는 아릴 기와 동일 평면 상에 있지 않으며;  $T^4$ 는 각 경우에 독립적으로  $C_{2-20}$  알킬렌, 시클로알킬렌 또는 시클로알케닐렌 기, 또는 불활성으로 치환된 그들의 유도체이고;  $R^{21}$ 은 각 경우에 독립적으로 수소, 할로, 수소를 제외한 원자수가 50 이하인 히드رو카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드رو카르빌, 알콕시 또는 디(히드رو카르빌)아미노 기이며;  $R^3$ 는 각 경우에 독립적으로 수소, 할로, 수소를 제외한 원자수가 50 이하인 히드رو카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드رو카르빌, 알콕시 또는 아미노 기이거나; 동일한 아릴렌 고리 상의 두 개의  $R^3$  기 또는 동일하거나 상이한 아릴렌 고리 상의  $R^3$  및  $R^{21}$  기가 함께 아릴렌 기의 2개의 위치에 결합된 2가 리간드 기를 형성하거나, 두 개의 다른 아릴렌 고리를 함께 연결시키며;  $R^D$ 는 각 경우에 독립적으로 할로 또는 수소를 제외한 원자수가 20 이하인 히드رو카르빌 또는 트리히드로카르빌실릴 기이거나, 두 개의  $R^D$  기가 함께 히드رو카르빌렌, 히드رو카르바디일, 디엔 또는 폴리(히드رو카르빌)실릴렌 기임)

[0012] 단계 (A)는 5 내지 20 mmol/m<sup>3</sup>의 트리에틸알루미늄의 존재하에 수행되고; 단계 (A)는 (i) 0:1 초과 내지 65:1의 트리에틸알루미늄 대 촉매 몰비; 및 (ii) 0.1:0 내지 5:1의 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루미늄산 몰비 중 하나 또는 둘 다를 만족시키는 조건하에 수행되는 것인 중합 방법을 제공한다.

**도면의 간단한 설명**

[0013] 본 발명을 설명하기 위하여, 도면에 예시적인 사항이 주어져 있다. 그러나, 본 발명이 도면에 도시된 정확한 배열이나 기기 등에 한정되는 것이 아니라는 것을 이해하여야 한다.

도 1은 단지 MMAO만의 존재하의 중합에서 반응기 불안정성을 도시한 그래프이다.

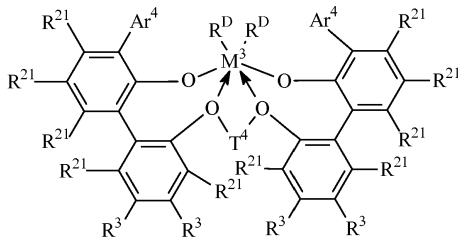
도 2는 10 mmol/m<sup>3</sup>의 TEA와 조합된 MMAO의 존재하의 중합에서 반응기 안정성을 도시한 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0014] 본 발명은 폴리올레핀 중합 방법, 그로부터 제조된 반-결정성 에틸렌계 중합체, 및 그러한 중합체로부터 제조된 물품이다.

[0015] 본 발명에 따른 중합 방법은, (A) 에틸렌과 임의로는 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀을 하나 이상의 반응기 중에서 반-결정성 에틸렌계 중합체를 생성하는 촉매의 존재하에 중합시키는 단계로서, 상기 촉매는 유기금속 촉매를 포함함으로써 상기 하나 이상의 반응기에서 에틸렌계 중합체 조성물을 생성하는, 하기 화학식에 상응하는 다가 아릴옥시에테르의 금속 착체이며;

[0016] <화학식>



[0017] (상기 식에서,  
[0018]

[0019]  $M^3$ 는 Ti, Hf 또는 Zr, 바람직하게는 Zr이고;  $Ar^4$ 는 각 경우에 독립적으로 치환된  $C_{9-20}$  아릴 기로서, 치환기는 각 경우에 독립적으로 알킬, 시클로알킬 및 아릴 기, 및 그들의 할로-, 트리히드로카르빌실릴- 및 할로히드로카르빌-치환된 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되고, 단, 적어도 하나의 치환기는 그것이 결합되어 있는 아릴 기와 동일 평면 상에 있지 않으며;  $T^4$ 는 각 경우에 독립적으로  $C_{2-20}$  알킬렌, 시클로알킬렌 또는 시클로알케닐렌 기, 또는 불활성으로 치환된 그들의 유도체이고;  $R^{21}$ 은 각 경우에 독립적으로 수소, 할로, 수소를 제외한 원자수가 50 이하인 히드رو카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드رو카르빌, 알콕시 또는 디(히드رو카르빌)아미노 기이며;  $R^3$ 는 각 경우에 독립적으로 수소, 할로, 수소를 제외한 원자수가 50 이하인 히드رو카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드رو카르빌, 알콕시 또는 아미노 기이거나; 동일한 아릴렌 고리 상의 두 개의  $R^3$  기 또는 동일하거나 상이한 아릴렌 고리 상의  $R^3$  및  $R^{21}$  기가 함께 아릴렌 기의 2개의 위치에 결합된 2가 리간드 기를 형성하거나, 두 개의 다른 아릴렌 고리를 함께 연결시키며;  $R^D$ 는 각 경우에 독립적으로 할로 또는 수소를 제외한 원자수가 20 이하인 히드رو카르빌 또는 트리히드로카르빌실릴 기이거나, 두 개의  $R^D$  기가 함께 히드رو카르빌렌, 히드رو카르바디일, 디엔 또는 폴리(히드رو카르빌)실릴렌 기임)

[0020] 단계 (A)는 5 내지 20 mmol/m<sup>3</sup>의 트리에틸알루미늄의 존재하에 수행되고; 단계 (A)는 (i) 0:1 초과 내지 65:1의 트리에틸알루미늄 대 촉매 몰비; 및 (ii) 0.1:0 내지 5:1의 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루미늄 산 몰비 중 하나 또는 둘 다를 만족시키는 조건하에 수행되는 것인 단계를 포함한다.

[0021] 그러한 다가 아릴옥시에테르 금속 착체 및 그의 합성 방법은 WO 2007/136496 또는 WO 2007/136497에 기재되어 있으며, US-A-2004/0010103에 개시된 합성 과정을 사용한다. 바람직한 다가 아릴옥시에테르 금속 착체 중에는 WO 2007/136496의 실시예 1에 개시된 것 및 WO 2007/136497의 실시예 A10에 개시된 것이 있다. 바람직한 다가 아릴옥시에테르 금속 착체를 사용하기 위한 적절한 조촉매 및 중합 조건은 또한 WO 2007/136496 또는 WO 2007/136497에 기재되어 있다.

[0022] 본 발명에서, 개질 메틸알루미늄 산 및 트리에틸알루미늄은 불순물 제거제로서 단독으로 사용된다.

[0023] 용액상 중합 공정은 본 발명의 특정 실시양태에서 사용될 수 있다. 전형적으로, 그러한 공정은 루프 반응기나 구형 반응기와 같이 잘-혼합된 반응기 중, 약 130 °C 내지 약 300 °C, 바람직하게는 약 150 °C 내지 약 200 °C의 온도, 약 30 내지 약 1000 psi, 바람직하게는 약 30 내지 약 750 psi의 압력에서 수행된다. 그러한 공정 중의 체류 시간은 전형적으로는 약 2 내지 약 20분, 바람직하게는 약 10 내지 약 20분이다. 에틸렌, 용매, 촉매 및 1종 이상의 공단량체가 반응기로 연속적으로 공급된다. 용매의 예는 이소파라핀을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 그와 같은 용매는 엑손모빌 케미칼 컴퍼니 (ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas)로부터 이소파르 (ISOPAR) E로 시판된다. 이어서, 생성된 에틸렌계 중합체와 용매의 혼합물을 반응기로부터 회수하여, 중합체를 단리한다. 용매는 전형적으로는 열교환기와 증기액체 분리기 드럼인 용매 회수 장치를 통해 회수되어 중합 시스템으로 다시 재순환된다. 본 발명 방법의 다른 실시양태에서, 공정은 슬러리 중합 시스템과 같은 임의의 반응기 시스템 중에서도 진행될 수 있다.

[0024] 5 내지 20 mmol/m<sup>3</sup>의 트리에틸알루미늄 사이의 모든 개개의 값 및 하위 범위가 본 발명에 포함되고 개시된다. 예를 들어, 단계 (A)에 존재하는 트리에틸알루미늄의 양은 하한인 5, 8, 11, 14, 17 또는 19 mmol/m<sup>3</sup>로부터 상

한인 6, 9, 12, 15, 18 또는 20 mmol/m<sup>3</sup>에 이를 수 있다. 예를 들어, 단계 (A)에 존재하는 트리에틸알루미늄의 양은 5 내지 20 mmol/m<sup>3</sup>일 수 있거나, 다른 실시양태에서 단계 (A)에 존재하는 트리에틸알루미늄의 양은 10 내지 20 mmol/m<sup>3</sup>일 수 있거나, 다른 실시양태에서 단계 (A)에 존재하는 트리에틸알루미늄의 양은 5 내지 10 mmol/m<sup>3</sup>일 수 있거나, 다른 실시양태에서 단계 (A)에 존재하는 트리에틸알루미늄의 양은 8 내지 18 mmol/m<sup>3</sup>일 수 있거나, 다른 실시양태에서 단계 (A)에 존재하는 트리에틸알루미늄의 양은 9 내지 14 mmol/m<sup>3</sup>일 수 있다.

[0025] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 상기한 실시양태 중 어느 것에나 따른 것으로서, 단계 (A)가 (i) 0:1 초과 내지 65:1의 트리에틸알루미늄 대 촉매 몰비; 및 (ii) 0.1:0 내지 5:1의 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루목산 몰비 중 단지 하나를 만족시키는 조건하에 수행되는 것인 중합 방법을 제공한다.

[0026] 또 다른 실시양태에서, 단계 (A)는 단지 (i) 0:1 초과 내지 65:1의 트리에틸알루미늄 대 촉매 몰비를 만족시키는 조건하에 수행된다. 또 다른 실시양태에서, 단계 (A)는 단지 (ii) 0.1:0 내지 5:1의 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루목산 몰비를 만족시키는 조건하에 수행된다.

[0027] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 상기한 실시양태 중 어느 것에나 따른 것으로서, 단계 (A)가 (i) 0:1 초과 내지 65:1의 트리에틸알루미늄 대 촉매 몰비; 및 (ii) 0.1:0 내지 5:1의 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루목산 몰비 중 둘 다를 만족시키는 조건하에 수행되는 것인 중합 방법을 제공한다.

[0028] 단계 (A)가 0:1 초과 내지 65:1의 트리에틸알루미늄 대 촉매 몰비의 조건하에 수행되는 실시양태에서, 0:1 내지 65:1의 트리에틸알루미늄 대 촉매 몰비 사이의 모든 개개의 값 및 하위 범위가 본 발명에 포함되고 개시된다. 예를 들어, 트리에틸알루미늄 대 촉매 몰비는 하한인 0.1:1, 10:1, 20:1, 30:1, 40:1, 50:1 또는 60:1로부터 상한인 5:1, 15:1, 25:1, 35:1, 45:1, 55:1 또는 65:1에 이를 수 있다. 예를 들어, 트리에틸알루미늄 대 촉매의 몰비는 0.1:1 내지 65:1일 수 있거나, 다른 실시양태에서 트리에틸알루미늄 대 촉매의 몰비는 10:1 내지 50:1일 수 있거나, 다른 실시양태에서 트리에틸알루미늄 대 촉매의 몰비는 0.05:1 내지 25:1일 수 있거나, 다른 실시양태에서 트리에틸알루미늄 대 촉매의 몰비는 40:1 내지 65:1일 수 있거나, 다른 실시양태에서 트리에틸알루미늄 대 촉매의 몰비는 1:1 내지 30:1일 수 있다.

[0029] 단계 (A)가 0.1:0 내지 5:1의 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루목산 몰비의 조건하에 수행되는 실시양태에서, 0.1:0 내지 5:1의 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루목산의 몰비 사이의 모든 개개의 값 및 하위 범위가 본 발명에 포함되고 개시된다. 예를 들어, 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루목산의 몰비는 하한인 0.1:1, 0.5:1, 1.1:1, 2:1, 3.2:1, 4.5:1 또는 4.9:1로부터 상한인 0.2:1, 0.8:1, 1.5:1, 2.2:1, 3.5:1, 4.7:1 또는 5:1에 이를 수 있다. 예를 들어, 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루목산의 몰비는 0.1:0 내지 5:1일 수 있거나, 다른 실시양태에서 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루목산의 몰비는 0.1:0 내지 5:1일 수 있거나, 다른 실시양태에서 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루목산의 몰비는 0:5 내지 4.5:1일 수 있거나, 다른 실시양태에서 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루목산의 몰비는 3.2:1 내지 5:1일 수 있거나, 다른 실시양태에서 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루목산의 몰비는 0.1:1 내지 2.8:1일 수 있다.

[0030] 하나의 실시양태에서, 본 발명은 상기한 실시양태 중 어느 것에나 따른 것으로서, 단계 (A)가 개질 메틸알루목산의 부재하에 단지 트리에틸알루미늄의 존재하에 수행되는 것인 중합 방법을 제공한다.

[0031] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 상기한 실시양태 중 어느 것에나 따른 것으로서, 촉매가 300 내지 15000 kg 중합체/g 활성 촉매 금속의 촉매 효율을 나타내는 것인 방법을 제공한다.

[0032] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 상기한 실시양태 중 어느 것에나 따른 것으로서, 트리에틸알루미늄 대 개질 메틸알루목산의 몰비가 1:1 내지 2:1인 방법을 제공한다.

[0033] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 상기한 실시양태 중 어느 것에나 따른 것으로서, 단계 (A)가 비스(수소화 텔로우 알킬)메틸, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(1-)아민의 존재하에 수행되고, 비스(수소화 텔로우 알킬)메틸, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(1-)아민 대 다가 아릴옥시에테르의 금속 착체의 몰비가 0.1 내지 10인 방법을 제공한다. 0.1 내지 10 이내의 모든 개개의 값 및 하위 범위가 본 발명에 포함되고 개시된다. 예를 들어, 비스(수소화 텔로우 알킬)메틸, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(1-)아민 대 다가 아릴옥시에테르의 금속 착체의 몰비는 하한인 0.1, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 또는 9로부터 상한인 0.5, 1.2, 2.3, 3.4, 4.5, 5.6, 6.7, 7.8, 8.9 또는 10에 이를 수 있다. 예를 들어, 비스(수소화 텔로우 알킬)메틸, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(1-)아민 대 다가 아릴옥시에테르의 금속 착체의 몰비는 0.1 내지 10일 수 있거나, 다

른 실시양태에서 비스(수소화 텔로우 알킬)메틸, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(1-)아민 대 다가 아릴옥시에테르의 금속 착체의 몰비는 1.5 내지 5일 수 있거나, 다른 실시양태에서 비스(수소화 텔로우 알킬)메틸, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(1-)아민 대 다가 아릴옥시에테르의 금속 착체의 몰비는 5 내지 10일 수 있거나, 다른 실시양태에서 비스(수소화 텔로우 알킬)메틸, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(1-)아민 대 다가 아릴옥시에테르의 금속 착체의 몰비는 3.5 내지 7.5일 수 있거나, 다른 실시양태에서 비스(수소화 텔로우 알킬)메틸, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(1-)아민 대 다가 아릴옥시에테르의 금속 착체의 몰비는 0.1 내지 3.9일 수 있다.

[0034] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 상기한 실시양태 중 어느 것에나 따른 것으로서, 중합 공정이 제1 중합 반응기 및 제2 중합 반응기를 사용하고, 단계 (A)가 제2 중합 반응기 중에서 새로 공급된 에틸렌의 존재하에 수행되며, 추가로 (B) 에틸렌과 임의로는 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀을 제1 중합 반응기 중에서 반-결정성 에틸렌계 중합체를 생성하는 제2 촉매의 존재하에 중합시키는 것을 포함하는 방법을 제공한다. 제2 촉매는 공지된 임의의 에틸렌 중합 촉매로부터 선택될 수 있으며, 예를 들어, 단일 부위 촉매, 지글러-나타 촉매 및 그들의 조합을 포함한다.

[0035] 또 다른 실시양태에서, 중합 공정은 단지 하나의 중합 반응기 중에서 수행된다.

[0036] 공지된 메탈로센-촉매된 중합체는 (a) 속박된 기하구조 촉매 ("CGC 촉매")를 사용하여 제조된 균일-분지화, 실질적 선형 에틸렌 중합체 ("SLEP"), 예를 들어, USP 5,272,236 및 USP 5,278,272, 및 WO93/08221에 개시된 것과 같은 중합체, 및 다른 메탈로센 ("비스-CP 촉매"라 함)을 사용하여 제조된 균질 선형 에틸렌 중합체 ("LEP")를 포함한다. 다양한 밀도와 용융 유동 속도를 갖는 각종 등급의 SLEP가 더 다우 케미칼 컴퍼니 (The Dow Chemical Company)로부터 인게이지 (ENGAGE)<sup>TM</sup> 폴리올레핀 탄성중합체 또는 어피니티 (AFFINITY)<sup>TM</sup> 플라스틱머로 시판되고 있다. 각종 등급의 LEP가 엑손모빌 케미칼 컴퍼니로부터 이그젝트 (EXACT)<sup>TM</sup> 또는 익시드 (EXCEED)<sup>TM</sup> 중합체로 시판되고 있다.

[0037] 그러한 개질 알루미늄옥산(알루목산이라고도 함)을 제조하기 위한 한 가지 기술이 미국 특허 제5,041,584호 (Crapo et al.)에 개시되어 있다. 알루미늄옥산은 또한 미국 특허 제5,542,199호 (Lai et al.); 동 제4,544,762호 (Kaminsky et al.); 동 제5,015,749호 (Schmidt et al.); 및 동 제5,041,585호 (Deavenport et al.)에 개시된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0038] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 또한 상기한 실시양태 중 어느 하나에 따른 중합 방법에 의해 제조되는 반-결정성 에틸렌계 중합체를 제공한다. 반-결정성 CGC-촉매된 에틸렌계 플라스틱머 또는 탄성중합체의 시판 제품의 예는 어피니티<sup>TM</sup> 폴리올레핀 플라스틱머 또는 인게이지<sup>TM</sup> 폴리올레핀 탄성중합체를 포함하며, 이들은 모두 더 다우 케미칼 컴퍼니로부터 구입할 수 있다.

[0039] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 또한 상기한 실시양태 중 어느 하나에 따른 반-결정성 에틸렌계 중합체를 포함하는 물품을 제공한다.

[0040] <실시에>

[0041] 하기 실시양태는 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범주를 제한하려는 것이 아니다.

[0042] 본 발명의 실시예 1 및 비교 실시예 1은 하기 제시된 반응기 조건에 따라 에틸렌-옥텐 공중합체를 제조하는 중합 공정이다. 비교 실시예 1에서, TEA없이 단지 MMA만 가하였다. 본 발명의 실시예 1에서는, TEA 및 MMA를 둘 다 중합 공정에 가하였으며, TEA는 반응기 중에 10 mmol/m<sup>3</sup> 수준으로 존재하였다.

[0043] 반응기 조건

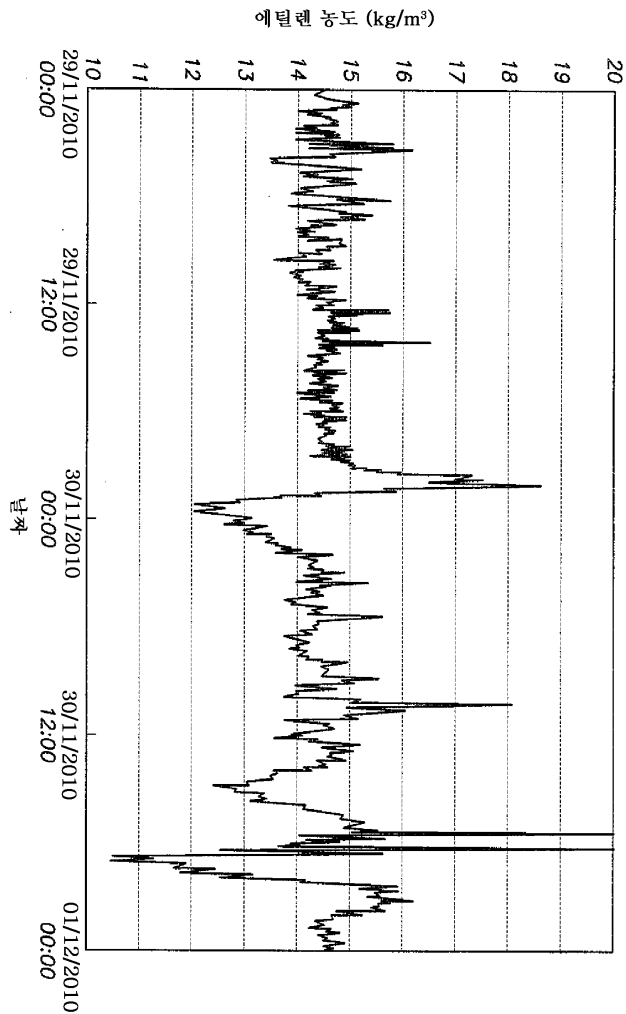
[0044]	평균 온도:	155 °C
[0045]	평균 에틸렌 농도:	14.5 kg/m <sup>3</sup>
[0046]	평균 옥텐 농도:	145 kg/m <sup>3</sup>
[0047]	평균 중합체 농도	21.6 중량%
[0048]	조촉매 대 촉매 몰비 (B/Zr)	1.8:1
[0049]	Al (MMAO) 대 촉매 몰비 (Al/Zr)	15:1 내지 25:1



- [0050] 생성된 중합체의 특성
- [0051] 밀도 = 870 kg/m<sup>3</sup>
- [0052] 용융 지수 = 0.5 dg/min (쇄 종결제로서 수소를 가하여 조절)
- [0053] 전형적인 중합체 수율
- [0054] 이들 생성물 및 반응 조건에 대해서 활성 촉매 금속 (이 경우에 Zr)의 양에 대한 중합체의 양으로 표시되는 수율은 4.0 내지 12 t/g (전형적으로 9 t/g)이다.
- [0055] 도 1은 비교 실시예 1에 대해 측정된 에틸렌 농도로 나타낸 반응기 안정성을 보여준다. 도 2는 본 발명의 실시예 1에 대해 측정된 에틸렌 농도로 나타낸 반응기 안정성을 보여준다.
- [0056] 본 발명은 그의 요지 및 특징적 사항을 벗어나지 않고서 다른 형태로 구현될 수 있으므로, 본 발명의 범주를 확정함에 있어서 상기 발명의 상세한 설명이 아니라 첨부된 특허청구의 범위를 기준으로 하여야 한다.

**도면**

**도면1**



도면2

