

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

(51) Int. Cl. *C08F 10/02* (2006.01) (45) 공고일자 2006년09월20일  
 (11) 등록번호 10-0626470  
 (24) 등록일자 2006년09월13일

(21) 출원번호	10-2001-7004462	(65) 공개번호	10-2001-0106508
(22) 출원일자	2001년04월09일	(43) 공개일자	2001년11월29일
번역문 제출일자	2001년04월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/004763	(87) 국제공개번호	WO 2000/52067
국제출원일자	1999년03월03일	국제공개일자	2000년09월08일

(81) 지정국 국내특허 : 브라질, 캐나다, 중국, 체코, 일본, 대한민국, 멕시코, 우크라이나, 러시아, 싱가포르, 인도네시아, 인도,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(73) 특허권자 이스트만 케미칼 컴파니  
 미합중국 테네시 37660 킹스포트 사우스 월콕스 드라이브 200

(72) 발명자 포드랜달레이  
 미국텍사스주75605롱뷰라토니아3013

에임즈윌리엄앨버트  
 미국텍사스주75605롱뷰홀드라이브454

둘리케네쓰앨런  
 미국텍사스주75604롱뷰노쓰웨스트드라이브402

반더빌트제프리제임스  
 미국텍사스주75604롱뷰로즈다운스트리트1417

원더스앨런조지  
 미국텍사스주75604롱뷰러버스래인1016

(74) 대리인 김창세

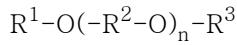
심사관 : 허수준

(54) 폴리에틸렌의 제조 방법

요약

본 발명은 중합 조건하에, 에틸렌 및/또는 에틸렌과 하나 이상의 다른 올레핀(들)을 지글러-나타(Ziegler-Natta)형 촉매, 하나 이상의 할로겐화 탄화수소, 하나 이상의 탄소-산소-탄소 결합(C-O-C)을 포함하는 하나 이상의 하기 화학식 1의 외부 전자 공여자 화합물, 및 조촉매로서 하나 이상의 하기 화학식 2의 화합물과 접촉시킴을 포함하는, 에틸렌의 단독중합체 및 공중합체의 신규한 제조 방법에 관한 것이다:

### 화학식 1



[상기 식에서,

$n$ 은 0 내지 30이고;

$R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 독립적으로 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족 중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 혼합물을 포함하며, 또한

$R^1$ ,  $R^2$  및/또는  $R^3$ 은 서로 연결되어 환상 또는 다환상 구조의 일부를 형성할 수 있다]

### 화학식 2



[상기 식에서,

$X$ 는 수소이거나, 또는 불소, 염소, 브롬 및 요오드 중에서 선택된 할로겐이거나, 또는 이러한 할로겐들의 혼합물이고;

$n$ 은 0 내지 2이고;

$E$ 는 붕소, 알루미늄 및 갈륨과 같은 원소 주기율표의 13족 원소들 중에서 선택된 원소이고;

$R$ 은 1 내지 100개의 탄소 원자 및 0 내지 10개의 산소 원자를 포함하고, 탄소 또는 산소 결합에 의해서 13족 원소에 결합된 탄화수소 기이다].

본 발명은 또한 상기 중합체로부터 제조된 필름 및 제품도 제공한다.

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 폴리에틸렌을 제조하기 위한 중합 방법에 관한 것이다. 바람직하게는, 폴리에틸렌은 낮은 수준의 추출성을 갖는다. 이러한 폴리에틸렌으로 제조된 필름은 고강도 특성을 갖는 특징이 있다.

#### 배경기술

폴리에틸렌 중합체는 널리 공지되어 있으며 많은 용도에서 유용하다. 특히, 선형 폴리에틸렌 중합체는 통상적으로 LDPE (저밀도 폴리에틸렌)로 지칭되는 분지된 에틸렌 단독중합체와 같은 다른 폴리에틸렌 중합체와는 다른 특성을 갖는다. 이러한 특성들 중 일부가 앤더슨(Anderson) 등에게 허여된 미국 특허 제 4,076,698 호에 기술되어 있다.

폴리에틸렌 중합체를 제조하기에 특히 유용한 중합 방법은 중합 매질로서 기체상을 사용하는 방법이다. 이러한 방법의 예는 미국 특허 제 3,709,853 호, 제 4,003,712 호, 제 4,011,382 호, 제 4,302,566 호, 제 4,543,399 호, 제 4,882,400 호, 제 5,352,749 호 및 제 5,541,270 호, 및 캐나다 특허 제 991,798 호 및 벨기에 특허 제 839,380 호에서 찾아볼 수 있다.

올레핀 중합용 지글러-나타(Ziegler-Natta) 유형의 촉매 시스템은 당해 분야에 잘 알려져 있으며, 적어도 미국 특허 제 3,113,115 호가 허여된 이래로 공지되어 왔다. 그 후에, 신규하거나 개선된 지글러-나타형 촉매에 관한 수많은 특허들이 허여되었다. 이러한 특허문헌들의 예는 미국 특허 제 3,594,330 호, 제 3,676,415 호, 제 3,644,318 호, 제 3,917,575 호, 제 4,105,847 호, 제 4,148,754 호, 제 4,256,866 호, 제 4,298,713 호, 제 4,311,752 호, 제 4,363,904 호, 제 4,481,301 호 및 재허여 특허 제 33,683 호이다.

이들 특허문헌에는 전형적으로 전이금속 성분과, 보통 유기알루미늄 화합물인 조촉매로 구성되는 것으로 널리 공지되어 있는 지글러-나타형 촉매가 개시되어 있다. 상기 촉매와 함께, 할로겐화 탄화수소와 같은 활성화제, 및 전자 공여자와 같은 활성 개질제가 선택적으로 사용된다.

폴리에틸렌의 제조 방법에서 지글러-나타형 중합 촉매와 함께 할로겐화 탄화수소를 사용하는 것에 관한 내용은 미국 특허 제 3,354,139 호, 및 유럽 특허 제 EP 0 529 977 B1 호 및 제 EP 0 703 246 A1 호에 개시되어 있다. 이들 문헌에 개시된 바와 같이, 할로겐화 탄화수소는 에탄 형성 속도를 감소시키거나, 촉매의 효율성을 증가시키거나 또는 그밖의 다른 효과들을 제공할 수 있다. 이러한 할로겐화 탄화수소의 전형적인 화합물은 할로겐으로 일치환 내지 다중치환된, 탄소수 1 내지 12의 포화 또는 불포화 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소이다. 지방족 화합물의 예로는 메틸 클로라이드, 메틸 브로마이드, 메틸 요오다이드, 메틸렌 클로라이드, 메틸렌 브로마이드, 메틸렌 요오다이드, 클로로포름, 브로모포름, 요오도포름, 사염화탄소, 사브롬화탄소, 사요오드화탄소, 에틸 클로라이드, 에틸 브로마이드, 1,2-디클로로에탄, 1,2-디브로모에탄, 메틸클로로포름, 퍼클로로에틸렌 등을 들 수 있다. 지환족 화합물의 예로는 클로로사이클로프로판, 테트라클로로사이클로펜탄 등을 들 수 있다. 방향족 화합물의 예로는 클로로벤젠, 헥사브로모벤젠, 벤조트리클로라이드 등을 들 수 있다. 이러한 화합물은 개별적으로 또는 이들의 혼합물로서 사용될 수 있다.

또한 올레핀의 중합 방법에서, 특히 지글러-나타형 촉매가 사용되는 경우, 선택적으로 전자 공여자를 사용하는 방법도 널리 알려져 있다. 이러한 전자 공여자는 에틸렌 이외의 올레핀이 중합되는 경우, 종종 촉매의 효율을 증가시키고/시키거나 중합체의 입체특이성을 조절하는데 도움을 준다. 전형적으로 루이스 염기로서 공지되어 있는 전자 공여자가 촉매 제조 단계 중에 사용되는 경우, 내부 전자 공여자로 지칭된다. 촉매 제조 단계 중이 아닌 다른 단계에 사용되는 전자 공여자는 외부 전자 공여자로 지칭된다. 예를 들어, 외부 전자 공여자는 예비성형된 촉매, 예비중합체 및/또는 중합 매질에 첨가될 수 있다.

프로필렌 중합 분야에서의 전자 공여자의 용도도 잘 공지되어 있으며, 주로 중합체의 어택틱(atactic) 형태를 감소시키고 이소택틱(isotactic) 중합체의 생성을 증가시키기 위해 사용된다. 전자 공여자를 사용하면, 일반적으로 이소택틱 폴리프로필렌을 제조하는 촉매의 생산성이 개선된다. 이는 총체적으로 미국 특허 제 4,981,930 호에 나타나 있다.

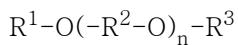
에틸렌이 중합체에 존재하는 총 단량체의 약 70 중량% 이상을 차지하는 에틸렌 중합 분야에서, 전자 공여자는 중합체의 분자량 분포도(MWD) 및 중합 매질에서 촉매의 활성을 제어하기 위해 사용된다. 선형 폴리에틸렌을 제조하는데 있어서 내부 전자 공여자를 사용하는 것에 관하여 기술하고 있는 특허문헌의 예는 미국 특허 제 3,917,575 호, 제 4,187,385 호, 제 4,256,866 호, 제 4,293,673 호, 제 4,296,223 호, 재허여 특허 제 33,683 호, 제 4,302,565 호, 제 4,302,566 호 및 제 5,470,812 호이다. 분자량 분포도를 제어하기 위한 테트라하이드로푸란(THF)과 같은 외부 모노에테르 전자 공여자의 용도는 미국 특허 제 5,055,535 호에 개시되어 있으며, 촉매 입자의 반응성을 제어하기 위한 외부 전자 공여자의 용도는 미국 특허 제 5,410,002 호에 기술되어 있다.

전자 공여자의 예로는 카복실산, 카복실산 에스테르, 알콜, 에테르, 케톤, 아민, 아미드, 니트릴, 알데하이드, 티오에테르, 티오에스테르, 카본산 에스테르, 산소 원자를 포함하는 유기규소 화합물, 및 탄소 또는 산소 원자를 통해 유기 기에 결합된 화합물, 비소 화합물 또는 안티몬 화합물을 들 수 있다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 중합 방법은 에틸렌 및 선택적으로 다른 올레핀(들)을 포함하는 중합 매질에, 지글러-나타형 중합 촉매, 하나 이상의 할로겐화 탄화수소, 외부 전자 공여자로서 하나 이상의 탄소-산소-탄소 결합(C-O-C)을 포함하는 하나 이상의 하기 화학식 1의 화합물, 및 조촉매로서 하나 이상의 하기 화학식 2의 화합물을 도입시킴을 포함한다:

#### 화학식 1



[상기 식에서,

$n$ 은 0 내지 30이고;

$R^1, R^2$  및  $R^3$ 은 독립적으로 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족 중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 포함하며, 또한

$R^1, R^2$  및/또는  $R^3$ 은 서로 연결되어 환상 또는 다환상 구조의 일부를 형성할 수 있다]

### 화학식 2



[상기 식에서,

$X$ 는 수소이거나, 또는 불소, 염소, 브롬 및 요오드 중에서 선택된 할로겐이거나, 또는 이러한 할로겐들의 혼합물이고;

$n$ 은 0 내지 2이고;

$E$ 는 봉소, 알루미늄 및 갈륨과 같은 원소 주기율표의 13족 원소들 중에서 선택된 원소이고;

$R$ 은 1 내지 100개의 탄소 원자 및 0 내지 10개의 산소 원자를 포함하고, 탄소 또는 산소 결합에 의해서 13족 원소에 결합된 탄화수소 기이다].

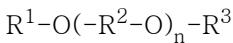
본원에 정의된 바와 같은 외부 전자 공여자, 본원에 정의된 조촉매, 및 할로겐화 탄화수소는 임의의 방식으로 중합 매질에 첨가될 수 있다. 본원에 정의된 바와 같은 외부 전자 공여자, 할로겐화 탄화수소 및/또는 본원에 정의된 바와 같은 조촉매는 중합 매질에 첨가되기 직전에 촉매에 첨가되거나, 또는 촉매와는 별도로 당해 분야에 공지된 임의의 방식으로 중합 매질에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 본원에 정의된 바와 같은 외부 전자 공여자는 선택적으로 중합 매질에 첨가되기 전에 조촉매와 함께 예비 혼합될 수도 있다.

에틸렌의 중합 방법에 기체상 유동층 공정을 사용하는 경우, 열 제거 수단, 예를 들어 열 교환기 앞에서 본원에 정의된 바와 같은 외부 전자 공여자를 첨가하여 상기 열 제거 수단의 오염도를 늦추는 것이 유리할 수 있다.

주기율표의 원소들에 대해서 본원에서 언급한 모든 사항은 문헌 [Chemical and Engineering News, 63(5), 27, 1985]에서 공개된 바와 같은 원소 주기율표를 참고로 하였다. 이 원소 주기율표에는 1족 내지 18족까지 개시되어 있다.

본 발명자들은 예기치 않게 지글러-나타 촉매, 하나 이상의 할로겐화 탄화수소, 조촉매로서 하나 이상의 하기 화학식 2의 화합물, 및 외부 전자 공여자로서 하나 이상의 탄소-산소-탄소 결합(C-O-C)을 포함하는 하나 이상의 하기 화학식 1의 화합물의 특정 배합물을 사용함으로써, 개선된 방식으로 폴리에틸렌을 제조할 수 있음을 발견하였다:

### 화학식 1



[상기 식에서,

$n$ 은 0 내지 30이고;

$R^1, R^2$  및  $R^3$ 은 독립적으로 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족 중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 포함하며, 또한

$R^1, R^2$  및/또는  $R^3$ 은 서로 연결되어 환상 또는 다환상 구조의 일부를 형성할 수 있다]

## 화학식 2



[상기 식에서,

X는 수소이거나, 또는 불소, 염소, 브롬 및 요오드중에서 선택된 할로겐이거나, 또는 이러한 할로겐들의 혼합물이고;

n은 0 내지 2이고;

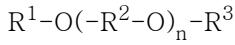
E는 봉소, 알루미늄 및 갈륨과 같은 원소 주기율표의 13족 원소들중에서 선택된 원소이고;

R은 1 내지 100개의 탄소 원자 및 0 내지 10개의 산소 원자를 포함하고, 탄소 또는 산소 결합에 의해서 13족 원소에 결합된 탄화수소 기이다].

바람직하게는 생성된 폴리에틸렌은 낮은 추출성을 갖는다. 또한, 이러한 폴리에틸렌으로 제조된 필름은 예기치 않게도 다크(Dart) 충격 수치로 표시되는 높은 내충격성, 및 기계 방향(MD)과 횡방향(TD) 인열성 수치의 양호한 균형을 갖는다.

외부 전자 공여자로서 본원에 사용된 화합물은 하나 이상의 탄소-산소-탄소 결합(C-O-C)을 포함하는 하기 화학식 1의 임의의 화합물이다:

## 화학식 1



상기 식에서,

n은 0 내지 30이고;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 독립적으로 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 포함하며, 또한

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및/또는 R<sup>3</sup>은 서로 연결되어 환상 또는 다환상 구조의 일부를 형성할 수 있다.

본원에 사용하기에 적합한 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 기의 예는 C<sub>1-30</sub> 알킬, C<sub>2-30</sub> 알케닐, C<sub>4-30</sub> 디에닐, C<sub>3-30</sub> 사이클로알킬, C<sub>3-30</sub> 사이클로알케닐, C<sub>4-30</sub> 사이클로디에닐, C<sub>6-18</sub> 아릴, C<sub>7-30</sub> 아르알킬 및 C<sub>7-30</sub> 알크아릴이다. 또한, 1개 내지 30개의 탄소 원자를 포함하고, 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 1 내지 30개의 헤테로원자를 포함하는 탄화수소, 예를 들어 B<sub>1-30</sub> 보로탄화수소, Si<sub>1-30</sub> 실라탄화수소, P<sub>1-30</sub> 포스파탄화수소, S<sub>1-30</sub> 티아탄화수소, Cl<sub>1-30</sub> 클로로탄화수소, 및 할로겐의 혼합물을 포함하는 할로겐화 탄화수소를 예로 들 수 있다.

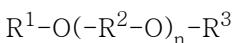
또한, 외부 전자 공여자로서 상기 화학식 1을 갖는 화합물들의 혼합물을 본원에 사용하는 것이 적합할 수 있다.

외부 전자 공여자로서 본원에 사용될 수 있는 화합물의 예는 하나의 C-O-C 결합을 포함하는 화합물, 예를 들어 화학식 1 중 n이 0인 구조식 R<sup>1</sup>-O-R<sup>3</sup>의 알킬, 알케닐, 디에닐 및 아릴 치환된 화합물이다. 구체적인 예로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디이소프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디펜틸 에테르, 디헥실 에테르, 디옥틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 디-3급-부틸 에테르, 디페닐 에테르, 디벤질 에테르, 디비닐 에테르, 디알릴 에테르, 디사이클로프로필 에테르, 디사이클로펜틸 에테르, 디사이클로헥실 에테르, 알릴 메틸 에테르, 알릴 에틸 에테르, 알릴 사이클로헥실 에테르, 알릴 페닐 에테르, 알릴 벤질 에테르, 알릴 2-톨릴 에테르, 알릴 3-톨릴 에테르, 벤질 메틸 에테르, 벤질 에틸 에테르, 벤질 이소아밀 에테르, 벤질 클로로메틸 에테르, 벤질 사이클로헥실 에테르, 벤질 페닐 에테르, 벤질 1-나프틸 에테르, 벤질 2-나프틸

에테르, 부틸 메틸 에테르, 부틸 에틸 에테르, 2급-부틸 메틸 에테르, 3급-부틸 메틸 에테르, 부틸 사이클로펜틸 에테르, 부틸 2-클로로에틸 에테르, 사이클로펜틸 메틸 에테르, 사이클로헥실 에틸 에테르, 사이클로헥실 비닐 에테르, 3급-아밀 메틸 에테르, 2급-부틸 에틸 에테르, 3급-부틸 에틸 에테르, 3급-아밀 에틸 에테르, 사이클로도데실 메틸 에테르, 비스(3-사이클로펜텐-1-일) 에테르, 1-메톡시-1,3-사이클로헥사디엔, 1-메톡시-1,4-사이클로헥사디엔, 클로로메틸 메틸 에테르, 클로로메틸 에틸 에테르, 비스(2-톨릴) 에테르, 트리메틸실릴메틸 메틸 에테르, 비스(트리메틸실릴메틸) 에테르, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 에테르, 벤질 3-브로모프로필 에테르, 벤질 3-브로모-2-클로로프로필 에테르, 디메틸 2-메톡시에틸 보레이트, 디메틸 메톡시메틸 보레이트, 디메톡시-2-메톡시에틸보란, 디페닐-2-메톡시에틸포스핀, 디페닐메톡시메틸포스핀, 2-(2-티에닐)에틸 에틸 에테르, 2-(2-티에닐)에틸 메틸 에테르, 2-(3-티에닐)에틸 에틸 에테르, 2-(3-티에닐)에틸 메틸 에테르, 2-(2-메톡시메틸)-1,3,2-디옥사포스폴란, 1-(2-메톡시에틸)피롤, 1-(2-메톡시에틸)피라졸, 1-(2-메톡시에틸)이미다졸, 2-(2-메톡시에틸)피리딘, 비스(3-톨릴) 에테르, 비스(1-나프틸) 에테르, 비스(2-나프틸) 에테르, 알릴 1-나프틸 에테르, 알릴 2-나프틸 에테르, 벤질 2-톨릴 에테르, 벤질 3-톨릴 에테르, 에틸 페닐 에테르, 에틸 2-톨릴 에테르, 에틸 3-톨릴 에테르, 에틸 1-나프틸 에테르, 에틸 2-나프틸 에테르, 메틸 페닐 에테르, 메틸 2-톨릴 에테르, 메틸 3-톨릴 에테르, 메틸 1-나프틸 에테르, 메틸 2-나프틸 에테르, 2-에톡시-1-메틸파롤, 3-메톡시-1-메틸파롤, 2-에톡시티오펜, 3-메톡시티오펜, 3-메톡시-1-메틸파라졸, 4-메톡시-1-메틸파라졸, 5-메톡시-1-메틸파라졸, 2-메톡시-1-메틸이미다졸, 4-메톡시-1-메틸이미다졸, 5-메톡시-1-메틸이미다졸, 3-메톡시-1-페닐파라졸, 4-메톡시-1-페닐파라졸, 5-메톡시-1-페닐파라졸, 2-메톡시-1-페닐이미다졸, 4-메톡시-1-페닐이미다졸, 5-메톡시-1-페닐이미다졸, 4-메톡시-1-메틸-1,2,3-트리아졸, 5-메톡시-1-메틸-1,2,3-트리아졸, 4-메톡시-1-페닐-1,2,3-트리아졸, 5-메톡시-1-페닐-1,2,3-트리아졸, 3-메톡시-1-메틸-1,2,4-트리아졸, 5-메톡시-1-메틸-1,2,4-트리아졸, 3-메톡시-1-페닐-1,2,4-트리아졸, 5-메톡시-1-페닐-1,2,4-트리아졸, 5-메톡시-1-메틸테트라졸, 5-메톡시-1-페닐테트라졸, 3-메톡시이속사졸, 4-메톡시이속사졸, 5-메톡시이속사졸, 3-메톡시-1,2,4-옥사디아졸, 5-메톡시-1,2,4-옥사디아졸, 3-메톡시이소티아졸, 4-메톡시이소티아졸, 5-메톡시이소티아졸, 2-메톡시티아졸, 4-메톡시티아졸, 5-메톡시티아졸, 2-메톡시피리딘, 3-메톡시피리딘, 4-메톡시피리다진, 4-메톡시피리다진, 2-메톡시피리미딘, 4-메톡시피리미딘, 5-메톡시피리미딘, 2-메톡시피라진, 3-메톡시-1,2,4-트리아진, 5-메톡시-1,2,4-트리아진, 6-메톡시-1,2,4-트리아진, 2-메톡시-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다. 또한 화학식 1 중  $R^1$  및  $R^3$ 이 서로 연결되어 환상 또는 다환상 구조의 일부를 형성하는  $C_{2-20}$ 의 환상 화합물, 예를 들어 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1,2-에폭시부탄, 사이클로펜텐 옥사이드, 에피클로로하이드린, 트리메틸렌 옥사이드, 3,3-디메틸옥세탄, 푸란, 2,3-디하이드로푸란, 2,5-디하이드로푸란, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 2,5-디메틸테트라하이드로푸란, 4,5-디하이드로-2-메틸푸란, 2-메틸푸란, 2,5-디메틸푸란, 3-브로모푸란, 2,3-벤조푸란, 2-메틸벤조푸란, 디벤조푸란, 프탈란, 크산텐, 1,2-피란, 1,4-피란, 테트라하이드로피란, 3-메틸테트라하이드로피란, 4-클로로테트라하이드로피란, 크로만, 이소크로만, 옥소칸, 2,3-에폭시부탄, 1,2-에폭시부트-3-엔, 스티렌 옥사이드, 2-에틸푸란, 2-3급-부틸푸란, 2,3-디메틸푸란, 2,3-디하이드로벤조푸란, 디메틸 3-푸릴메틸 보레이트, 2-트리메틸실릴푸란, 3-트리메틸실릴푸란, 옥사졸, 1,3,4-옥사디아졸, 3,4-디클로로-1,2-에폭시부탄, 3,4-디브로모-1,2-에폭시부탄 등을 예로 들 수 있다.

하나 이상의 C-O-C 결합을 포함하는 화합물의 예는 하기 화학식 1의 알킬, 알케닐, 디에닐 및 아릴 치환된 화합물을 포함한다:

### 화학식 1



상기 식에서,

$n$ 은 1 내지 30이고;

$R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 각각 상기 정의한 바와 같다.

구체적인 예로는, 디메톡시메탄, 1,1-디메톡시에탄, 1,1,1-트리메톡시에탄, 1,1,2-트리메톡시에탄, 1,1-디메톡시프로판, 1,2-디메톡시프로판, 2,2-디메톡시프로판, 1,3-디메톡시프로판, 1,1,3-트리메톡시프로판, 1,4-디메톡시부탄, 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 1,4-디메톡시벤젠, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 디페닐 에테르, 에틸렌 글리콜 3급-부틸 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 3급-부틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디에틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디부틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 3급-부틸 메틸 에테르, 트리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 트리(에틸렌 글리콜) 디에틸 에테르, 테트라

(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 테트라(에틸렌 글리콜) 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 비스(트리메틸실릴메틸) 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 메틸 트리메틸실릴 에테르, 트리스(2-메톡시에틸) 보레이트, 에틸렌 글리콜 클로로메틸 브로모메틸 에테르, 2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-2급-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-3급-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-1,3-디메톡시프로판, 2-쿠밀-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-페닐에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-사이클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-(p-플루오로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-(디페닐메틸)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-에틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-메틸사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(2-사이클로헥실메틸)-1,3-디메톡시프로판 등을 들 수 있다. 또한, 화학식 1중  $R^1$ ,  $R^2$  및/또는  $R^3$ 이 서로 연결되어 환상 또는 다환상 구조의 일부를 형성하는  $C_{3-20}$ 의 환상 화합물도 예로 들 수 있다. 구체적인 예로는 2,5-디메톡시푸란, 2-메톡시푸란, 3-메톡시푸란, 2-메톡시테트라하이드로파란, 3-메톡시테트라하이드로파란, 1,3-디옥솔란, 2-메틸-1,3-디옥솔란, 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란, 2-에틸-2-메틸-1,3-디옥솔란, 2,2-테트라메틸렌-1,3-디옥솔란, 2,2-펜타메틸렌-1,3-디옥솔란, 2-비닐-1,3-디옥솔란, 2-클로로메틸-1,3-디옥솔란, 2-메톡시-1,3-디옥솔란, 1,4-디옥사스피로[4.4]논-6-엔, 1,4,9,12-테트라옥사디스피로(4.2.4.2)테트라데칸, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 4-메틸-1,3-디옥산, 1,3,5-트리옥산, 2,4,8,10-테트라옥사스피로(5.5)운데칸, 12-크라운-4, 15-크라운-5, 시스-4,7-디하이드로-1,3-디옥세핀, 1,7-디옥사스피로(5.5)운데칸, 3,4-에폭시테트라하이드로푸란, 2,2-디메틸-4-비닐-1,3-디옥솔란, 트리-2-푸릴포스핀, 2-트리메틸실릴-1,3-디옥솔란, 2-(3-티에닐)-1,3-디옥솔란, 2-브로모클로로메틸-1,3-디옥솔란, 2-메톡시옥사졸, 4-메톡시옥사졸, 5-메톡시옥사졸, 2-메톡시-1,3,4-옥사디아졸 등을 들 수 있다.

본원에서 외부 전자 공여자로서 사용하기에 바람직한 화합물은 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디이소프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 디-3급-부틸 에테르, 디페닐 에테르, 디벤질 에테르, 디비닐 에테르, 부틸 메틸 에테르, 부틸 에틸 에테르, 2급-부틸 메틸 에테르, 3급-부틸 메틸 에테르, 사이클로펜틸 메틸 에테르, 사이클로헥실 에틸 에테르, 3급-아밀 메틸 에테르, 2급-부틸 에틸 에테르, 클로로메틸 메틸 에테르, 트리메틸실릴메틸 메틸 에테르, 비스(트리메틸실릴메틸) 에테르, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 에테르, 메틸 페닐 에테르, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1,2-에폭시부탄, 사이클로펜텐 옥사이드, 에피클로로하이드린, 푸란, 2,3-디하이드로푸란, 2,5-디하이드로푸란, 테트라하이드로파란, 1,2-에폭시부트-3-엔, 스티렌 옥사이드, 2-에틸푸란, 옥사졸, 1,3,4-옥사디아졸, 3,4-디클로로-1,2-에폭시부탄, 3,4-디브로모-1,2-에폭시부탄, 디메톡시메탄, 1,1-디메톡시에탄, 1,1,1-트리메톡시에탄, 1,1,1-트리메톡시에탄, 1,1,2-트리메톡시에탄, 1,1-디메톡시프로판, 1,2-디메톡시프로판, 2,2-디메톡시프로판, 1,3-디메톡시프로판, 1,1,3-트리메톡시프로판, 1,4-디메톡시부탄, 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 1,4-디메톡시벤젠, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디에틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디부틸 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 3급-부틸 메틸 에테르, 트리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 트리(에틸렌 글리콜) 디에틸 에테르, 테트라(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-에틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메톡시푸란, 3-메톡시푸란, 1,3-디옥솔란, 2-메틸-1,3-디옥솔란, 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란, 2-에틸-2-메틸-1,3-디옥솔란, 2,2-테트라메틸렌-1,3-디옥솔란, 2,2-펜타메틸렌-1,3-디옥솔란, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 4-메틸-1,3-디옥산, 1,3,5-트리옥산 및 3,4-에폭시테트라하이드로푸란이다.

본원에서 외부 전자 공여자로서 가장 바람직한 화합물은 테트라하이드로푸란, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디이소프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디옥틸 에테르, 3급-부틸 메틸 에테르, 트리메틸렌 옥사이드 및 테트라하이드로푸란이다.

본 발명의 방법에 사용된 조축매는 하나 이상의 하기 화학식 2의 화합물이다:

화학식 2

$X_nER_{3-n}$

상기 식에서,

$X$ 는 수소이거나, 또는 불소, 염소, 브롬 및 요오드중에서 선택된 할로겐이거나, 또는 이러한 할로겐들의 혼합물이고;

n은 0 내지 2이고;

E는 붕소, 알루미늄 및 갈륨과 같은 원소 주기율표의 13족 원소들중에서 선택된 원소이고;

R은 1 내지 100개의 탄소 원자 및 0 내지 10개의 산소 원자를 포함하고, 탄소 또는 산소 결합에 의해서 13족 원소에 결합된 탄화수소 기이다.

본원에서 사용하기에 적합한 R 기의 예는  $C_{1-100}$  알킬,  $C_{1-100}$  알콕시,  $C_{2-100}$  알케닐,  $C_{4-100}$  디에닐,  $C_{3-100}$  사이클로알킬,  $C_{3-100}$  사이클로알콕시,  $C_{3-100}$  사이클로알케닐,  $C_{4-100}$  사이클로디에닐,  $C_{6-100}$  아릴,  $C_{7-100}$  아르알킬,  $C_{7-100}$  아르알콕시 및  $C_{7-100}$  알크아릴이다. 또한, R 기의 예로는 1 내지 100개의 탄소 원자 및 1 내지 10개의 산소 원자를 포함하는 탄화수소이다.

본 발명의 방법에 사용된 조촉매 화합물로서 화학식 2중 n이 0인 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸보란, 트리에틸갈란, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필-알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-펜틸알루미늄, 트리이소프레닐알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-헵틸알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리스(사이클로헥실메틸)알루미늄, 디메틸알루미늄 메톡사이드, 디메틸알루미늄 에톡사이드, 디에틸알루미늄 에톡사이드 등을 들 수 있다. 화학식 2중 n이 1인 화합물의 예로는 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디-n-프로필알루미늄 클로라이드, 디-n-부틸알루미늄 클로라이드, 디-n-펜틸알루미늄 클로라이드, 디이소프레닐알루미늄 클로라이드, 디-n-헥실알루미늄 클로라이드, 디-n-헵틸알루미늄 클로라이드, 디-n-옥틸알루미늄 클로라이드, 디이소프로필알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드, 비스(사이클로헥실메틸)알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 플루오라이드, 디에틸알루미늄 브로마이드, 디에틸알루미늄 요오다이드, 디메틸알루미늄 하이드라이드, 디에틸알루미늄 하이드라이드, 디-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 디-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 디-n-펜틸알루미늄 하이드라이드, 디이소프레닐알루미늄 하이드라이드, 디-n-헥실알루미늄 하이드라이드, 디-n-헵틸알루미늄 하이드라이드, 디-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, 디이소프로필알루미늄 하이드라이드, 디이소프로필알루미늄 하이드라이드, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드, 비스(사이클로헥실메틸)알루미늄 하이드라이드, 클로로메틸알루미늄 디클로라이드, 클로로메틸알루미늄 에톡사이드, 클로로에틸알루미늄 에톡사이드 등을 들 수 있다. 화학식 2중 n이 2인 화합물의 예로는 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, n-프로필알루미늄 디클로라이드, n-부틸알루미늄 디클로라이드, n-펜틸알루미늄 디클로라이드, 이소프레닐알루미늄 디클로라이드, n-헥실알루미늄 디클로라이드, n-헵틸알루미늄 디클로라이드, n-옥틸알루미늄 디클로라이드, 이소프로필알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 디클로라이드, (사이클로헥실메틸)알루미늄 디클로라이드 등을 들 수 있다. 또한 알킬알루미늄 세스퀴알콕사이드, 예를 들어 메틸알루미늄 세스퀴메톡사이드 및 에틸알루미늄 세스퀴에톡사이드, n-부틸알루미늄 세스퀴-n-부톡사이드 등도 예로 들 수 있다. 또다른 예로서, 알킬알루미늄 세스퀴할라이드, 예를 들어 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, n-부틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 이소부틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴플루오라이드, 에틸알루미늄 세스퀴브로마이드, 에틸알루미늄 세스퀴요오다이드 등을 들 수 있다.

본원에서 조촉매로서 사용하기에 바람직한 화합물은 트리알킬알루미늄, 예를 들어 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리이소헥실알루미늄, 트리-2-메틸펜틸알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 트리-n-데실알루미늄; 및 디알킬알루미늄 할라이드, 예를 들어 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디부틸알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 브로마이드 및 디에틸알루미늄 요요다이드; 및 알킬알루미늄 세스퀴할라이드, 예를 들어 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, n-부틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 이소부틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴플루오라이드, 에틸알루미늄 세스퀴브로마이드 및 에틸알루미늄 세스퀴요오다이드이다.

본원에서 조촉매로서 가장 바람직한 화합물은 트리알킬알루미늄, 예를 들어 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리이소헥실알루미늄, 트리-2-메틸펜틸알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄; 및 디알킬알루미늄 할라이드, 예를 들어 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디부틸알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드; 및 알킬알루미늄 세스퀴할라이드, 예를 들어 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, n-부틸알루미늄 세스퀴클로라이드 및 이소부틸알루미늄 세스퀴클로라이드이다.

화학식 2의 화합물들의 혼합물도 또한 조촉매로서 본원에 사용될 수 있다.



로모펜탄, 3-클로로펜탄, 3-요오도펜탄, 1-플루오로-2-메틸부탄, 1-브로모-2-메틸부탄, 1-클로로-2-메틸부탄, 1-요오도-2-메틸부탄, 1-플루오로-3-메틸부탄, 1-브로모-3-메틸부탄, 1-클로로-3-메틸부탄, 1-요오도-3-메틸부탄, 2-플루오로-2-메틸부탄, 2-브로모-2-메틸부탄, 2-클로로-2-메틸부탄, 2-요오도-2-메틸부탄, 1-플루오로-2,2-디메틸프로판, 1-브로모-2,2-디메틸프로판, 1-클로로-2,2-디메틸프로판, 1-요오도-2,2-디메틸프로판, 헥사플루오로프로펜, 헥사클로로프로펜, 퍼플루오로-2-메틸-2-펜텐, 퍼플루오로프로필 클로라이드, 퍼플루오로이소프로필 클로라이드, 퍼플루오로프로필 요오다이드, 퍼플루오로이소프로필 요오다이드, 1,2-디브로모헥사플루오로프로판, 퍼플루오로펜탄, 퍼플루오로헥산 등을 들 수 있다.

지환족 화합물의 예로는 클로로사이클로프로판, 헥사클로로사이클로펜타디엔, 펜타클로로사이클로프로판, 클로로사이클로부탄, 클로로사이클로펜탄, 클로로사이클로헥산, 1,1-디클로로사이클로부탄, 1,1-디클로로사이클로펜탄, 1,1-디클로로사이클로헥산, 시스-1,2-디클로로사이클로부탄, 시스-1,2-디클로로사이클로펜탄, 시스-1,2-디클로로사이클로헥산, 트랜스-1,2-디클로로사이클로부탄, 트랜스-1,2-디클로로사이클로펜탄, 트랜스-1,2-디클로로사이클로헥산, 알파-1,2,3,4,5,6-헥사클로로사이클로헥산, 테트라클로로사이클로프로펜 등을 들 수 있다.

방향족 화합물의 예로는 플루오로벤젠, 클로로벤젠, 브로모벤젠, 요오도벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,2-디브로모벤젠, 1,2-디요오도벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,3-디브로모벤젠, 1,3-디요오도벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,4-디브로모벤젠, 1,4-디요오도벤젠, 1-브로모-2-플루오로벤젠, 1-브로모-2-클로로벤젠, 1-브로모-2-요오도벤젠, 1-클로로-2-플루오로벤젠, 1-클로로-2-요오도벤zen, 1-클로로-2-요오도벤zen, 1-브로모-3-플루오로벤zen, 1-브로모-3-클로로벤zen, 1-브로모-3-요오도벤zen, 1-클로로-3-플루오로벤zen, 1-클로로-3-요오도벤zen, 1-플루오로-3-요오도벤zen, 1-브로모-4-플루오로벤zen, 1-브로모-4-클로로벤zen, 1-브로모-4-요오도벤zen, 1-클로로-4-플루오로벤zen, 1-클로로-4-요오도벤zen, 1-플루오로-4-요오도벤zen, 1,2,3-트리플루오로벤zen, 1,2,3-트리클로로벤zen, 1,2,3-트리브로모벤zen, 1,2,3-트리요오도벤zen, 1,2,4-트리플루오로벤zen, 1,2,4-트리클로로벤zen, 1,2,4-트리브로모벤zen, 1,2,4-트리요오도벤zen, 1,2,3,4-테트라플루오로벤zen, 1,2,3,4-테트라클로로벤zen, 1,2,3,4-테트ラ브로모벤zen, 1,2,3,4-테트라요오도벤zen, 1,2,3,5-테트라플루오로벤zen, 1,2,3,5-테트라클로로벤zen, 1,2,3,5-테트라브로모벤zen, 1,2,3,5-테트라요오도벤zen, 펜타플루오로벤zen, 펜타클로로벤zen, 펜타브로모벤zen, 펜타요오도벤zen, 헥사플루오로벤zen, 헥사클로로벤zen, 헥사브로모벤zen, 헥사요오도벤zen, 벤질 브로마이드, 벤질 클로라이드, 벤질 플루오라이드, 벤질 요오다이드, 알파, 알파-디브로모톨루엔, 알파, 알파-디클로로톨루엔, 알파, 알파-디플루오로톨루엔, 알파, 알파-디요오도톨루엔, 벤조트리브로마이드, 벤조트리클로라이드, 벤조트리플루오라이드, 벤조트리요오다이드, 2-브로모톨루엔, 2-클로로톨루엔, 2-플루오로톨루엔, 2-요오도톨루엔, 3-브로모톨루엔, 3-클로로톨루엔, 3-플루오로톨루엔, 3-요오도톨루엔, 4-브로모톨루엔, 4-클로로톨루엔, 4-플루오로톨루엔, 4-요오도톨루엔, 2-브로모벤질 브로마이드, 2-클로로벤질 브로마이드, 2-플루오로벤질 브로마이드, 2-요오도벤질 브로마이드, 2-브로모벤질 클로라이드, 2-클로로벤질 클로라이드, 2-플루오로벤질 클로라이드, 2-요오도벤질 클로라이드, 2-브로모벤질 플루오라이드, 2-클로로벤질 플루오라이드, 2-플루오로벤질 플루오라이드, 2-요오도벤질 플루오라이드, 3-브로모벤질 브로마이드, 3-클로로벤질 브로마이드, 3-플루오로벤질 클로라이드, 3-요오도벤질 브로마이드, 3-요오도벤질 브로마이드, 3-브로모벤질 클로라이드, 3-클로로벤질 클로라이드, 3-플루오로벤질 클로라이드, 3-요오도벤질 요오다이드, 3-브로모벤질 요오다이드, 3-클로로벤질 요오다이드, 3-플루오로벤질 요오다이드, 3-요오도벤질 요오다이드, 4-브로모벤질 브로마이드, 4-클로로벤질 브로마이드, 4-플루오로벤질 브로마이드, 4-요오도벤질 브로마이드, 4-브로모벤질 플루오라이드, 4-클로로벤질 플루오라이드, 4-플루오로벤질 플루오라이드, 4-요오도벤질 플루오라이드, 4-브로모벤질 요오다이드, 4-클로로벤질 요오다이드, 4-플루오로벤질 요오다이드, 4-요오도벤질 요오다이드 등을 들 수 있다.

본 발명의 방법에 사용하기에 바람직한 화합물은 디클로로메탄, 디브로모메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 브로모클로로메탄, 클로로플루오로메탄, 브로모디클로로메탄, 클로로디플루오로메탄, 플루오로디클로로메탄, 클로로트리플루오로메탄, 플루오로트리클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 1,2-디브로모에탄, 1-클로로-1-플루오로에탄, 1-클로로-1,1-디플루오로에탄, 1-클로로-1,2-디플루오로에탄, 1-클로로-1,2-디클로로에탄, 1-클로로-1,2-디브로모에탄, 1-클로로-1,2-트리플루오로에탄, 1,1,1,2-테트라클로로에탄, 1,1,1,2-테트라브로모에탄, 1-클로로-1,1,1-트리플루오로에탄, 1,1-디클로로-2,2-디플루오로에탄, 1,2-디클로로-1,2-디플루오로에탄, 헥사플루오로에탄, 헥사클로로에탄, 클로로펜타플루오로에탄, 1,2-디브로모테트라클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에틸렌, 1-클로로-1,2,2-트리플루오로에틸렌, 1-플루오로-1,2,2-트리클로로에틸렌, 헥사플루오로프로펜, 헥사클로로펜을 들 수 있다.

본 발명의 방법에서 사용하기에 가장 바람직한 화합물은 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로플루오로메탄, 클로로디플루오로메탄, 디클로로디플루오로메탄, 플루오로디클로로메탄, 클로로트리플루오로메탄, 플루오로트리클로로메

탄, 1,2-디클로로에탄, 1,2-디브로모에탄, 1,1,1,2-테트라클로로에탄, 2-클로로-1,1,1-트리플루오로에탄, 1,1-디클로로-2,2-디플루오로에탄, 1,2-디클로로-1,2-디플루오로에탄, 헥사플루오로에탄, 헥사클로로에탄, 헥사플루오로프로펜, 헥사클로로사이클로펜타디엔 및 헥사클로로프로펜이다.

할로겐화 탄화수소를 개별적으로 또는 이들의 혼합물로서 사용할 수 있다.

본 발명의 중합 방법은 임의의 적합한 방법을 사용하여 행해질 수 있다. 예를 들어, 혼탁액상 매질, 용액상 매질, 초임계상 매질 또는 기체상 매질에서 행해지는 중합 방법을 사용할 수 있다. 이들 중합 방법은 모두 당해 분야에 널리 공지되어 있다.

본 발명에 따라 폴리에틸렌 중합체를 제조하기에 특히 바람직한 방법은 바람직하게는 유동층 반응기를 사용하는 기체상 중합 방법이다. 이 유형의 반응기 및 이 반응기를 작동시키기 위한 수단은 널리 공지되어 있으며, 미국 특허 제 3,709,853 호, 제 4,003,712 호, 제 4,011,382 호, 제 4,012,573 호, 제 4,302,566 호, 제 4,543,399 호, 제 4,882,400 호, 제 5,352,749 호, 제 5,541,270 호, 및 캐나다 특허 제 991,798 호, 및 벨기에 특허 제 839,380 호에 자세히 개시되어 있다. 이들 특허문현에는 중합 매질이 기계적으로 교반되거나 또는 기체상 단량체와 희석제의 연속적인 유동에 의해 유동되는 기체상 중합 방법이 개시되어 있다. 이들 특허문현의 전체 내용은 본원에 참고로 인용된다.

일반적으로, 본 발명의 중합 방법은 유동층 방법과 같은 연속식 기체상 방법으로 행해질 수 있다. 본 발명의 방법으로 사용하기 위한 유동층 반응기는 전형적으로 반응 대역 및 소위 감속 대역을 포함한다. 반응 대역은 이를 통해 중합열을 제거하기 위한 기체상 단량체 및 희석제의 연속적인 유동에 의해 부유되는, 생성중인 중합체 입자들, 생성된 중합체 입자들 및 소량의 촉매 입자들의 한 층을 포함한다. 선택적으로, 재순환된 기체의 일부를 냉각시키고 압축시킴으로써, 반응 대역에 다시 넣을 때 순환하는 기체 스트림의 열 제거 용량을 증가시키는 액체를 제조할 수 있다. 적절한 기체 유속은 간단한 실험에 의해 즉시 측정할 수 있다. 기체상 단량체를 순환하는 기체 스트림에 도입시키는 속도는 미립자 형태의 중합체 생성물과 이에 결합된 단량체를 반응기로부터 회수하는 속도와 동일하며, 따라서 반응기를 통과하는 기체의 조성이 반응 대역내의 본질적으로 정상 상태인 기체의 조성을 유지하도록 조절된다. 반응 대역을 빠져나간 기체는 포집된 입자들이 제거되는 감속 대역을 통과한다. 더욱 미세한 포집된 입자들과 더스트(dust)를 사이클론 및/또는 미세 필터에서 제거할 수 있다. 기체를 열 교환기를 통과시켜 중합열을 제거하고, 압축기에서 압축시킨 후, 반응 대역으로 복귀시킨다.

더욱 자세하게, 본원의 유동층 방법의 반응 온도는 약 30°C 내지 약 110°C이다. 일반적으로 반응기 온도는 반응기내에서 중합체 생성물의 소결 온도를 고려하여 높일 수 있는 한 가장 높은 온도이다.

본 발명의 방법은 에틸렌의 단독중합체 및/또는 에틸렌과 하나 이상의 다른 올레핀의 공중합체, 삼원공중합체 등을 제조하는데 적합하다. 바람직하게는 올레핀은 알파-올레핀이다. 예를 들어, 올레핀은 3 내지 16개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 본 발명의 방법을 사용하여 본원에서 제조하기에 특히 바람직한 화합물은 선형 폴리에틸렌이다. 이러한 선형 폴리에틸렌은 바람직하게는 에틸렌의 선형 단독중합체, 및 에틸렌 함량이 총 단량체의 약 70 중량% 이상을 차지하는, 에틸렌과 하나 이상의 알파-올레핀의 선형 공중합체이다. 본원에서 사용할 수 있는 알파-올레핀의 예는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 4-메틸펜트-1-엔, 1-데센, 1-도데센, 1-헥사데센 등이다. 또한, 1,3-헥사디엔, 1,4-헥사디엔, 사이클로펜타디엔, 디사이클로펜타디엔, 4-비닐사이클로헥스-1-엔, 1,5-사이클로옥타디엔, 5-비닐리덴-2-노르보넨 및 5-비닐-2-노르보넨과 같은 폴리엔, 및 중합 매질에서 동일반응계내에서 형성된 올레핀도 본원에서 사용할 수 있다. 올레핀이 중합 매질에서 동일반응계내에서 형성되는 경우, 장쇄 분자를 갖는 선형 폴리에틸렌이 생성될 수 있다.

본 발명의 중합 반응은 지글러-나타형 촉매의 존재하에 행해진다. 본 발명의 방법에서, 촉매는 당해 분야에 공지된 임의의 방식으로 도입될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 방법에서, 촉매는 용액, 슬러리, 또는 무수 자유 유동성 분말의 형태로 중합 매질에 직접 도입될 수 있다. 상기 촉매는 또한 불활성화된 촉매 형태로, 또는 조촉매의 존재하에 촉매를 하나 이상의 올레핀과 접촉시킴으로써 제조된 예비중합체의 형태로 사용될 수 있다.

지글러-나타 촉매는 산업 분야에 널리 공지되어 있다. 가장 단순한 형태의 지글러-나타 촉매는 전이금속 화합물 및 유기 금속 조촉매 화합물로 구성된다. 전이금속 화합물의 금속은 문헌[*Chemical and Engineering News*, 63(5), 27, 1985]에서 공개된 바와 같은 원소 주기율표의 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족 및 10족 금속이다. 상기 주기율표에서 금속은 1족 내지 18족까지 나누어져 있다. 이러한 전이금속의 예는 티탄, 지르코늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈 등과 이들의 혼합물이다. 바람직한 실시태양에서, 전이금속은 티탄, 지르코늄, 바나듐 및 크롬으로 구성된 군에서 선택되며, 더욱 바람직한 실시태양에서 전이금속은 티탄이다. 지글러-나타 촉매는 선택적으로 마그네슘 및 염소를 포함할 수 있다. 이러한 마그네슘 및 염소를 포함하는 촉매는 당해 분야에 공지된 임의의 방법으로 제조될 수 있다.

촉매의 예비중합체 형태를 사용하는 경우, 예비중합체를 제조하기 위해 사용되는 유기금속 조촉매 화합물은 전술한 원소 주기율표의 1족, 2족, 11족, 12족, 13족 및 14족의 금속을 포함하는 임의의 유기금속 화합물일 수 있다. 이러한 금속의 예는 리튬, 마그네슘, 구리, 아연, 봉소, 규소 등이다. 그러나, 예비중합체를 사용하는 경우, 화학식 2의 조촉매가 여전히 중합 매질에서의 조촉매로서 사용된다. 외부 전가 공여자 및/또는 할로겐화 탄화수소는, 경우에 따라 예비중합체에 첨가될 수 있다.

촉매 시스템은 전이금속 성분, 본원에 정의된 외부 전자 공여자, 할로겐화 탄화수소 및 조촉매 성분 이외에 통상적인 성분들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 당해 분야에 공지된 임의의 마그네슘 화합물을 첨가할 수 있다.

지글러-나타 촉매는 당해 분야에 공지된 임의의 방법으로 제조될 수 있다. 이 촉매는 용액, 슬러리 또는 무수 자유 유동성 분말 형태일 수 있다. 지글러-나타 촉매의 사용량은 원하는 양의 폴리에틸렌을 제조하기에 충분한 양이다.

본 발명의 중합 방법을 실시하는 경우, 조촉매는 원하는 폴리에틸렌을 제조하기에 충분한 양으로 중합 매질에 첨가된다. 조촉매 대 지글러-나타 촉매의 전이금속 성분의 몰비가 약 1:1 내지 약 100:1이 되도록 조촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 실시태양에서, 조촉매 대 전이금속 성분의 몰비는 약 1:1 내지 약 50:1이다.

본 발명의 중합 방법을 실시하는 경우, 외부 전자 공여자는 임의의 방식으로 첨가된다. 예를 들어, 외부 전자 공여자는 예비성형된 촉매, 초기중합 단계 중의 예비중합체, 예비성형된 예비중합체 및/또는 중합 매질에 첨가될 수 있다. 외부 전자 공여자는 선택적으로 조촉매와 예비혼합될 수 있다. 외부 전자 공여자는 원하는 폴리에틸렌을 제조하기에 충분한 양으로 첨가된다. 외부 전자 공여자 대 지글러-나타 촉매의 전이금속 성분의 몰비가 약 0.01:1 내지 약 100:1이 되도록 외부 전자 공여자를 포함시키는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 실시태양에서, 외부 전자 공여자 대 전이금속 성분의 몰비는 약 0.1:1 내지 약 50:1이다.

본 발명의 중합 방법을 실시하는 경우, 할로겐화 탄화수소는 원하는 폴리에틸렌을 제조하기에 충분한 임의의 양으로 중합 매질에 첨가된다. 할로겐화 탄화수소 대 지글러-나타 촉매의 전이금속 성분의 몰비가 약 0.01:1 내지 약 100:1이 되도록 할로겐화 탄화수소를 포함시키는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 실시태양에서, 할로겐화 탄화수소 대 전이금속 성분의 몰비는 약 0.001:1 내지 약 1:1이다.

본 발명에 의해 제조된 폴리에틸렌의 분자량은 임의의 공지된 방식으로, 예를 들어 수소를 사용함으로써 제어할 수 있다. 분자량의 제어는 중합 매질에서 수소 대 에틸렌의 몰비가 증가하는 경우에 중합체의 용융 지수( $I_2$ )의 증가에 의해 확인될 수 있다.

본 발명에 의해 제조된 폴리에틸렌의 분자량 분포도는 용융 유동비(MFR)로 표현된다. 바람직하게는, 폴리에틸렌은 약 24 내지 약 34의 MFR 수치를 가지며, 밀도는 약 0.880g/cm<sup>3</sup> 내지 약 0.964g/cm<sup>3</sup>이다.

본 발명의 폴리에틸렌은 당해 분야에 공지된 임의의 기술에 의해 필름으로 제작될 수 있다. 예를 들어, 필름은 널리 공지된 캐스트(cast) 필름 기술, 블로운(blown) 필름 기술 및 압출 코팅 기술에 의해서 제조될 수 있다.

또한, 폴리에틸렌은 널리 알려진 기술을 사용하여 성형 제품과 같은 다른 제품으로 제작될 수 있다.

본 발명은 하기 실시예를 참고로 하여 더욱 용이하게 이해될 것이다. 물론 당해 분야의 숙련자라면 본 발명이 완전히 개시되지만 하면 본 발명의 많은 다른 형태들이 존재함을 자명하게 알 것이며, 따라서 하기 실시예는 단지 예시할 목적이지 어떠한 방식으로든 본 발명의 범주를 제한하고자 함이 아님이 이해될 것이다.

### 실시예

하기 실시예들에서 이하에 개시된 시험 절차들을 본원 폴리에틸렌의 분석적 특성을 평가하고, 실시예 필름들의 물성을 평가하기 위해 사용하였다:

a) 다크 충격성은 매끄러운 페놀성 헤드(head)를 갖는 38.1mm의 다크를 사용하고 0.66m의 적하 높이를 사용하여 ASTM D-1709(방법 A)에 따라 측정하였다. 필름 두께는 약 1mil이었다.

b) 기계 방향 인열성, MD<sub>인열성</sub>(g/mil): ASTM D-1922

c) 횡방향 인열성, TD<sub>인열성</sub>(g/mil): ASTM D-1922

d) 밀도는 ASTM D-1928에 따라 제조된 플라크(plaque)로부터 ASTM D-4883에 따라 측정하였다.

e) 용융 지수(MI),  $I_2$ 는 190°C에서 측정되고 분당 dg으로 기록되는 ASTM D-1238(조건 E)에 따라 측정하였다.

f) 고하중 용융 지수(HLMI)( $I_{21}$ )은 상기 용융 지수( $I_2$ ) 시험에서 사용된 중량의 10.0배 더 무거운 중량에서 측정되는 ASTM D-1238(조건 F)에 따라 측정하였다.

g) 용융 유동비(MFR)는  $I_{21}/I_2$  또는 고하중 용융 지수/용융 지수이다.

h) 에테르 추출성: 약 100g의 규모를 갖는 분말 중합체 샘플을 임의의 콤파운딩(compounding) 단계 이전에 반응기로부터 수득하였다. 상기 샘플을 중량을 알고 있는 추출통에 넣고, 0.1mg 단위까지 가장 근접하게 칭량하였다. 그다음, 샘플이 함유된 추출통을 속슬렛(Soxhlet) 추출기에 넣고, 연속적으로 6시간 동안 에테르로 추출하였다. 그다음, 추출된 샘플을 함유하는 추출통을 2시간에 걸쳐 진공하에 항량에 도달할 때까지 건조시켰다. 그다음, 에테르 추출성을 원 샘플의 중량에 대한 노르말화된 에테르에 용해된 샘플의 중량 분획으로 기록하였다. 예를 들어, 2%의 에테르 추출성은 2 중량%의 중합체가 에테르에 추출되었음을 나타낸다.

i) n-헥산 추출성은 21 CFR 177.1520(옵션 2)에 따라서 측정하였다. 더욱 구체적으로, 2.5±0.05g의 무게의 4mil 이하의 두께를 갖는 약 1평방인치의 필름 시험편을 중량을 이미 알고 있는 샘플 바스켓에 넣고, 0.1mg 단위까지 가장 근접하게 정확하게 칭량하였다. 그다음, 시험편을 함유하는 샘플 바스켓을 약 1ℓ의 n-헥산이 함유된 2ℓ들이 추출 용기에 넣었다. 바스켓은 n-헥산 용매의 수위 미만으로 완전히 잠기도록 넣었다. 샘플 수지 필름을 49.5±0.5°C에서 2시간 동안 추출한 후, 바스켓을 즉시 배수되도록 상기 용매 수위보다 위로 올렸다. 바스켓을 빼내고, 함유물을 신선한 n-헥산에 수회 담궈 세정하였다. 바스켓을 세정하는 사이에 건조시켰다. 바스켓에 질소 또는 무수 공기의 스트림을 잠깐 취입시켜 과량의 용매를 제거하였다. 바스켓을 80±5°C에서 진공 오븐에 2시간 동안 놓아두었다. 2시간 후에, 바스켓을 빼내고, 건조기에 넣어 실온까지 식혔다(약 1시간 동안). 냉각시킨 후에, 바스켓을 다시 0.1mg 단위까지 가장 근접하게 재칭량하였다. 그다음, 추출성 n-헥산의 함유율을 원 샘플의 중량 손실로부터 계산하였다.

본원에 사용된 지글러-나타 촉매는 유럽 특허원 제 EP 0 703 246 A1 호의 실시예 1-a에서와 같이 제조되었다.

지글러-나타 촉매는 본원 실시예 1 내지 7에서 예비중합체 형태로 사용되었으며, 유럽 특허원 제 0 703 246 A1 호의 실시예 1-b에 따라 제조되었다. 따라서, 1mmol의 티탄당 약 34g의 폴리에틸렌을 함유하는 예비중합체가 수득되었다.

### 중합 방법

본원 실시예 1 내지 7에 사용된 중합 방법은 0.9m 직경 및 6m 높이의 수직형 실린더로 구성되고 감속 챔버위에 놓여진, 기체상 중합을 위한 유동층 반응기에서 수행하였다. 상기 반응기는 그의 저부에 유동화 격자 및 재순환 기체용 외부 라인이 장착되어 있으며, 이 라인은 유동화 격자 밑에서 반응기의 저부를 감속 챔버의 상부에 연결시킨다. 재순환 라인에는 순환 기체용 압축기, 및 열 교환기와 같은 열 전달 수단이 장착되어 있다. 특히 유동층을 통과하는 기체상 반응 혼합물의 주요 구성성분들인 에틸렌, 다른 올레핀(예를 들어, 1-부텐, 1-펜텐 및 1-헥센), 수소 및 질소를 공급하기 위한 라인이 재순환 라인으로 이들 성분들을 공급한다. 반응기는 유동화 격자 위에 약 0.5mm 내지 약 1.4mm의 중량-평균 직경을 갖는 입자들로 이루어진 폴리에틸렌 분말로 구성된 유동층을 포함하였다. 에틸렌, 올레핀 공단량체, 수소, 질소 및 소량의 다른 성분들을 포함하는 기체상 반응 혼합물을 약 290psig 내지 약 300psig의 압력하에 1초당 약 1.8피트 내지 약 2.0피트 범위의 상승되는 유동화 속도로 유동층을 통과시켰다.

또한, 하기 각각의 실시예 1 내지 7에서, 전술한 바와 같이 예비중합체 형태의 지글러-나타 촉매를 간헐적으로 반응기에 도입시켰다. 상기 촉매는 마그네슘, 염소 및 티탄을 포함하였다. 예비중합체 형태는 1mmol의 티탄당 약 34g의 폴리에틸렌, 및 Al/Ti의 몰비가 약 1.1:1이 되는 양의 트리-n-옥틸알루미늄(TnOA)을 포함하였다. 하기 실시예 8에서는 지글러-나타 촉매를 예비중합체로 성형시키지 않고 직접 반응기에 도입시켰다. 예비중합체 또는 촉매를 반응기에 도입시키는 속도

를 원하는 생산 속도를 수득하기 위해 각각의 특정 세트(set)의 조건에 대해서 조정하였다. 중합반응 동안, 조촉매로서 n-헥산내 트리메틸알루미늄(TMA) 약 2 중량% 농도의 용액을 열 전달 수단의 하위 부분에 배치된 기체상 반응 혼합물 재순환용 라인으로 연속적으로 도입시켰다. 조촉매의 공급 속도는 TMA 대 티탄의 몰비(TMA/Ti)로 표현되며, 조촉매 공급 속도(1시간당 TMA 몰수) 대 촉매 또는 예비중합체 공급 속도(1시간당 티탄의 몰수)의 비로 정의된다. 동시에, 약 0.5 중량% 농도의, n-헥산내 클로로포름(CHCl<sub>3</sub>)의 용액을 기체상 반응 혼합물 재순환용 라인에 연속적으로 도입시켰다. 할로겐화탄화수소의 공급 속도는 CHCl<sub>3</sub> 대 티탄(CHCl<sub>3</sub>/Ti)의 몰비로서 표현되며, CHCl<sub>3</sub> 공급 속도(1시간당 CHCl<sub>3</sub> 몰수) 대 촉매 또는 예비중합체 공급 속도(1시간당 티탄 몰수)의 비로 정의된다.

테트라하이드로푸란(THF)은 하기 실시예에서 외부 전자 공여자로 사용되었다. 약 1 중량% 농도의, n-헥산중의 THF의 용액을 기체상 반응 혼합물 재순환용 라인으로 연속적으로 도입시킬 수 있다. THF의 공급 속도는 THF 대 티탄의 몰비(THF/Ti)로 표현되며, THF 공급 속도(1시간당 THF 몰수) 대 촉매 또는 예비중합체 공급 속도(1시간당 티탄 몰수)의 비로 정의된다.

촉매 또는 예비중합체의 생산성은 반응기에 첨가된 촉매 또는 예비중합체 1파운드당 생산된 폴리에틸렌의 파운드의 비이다. 촉매 또는 예비중합체의 활성은 1mmol의 티탄당 1시간당 1bar의 에틸렌 압력당 폴리에틸렌의 g으로 표현된다.

### 실시예 1

조촉매로서 TMA를 사용하고, 외부 전자 공여자로서 THF를 사용하고, CHCl<sub>3</sub>를 사용한 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)의 제조

반응 조건들은 하기 표 1에 나타내었고, 수지 특성들은 하기 표 2에 나타내었다. TMA 대 티탄의 몰비는 7이었다. CHCl<sub>3</sub> 대 티탄의 몰비는 0.06이었다. 외부 전자 공여자로서 THF를 3의 THF 대 티탄의 몰비로 첨가하여 반응을 수행하였다. 1-헥센을 공단량체로서 사용하였다. 이러한 조건들하에 응집체가 없는 선형 폴리에틸렌을 206lb/h(시간당 파운드)의 속도로 반응기로부터 회수하였다. 촉매의 생산성은 예비중합체 1파운드당 폴리에틸렌 179파운드이었고, 이는 1mmol의 티탄당 1시간당 1bar의 에틸렌 부분 압력당 261g의 폴리에틸렌의 활성에 상응한다.

선형 폴리에틸렌은 0.918g/cm<sup>3</sup>의 밀도 및 0.9dg/분의 용융 지수 MI<sub>2.16</sub>(I<sub>2</sub>)를 가졌다. 용융 유동비(I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub>)는 30이었고, 에테르 추출성은 2.8 중량%이었다. 다크 충격성은 530g/mil이었고, MD<sub>인열성</sub>과 TD<sub>인열성</sub>은 각각 410g/mil 및 540g/mil이었다.

### 실시예 2(비교예)

조촉매로서 TMA를 사용하고, CHCl<sub>3</sub>를 사용한 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)의 제조

반응 조건들은 하기 표 1에 나타내었고, 수지 특성들은 하기 표 2에 나타내었다. 트리메틸알루미늄(TMA) 대 티탄의 몰비는 3이었다. CHCl<sub>3</sub> 대 티탄의 몰비는 0.03이었다. 외부 전자 공여자를 첨가하지 않고 반응을 수행하였다. 1-헥센을 공단량체로서 사용하였다. 이러한 조건들하에 응집체가 없는 선형 폴리에틸렌을 150lb/h의 속도로 반응기로부터 회수하였다. 촉매의 생산성은 예비중합체 1파운드당 폴리에틸렌 375파운드이었고, 이는 1mmol의 티탄당 1시간당 1bar의 에틸렌 부분 압력당 1154g의 폴리에틸렌의 활성에 상응한다.

선형 폴리에틸렌은 0.918g/cm<sup>3</sup>의 밀도 및 0.9dg/분의 용융 지수 MI<sub>2.16</sub>(I<sub>2</sub>)를 가졌다. 용융 유동비(I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub>)는 33이었고, 에테르 추출성은 4.8 중량%이었다. 다크 충격성은 200g/mil이었고, MD<sub>인열성</sub>과 TD<sub>인열성</sub>은 각각 450g/mil 및 500g/mil이었다.

### 실시예 3

조촉매로서 TEAL을 사용하고, 외부 전자 공여자로서 THF를 사용하고, CHCl<sub>3</sub>를 사용한 LLDPE의 제조

반응 조건들은 하기 표 1에 나타내었고, 수지 특성들은 하기 표 2에 나타내었다. 트리에틸알루미늄(TEAL) 대 티탄의 몰비는 7이었다.  $\text{CHCl}_3$  대 티탄의 몰비는 0.06이었다. THF 대 티탄의 몰비는 3이었다. 1-헥센을 공단량체로서 사용하였다. 이러한 조건들 하에 응집체가 없는 선형 폴리에틸렌을 197lb/h(시간당 파운드)의 속도로 반응기로부터 회수하였다. 촉매의 생산성은 예비중합체 1파운드당 폴리에틸렌 122파운드이었고, 이는 1mmol의 티탄당 1시간당 1bar의 에틸렌 부분 압력 당 168g의 폴리에틸렌의 활성에 상응한다.

선형 폴리에틸렌은 0.918g/cm<sup>3</sup>의 밀도 및 0.9dg/분의 용융 지수  $\text{MI}_{2.16}(\text{I}_2)$ 를 가졌다. 용융 유동비( $\text{I}_{21}/\text{I}_2$ )는 31이었고, 에테르 추출성은 3.6 중량%이었다. 다크 충격성은 260g/mil이었고, MD<sub>인열성</sub>과 TD<sub>인열성</sub>은 각각 430g/mil 및 560g/mil이었다.

#### 실시예 4

##### 조촉매로서 TEAL을 사용하고, 외부 전자 공여자로서 THF를 사용한 LLDPE의 제조

반응 조건들은 하기 표 1에 나타내었고, 수지 특성들은 하기 표 2에 나타내었다. TEAL 대 티탄의 몰비는 13이었다.  $\text{CHCl}_3$  대 티탄의 몰비는 0.06이었다. THF 대 티탄의 몰비는 3이었다. 1-헥센을 공단량체로서 사용하였다. 이러한 조건들 하에 응집체가 없는 선형 폴리에틸렌을 207lb/h의 속도로 반응기로부터 회수하였다. 촉매의 생산성은 예비중합체 1파운드당 폴리에틸렌 150파운드이었고, 이는 1mmol의 티탄당 1시간당 1bar의 에틸렌 부분 압력당 216g의 폴리에틸렌의 활성에 상응한다.

선형 폴리에틸렌은 0.918g/cm<sup>3</sup>의 밀도 및 0.9dg/분의 용융 지수  $\text{MI}_{2.16}(\text{I}_2)$ 를 가졌다. 용융 유동비( $\text{I}_{21}/\text{I}_2$ )는 32이었고, 에테르 추출성은 4.0 중량%이었다. 다크 충격성은 190g/mil이었고, MD<sub>인열성</sub>과 TD<sub>인열성</sub>은 각각 416g/mil 및 571g/mil이었다.

[표 1]

	실시예 1 내지 4의 반응기 조건들			
	1	2	3	4
반응기 압력(psig)	295	290	297	296
반응기 온도(°C)	86	84	86	86
유동화 속도(ft/초)	1.94	1.79	1.94	1.93
유동화 벌크 밀도(lb/ft <sup>3</sup> )	15.8	17.0	15.6	15.9
반응기 층 높이(ft)	11	9.4	11	11
에틸렌( $\text{C}_2$ )(몰%)	28	38	28	28
$\text{H}_2/\text{C}_2$ (몰비)	0.152	0.178	0.160	0.134
1-헥센/ $\text{C}_2$ (몰비)	0.165	0.191	0.168	0.165
조촉매	TMA	TMA	TEAL	TEAL
AI/Ti(몰비)	7	3	7	13
외부 전자 공여자	THF	-	THF	THF
THF/Ti(몰비)	3	-	3	3
$\text{CHCl}_3/\text{Ti}$	0.06	0.03	0.06	0.06
생산 속도(lb/h)	206	150	197	207
공간당 시간당 수율(lb/h-ft <sup>3</sup> )	4.05	3.59	3.80	4.08
생산성(질량비)	179	375	122	150
활성 (g PE/mmol Ti-h-bar <sub>에틸렌</sub> )	261	1154	168	216
잔류 티탄(ppm)	8.6	1.1	12.3	9.5

[표 2]

	실시예 1 내지 4에서 제조된 LLDPE의 수지 특성			
	실시예			
	1	2	3	4
밀도( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.918	0.918	0.918	0.918
용융 지수, $I_2$ ( $\text{dg}/\text{분}$ )	0.9	0.9	0.9	0.9
용융 유동비( $I_{21}/I_2$ )	30	33	31	32
에테르 추출성(중량%)	2.8	4.8	3.6	4.0
n-헥산 추출성(중량%)	1.6	3.0	2.4	2.5
다트 충격성( $\text{g}/\text{mil}$ )	530	200	260	190
MD인열성( $\text{g}/\text{mil}$ )	410	450	430	416
TD인열성( $\text{g}/\text{mil}$ )	540	500	560	571

표 1 및 2에 나타낸 데이터를 검토해보면, 실시예 1, 3 및 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 방법을 사용하여 제조된 폴리에틸렌에 대해서 예기치 않게 뛰어난 특성이 수득됨을 알 수 있다. 더욱 구체적으로는, 중합 방법에 조촉매로서 TMA를 사용하고 THF와 같은 외부 전자 공여자를 사용하며  $\text{CHCl}_3$ 를 사용하는 실시예 1에서 나타난 바와 같이, 외부 전자 공여자를 사용하지 않고 TMA 및  $\text{CHCl}_3$ 만을 사용한 실시예 2에서 제조된 폴리에틸렌보다 2배 이상 더 큰 다트 충격 강도를 갖는 폴리에틸렌이 수득되었다. 또한, TMA, 외부 전자 공여자 및  $\text{CHCl}_3$  대신에 TEAL, 외부 전자 공여자 및  $\text{CHCl}_3$ 를 사용하는 실시예 3 및 4에서 알 수 있는 바와 같이, 이러한 실시예 3 및 4에서 생성된 폴리에틸렌은, 외부 전자 공여자를 사용하지 않고 TMA 및  $\text{CHCl}_3$ 만을 사용한 실시예 2에서 제조된 폴리에틸렌에 비해 낮은 추출성을 가졌다. 또한, 실시예 3 및 4의 폴리에틸렌의 다트 충격성 수치가 실시예 2의 폴리에틸렌의 다트 충격성 수치와 실질적으로 유사하다는 사실에 주목한다. 이러한 사실 이외에, 표 2의 데이터로부터, 조촉매로서 유기알루미늄, 및  $\text{CHCl}_3$  및 외부 전자 공여자의 배합물을 사용하여 본 발명에 따라 제조된 폴리에틸렌이, 용융 유동비로서 입증된 바와 같이, 실시예 2의 폴리에틸렌에 비해 더욱 좁은 분자량 분포도를 가짐을 특징으로 함을 알 수 있다. 또한, 실시예 1, 2, 3 및 4에서의 폴리에틸렌의 다른 물성들은 실질적으로 유사하다는 점도 주지한다.

### 실시예 5 내지 7

하기 실시예 5, 6 및 7은 공단량체로서 1-부텐, 1-펜텐 및 1-헥센과 같은 다른 올레핀을 에틸렌과 함께 사용하는 경우에도 유사한 결과들이 수득될 수 있음을 입증하기 위한 것이다.

### 실시예 5

조촉매로서 TMA를 사용하고, 외부 전자 공여자로서 THF를 사용하고,  $\text{CHCl}_3$ 를 사용하고, 공단량체로서 1-헥센을 사용한,  $0.908\text{g}/\text{cm}^3$ 의 밀도를 갖는 LLDPE의 제조

반응 조건들은 하기 표 3에 나타내었고, 수지 특성들은 하기 표 4에 나타내었다. TMA 대 티탄의 몰비는 6이었다.  $\text{CHCl}_3$  대 티탄의 몰비는 0.06이었다. THF 대 티탄의 몰비는 3이었다. 1-헥센을 공단량체로서 사용하였다. 이러한 조건들하에 응집체가 없는 선형 폴리에틸렌을 196lb/h 속도로 반응기로부터 회수하였다. 촉매의 생산성은 예비중합체 1파운드당 폴리에틸렌 168파운드이었고, 이는 1mmol의 티탄당 1시간당 1bar의 에틸렌 부분 압력당 259g의 폴리에틸렌의 활성에 상응한다.

선형 폴리에틸렌은  $0.908\text{g/cm}^3$ 의 밀도 및  $0.6\text{dg/분}$ 의 용융 지수  $\text{MI}_{2.16}(\text{I}_2)$ 를 가졌다. 용융 유동비( $\text{I}_{21}/\text{I}_2$ )는 34이었고, 에테르 추출성은 5.2 중량%이었다. 다른 충격성은 1500g/mil보다 커고, MD인열성과 TD인열성은 각각 700g/mil 및 750g/mil이었다.

#### 실시예 6

조촉매로서 TMA를 사용하고, 외부 전자 공여자로서 THF를 사용하고,  $\text{CHCl}_3$ 를 사용하고, 공단량체로서 1-펜텐을 사용한,  $0.908\text{g/cm}^3$ 의 밀도를 갖는 LLDPE의 제조

반응 조건들은 하기 표 3에 나타내었고, 수지 특성들은 하기 표 4에 나타내었다. TMA 대 티탄의 몰비는 7이었다.  $\text{CHCl}_3$  대 티탄의 몰비는 0.06이었다. THF 대 티탄의 몰비는 3이었다. 이러한 조건들 하에 응집체가 없는 선형 폴리에틸렌을 200lb/h 속도로 반응기로부터 회수하였다. 촉매의 생산성은 예비중합체 1파운드당 폴리에틸렌 129파운드이었고, 이는 1mmol의 티탄당 1시간당 1bar의 에틸렌 부분 압력당 239g의 폴리에틸렌의 활성에 상응한다.

선형 폴리에틸렌은  $0.908\text{g/cm}^3$ 의 밀도 및  $0.5\text{dg/분}$ 의 용융 지수  $\text{MI}_{2.16}(\text{I}_2)$ 를 가졌다. 용융 유동비( $\text{I}_{21}/\text{I}_2$ )는 31이었고, 에테르 추출성은 3.1 중량%이었다.

#### 실시예 7

조촉매로서 TMA를 사용하고, 외부 전자 공여자로서 THF를 사용하고,  $\text{CHCl}_3$ 를 사용하고, 공단량체로서 1-부텐을 사용한,  $0.908\text{g/cm}^3$ 의 밀도를 갖는 LLDPE의 제조

반응 조건들은 하기 표 3에 나타내었고, 수지 특성들은 하기 표 4에 나타내었다. TMA 대 티탄의 몰비는 7.5이었다.  $\text{CHCl}_3$  대 티탄의 몰비는 0.06이었다. THF 대 티탄의 몰비는 3이었다. 이러한 조건들 하에 응집체가 없는 선형 폴리에틸렌을 200lb/h 속도로 반응기로부터 회수하였다. 촉매의 생산성은 예비중합체 1파운드당 폴리에틸렌 98파운드이었고, 이는 1mmol의 티탄당 1시간당 1bar의 에틸렌 부분 압력당 210g의 폴리에틸렌의 활성에 상응한다.

선형 폴리에틸렌은  $0.908\text{g/cm}^3$ 의 밀도 및  $0.4\text{dg/분}$ 의 용융 지수  $\text{MI}_{2.16}(\text{I}_2)$ 를 가졌다. 용융 유동비( $\text{I}_{21}/\text{I}_2$ )는 28이었고, 에테르 추출성은 1.9 중량%이었다.

[표 3]

	실시예 5 내지 7의 반응기 조건들			
	실시예	5	6	7
반응기 압력(psig)		294	297	297
반응기 온도(°C)		81	80	78
유동화 속도(ft/초)		1.96	1.97	1.93
유동화 벌크 밀도(lb/ft <sup>3</sup> )		14.6	14.8	14.9
반응기 층 높이(ft)		12	12	12
에틸렌( $\text{C}_2$ )(몰%)		25	22	19
$\text{H}_2/\text{C}_2$ (몰비)		0.119	0.100	0.102
1-부텐/ $\text{C}_2$ (몰비)		-	-	0.672
1-펜텐/ $\text{C}_2$ (몰비)		-	0.447	-
1-헥센/ $\text{C}_2$ (몰비)		0.211	-	-
조촉매	TMA	TMA	TMA	TMA
Al/Ti(몰비)	6	7	7.5	7.5
외부 전자 공여자	THF	THF	THF	THF

THF/Ti(몰비)	3	3	3
CHCl <sub>3</sub> /Ti	0.06	0.06	0.06
생산 속도(lb/h)	196	200	200
시간당 공간당 수율(lb/h-ft <sup>3</sup> )	3.56	3.70	3.73
생산성(질량비) (g PE/mmol Ti-h-bar 에틸렌)	168	129	98
잔류 티탄(ppm)	259	239	210
	8.5	10.6	14

[표 4]

	실시예 5 내지 7에서 제조된 LLDPE의 수지 특성		
	5	6	7
밀도(g/cm <sup>3</sup> )	0.908	0.908	0.908
용융 지수, I <sub>2</sub> (dg/분)	0.6	0.5	0.4
용융 유동비(I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> )	34	31	28
에테르 추출성(중량%)	5.2	3.1	1.9
n-헥산 추출성(중량%)	3.5	1.8	1.3
다트 충격성(g/mil)	>1500	>2000	950
MD <sub>인열성</sub> (g/mil)	700	550	313
TD <sub>인열성</sub> (g/mil)	750	470	323

표 3 및 4에 나타낸 데이터를 검토해보면, 다음과 같은 사실을 알 수 있다. 올레핀 공단량체의 길이가, 예를 들어 1-헥센에서 1-펜텐에서 1-부텐으로 감소할수록, 상기 데이터는 용융 유동비(MFR)로서 측정된 바와 같이 분자량 분포도가 감소하며, 폴리에틸렌의 추출성도 또한 감소한다는 사실을 보여준다.

#### 실시예 8

조죽매로서 TMA를 사용하고, CHCl<sub>3</sub>를 사용하고, 외부 전자 공여자로서 THF를 사용하고, 반응기에 직접 췌가된 지글러-나타 촉매를 사용한 LLDPE의 제조

지글러-나타 촉매를 예비중합체로 전환시키지 않고 반응기에 직접 주입하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따랐다. 선형 폴리에틸렌이 수득되었다.

#### 실시예 9 내지 12

조죽매로서 TMA를 사용하고, CHCl<sub>3</sub>를 사용하고, 외부 전자 공여자를 사용하고, 지글러-나타 촉매를 사용한 LLDPE의 제조

다음과 같은 외부 전자 공여자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따랐다:

실시예 9: 디에틸 에테르, 실시예 10: 디부틸 에테르, 실시예 11: 디옥틸 에테르, 실시예 12: 3급-부틸 메틸 에테르.

상기 각각의 실시예 9 내지 12에서, 선형 폴리에틸렌이 수득되었다.

본 발명의 폴리에틸렌으로 제조된 필름은 일반적으로 표 2 및 4에 나타낸 다트 충격성 수치로부터 구체적으로 알 수 있는 바와 같이, 개선된 강도 특성을 가짐을 특징으로 한다.

성형 제품과 같은 제품도 또한 본 발명의 폴리에틸렌으로 제조될 수 있다.

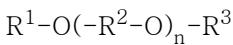
본원에 개시된 본 발명의 실시양태들은 단지 예시적인 것이지 본 발명의 범주를 제한하고자 함이 아님을 분명히 이해하여야 한다. 본 발명은 하기 청구의 범위의 범주내의 모든 변형을 포함한다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

종합 조건하에, 에틸렌 및/또는 에틸렌과 하나 이상의 다른 올레핀(들)을 지글러-나타(Ziegler-Natta)형 촉매, 하나 이상의 할로겐화 탄화수소, 하나 이상의 탄소-산소-탄소 결합(C-O-C)을 포함하는 하나 이상의 하기 화학식 1의 외부 전자 공여자 화합물, 및 조촉매로서 하나 이상의 하기 화학식 2의 화합물과 접촉시킴을 포함하는, 에틸렌 및/또는 에틸렌과 하나 이상의 다른 올레핀(들)의 중합 방법:

화학식 1



[상기 식에서,

$n$ 은 0 내지 30이고;

$R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 독립적으로 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하고, 문헌[ *Chemical and Engineering News*, 63(5), 27, 1985]에서 공개된 바와 같은 원소 주기율표의 13족, 14족, 15족, 16족 및 17족중에서 선택된 원소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 0 내지 30개의 헤테로원자를 포함하며, 또한

$R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 서로 연결되어 환상 또는 다환상 구조의 일부를 형성할 수 있다]

화학식 2



[상기 식에서,

$X$ 는 수소이거나, 또는 불소, 염소, 브롬 및 요오드중에서 선택된 할로겐이거나, 또는 이러한 할로겐들의 혼합물이고;

$n$ 은 0 내지 2이고;

$E$ 는 봉소, 알루미늄 및 갈륨과 같은 원소 주기율표의 13족 원소들중에서 선택된 원소이고;

$R$ 은 1 내지 100개의 탄소 원자 및 0 내지 10개의 산소 원자를 포함하고, 탄소 또는 산소 결합에 의해서 13족 원소에 결합된 탄화수소 기이다].

#### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

할로겐화 탄화수소가 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로플루오로메탄, 클로로디플루오로메탄, 플루오로디클로로메탄, 클로로트리플루오로메탄, 플루오로트리클로로메탄 및 1,2-디클로로에탄으로 구성된 군에서 선택되는 방법.

### 청구항 3.

제 2 항에 있어서,

할로겐화 탄화수소가 클로로포름인 방법

### 청구항 4.

제 1 항에 있어서,

화학식 2의 조촉매가 트리알킬알루미늄, 디알킬알루미늄 할라이드 및 알킬알루미늄 세스퀴할라이드로 구성된 군에서 선택되는 방법.

### 청구항 5.

제 4 항에 있어서,

트리알킬알루미늄이 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리이소헥실알루미늄, 트리-2-메틸펜틸알루미늄 및 트리-n-옥틸알루미늄으로 구성된 군에서 선택되고, 디알킬알루미늄 할라이드가 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디부틸알루미늄 클로라이드 및 디이소부틸알루미늄 클로라이드로 구성된 군에서 선택되고, 알킬알루미늄 세스퀴할라이드가 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, n-부틸알루미늄 세스퀴클로라이드 및 이소부틸알루미늄 세스퀴클로라이드로 구성된 군에서 선택되는 방법.

### 청구항 6.

제 5 항에 있어서,

트리알킬알루미늄이 트리메틸알루미늄 및 트리에틸알루미늄으로 구성된 군에서 선택되는 방법.

### 청구항 7.

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 탄소-산소-탄소 결합(C-O-C)을 포함하는 하나 이상의 화학식 1의 외부 전자 공여자 화합물이 테트라하이드로푸란, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디이소프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디옥틸 에테르, 3급-부틸 메틸 에테르, 트리메틸렌 옥사이드 및 테트라하이드로페란으로 구성된 군에서 선택되는 방법.

### 청구항 8.

제 7 항에 있어서,

외부 전자 공여자 화합물이 테트라하이드로푸란, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디이소프로필 에테르, 3급-부틸 메틸 에테르 및 테트라하이드로파란으로 구성된 군에서 선택되는 방법.

### 청구항 9.

제 8 항에 있어서,

외부 전자 공여자 화합물이 테트라하이드로푸란인 방법.

### 청구항 10.

제 1 항에 있어서,

지글러-나타형 촉매가, 문헌[*Chemical and Engineering News*, 63(5), 27, 1985]에서 공개된 바와 같은 원소 주기율표의 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족 및 10족 금속중에서 선택된 금속을 함유하는 전이금속 화합물을 포함하는 방법.

### 청구항 11.

제 10 항에 있어서,

전이금속 화합물의 금속이 티탄, 지르코늄, 바나듐 및 크롬으로 구성된 군에서 선택되는 방법.

### 청구항 12.

제 11 항에 있어서,

전이금속 화합물의 금속이 티탄인 방법.

### 청구항 13.

제 1 항에 있어서,

지글러-나타형 촉매가 마그네슘 및 염소를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 14.

제 10 항에 있어서,

지글러-나타형 촉매가 마그네슘 및 염소를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 15.

제 1 항에 있어서,

할로겐화 탄화수소 대 지글러-나타형 촉매의 전이금속 성분의 몰비가 약 0.001:1 내지 약 1:1의 범위가 되도록 할로겐화 탄화수소를 첨가하는 방법.

### 청구항 16.

제 1 항에 있어서,

조촉매 대 지글러-나타형 촉매의 전이금속 성분의 몰비가 약 1:1 내지 약 100:1의 범위가 되도록 조촉매를 첨가하는 방법.

### 청구항 17.

제 16 항에 있어서,

조촉매 대 지글러-나타형 촉매의 전이금속 성분의 몰비가 약 1:1 내지 약 50:1의 범위인 방법

### 청구항 18.

제 1 항에 있어서,

외부 전자 공여자 화합물 대 지글러-나타형 촉매의 전이금속 성분의 몰비가 약 0.01:1 내지 약 100:1의 범위가 되도록 외부 전자 공여자 화합물을 첨가하는 방법.

### 청구항 19.

제 18 항에 있어서,

외부 전자 공여자 화합물 대 지글러-나타형 촉매의 전이금속 성분의 몰비가 약 0.1:1 내지 약 50:1의 범위인 방법.

### 청구항 20.

제 1 항에 있어서,

중합 조건이 기체상인 방법.

### 청구항 21.

제 1 항에 있어서,

중합 조건이 용액상인 방법.

### 청구항 22.

제 1 항에 있어서,

중합 조건이 슬러리상인 방법.

### 청구항 23.

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 다른 올레핀(들)이 3 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 올레핀인 방법.

### 청구항 24.

제 23 항에 있어서,

하나 이상의 다른 올레핀(들)이 1-옥텐, 1-헥센, 4-메틸펜트-1-엔, 1-펜텐, 1-부텐 및 프로필렌으로 구성된 군에서 선택되는 방법.

### 청구항 25.

제 1 항에 있어서,

에틸렌과 하나 이상의 다른 올레핀(들)을 중합시켜 제조된 공중합체가 공중합체의 약 70 중량% 이상의 양으로 에틸렌을 포함하는 방법.

### 청구항 26.

제 1 항에 있어서,

지글러-나타형 촉매가 티탄, 마그네슘 및 염소를 포함하는 방법.

### 청구항 27.

제 26 항에 있어서,

중합 조건이 기체상인 방법.

### 청구항 28.

삭제

### 청구항 29.

삭제