



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0018711
(43) 공개일자 2019년02월25일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08F 210/16</i> (2006.01) <i>B29C 48/09</i> (2019.01)
 <i>C08F 210/02</i> (2006.01) <i>C08F 210/08</i> (2006.01)
 <i>C08F 4/6592</i> (2006.01) <i>C08L 23/08</i> (2006.01)
 <i>F16L 11/04</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08F 210/16</i> (2013.01)
 <i>B29C 48/09</i> (2019.02)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-7001482
 (22) 출원일자(국제) 2017년06월29일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2019년01월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2017/051892
 (87) 국제공개번호 WO 2018/002617
 국제공개일자 2018년01월04일
 (30) 우선권주장
 1611295.5 2016년06월29일 영국(GB)</p> | <p>(71) 출원인
 노르네르 베르단디 아에스
 노르웨이 3960 스타텔레 아스달스트란 291</p> <p>(72) 발명자
 드랭 토레
 노르웨이 3960 스타텔레 아스달스트란 291
 룬드퀴스트 모르텐
 노르웨이 3960 스타텔레 아스달스트란 291
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 리엔목특허법인</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 39 항

(54) 발명의 명칭 **파이프용 폴리에틸렌**

(57) 요약

본 발명은 다중모드 폴리에틸렌의 제조 방법을 제공하며, 상기 다중모드 폴리에틸렌은 바람직하게는 이중모드 또는 삼중모드 분자량 분포를 갖고, 상기 제조 방법은, (i) 제1 중합 스테이지에서 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 공단량체를 중합하여 제1 에틸렌 중합체를 제조하는 단계; 및 (ii) 제2 중합 스테이지에서 상기 제1 에틸렌 중합체의 존재 하에 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 공단량체를 중합하는 단계를 포함하며, 상기 제1 및 제2 중합 스테이지는 적어도 2종의 리간드를 갖는 4족 내지 10족 금속의 착물인 비지지된 메탈로센 촉매의 존재 하에 수행되고, 상기 리간드 중 적어도 1종은 과치환되며, 비편재화된 파이 전자계를 포함하고, 각각의 중합 스테이지는 적어도 5 중량%의 상기 다중모드 폴리에틸렌을 제조하고, 상기 다중모드 폴리에틸렌은 다중모드 분자량 분포, 적어도 50,000 g/mol의 분자량 및 적어도 250 g/dm³의 부피 밀도를 갖는다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/001 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
C08F 210/02 (2013.01)
C08F 210/08 (2013.01)
C08F 4/65912 (2013.01)
C08F 4/65925 (2013.01)
C08F 4/65927 (2013.01)
C08L 23/0815 (2013.01)
F16L 11/04 (2013.01)

(72) 발명자

린드루스 자르모

노르웨이 3960 스타텔레 아스달스트란 291

오'헤어 더멋

영국 옥스포드 옥스포드셔 오엑스1 3티에이 맨스필드 로드 12 유니버시티 오브 옥스포드 케미스트리 리서치 래버러토리

휘페 장-샤를

영국 옥스포드 옥스포드셔 오엑스1 3티에이 맨스필드 로드 12 유니버시티 오브 옥스포드 케미스트리 리서치 래버러토리

터너 조

영국 옥스포드 옥스포드셔 오엑스1 3티에이 맨스필드 로드 12 유니버시티 오브 옥스포드 케미스트리 리서치 래버러토리

프레이저 던컨

영국 옥스포드 옥스포드셔 오엑스1 3티에이 맨스필드 로드 12 유니버시티 오브 옥스포드 케미스트리 리서치 래버러토리

명세서

청구범위

청구항 1

다중모드(multimodal) 폴리에틸렌의 제조 방법으로서, 상기 다중모드 폴리에틸렌은 바람직하게는 이중모드 또는 삼중모드 분자량 분포를 가지며, 상기 다중모드 폴리에틸렌의 제조 방법은

(i) 제1 중합 스테이지에서 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α -올레핀 공단량체를 중합하여 제1 에틸렌 중합체를 제조하는 단계; 및

(ii) 제2 중합 스테이지에서 상기 제1 에틸렌 중합체의 존재 하에 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 공단량체를 중합하는 단계

를 포함하고, 상기 제1 및 제2 중합 스테이지는 적어도 2종의 리간드를 갖는 4족 내지 10족 금속의 착물인 비지지된 메탈로센 촉매의 존재 하에 수행되며, 상기 리간드 중 적어도 1종은 과치환되고(persubstituted), 비편재화된 파이(π) 전자계를 포함하고,

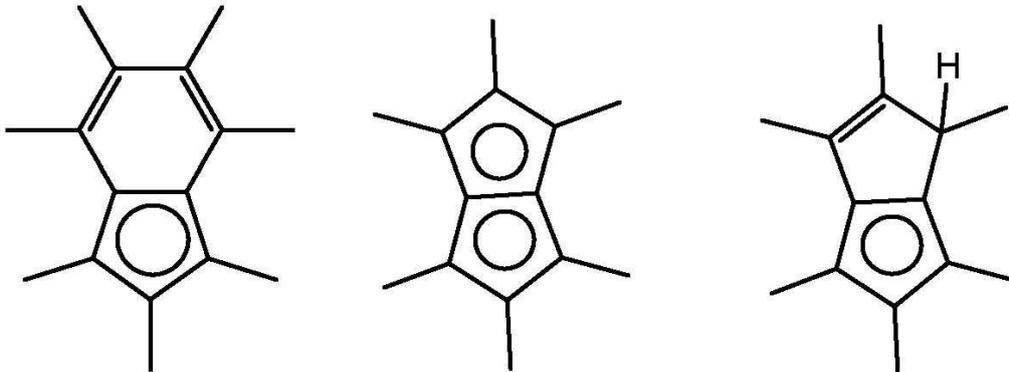
각각의 중합 스테이지는 적어도 5 중량%의 상기 다중모드 폴리에틸렌을 제조하고, 상기 다중모드 폴리에틸렌은 다중모드 분자량 분포, 적어도 50,000 g/mol의 분자량 및 적어도 250 g/dm³의 부피 밀도(bulk density)를 갖는, 다중모드 폴리에틸렌의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 메탈로센 촉매에서의 상기 리간드 중 적어도 1종이 과치환된 시클로펜타디에닐, 과치환된 인데닐, 과치환된 펜탈레닐, 과치환된 히드로펜탈레닐 또는 과치환된 플루오레닐로부터 선택되며, 바람직하게는 과치환된 인데닐, 과치환된 펜탈레닐 및 과치환된 히드로펜탈레닐로부터 선택된 것인 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 리간드 중 적어도 1종이 하기 나타낸 리간드로부터 선택된 것인 제조 방법:

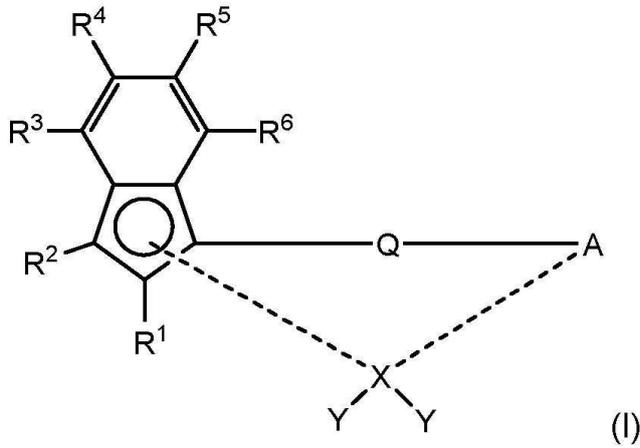


청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 메탈로센 촉매가 Zr, Hf 또는 Ti로부터 선택된 금속에 의해 형성된 금속 이온의 착물인 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 메탈로센이 하기 화학식 (I)의 것인 제조 방법:



상기 식에서,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴로부터 선택되며, 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌 또는 카보시클릴로부터 선택되고;

Q는 브릿징 기이고;

X는 Zr, Ti 또는 Hf로부터 선택되며, 바람직하게는 Zr 또는 Ti로부터 선택되고;

각각의 Y는 할로, 히드라이드, 포스폰화, 술폰화 또는 보레이트 음이온, 또는 치환 또는 비치환된 (1-6C)알킬, (2-6C)알케닐, (2-6C)알키닐, (1-6C)알콕시, 아릴, 아릴(1-4C)알킬 또는 아릴옥시로부터 선택되거나, 또는 2개의 Y 기 모두는, X 및 Q와 함께 취해지는 경우 상기 2개의 Y 기가 4, 5 또는 6원 고리를 형성하도록 이들의 각각의 말단에서 기 Q에 연결된 (1-3C)알킬렌 기이고, 바람직하게는 클로로, 브로모 또는 메틸로부터 선택되고;

A는 NR'이며, 여기서 R'는 (1-6알킬), (2-6C)알케닐, (2-6C)알키닐, (1-6C)알콕시, 아릴, 아릴(1-4C)알킬 또는 아릴옥시, 또는 Cp (여기서, Cp는 비편재화된 파이 전자계를 갖는 시클릭 기임)이다.

청구항 6

제5항에 있어서, R^2 가 메틸 또는 에틸, 바람직하게는 메틸이고, R^1 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각이 메틸인 제조 방법.

청구항 7

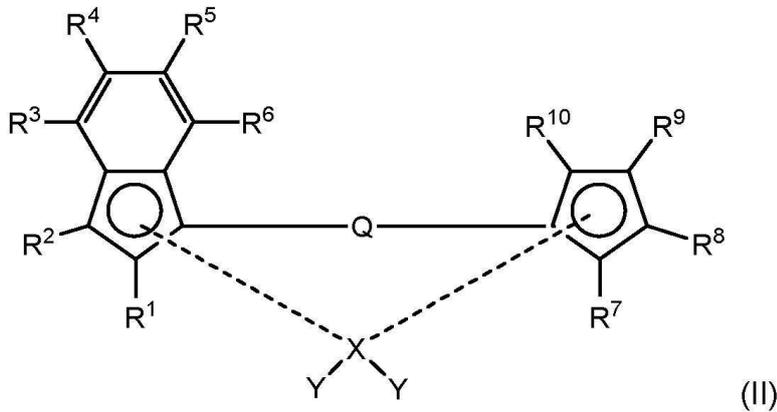
제5항 또는 제6항에 있어서, Q가 화학식 $-(Si(R_e)(R_f))-$ 를 갖는 브릿징 기이며, 상기 식에서 R_e 및 R_f 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 알릴 또는 페닐, 보다 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 및 알릴로부터 선택된 것인 제조 방법.

청구항 8

제5항 또는 제6항에 있어서, Q가 화학식 $-[C(R_aR_b)]_n-$ 을 갖는 브릿징 기이며, 상기 식에서 n은 2 또는 3이고, R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 수소, (1-6C)알킬 또는 (1-6C)알콕시인 제조 방법.

청구항 9

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 메탈로센이 하기 화학식 (II)의 것인 제조 방법:



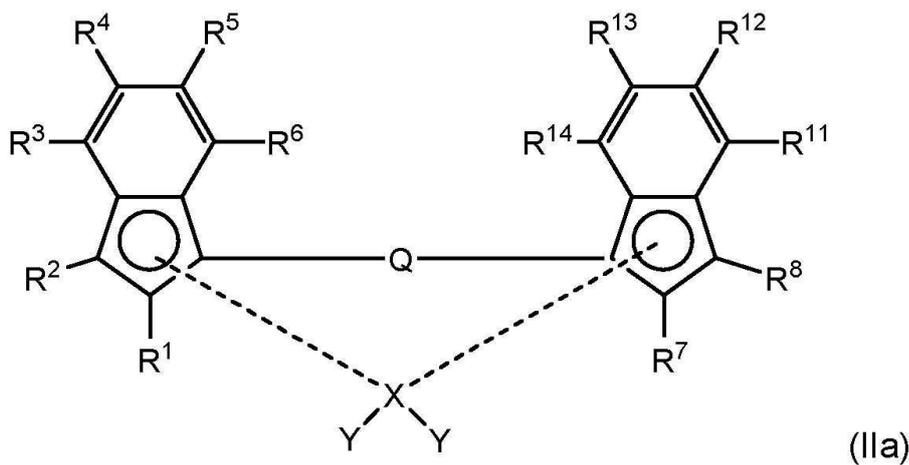
상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶, Q, X 및 Y는 화학식 (I)에 관하여 정의된 바와 같고;

R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴이거나, 또는 R⁷ 및 R⁸은, 이들이 부착되어 있는 원자와 함께 취해지는 경우 이들이 치환 또는 비치환된 6원의 융합된 방향족 고리를 형성하도록 연결되고;

R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴이거나, 또는 R⁹ 및 R¹⁰은, 이들이 부착되어 있는 원자와 함께 취해지는 경우 이들이 치환 또는 비치환된 6원의 융합된 방향족 고리를 형성하도록 연결된다.

청구항 10

제5항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 메탈로센이 하기 화학식 (IIa)의 것인 제조 방법:



상기 식에서,

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶, Q, X 및 Y는 화학식 (I)에 관하여 정의된 바와 같고;

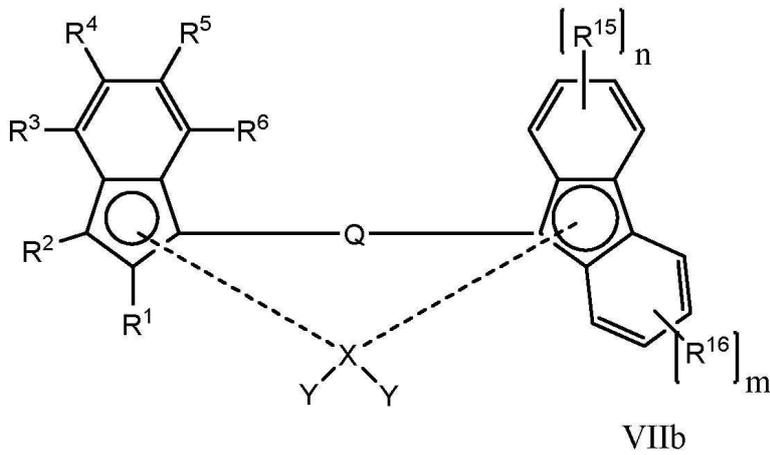
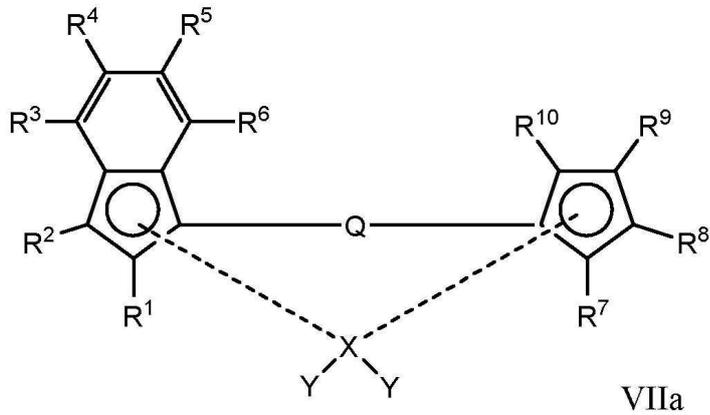
R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴로부터 선택되고;

R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴는 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌, 카보시클릴

또는 헤테로시클릴로부터 선택된다.

청구항 11

제5항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 메탈로센이 하기 화학식 (VIIa) 및 (VIIb)의 것인 제조 방법:



상기 식에서,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, Q, X$ 및 Y 는 화학식 (I)에 관하여 정의된 바와 같고;

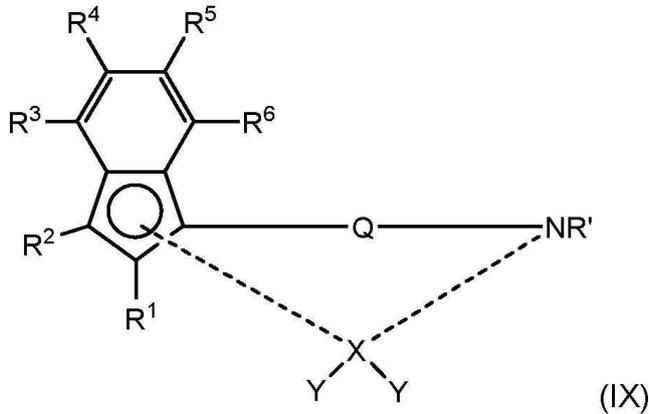
R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 은 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴이고;

R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 수소, (1-4C)알킬 및 페닐로부터 선택되며, 상기 알킬 및 페닐은 (1-4C)알킬, (2-4C)알케닐, (2-4C)알키닐, (1-4C)알콕시, 할로, 아미노 및 니트로로부터 선택된 1종 이상의 기로 선택적으로 치환되고;

n 및 m 각각은 독립적으로 0, 1 또는 2이다.

청구항 12

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 메탈로센이 하기 화학식 (IX)의 것인 제조 방법:

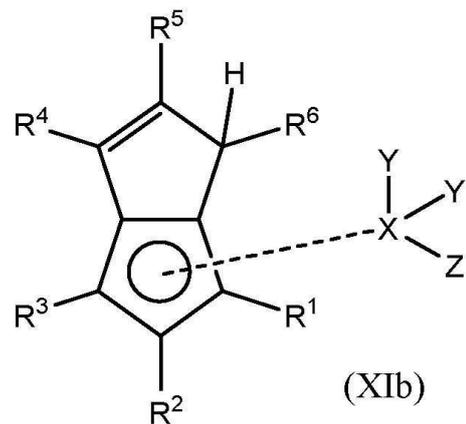
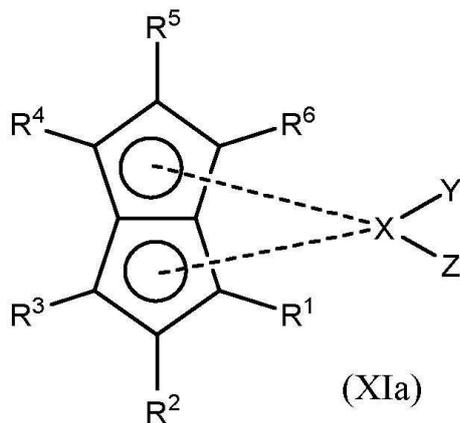


상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, Q, X 및 Y는 화학식 (I)에 관하여 정의된 바와 같고;

R'는 (1-6알킬)이다.

청구항 13

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 메탈로센이 하기 화학식 (XIa) 및 (XIb)의 것인 제조 방법:



상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴로부터 선택되고;

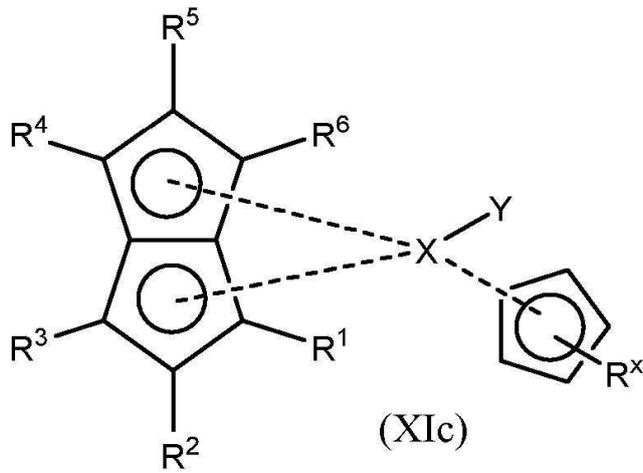
X는 Zr, Ti 또는 Hf로부터 선택되고;

각각의 Y는 할로, 히드라이드, 포스포네이트, 술포네이트 또는 보레이트 음이온, 또는 치환 또는 비치환된 (1-6C)알킬, (2-6C)알케닐, (2-6C)알키닐, (1-6C)알콕시, 아릴, 아릴(1-4C)알킬 또는 아릴옥시로부터 선택되거나, 또는 존재하는 경우, 2개의 Y 기 모두는, X 및 Q와 함께 취해지는 경우 상기 2개의 Y 기가 4, 5 또는 6원 고리를 형성하도록 이들의 각각의 말단에서 기 Q에 연결된 (1-3C)알킬렌 기이고;

Z는 Y 또는 Cp이며, 여기서 Cp는 비편재화된 파이 전자계를 갖는 시클릭 기이다.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 메탈로센이 하기 화학식 (XIc)의 것인 제조 방법:



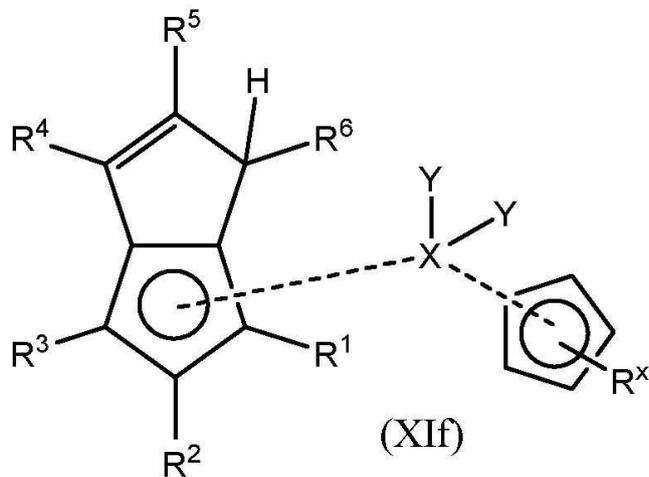
상기 식에서,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X 및 Y 각각은 화학식 (XIa)에 관하여 정의된 바와 같고;

R^x 는 (1-6알킬)로부터 선택된다.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 메탈로센이 하기 화학식 (XIe)의 것인 제조 방법:



상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X 및 Y 각각은 화학식 (XIb)에 관하여 정의된 바와 같고;

R^x 는 (1-6알킬)로부터 선택된다.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 알루미늄옥산 공촉매, 바람직하게는 C_{4-10} 포화 알칸 또는 톨루엔 중에 희석된 알루미늄옥산 공촉매 및 메탈로센의 혼합물이 이용되는 것인 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 중합 스테이지 및/또는 상기 제2 중합 스테이지가 슬러리 상태, 바람직하게는 지방족 탄화수소 희석제 중 슬러리 상태인 제조 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 중합 스테이지 및/또는 상기 제2 중합 스테이지가 수소의 존재 하에 수행되는 것인 제조 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제조 방법이 제1 중합 스테이지 및 제2 중합 스테이지로 이루어지며, 상기 제1 중합 스테이지는 바람직하게는 1 내지 65 중량%의 상기 다중모드 폴리에틸렌을 제조하고, 상기 제2 중합 스테이지는 바람직하게는 35 내지 99 중량%의 상기 다중모드 폴리에틸렌을 제조하는 것인 제조 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제조 방법이 제1 중합 스테이지, 제2 중합 스테이지 및 제3 중합 스테이지로 이루어지며, 상기 제3 중합은 바람직하게는 슬러리 상태로 수행되는 것인 제조 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 하기의 순차적 단계 (a) 내지 (c)를 포함하는 제조 방법:

- (a) 제1 중합 스테이지에서 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 공단량체를 중합하여 저분자량 에틸렌 (LMW) 중합체를 제조하는 단계;
- (b) 제2 중합 스테이지에서 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 공단량체를 제조하여 제1의 고분자량 에틸렌 중합체 (HMW1)를 제조하는 단계; 및
- (c) 제3 중합 스테이지에서 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 공단량체를 중합하여 제2의 고분자량 에틸렌 중합체 (HMW2)를 제조하는 단계.

청구항 22

제20항에 있어서, 하기의 순차적 단계 (a) 내지 (c)를 포함하는 제조 방법:

- (a) 제1 중합 스테이지에서 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 공단량체를 중합하여 저분자량 에틸렌 중합체 (LMW)를 제조하는 단계;
- (b) 제2 중합 스테이지에서 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 공단량체를 중합하여 제2의 고분자량 에틸렌 중합체 (HMW2)를 제조하는 단계; 및
- (c) 제3 중합 스테이지에서 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 공단량체를 제조하여 제1의 고분자량 에틸렌 중합체 (HMW1)를 제조하는 단계.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 및/또는 제2 중합 스테이지 및/또는 존재하는 경우 제3 중합 스테이지에서 반응기 오염이 존재하지 않는 것인 제조 방법.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다중모드 폴리에틸렌이 100,000 내지 250,000 g/mol의 Mw를 갖는 것인 제조 방법.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다중모드 폴리에틸렌이 5,000 내지 40,000 g/mol의 Mn을 갖는 것인 제조 방법.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다중모드 폴리에틸렌이 1 내지 25의 MWD를 갖는 것인 제조 방

법.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다중모드 폴리에틸렌이 0.005 내지 3 g/10min, 보다 바람직하게는 0.005 내지 0.2 g/10min의 MFR₂를 갖는 것인 제조 방법.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다중모드 폴리에틸렌이 0.05 내지 10 g/10min, 보다 바람직하게는 0.05 내지 1 g/10min의 MFR₅를 갖는 것인 제조 방법.

청구항 29

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다중모드 폴리에틸렌이 0.5 내지 10 중량%의 공단량체를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 30

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다중모드 폴리에틸렌이 920 내지 980 kg/dm³의 밀도를 갖는 것인 제조 방법.

청구항 31

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다중모드 폴리에틸렌이 250 내지 400 g/dm³의 부피 밀도를 갖는 것인 제조 방법.

청구항 32

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다중모드 폴리에틸렌이 0 내지 800 중량 ppm의 재 함량을 갖는 것인 제조 방법.

청구항 33

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다중모드 폴리에틸렌이 입자의 형태인 제조 방법.

청구항 34

제1항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 에틸렌 중합체가 130 내지 300 g/10min의 MFR₂를 갖는 것인 제조 방법.

청구항 35

제1항 내지 제34항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 수득가능하거나 또는 수득된 다중모드 폴리에틸렌.

청구항 36

하기를 포함하는, 메탈로센 다중모드 폴리에틸렌:

- i) 다중모드 분자량 분포;
- ii) 적어도 50,000 g/mol의 분자량;
- iii) 3 g/10 min 미만, 보다 바람직하게는 0.2 g/10min 미만의 MFR₂;
- iv) 10 g/10 min 미만, 보다 바람직하게는 1 g/10min 미만의 MFR₅;
- v) 적어도 250 g/dm³의 부피 밀도; 및
- vi) 800 중량 ppm 미만의 재 함량.

청구항 37

하기 단계를 포함하는, 파이프의 제조 방법:

- i) 제1항 내지 제34항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 다중모드 폴리에틸렌을 제조하는 단계; 및
- ii) 상기 다중모드 폴리에틸렌을 압출하여 파이프를 제조하는 단계.

청구항 38

제37항의 제조 방법에 의해 수득가능하거나 또는 수득된 파이프.

청구항 39

제35항 또는 제36항의 메탈로센 다중모드 폴리에틸렌을 포함하는 파이프.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다중모드(multimodal) 폴리에틸렌의 제조를 위한 다단식 중합 방법에 관한 것으로서, 여기서 적어도 제1 및 제2 중합 스테이지는 비지지된 메탈로센 촉매의 존재 하에 수행된다. 본 발명은 또한 다중모드 분자량 분포, 적어도 50,000 g/mol의 분자량 및 적어도 250 g/dm³의 부피 밀도(bulk density)를 갖는, 상기 방법에 의해 제조된 다중모드 폴리에틸렌에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리에틸렌 (PE) 및 특히 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)은 파이프의 제조에 가장 흔히 사용되는 재료이다. HDPE 파이프의 제조에 사용되는 폴리에틸렌은 특정 기계적 기준, 예컨대 내충격성, 인성 및 내스크래치성, 뿐만 아니라 화학적 요건, 예를 들어 내부식성을 충족시킬 필요가 있다. 파이프는 종종 높은 내부 압력에서 사용되며, 외부의 기계적 힘에 가해진다. 전체 압력은 통상적으로 중합체의 항복 응력(yield stress)보다 상당히 아래임에도 불구하고, 중합체가 화학적으로 분해되기 전에 기계적 고장이 거의 항상 발생한다. 일반적으로 이는, 항복 응력을 초과하는 결함 주위의 강한 국부화된 응력 분포를 유발하는 폴리에틸렌 파이프 내의 마이크로미터 크기의 국부적 불균일(local heterogeneity)의 존재로 인한 것으로 받아들여진다. 이러한 응력 집중은 잔금균열 피브릴(craze fibril)의 파열에 의한 잔금균열의 형성 및 성장을 유발한다. 이러한 점에서, 가능한 한 낮은 국부적 불균일을 갖는 PE를 사용하는 것은 매우 중요하다. 보통 이러한 불균일은 지지된 촉매 (여기서, 특히 메탈로센 촉매가 관련되는 경우, 실리카 또는 다른 관련된 무기 캐리어가 사용됨)로부터 기원한다.

[0003] 폴리에틸렌 파이프는 이의 가요성, 변형성 및 긴 길이로의 이용가능성으로 인하여 비정상적인 파이프 설치에 특히 적합하다. 현대 리라이닝(relining) 기술의 광범위한 사용 및 빠른 파이프 설치 관행은, 높은 재료 요건 및 성능 보장, 특히, 이러한 기술에 내재되어 있으며 저속 균열 성장 (slow crack growth; SCG)을 촉진하는 스크래치, 노치(notch), 새김눈(nick) 및 충돌(impingement)의 영향에 대한 성능 보장을 요구한다. 현대 노딕(no-dig) 또는 비굴착(trenchless) 설치법 (예를 들어, 파이프 파열(bursting), 수평 방향 드릴링(drilling))에 의해 파이프를 설치하는 경우, 파이프는 지면을 수평적으로 통과하도록 끌려진다. 종종, 지면, 예를 들어 도로 및 다른 설치물의 표면이 방해받을 필요가 없고, 설치비가 상당히 감소된다는 점에서 매우 유리한 반면에, 노딕 법은 돌출된 돌, 바위 등이 종방향(longitudinal direction)에서 파이프의 외면을 스크래치하는 경향이 높다는 단점을 부여한다. 또한, 이러한 종방향 스크래치의 하부에서, 압력이 파이프 내부에서 가해지는 경우, 매우 높은 국부적인 접선 방향의 응력(tangential stress)이 존재할 것이다. 따라서, 불행하게도, 이러한 스크래치는 매우 해로운데, 이는 이렇지 않으면 심지어 결코 시작되지 않을 벽을 통한 균열의 전파를 종종 시작하기 때문이다.

[0004] 파이프의 성능 수준에 대한 이러한 요건은 결국, 이의 제조에 사용되는 폴리에틸렌이 특정 요건을 충족시켜야 함을 의미한다. 일반적으로 파이프 제조에 사용되는 폴리에틸렌은 하기 특성을 갖는다:

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

[0005]

[0006]

파이프 제조를 위한 상업적으로 입수가 가능한 폴리에틸렌은 일반적으로 크롬 또는 지글러 나타(Ziegler Natta) 촉매를 사용함으로써 제조된다. 크롬 (Phillips) 촉매를 사용하여 단일 반응기에서 제조된 단일모드(monomodal) HDPE는 요구가 많은 압력 파이프 응용에 대하여 상대적으로 불량한 특성 프로파일을 부여한다. 지글러 나타 촉매를 사용하여 제조된 HDPE 파이프는 통상적으로 직렬로 작동하는 2개의 반응기 (저분자량 단독중합체를 제조하는 1개의 반응기 및 공단량체를 함유하는 고분자량 중합체를 제조하는 1개의 반응기)를 사용하여 제조되며, 이는 단일모드 크롬 HDPE와 비교하여 더 양호한 특성 프로파일을 부여한다. 지글러 나타 촉매는 고분자량, 고밀도 폴리에틸렌이 제조되는 것을 가능하게 하며, 이는 그의 요구되는 기계적 특성을 갖는 폴리에틸렌을 제공한다. 그러나, 지글러 나타 촉매를 사용하는 단점은 폴리에틸렌이 불균일한 공단량체 혼입을 갖는 경향이 있다는 것이다.

[0007]

메탈로센 촉매는 지글러 나타 및 크롬 촉매와 비교하여 중합체 중 훨씬 더 균일한 공단량체 혼입을 달성하기 때문에 폴리에틸렌 파이프 제조에 사용하기에 매력적이다. 여기서, 균일한 공단량체 혼입은, 공단량체가 전체 분자량 범위에 걸쳐 중합체 쇄 내로 유사한 양으로 혼입되는 것을 의미한다. 지글러 나타 촉매와 대조적으로, 공단량체는 전형적으로 오직 특정 분자량을 갖는 중합체 쇄에만 혼입된다. 메탈로센을 사용한 개선된 공단량체 혼입 특성은, 예를 들어 파이프 특성에 결정적인 영향을 미치는 중합체의 저속 균열 성장 및 신속한 균열 전파 거동을 상당히 개선할 것이다.

[0008]

현재 메탈로센 촉매는 파이프 제조를 위한 폴리에틸렌의 제조를 위해 상업적으로 지글러 나타 촉매보다 훨씬 더 적은 정도로 이용된다. 메탈로센 촉매가 상업적 규모의 방법에 이용되는 경우, 이들은 외부 캐리어 또는 지지체 상에서 사용되는 경향이 있다. 지지체의 사용은, 비지지된 메탈로센을 사용하는 경우 전형적으로 접하게 되는 반응기 오염, 불량한 중합체 모폴로지 및 낮은 중합체 부피 밀도의 문제점들을 방지한다. 그러나, 지지된 메탈로센 촉매는 상대적으로 낮은 활성을 갖고, 변함없이 상대적으로 낮은 분자량의 폴리에틸렌을 산출하며, 이는 이들이 파이프 제조에 적합하지 않음을 의미한다. 낮은 중합 및/또는 촉매 활성으로 인하여, 지지된 메탈로센 촉매는 또한, 높은 재 함량 및 높은 겔 함량을 갖는 폴리에틸렌을 산출한다. 상술한 바와 같이, 중합체 구조에서의 국부적 불균일로 인하여, 높은 재 함량 및 높은 겔 함량은 종종 파이프에서의 기계적 고장으로 이어지며, 이는 균열 및 파손을 의미한다. 이들은 또한 종종, 예를 들어 액체의 유동성에 대해 영향을 미치는 거칠기를 내면 및 외면 상에 도입함으로써 파이프 외관 및 성능에 영향을 미친다. 또한, 높은 재 함량은 중합체의 전기적 특성에 영향을 미치며, 이는 보다 높은 전도도로 이어진다.

[0009]

실리카는 지지된 메탈로센 촉매에서 캐리어로서 전형적으로 사용되며, 종종 최종 중합체 중에 존재한다. 실리카는 경질 재료이며, 스틸을 스크래치한다. 중합체 중에 존재하는 실리카 입자는 중합체 제조 플랜트에서만 아니라 수백 bar의 용융 압력 하에 중합체가 금속 표면을 따라 유동할 때 물품으로의 후속 용융 성형 동안 중합체 용융 취급 장비, 예를 들어 압출기 및 다이(die)의 금속 표면을 스크래치할 것이다. 시간 경과에 따른 지속적인 스크래칭은 중합체 용융 취급 장비가 결국 손상을 입도록 한다.

[0010]

또한, 중합체 내부의 잔류물, 예를 들어 촉매의 양은 중합체가 사용될 수 있는 응용분야를 결정하는 데 중요한 역할을 하기 때문에, 제조된 중합체 중 이물질, 예를 들어 실리카 입자의 수준은 매우 중요하다. 예를 들어, 전자 응용, 광학 매체 및 제약 포장은 모두 중합체 중 잔류물의 특정 최소 수준을 요구한다.

[0011]

W098/58001은 파이프 제조를 위한 폴리에틸렌의 제조 방법을 개시하며, 여기서 메탈로센 촉매를 사용하는 다단계 중합이 수행된다. 수소는 중합의 제1 스테이지에 존재하지만, 거기서 완전히 소모되어, 제2 스테이지 중합은 수소의 부재 하에 일어나도록 한다. 제1 스테이지 중합은 저분자량 중합체를 제조하고, 제2 스테이지 중합은 고분자량 중합체를 제조한다.

[0012]

W098/58001은 지지된 메탈로센 촉매의 사용에 초점을 맞추고 있다. 이는, 중합에 사용하기 위해 메탈로센 착물이 고품 기재 상에 지지된 것이 특히 바람직함을 교시한다. 바람직한 기재는 다공성 미립자, 예컨대 무기 산화물, 예를 들어 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 지르코니아, 무기 할로겐화물 또는 다공성 중합체

입자이다. W098/58001에서의 예 모두는 지지된 메탈로센 촉매를 이용한다.

- [0013] W098/58001은, 이의 방법이 0.01 내지 100 g/10 min의 MFR₂, 30,000 내지 500,000 g/mol의 중량 평균 분자량, 100 내지 165℃의 용점 및 20 내지 70%의 결정화도를 갖는 폴리에틸렌을 산출함을 교시한다. W098/58001의 예는 다수의 폴리에틸렌의 제조를 예시한다. 제조된 중합체의 MFR₂ 값은 항상 1 g/10min 초과이며 (참조: 상기 범위의 최소치 0.01 g/10min 초과), 다수의 경우에 43 및 32 g/10 min의 MFR₂ 값을 갖는 중합체를 제조하는 일부 예의 경우 상당히 더 크다. W098/58001의 예에서 제조된 폴리에틸렌 중 어떠한 것도 폴리에틸렌 파이프 제조에 대한 이상적인 값인 <0.1 g/10 min (MFR₅ = 압력 파이프의 경우 0.2 내지 0.5 g/10 min)의 MFR₂를 갖지 않는다. 이후의 실시예 섹션에 나타낸 바와 같이, 이는, W098/58001에 예시된 지지된 촉매를 사용하여, 파이프 제조에 적합한 폴리에틸렌 (즉, 높은 분자량 및 낮은 MFR₂)을 제조하는 것이 가능하지 않다는 출원인의 발견과 일치한다.
- [0014] US2011/0091674는 에틸렌의 다중모드 공중합체, 및 메탈로센 촉매의 존재 하에 수행되는 단단식 중합 방법으로서 이들의 제조를 개시하고 있다. 상기 촉매는 실리카와 같은 미립자 지지체 상에서, 또는 고형화된 알루미늄 산 상에서, 또는 유화 응고(emulsion solidification) 기법을 사용하여 제조된 고형 입자로서 고체 형태로 사용된다.
- [0015] W02013/113797은 3개 스테이지의 중합 방법을 사용한 다중모드 폴리에틸렌의 제조 방법을 개시하고 있다. W02013/113797은 상기 중합 방법을 위한 지글러 나타 촉매 시스템의 사용에 초점을 맞추고 있다.
- [0016] W02013/091837은 브릿징된 비스(인데닐) 리간드, 이의 제조 방법, 및 에틸렌의 중합에 사용될 수 있는 메탈로센 착물의 제조에서의 이의 용도를 개시하고 있다.
- [0017] 낮은 반응기 오염 및 높은 활성으로 진행되며, 파이프 제조에 적합한 폴리에틸렌을 산출하는 메탈로센 기재 폴리에틸렌 중합 방법을 개발할 필요성이 있다. 폴리에틸렌은 높은 분자량, 낮은 MFR₅, 높은 부피 밀도 (양호한 입자 모폴로지를 나타냄), 및 이상적으로는 낮은 재 및 겔 함량을 가져야 한다.

발명의 내용

- [0018] 개요
- [0019] 제1 측면으로부터 볼 때, 본 발명은 다중모드 폴리에틸렌의 제조 방법을 제공하며, 상기 제조 방법은
- [0020] (i) 제1 중합 스테이지에서 에틸렌 및 선택적으로(optionally) α-올레핀 공단량체를 중합하여 제1 에틸렌 중합체를 제조하는 단계; 및
- [0021] (ii) 제2 중합 스테이지에서 상기 제1 에틸렌 중합체의 존재 하에 에틸렌 및 선택적으로 α-올레핀 공단량체를 중합하는 단계
- [0022] 를 포함하고, 여기서 상기 제1 및 제2 중합 스테이지는 비지지된 메탈로센 촉매의 존재 하에 수행되며, 이는 적어도 2종의 리간드를 갖는 4족 내지 10족 금속의 착물이고, 상기 리간드 중 적어도 1종은 과치환되며 (persubstituted), 비편재화된 파이(π) 전자계를 포함하고,
- [0023] 각각의 중합 스테이지는 적어도 5 중량%의 상기 다중모드 폴리에틸렌을 제조하고,
- [0024] 상기 다중모드 폴리에틸렌은 다중모드 분자량 분포, 적어도 50,000 g/mol의 분자량 및 적어도 250 g/dm³의 부피 밀도를 갖는다.
- [0025] 추가의 측면으로부터 볼 때, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 방법에 의해 수득가능한 다중모드 폴리에틸렌을 제공한다.
- [0026] 추가의 측면으로부터 볼 때, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 방법에 의해 수득된 다중모드 폴리에틸렌을 제공한다.
- [0027] 추가의 측면으로부터 볼 때, 본 발명은 하기를 포함하는 메탈로센 다중모드 폴리에틸렌을 제공한다:
- [0028] i) 다중모드 분자량 분포;
- [0029] ii) 적어도 50,000 g/mol의 분자량;

- [0030] iii) 0.2 g/10 min 미만의 MFR₂;
- [0031] iv) 1 g/10 min 미만의 MFR₅;
- [0032] v) 적어도 250 g/dm³의 부피 밀도; 및
- [0033] vi) 800 중량 ppm 미만의 재 함량.
- [0034] 추가의 측면으로부터 볼 때, 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 파이프의 제조 방법을 제공한다:
- [0035] i) 상기 정의된 바와 같은 방법에 의해 다중모드 폴리에틸렌을 제조하는 단계; 및
- [0036] ii) 상기 다중모드 폴리에틸렌을 압출하여 파이프를 제조하는 단계.
- [0037] 추가의 측면으로부터 볼 때, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 방법에 의해 수득가능한 파이프를 제공한다.
- [0038] 추가의 측면으로부터 볼 때, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 방법에 의해 수득된 파이프를 제공한다.
- [0039] 추가의 측면으로부터 볼 때, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 메탈로센 다중모드 폴리에틸렌을 포함하는 파이프를 제공한다.
- [0040] 정의
- [0041] 본원에 사용된 용어 "폴리에틸렌"은, 적어도 50 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 75 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 85 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 90 중량%의 에틸렌으로부터 유도된 단위를 포함하는 중합체를 지칭한다.
- [0042] 본원에 사용된 용어 "에틸렌 단독중합체"는 에틸렌으로부터 유도되는 반복 단위로 본질적으로 이루어진 중합체를 지칭한다. 단독중합체는, 예를 들어 적어도 99 중량%, 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 99.9 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 99.95 중량%, 예를 들어 100 중량%의, 에틸렌으로부터 유도되는 반복 단위를 포함할 수 있다.
- [0043] 본원에 사용된 용어 "에틸렌 공중합체"는 에틸렌으로부터의 반복 단위 및 적어도 1종의 다른 단량체를 포함하는 중합체를 지칭한다. 전형적인 공중합체에서, 적어도 0.05 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 0.1 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 0.4 중량%의 반복 단위가 에틸렌 이외의 적어도 1종의 단량체로부터 유도된다. 전형적으로 에틸렌 공중합체는 에틸렌 이외의 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 15 중량% 초과로 포함하지 않을 것이다.
- [0044] 본원에 사용된 중량%는 달리 명시하지 않는 한 폴리에틸렌의 중량에 대해 표현된다.
- [0045] 본원에 사용된 용어 "저(lower)" 및 "고(higher)"는 상대적으로 사용된다. 따라서, 저분자량 에틸렌 중합체는 고분자량 중합체보다 더 적은 분자량을 갖는다.
- [0046] 본원에 사용된 용어 LMW 중합체는 저분자량 에틸렌 중합체를 지칭한다.
- [0047] 본원에 사용된 용어 HMW1은 제1의 고분자량 에틸렌 공중합체를 지칭한다. 본원에 사용된 용어 HMW2는 제2의 고분자량 에틸렌 중합체를 지칭한다. HMW1 및 HMW2 각각은 LMW 중합체보다 더 높은 분자량을 갖는다. HMW1 또는 HMW2 중 어느 하나가 가장 높은 분자량을 가질 수 있거나 또는 이들은 동일한 분자량을 가질 수 있다.
- [0048] 용어 "분자량"이 사용될 때마다, 달리 명시하지 않는 한 중량 평균 분자량 (Mw)을 의미한다.
- [0049] 본원에 사용된 용어 "다중모드"는 복수의 성분들 또는 분획물들을 포함하는 중합체를 지칭하며, 상기 성분들 또는 분획물들은, 성분들에 대하여 상이한 중량 평균 분자량 및 분자량 분포 및/또는 상이한 공단량체 함량을 갖는 다단식 중합 조건 하에 제조되었다. 접두사 "다중"은 중합체 중에 존재하는 상이한 성분들의 수를 지칭한다. 따라서, 예를 들어, 오직 2종의 성분으로 이루어진 중합체는 "이중모드"으로 불리며, 오직 3종의 성분으로 이루어진 중합체는 "삼중모드"로 불린다.
- [0050] 본원에 사용된 용어 "다중모드 분자량 분포"는 분자량 분포 곡선의 형태, 즉 중합체의 분자량의 함수로서의 중합체 중량 분획의 그래프의 외형을 지칭한다. 다중모드 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌은 2개 이상의 최대값을 나타낼 수 있거나 또는 적어도 개별 성분들에 대한 곡선과 비교하여 뚜렷하게 넓어질 수 있다. 또한, 다중모드 성(multimodality)은 성분들의 용융 또는 결정화 온도 곡선에서의 상이함으로서 나타날 수 있다. 대조적으로,

일정한 중합 조건 하에 제조된 1종의 성분을 포함하는 중합체는 본원에서 단일모드로서 지칭된다.

- [0051] 본원에 사용된 용어 "다중모드 조성물"은 복수의 성분들 또는 분획물들을 포함하는 조성물을 지칭하며, 상기 성분들 또는 분획물들은 조성물에서 각각 상이하다. 바람직하게는 성분들 또는 분획물들은 각각 상이한 구성성분 조성을 갖는다. 따라서, 예를 들어, 에틸렌 단독중합체, 0.1 중량%의 공단량체를 포함하는 에틸렌 공중합체를 포함하는 조성물은 다중모드 조성물, 구체적으로 이중모드 조성물이다.
- [0052] 본원에 사용된 용어 "다단식 중합"은 2개 이상의 스테이지로 수행되는 중합을 지칭한다. 일반적으로 각각의 스테이지는 개별 반응기에서 수행된다. 용어 다단식 중합은 다단계 중합과 상호교환가능하게 사용된다.
- [0053] 본원에 사용된 용어 "중합 스테이지"는 제조된 폴리에틸렌의 양이 최종 다중모드 폴리에틸렌의 적어도 1 중량%, 바람직하게는 적어도 5 중량%를 구성하는 중합 단계를 지칭한다. 일부 중합은 예비중합 스테이지를 포함하며, 여기서 중합 촉매는 상대적으로 적은 양의 단량체와 중합된다. 예비중합은 최종 폴리에틸렌의 적어도 1 중량%를 제조하지 않으며, 최종 폴리에틸렌의 적어도 5 중량%를 분명히 제조하지 않고, 본원에서 중합 스테이지인 것으로 간주되지 않는다.
- [0054] 본원에 사용된 용어 촉매 시스템은 중합 반응을 촉매화하는 총 활성 개체를 지칭한다. 전형적으로 상기 촉매 시스템은, 전이 금속 화합물 (활성 부위 전구체) 및 상기 전이 금속 화합물을 활성화시킬 수 있는 활성화제 (때때로 공촉매로서 지칭됨)를 포함하는 배위 촉매 시스템이다.
- [0055] 본원에 사용된 용어 "메탈로센 촉매"는 적어도 2종의 리간드를 갖는 4족 내지 10족 금속의 착물을 지칭하며, 이들 리간드 각각은 비편재화된 파이 전자계를 포함한다.
- [0056] 본원에 사용된 용어 "비지지된"은 외부 캐리어의 부재를 지칭한다. 즉, 메탈로센은 또 다른 외부 캐리어 상에 지지되거나 또는 운반되지 않는다. 지지체의 전형적인 예는 실리카 및 알루미늄이다.
- [0057] 본원에 사용된 용어 "슬러리 중합"은 중합체가 액체 중에서 고체를 형성하는 중합을 지칭한다. 상기 액체는 중합체의 단량체일 수 있다. 후자의 경우, 상기 중합은 때때로 벌크 중합으로서 지칭된다. 상기 용어 슬러리 중합은, 때때로 초임계 중합, 즉 중합체가, 이의 임계점, 또는 유체가 혼합물인 경우 이의 유사 임계점 (pseudocritical point)에 비교적 근접해 있는 유체 중에 현탁된 고체인 중합으로서 당업계에서 지칭되는 것을 포함한다. 유체의 압축률 인자(compressibility factor)가 이의 임계 압축률 인자, 또는 혼합물의 경우 이의 유사 임계 압축률 인자의 2배 미만인 경우, 유체는 비교적 이의 임계점에 근접해 있는 것으로 간주될 수 있다.
- [0058] 본원에 사용된 용어 "히드로카빌 기"는 오직 탄소 및 수소만을 포함하는 임의의 기를 포함한다. 이러한 기의 예는 지방족 잔기이다. 히드로카빌 기는, 예를 들어 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 히드로카빌 기의 예는 C₁₋₆ 알킬 (예를 들어, C₁, C₂, C₃ 또는 C₄ 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸); 알케닐 (예를 들어, 2-부테닐); 및 알킬닐 (예를 들어, 2-부틸닐)을 포함한다.
- [0059] 본원에 사용된 용어 "카보시클릴"은 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10개의 고리 탄소 원자를 갖는 포화 (예를 들어, 시클로알킬) 또는 불포화 (예를 들어, 아릴) 고리 잔기를 지칭한다. 특히, 카보시클릴은 3원 내지 10원 고리 또는 고리계, 및 특히 6원 고리를 포함하며, 이는 포화 또는 불포화될 수 있다. 카보시클릴 기의 예는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 노르보닐, 비시클로[2.2.2]옥틸, 페닐 및 나프틸을 포함한다.
- [0060] 본원에 사용된 용어 "헤테로시클릴"은, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10개의 고리 원자를 가지며 이 중 적어도 1개는 질소, 산소, 인, 규소 및 황으로부터 선택된, 포화 (예를 들어, 헤테로시클로알킬) 또는 불포화 (예를 들어, 헤테로아릴) 헤테로시클릭 고리 잔기를 지칭한다. 바람직하게는, 헤테로시클릴은 3원 내지 10원 고리 또는 고리계, 보다 특히 5원 또는 6원 고리를 포함하며, 이는 포화 또는 불포화될 수 있다.
- [0061] 헤테로시클릴 기의 예는 옥시라닐, 아지리닐, 1,2-옥사티올라닐, 이미다졸릴, 티에닐, 푸릴, 테트라히드로푸릴, 피라닐, 티오피라닐, 티안트레닐, 이소벤조푸라닐, 벤조푸라닐, 크로메닐, 2-피롤릴, 피롤릴, 피롤리닐, 피롤리디닐, 이미다졸릴, 이미다졸리디닐, 벤즈이미다졸릴, 피라졸릴, 피라지닐, 피라졸리디닐, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 디티아졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피페리딜, 피페라지닐, 피리다지닐, 모르폴리닐, 티오모르폴리닐, 특히 티오모르폴리노, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 3-인돌릴, 인돌릴, 벤즈이미다졸릴, 쿠마릴, 인다졸릴, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨리닐, 4H-퀴놀리지닐, 이소퀴놀릴, 퀴놀릴, 테트라히드로퀴놀릴, 테트라히드로이소퀴놀릴, 데카히드로퀴놀릴, 옥타히드로이소퀴놀릴, 벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 벤조티오펜닐, 디벤조티오펜닐, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 퀴녹살릴, 퀴나졸리닐, 퀴나졸리닐, 신놀리닐, 프테리디닐, 카바졸

릴, β-카볼리닐, 페난트리디닐, 아크리디닐, 페리미디닐, 페난트롤리닐, 푸라자닐, 페나지닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 크로메닐, 이소크로마닐 및 크로마닐을 포함한다.

- [0062] 본원에 사용된 용어 "할로겐"은 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 원자를 포함한다.
- [0063] 본원에 사용된 용어 "알킬"은 포화 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 기를 지칭한다. 알킬 기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 바람직하게는 알킬 기는 1, 2, 3, 4, 5 또는 6개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 1, 2, 3 또는 4개의 탄소 원자를 갖는다. 이 용어는 메틸, 에틸, 프로필 (n-프로필 또는 이소프로필), 부틸 (n-부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸), 펜틸, 헥실과 같은 기를 포함한다.
- [0064] 본원에 사용된 용어 "알케닐"은 이중 결합을 포함하는 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 기를 지칭한다. 알케닐 기는 치환 또는 비치환될 수 있다.
- [0065] 본원에 사용된 용어 "알키닐"은 삼중 결합을 포함하는 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 기를 지칭한다. 알키닐 기는 치환 또는 비치환될 수 있다.
- [0066] 본원에 사용된 용어 "시클로알킬"은 3 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 포화 또는 부분 포화 모노시클릭 또는 비시클릭 알킬 고리계를 지칭한다. 시클로알킬 기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 바람직한 시클로알킬 기는 3, 4, 5, 6, 7 또는 8개의 탄소 원자를 갖는다. 상기 기는 브릿징된 또는 폴리시클릭 고리계일 수 있다. 바람직한 시클로알킬 기는 모노시클릭이다. 시클로알킬 기의 예는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 노르보닐 및 비시클로[2.2.2]옥틸을 포함한다.
- [0067] 본원에 사용된 용어 "알콕시"는 0-알킬 기를 지칭하며, 여기서 알킬은 상기 정의된 바와 같다. 알콕시 기는 1, 2, 3, 4, 5 또는 6개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 1, 2, 3 또는 4개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 이 용어는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, tert-부톡시, 펜톡시 및 헥소시와 같은 기를 포함한다.
- [0068] 본원에 사용된 용어 "할로알킬"은 1개 이상의 수소 원자가 할로 원자, 예를 들어 F 또는 Cl, 특히 F에 의해 대체된 포화 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 기를 지칭한다.
- [0069] 본원에 사용된 용어 "아릴"은 적어도 1개의 방향족 고리를 포함하는 기를 지칭한다. 상기 용어 아릴은 헥테로아릴뿐만 아니라, 1개 이상의 방향족 고리가 시클로알킬 고리에 융합된 융합 고리계를 포함한다. 아릴 기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 바람직한 아릴 기는 6, 7, 8, 9 또는 10개의 고리 탄소 원자를 포함한다. 바람직하게는 아릴은 페닐이다.
- [0070] 본원에 사용된 용어 "아릴알킬" 또는 "아르알킬"은 상기 정의된 바와 같은 아릴 기로 치환된, 상기 정의된 바와 같은 알킬 기를 지칭한다.
- [0071] 본원에 사용된 용어 "아릴알케닐"은 상기 정의된 바와 같은 아릴 기로 치환된, 상술한 바와 같은 알케닐 기를 지칭한다.
- [0072] 본원에 사용된 용어 "아릴옥시"는 0-아릴 기를 지칭하며, 여기서 아릴은 상기 정의된 바와 같다.
- [0073] 본원에 사용된 용어 "아릴알콕시"는 0-아릴알킬 기를 지칭하며, 여기서 아릴알킬은 상기 정의된 바와 같다.
- [0074] 본원에 사용된 용어 "헥테로아릴"은, 1개 이상의 고리 탄소 원자가 -O-, -N- 또는 -S-와 같은 적어도 1개의 헥테로원자에 의해 대체된 적어도 1개의 방향족 고리를 포함하는 기를 지칭한다. 바람직한 헥테로아릴 기는 5, 6, 7, 8, 9 또는 10개의 고리 원자를 포함하며, 이 중 적어도 1개는 질소, 산소 및 황으로부터 선택된다. 상기 기는, 적어도 1개는 방향족인 2개 이상의 고리를 갖는 폴리시클릭 고리계일 수 있지만, 보다 바람직하게는 모노시클릭이다. 헥테로아릴 기의 예는 피리미디닐, 푸라닐, 벤조[b]티오펜닐, 티오펜닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피롤리디닐, 피리디닐, 벤조[b]푸라닐, 피라지닐, 퓨리닐, 인돌릴, 벤즈이미다졸릴, 퀴놀리닐, 페노티아지닐, 트리아지닐, 프탈라지닐, 2H-크로메닐, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 티아졸릴, 이소인돌릴, 인다졸릴, 퓨리닐, 이소퀴놀리닐, 퀴나졸리닐 및 프테리디닐을 포함한다.
- [0075] 본원에 사용된 용어 "치환된"은, 기 내 수소 원자 중 1개 이상, 특히 최대 6개, 보다 특히 1, 2, 3, 4, 5 또는 6개가 상응하는 수의 상술한 치환기에 의해 서로 독립적으로 대체된 기를 지칭한다. 본원에 사용된 용어 "선택적으로 치환된"은 치환 또는 비치환된 것을 의미한다.
- [0076] 본원에 사용된 용어 "과치환된"은, 기 내 수소 원자 모두가 상응하는 수의 상술한 치환기, 예를 들어 알킬 기에 의해 서로 독립적으로 대체된 기를 지칭한다. 과치환의 바람직한 형태는 과알킬화(peralkylation)이다.

[0077] 알킬, 시클로알킬, 알케닐 및 알킬닐 기, 뿐만 아니라 아릴알킬 또는 아릴알케닐 기의 알킬 또는 알케닐 잔기에 존재할 수 있는 선택적인(optional) 치환기는 각각 아미노, 니트로, 시아노, (1-16C)알킬아미노, [(1-16C)알킬]₂아미노, -S(O)_r(1-16C)알킬 (여기서, r은 0, 1 또는 2임), C₁₋₁₆ 알킬 또는 C₁₋₁₆ 시클로알킬을 포함하며, 여기서 1개 이상의 비인접 C 원자는 O, S, N, C=O 및 -COO-, 치환 또는 비치환된 C₅₋₁₄ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₅₋₁₄ 헤테로아릴, C₁₋₁₆ 알콕시, C₁₋₁₆ 알킬티오, 할로, 예를 들어 플루오린 및 클로린, 시아노 및 아릴알킬로 대체될 수 있다. 예를 들어 R¹ 내지 R¹⁶ 기 상에 존재하는 바람직한 치환기는 할로, 아미노, 니트로, 시아노, (1-6C)알킬, (1-6C)알콕시, (1-6C)알킬아미노, [(1-6C)알킬]₂아미노 또는 -S(O)_r(1-6C)알킬 (여기서, r은 0, 1 또는 2임)이다.

[0078] 본 발명의 일부 메탈로센은 메조(meso) 또는 라세미(rac) 이성질체로서 존재할 수 있으며, 본 발명은 이러한 이성질체 형태 둘 모두를 포함한다. 통상의 기술자는 본 발명의 화합물의 이성질체들의 혼합물이 촉매작용 적용에 사용될 수 있거나 또는 상기 이성질체들이 분리되어 개별적으로 사용될 수 있음 (예를 들어 분별 결정화와 같은, 당업계에 널리 알려져 있는 기술을 사용함)을 알 것이다. 화학식 (I)의 화합물의 구조가 라세미 및 메조 이성질체가 존재하도록 하는 것인 경우, 상기 화합물은 오직 라세미 형태로만 존재할 수 있거나 또는 오직 메조 형태로만 존재할 수 있다.

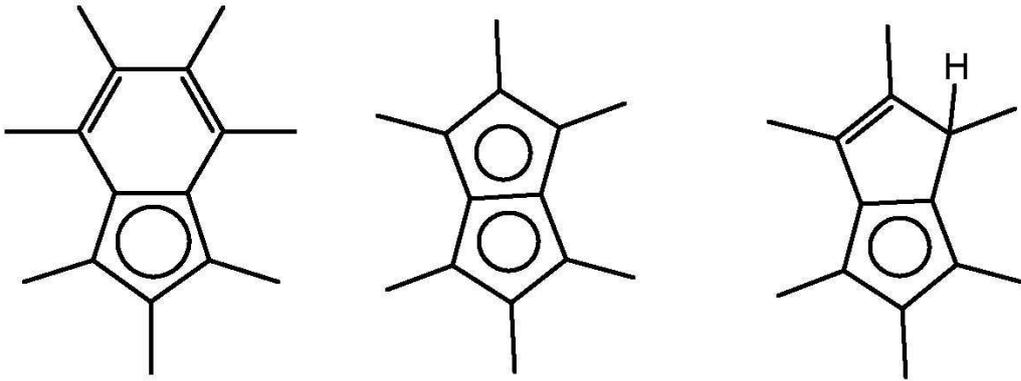
[0079] 상세한 설명

[0080] 본 발명의 방법은 다단식 중합 방법이며, 여기서 에틸렌 및 선택적으로 α-올레핀 공단량체가 제1 중합 스테이지에서 중합되어 제1 에틸렌 중합체를 제조한 다음, 이어서 제1 에틸렌 중합체의 존재 하에, 에틸렌 및 선택적으로 α-올레핀 공단량체를 사용한 제2 중합 스테이지가 수행된다. 제1 및 제2 중합 스테이지는 둘 모두 비지지된 메탈로센 촉매를 사용하여 수행된다. 유리하게는 반응기 오염이 발생하지 않으며, 비지지된 촉매의 활성은 높고, 중합의 전체 활성은 높다. 본 발명의 방법에 의해 수득된 다중모드 폴리에틸렌은 다중모드 분자량 분포, 놀랍게도 적어도 50,000 g/mol의 높은 분자량 (Mw), 및 양호한 입자 모폴로지를 반영하는, 적어도 250 g/dm³의 부피 밀도를 갖는다. 따라서, 다중모드 폴리에틸렌은 파이프를 형성하기 위한 압출에 적합하다.

[0081] 메탈로센 촉매

[0082] 본 발명의 방법은 비지지된 메탈로센 촉매를 이용한다. 따라서, 본 발명의 메탈로센 촉매는 실리카 또는 알루미늄과 같은 캐리어를 포함하지 않는다. 지지체의 부재는 지지된 촉매와 비교하여 더 높은, 금속의 mol당 촉매 활성 및 보다 높은 촉매 생산성을 포함하는 다수의 이점을 가져온다. 본 발명의 방법에 이용된 비지지된 메탈로센 촉매는 예상치 못하게도, 동일한 조건 하에 상응하는 지지된 메탈로센 촉매와 비교하여 낮은 재 함량 및 낮은 겔을 갖는 다중모드 폴리에틸렌을 제조한다. 본 발명의 방법에 이용된 비지지된 메탈로센 촉매는 또한 상대적으로 높은 분자량, 높은 MFR_{2/5} 및 높은 부피 밀도의 다중모드 폴리에틸렌을 제조한다. 유리하게는 상기 방법에서 수득된 다중모드 폴리에틸렌은 파이프의 제조에 적합하다.

[0083] 메탈로센 촉매는 적어도 2종의 리간드를 갖는 4족 내지 10족 금속의 착물이며, 상기 리간드 중 적어도 1종은 과치환되고, 비편재화된 파이 전자계를 포함한다. 바람직하게는 상기 과치환된 리간드는 시클로펜타디에닐 기를 포함한다. 상기 리간드는, 예를 들어 과치환된 시클로펜타디에닐, 과치환된 인데닐, 과치환된 켄탈레닐, 과치환된 히드로켄탈레닐 또는 과치환된 플루오레닐일 수 있다. 보다 더 바람직하게는 상기 과치환된 리간드는 하기 나타낸 리간드로부터 선택된다:



[0084]

[0085]

과치환된 인데닐 및/또는 과치환된 펜탈레닐 및/또는 과치환된 히드로펜탈레닐을 포함하는 메탈로센이 특히 바람직하다.

[0086]

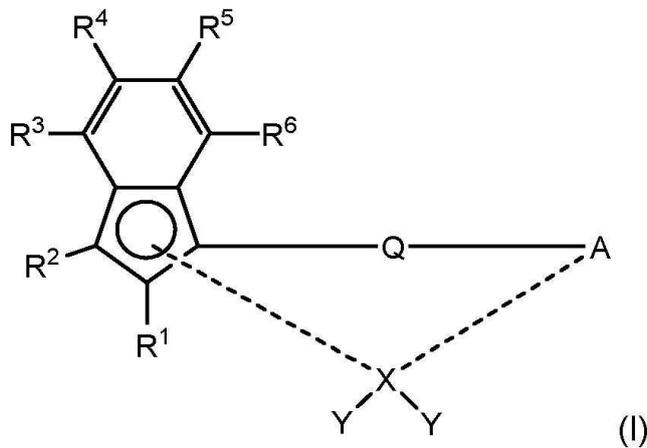
본 발명의 방법에 사용하기 위한 바람직한 메탈로센에서, 2종의 리간드가 존재하며, 이들은 선택적으로 브릿징기에 의해 연결된다. 상기 2종의 리간드 상에서의 치환 패턴은 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 본 발명에 이용된 메탈로센은 대칭성 또는 비대칭성일 수 있다.

[0087]

메탈로센은 바람직하게는 4족 내지 10족, 보다 바람직하게는 4족 내지 6족, 보다 더 바람직하게는 4족의 적어도 1종의 금속 이온을 포함한다. 금속 이온은 리간드의 파이 전자에 η -결합된다. 바람직한 금속 이온은 Zr, Hf 또는 Ti, 보다 바람직하게는 Zr 또는 Hf, 보다 더 바람직하게는 Zr로부터 선택된 금속에 의해 형성된다.

[0088]

바람직한 메탈로센은 하기 화학식 (I)의 것이다:



[0089]

상기 식에서,

[0090]

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴로부터 선택되고;

[0091]

Q는 브릿징 기이고;

[0092]

X는 Zr, Ti 또는 Hf로부터 선택되고;

[0093]

각각의 Y는 할로, 히드라이드, 포스폰화, 술폰화 또는 보레이트 음이온, 또는 치환 또는 비치환된 (1-6C)알킬, (2-6C)알케닐, (2-6C)알키닐, (1-6C)알콕시, 아릴, 아릴(1-4C)알킬 또는 아릴옥시로부터 선택되거나, 또는 2개의 Y 기 모두는, X 및 Q와 함께 취해지는 경우 상기 2개의 Y 기가 4, 5 또는 6원 고리를 형성하도록 이들의 각각의 말단에서 기 Q에 연결된 (1-3C)알킬렌 기이고;

[0094]

A는 NR' 이며, 여기서 R' 는 (1-6알킬), (2-6C)알케닐, (2-6C)알키닐, (1-6C)알콕시, 아릴, 아릴(1-4C)알킬 또는 아릴옥시, 또는 Cp이고, 여기서 Cp는 비편재화된 파이 전자계를 갖는 시클릭 기이다.

[0095]

화학식 (I)의 일부 바람직한 메탈로센에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각은 독립적으로 히드로카빌 또는 카보시

[0096]

클릴로부터, 바람직하게는 히드로카빌 또는 아틸로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각은 독립적으로 (1-6C)알킬 또는 페닐로부터 선택된다. 보다 더 바람직하게는 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각은 (1-6C)알킬이다.

[0097] 화학식 (I)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 독립적으로 (1-6C)알킬, 보다 바람직하게는 (1-4C)알킬, 보다 더 바람직하게는 (1-2C)알킬이다. 화학식 (I)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R^1 및 R^2 각각은 독립적으로 (1-4C)알킬이며, R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각은 메틸이다. 화학식 (I)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R^2 는 메틸 또는 에틸이며, R^1 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각은 메틸이다.

[0098] 화학식 (I)의 바람직한 메탈로센에서, Q는 C, N, O, S, Ge, Sn, P, B 또는 Si 또는 이들의 조합으로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 원자를 포함하는 브릿징 기이다. 화학식 (I)의 일부 바람직한 메탈로센에서, Q는 C, B 또는 Si 또는 이들의 조합으로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 원자를 포함하는 브릿징 기이며, 보다 더 바람직하게는 Q는 C 및 Si로부터 선택된 1 또는 2개의 원자를 포함하는 브릿징 기이다. 선택적으로, 브릿징 기는 히드록실, (1-6C)알킬, (2-6C)알케닐, (2-6C)알키닐, (1-6C)알콕시 및 아틸 기로부터 선택된 1종 이상의 기로 치환된다.

[0099] 화학식 (I)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, Q는 $-[C(R_a)(R_b)-C(R_c)(R_d)]-$ 및 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ 로부터 선택된 브릿징 기이며, 여기서 R_a , R_b , R_c , R_d , R_e 및 R_f 는 독립적으로 수소, 히드록실, (1-6C)알킬, (2-6C)알케닐, (2-6C)알키닐, (1-6C)알콕시 및 아틸로부터 선택된다. 바람직하게는 R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 각각 수소이다. 바람직하게는 R_e 및 R_f 는 각각 독립적으로 (1-6C)알킬, (2-6C)알케닐 또는 페닐이다. 보다 더 바람직하게는 R_e 및 R_f 는 각각 독립적으로 (1-4C)알킬, (2-4C)알케닐 또는 페닐이다.

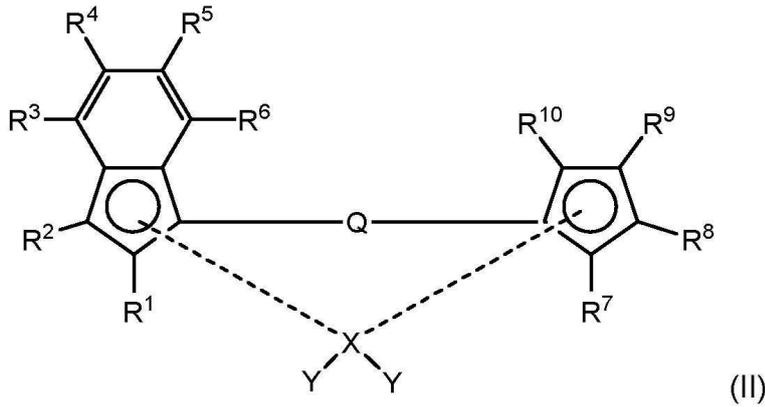
[0100] 화학식 (I)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, Q는 화학식 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ 를 갖는 브릿징 기이며, 상기 식에서 R_e 및 R_f 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 알틸 또는 페닐, 보다 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 및 알틸로부터 선택되며, 보다 더 바람직하게는 R_e 및 R_f 는 각각 메틸이다.

[0101] 화학식 (I)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, Q는 화학식 $-[C(R_aR_b)]_n-$ 을 갖는 브릿징 기이며, 상기 식에서 n은 2 또는 3이고, R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 수소, (1-6C)알킬 또는 (1-6C)알콕시이다. 보다 바람직하게는 Q는 $-CH_2-CH_2-$ 또는 $-CH_2-CH_2-CH_2-$, 보다 더 바람직하게는 $-CH_2-CH_2-$ 이다.

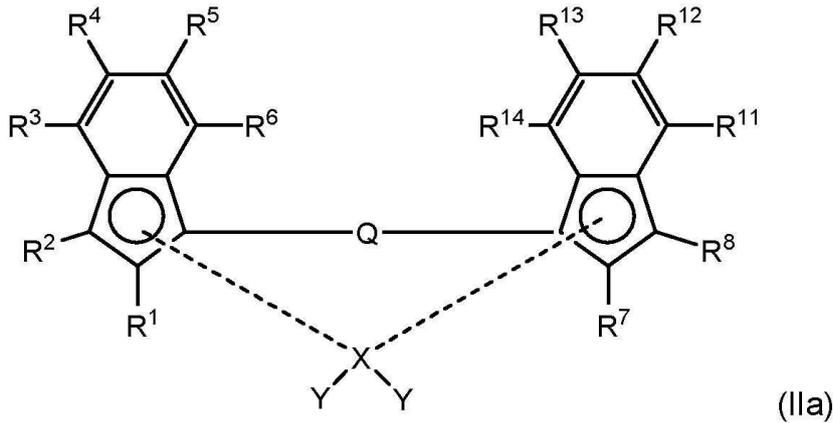
[0102] 화학식 (I)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, X는 Zr, Ti, Hf, 보다 바람직하게는 Zr 또는 Ti로부터 선택된다. 화학식 (I)의 일부 바람직한 메탈로센에서, X는 Zr이다. 화학식 (I)의 다른 바람직한 메탈로센에서, X는 Ti이다.

[0103] 화학식 (I)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y 기는 동일하다. 바람직하게는 Y는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), (1-6C)알킬 또는 페닐, 보다 바람직하게는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F) 또는 (1-6C)알킬로부터 선택된다. 선택적으로 (1-6C)알킬 또는 페닐 기는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), 니트로, 아미노, 페닐, 벤질, (1-6C)알콕시, 아틸옥시 또는 $Si[(1-4C)알킬]_3$ 으로 치환된다. 화학식 (I)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y는 클로로, 브로모 또는 메틸, 보다 바람직하게는 클로로 또는 브로모로부터 선택된다. 특히 바람직하게는 각각의 Y는 클로로이다.

[0104] 화학식 (I)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, A는 Cp이며, 여기서 Cp는 비편재화된 파이 전자계를 갖는 시클릭 기이다. Cp는 바람직하게는 적어도 1개의 시클로펜타디에닐 기를 포함하는 비치환되거나 또는 치환된 리간드이다. 바람직한 메탈로센은 하기 화학식 (II)의 것이다:

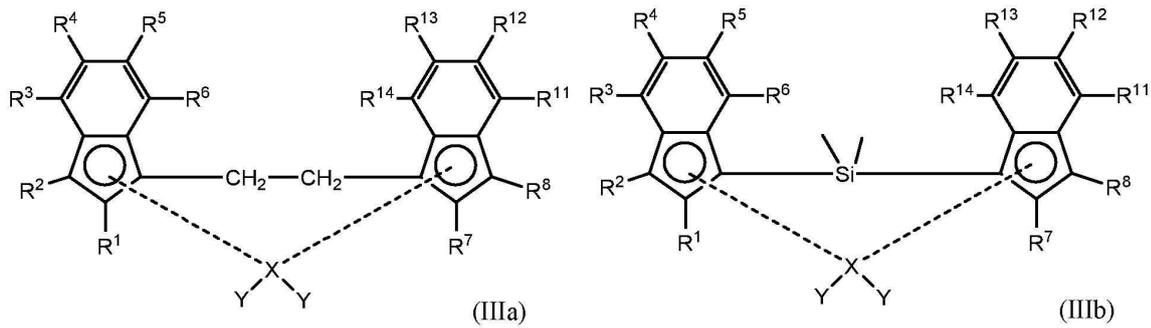


- [0105]
- [0106] 상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶, Q, X 및 Y는 화학식 (I)에 관하여 정의된 바와 같고;
- [0107] R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴이거나, 또는 R⁷ 및 R⁸은, 이들이 부착되어 있는 원자와 함께 취해지는 경우 이들이 치환 또는 비치환된 6원의 융합된 방향족 고리를 형성하도록 연결되고;
- [0108] R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴이거나, 또는 R⁹ 및 R¹⁰은, 이들이 부착되어 있는 원자와 함께 취해지는 경우 이들이 치환 또는 비치환된 6원의 융합된 방향족 고리를 형성하도록 연결된다.
- [0109] 화학식 (II)의 바람직한 메탈로센에서, 바람직한 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, Q, X 및 Y는 화학식 (I)에 관하여 상기 제시된 것과 동일하다.
- [0110] 화학식 (II)의 바람직한 메탈로센에서, R⁷ 및 R⁸은 H, 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴이다. 화학식 (II)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, R⁷ 및 R⁸ 각각은 독립적으로 H, 히드로카빌 또는 카보시클릴로부터, 바람직하게는 H, 히드로카빌 또는 아릴로부터 선택된다.
- [0111] 보다 바람직하게는 R⁷ 및 R⁸ 각각은 독립적으로 H, (1-6C)알킬 또는 페닐로부터 선택된다. 보다 더 바람직하게는 R⁷ 및 R⁸ 각각은 H 또는 (1-6C)알킬이다.
- [0112] 화학식 (II)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, R⁷ 및 R⁸ 각각은 독립적으로 H 또는 (1-6C)알킬, 보다 바람직하게는 (1-4C)알킬, 보다 더 바람직하게는 (1-2C)알킬이다. 화학식 (II)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R⁷ 및 R⁸ 각각은 H 또는 (1-4C)알킬이다.
- [0113] 화학식 (II)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R⁸은 메틸 또는 에틸이고 R⁷은 메틸이거나, 또는 반대의 경우이고, R⁸은 메틸이고 R⁷은 H이거나, 또는 반대의 경우이거나, 또는 R⁷ 및 R⁸은 둘 모두 H이다.
- [0114] 화학식 (II)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R⁷은 R¹과 동일하다. 화학식 (II)의 다른 특히 바람직한 메탈로센에서, R⁸은 R²와 동일하다. 특히 바람직하게는, R⁷은 R¹과 동일하고, R⁸은 R²와 동일하다.
- [0115] 화학식 (II)의 바람직한 메탈로센의 하나의 군에서, R⁹ 및 R¹⁰은, 이들이 부착되어 있는 원자와 함께 취해지는 경우 이들이 치환 또는 비치환된 6원의 융합된 방향족 고리를 형성하도록 연결된다. 이러한 메탈로센은 대칭성 코어 구조를 갖는다. 바람직한 메탈로센은 하기 화학식 (IIa)의 것이다:



- [0116]
- [0117] 상기 식에서,
- [0118] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 , Q, X 및 Y는 화학식 (I)에 관하여 정의된 바와 같고;
- [0119] R^7 및 R^8 은 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴로부터 선택되고;
- [0120] R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴로부터 선택된다.
- [0121] 화학식 (IIa)의 바람직한 메탈로센에서, 바람직한 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , Q, X 및 Y는 화학식 (I)에 관하여 상기 제시된 것과 동일하다.
- [0122] 화학식 (IIa)의 바람직한 메탈로센에서, 바람직한 R^7 및 R^8 은 화학식 (II)에 관하여 상기 제시된 것과 동일하다.
- [0123] 화학식 (IIa)의 바람직한 메탈로센에서, R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 는 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴이다. 화학식 (IIa)의 바람직한 메탈로센에서, R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 각각은 독립적으로 히드로카빌 또는 카보시클릴로부터, 바람직하게는 히드로카빌 또는 아릴로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 각각은 독립적으로 (1-6C)알킬 또는 페닐로부터 선택된다. 보다 더 바람직하게는 R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 각각은 (1-6C)알킬이다.
- [0124] 화학식 (IIa)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 각각은 독립적으로 (1-6C)알킬, 보다 바람직하게는 (1-4C)알킬, 보다 더 바람직하게는 (1-2C)알킬이다. 화학식 (IIa)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 각각은 독립적으로 메틸이다.
- [0125] 화학식 (IIa)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R^{11} 은 R^3 과 동일하다. 화학식 (IIa)의 다른 특히 바람직한 메탈로센에서, R^{12} 은 R^4 와 동일하다. 화학식 (IIa)의 다른 특히 바람직한 메탈로센에서, R^{13} 은 R^5 와 동일하다. 화학식 (IIa)의 다른 특히 바람직한 메탈로센에서, R^{14} 은 R^6 과 동일하다. 특히 바람직하게는, R^3 내지 R^6 및 R^{11} 내지 R^{14} 는 동일하다. 보다 더 바람직하게는 R^1 내지 R^{14} 각각은 메틸이다.

[0126] 또한 추가의 바람직한 메탈로센은 하기 화학식 (IIIa) 및 (IIIb)의 것이다:



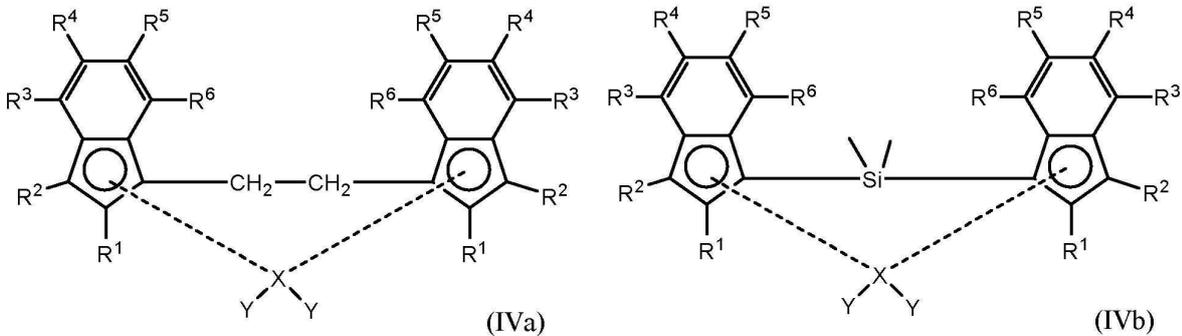
[0127]

[0128] 상기 식에서,

[0129] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, X$ 및 Y 는 화학식 (I)에 관하여 정의된 바와 같고;

[0130] $R^7, R^8, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ 및 R^{14} 는 화학식 (IIa)에 관하여 정의된 바와 같다.

[0131] 또한 추가의 바람직한 메탈로센은 하기 화학식 (IVa) 및 (IVb)의 것이다:



[0132]

[0133] 상기 식에서,

[0134] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, X$ 및 Y 는 화학식 (I)에 관하여 정의된 바와 같다.

[0135] 화학식 (IIIa), (IIIb), (IVa) 및 (IVb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6 각각은 독립적으로 히드록아빌 또는 카보시클릴로부터, 바람직하게는 히드록아빌 또는 아릴로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6 각각은 독립적으로 (1-6C)알킬 또는 페닐로부터 선택된다. 보다 더 바람직하게는 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6 각각은 독립적으로 (1-6C)알킬이다.

[0136] 화학식 (IIIa), (IIIb), (IVa) 및 (IVb)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6 각각은 독립적으로 (1-6C)알킬, 보다 바람직하게는 (1-4C)알킬, 보다 더 바람직하게는 (1-2C)알킬이다. 화학식 (IIIa), (IIIb), (IVa) 및 (IVb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R^1 및 R^2 각각은 (1-4C)알킬이며, R^3, R^4, R^5 및 R^6 각각은 메틸이다. 화학식 (IIIa), (IIIb), (IVa) 및 (IVb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R^2 는 메틸 또는 에틸이며, R^1, R^3, R^4, R^5 및 R^6 각각은 메틸이다.

[0137] 화학식 (IIIa) 및 (IIIb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, $R^7, R^8, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ 및 R^{14} 각각은 독립적으로 히드록아빌 또는 카보시클릴로부터, 바람직하게는 히드록아빌 또는 아릴로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 $R^7, R^8, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ 및 R^{14} 각각은 독립적으로 (1-6C)알킬 또는 페닐로부터 선택된다. 보다 더 바람직하게는 $R^7, R^8, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ 및 R^{14} 각각은 (1-6C)알킬이다.

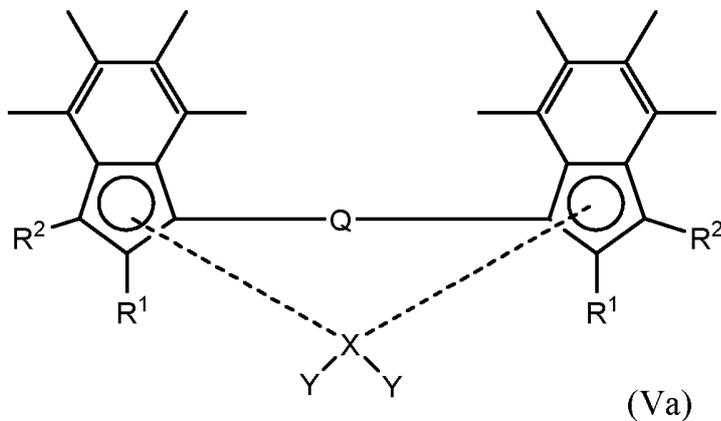
[0138] 화학식 (IIIa) 및 (IIIb)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, $R^7, R^8, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ 및 R^{14} 각각은 독립적으로 (1-

6C)알킬, 보다 바람직하게는 (1-4C)알킬, 보다 더 바람직하게는 (1-2C)알킬이다. 화학식 (IIIa) 및 (IIIb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R^7 , R^8 , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 각각은 (1-4C)알킬, 바람직하게는 메틸이다.

[0139] 화학식 (IIIa), (IIIb), (IVa) 및 (IVb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, X는 바람직하게는 Zr, Ti, Hf, 보다 바람직하게는 Zr 또는 Ti로부터 선택된다. 화학식 (IIIa), (IIIb), (IVa) 및 (IVb)의 일부 바람직한 메탈로센에서, X는 Zr이다.

[0140] 화학식 (IIIa), (IIIb), (IVa) 및 (IVb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y 기는 동일하다. 바람직하게는 Y는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), (1-6C)알킬 또는 페닐, 보다 바람직하게는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F) 또는 (1-6C)알킬로부터 선택된다. 선택적으로 (1-6C)알킬 또는 페닐 기는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), 니트로, 아미노, 페닐, 벤질, (1-6C)알콕시, 아릴옥시 또는 $Si[(1-4C)알킬]_3$ 으로 치환된다. 화학식 (IIIa), (IIIb), (IVa) 및 (IVb)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y는 클로로, 브로모 또는 메틸, 보다 바람직하게는 클로로 또는 브로모로부터 선택된다. 특히 바람직하게는 각각의 Y는 클로로이다.

[0141] 추가의 바람직한 메탈로센은 하기 화학식 (Va)의 것이다:



[0142]

상기 식에서,

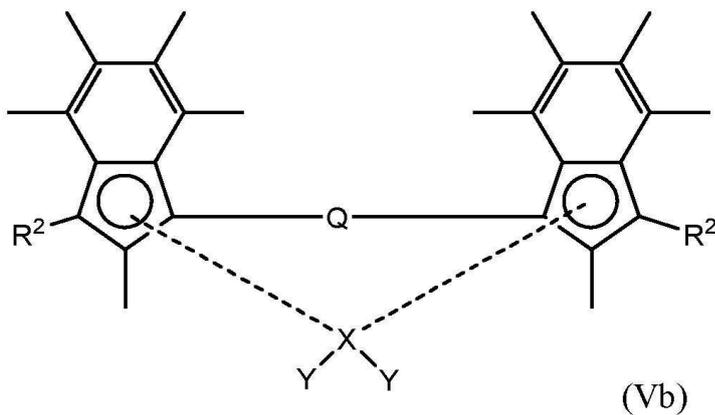
[0143]

R^1 , R^2 , Q, X 및 Y는 화학식 (I)에 관하여 정의된 바와 같다.

[0144]

또한 추가의 바람직한 메탈로센은 하기 화학식 (Vb)의 것이다:

[0145]



[0146]

상기 식에서,

[0147]

R^2 , Q, X 및 Y는 화학식 (I)에 관하여 정의된 바와 같다.

[0148]

[0149] 화학식 (Va)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R^1 은 독립적으로 히드록아빌 또는 카보시클릴로부터, 바람직하게는 히드록아빌 또는 아릴로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 R^1 은 독립적으로 (1-6C)알킬 또는 페닐로부터 선택된

다. 보다 더 바람직하게는 R¹은 (1-6C)알킬이다.

[0150] 화학식 (Va)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, R¹은 독립적으로 (1-6C)알킬, 보다 바람직하게는 (1-4C)알킬, 보다 더 바람직하게는 (1-2C)알킬이다. 화학식 (Va)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R¹은 (1-4C)알킬이다. 화학식 (Va)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R¹은 메틸 또는 에틸, 특히 메틸이다.

[0151] 화학식 (Va) 및 (Vb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R²는 독립적으로 히드로카빌 또는 카보시클릴로부터, 바람직하게는 히드로카빌 또는 아릴로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 R²는 독립적으로 (1-6C)알킬 또는 페닐로부터 선택된다. 보다 더 바람직하게는 R²는 (1-6C)알킬이다.

[0152] 화학식 (Va) 및 (Vb)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, R²는 독립적으로 (1-6C)알킬, 보다 바람직하게는 (1-4C)알킬, 보다 더 바람직하게는 (1-2C)알킬이다. 화학식 (Va) 및 (Vb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R²는 (1-4C)알킬이다. 화학식 (Va) 및 (Vb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R²는 메틸 또는 에틸, 특히 메틸이다.

[0153] 화학식 (Va) 및 (Vb)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, Q는 $-[C(R_a)(R_b)-C(R_c)(R_d)]-$ 및 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ 로부터 선택된 브릿징 기이며, 여기서 R_a, R_b, R_c, R_d, R_e 및 R_f는 독립적으로 수소, 히드록실, (1-6C)알킬, (2-6C)알케닐, (2-6C)알키닐, (1-6C)알콕시 및 아릴로부터 선택된다. 바람직하게는 R_a, R_b, R_c 및 R_d는 각각 수소이다. 바람직하게는 R_e 및 R_f는 각각 독립적으로 (1-6C)알킬, (2-6C)알케닐 또는 페닐이다. 보다 더 바람직하게는 R_e 및 R_f는 각각 독립적으로 (1-4C)알킬, (2-4C)알케닐 또는 페닐이다.

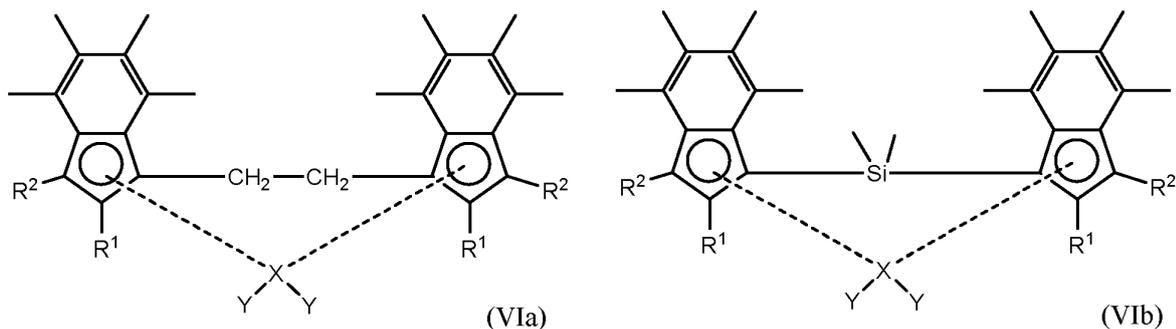
[0154] 화학식 (Va) 및 (Vb)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, Q는 화학식 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ 를 갖는 브릿징 기이며, 상기 식에서 R_e 및 R_f는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 알릴 또는 페닐, 보다 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 및 알릴로부터 선택되며, 보다 더 바람직하게는 R_e 및 R_f는 각각 메틸이다.

[0155] 화학식 (Va) 및 (Vb)의 다른 바람직한 메탈로센에서, Q는 화학식 $-[C(R_aR_b)]_n-$ 을 갖는 브릿징 기이며, 상기 식에서 n은 2 또는 3이고, R_a 및 R_b는 각각 독립적으로 수소, (1-6C)알킬 또는 (1-6C)알콕시이다. 보다 바람직하게는 Q는 $-CH_2-CH_2-$ 또는 $-CH_2-CH_2-CH_2-$, 보다 더 바람직하게는 $-CH_2-CH_2-$ 이다.

[0156] 화학식 (Va) 및 (Vb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, X는 바람직하게는 Zr, Ti, Hf, 보다 바람직하게는 Zr 또는 Ti로부터 선택된다. 화학식 (Va) 및 (Vb)의 일부 바람직한 메탈로센에서, X는 Zr이다.

[0157] 화학식 (Va) 및 (Vb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y 기는 동일하다. 바람직하게는 Y는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), (1-6C)알킬 또는 페닐, 보다 바람직하게는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F) 또는 (1-6C)알킬로부터 선택된다. 선택적으로 (1-6C)알킬 또는 페닐 기는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), 니트로, 아미노, 페닐, 벤질, (1-6C)알콕시, 아릴옥시 또는 Si[(1-4C)알킬]₃으로 치환된다. 화학식 (Va) 및 (Vb)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y는 클로로, 브로모 또는 메틸, 보다 바람직하게는 클로로 또는 브로모로부터 선택된다. 특히 바람직하게는 각각의 Y는 클로로이다.

[0158] 또한 추가의 바람직한 메탈로센은 하기 화학식 (VIa) 및 (VIb)의 것이다:



[0159]

[0160]

상기 식에서,

[0161]

R^1 , R^2 , X 및 Y는 화학식 (I)에 관하여 정의된 바와 같다.

[0162]

화학식 (VIa) 및 (VIb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 히드로카빌 또는 카보시클릴로부터, 바람직하게는 히드로카빌 또는 아릴로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 R^1 및 R^2 는 독립적으로 (1-6C)알킬 또는 페닐로부터 선택된다. 보다 더 바람직하게는 R^1 및 R^2 는 독립적으로 (1-6C)알킬이다.

[0163]

화학식 (VIa) 및 (VIb)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 (1-6C)알킬, 보다 바람직하게는 (1-4C)알킬, 보다 더 바람직하게는 (1-2C)알킬이다. 화학식 (VIa) 및 (VIb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R^1 및 R^2 는 (1-4C)알킬이다. 화학식 (VIa) 및 (VIb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R^1 및 R^2 는 메틸 또는 에틸, 특히 메틸이다.

[0164]

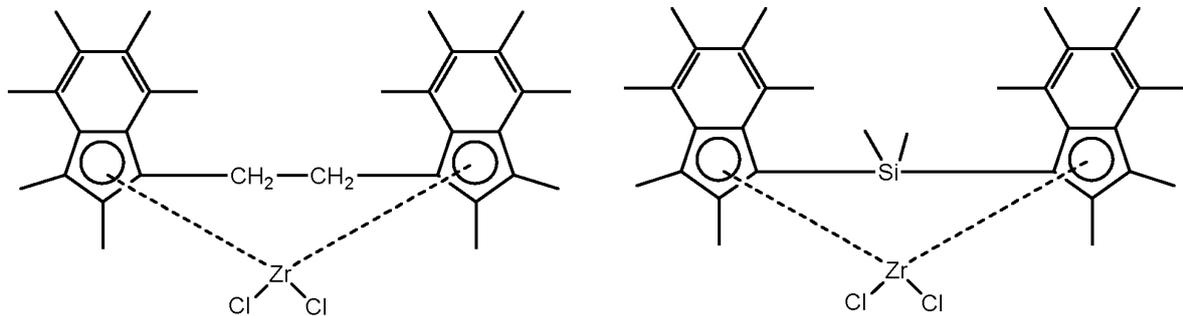
화학식 (VIa) 및 (VIb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, X는 바람직하게는 Zr, Ti, Hf, 보다 바람직하게는 Zr 또는 Ti로부터 선택된다. 화학식 (VIa) 및 (VIb)의 일부 바람직한 메탈로센에서, X는 Zr이다.

[0165]

화학식 (VIa) 및 (VIb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y 기는 동일하다. 바람직하게는 Y는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), (1-6C)알킬 또는 페닐, 보다 바람직하게는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F) 또는 (1-6C)알킬로부터 선택된다. 선택적으로 (1-6C)알킬 또는 페닐 기는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), 니트로, 아미노, 페닐, 벤질, (1-6C)알콕시, 아릴옥시 또는 $Si[(1-4C)알킬]_3$ 으로 치환된다. 화학식 (VIa) 및 (VIb)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y는 클로로, 브로모 또는 메틸, 보다 바람직하게는 클로로 또는 브로모로부터 선택된다. 특히 바람직하게는 각각의 Y는 클로로이다.

[0166]

2종의 특히 바람직한 메탈로센은 하기에 나타냈다:



[0167]

화학식 (II)의 바람직한 메탈로센의 또 다른 군은,

[0168]

[0169]

R^7 , R^8 , R^9 및 R^{10} 이 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴이거나; 또는

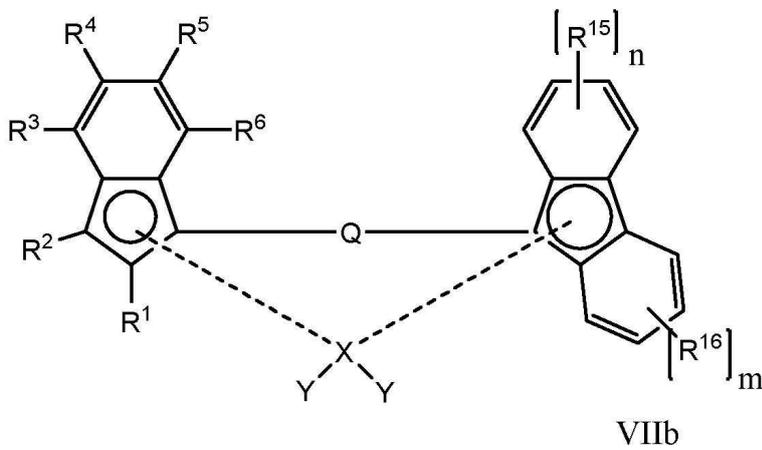
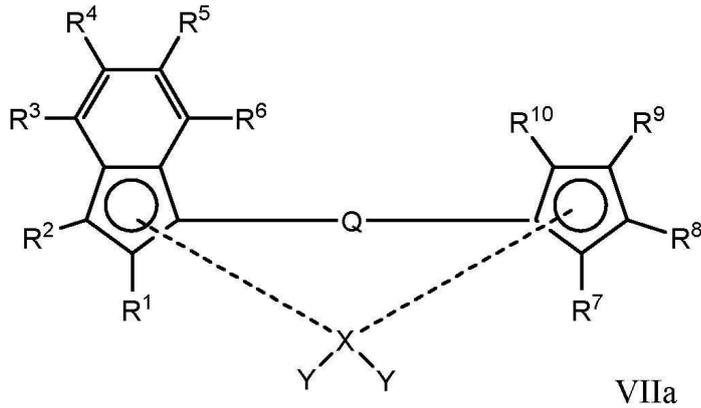
[0170]

R^7 및 R^8 뿐만 아니라 R^9 및 R^{10} 이 각각 독립적으로, 이들이 부착되어 있는 원자와 함께 취해지는 경우 이들이 각각 치환 또는 비치환된 6원의 융합된 방향족 고리를 형성하도록 연결된

[0171]

것이다.

[0172] 추가의 바람직한 메탈로센은 하기 화학식 (VIIa) 및 (VIIb)의 것이다:



[0173]

[0174] 상기 식에서,

[0175] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, Q, X$ 및 Y 는 화학식 (I)에 관하여 정의된 바와 같고;

[0176] R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 은 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드록아빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴이고;

[0177] R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 수소, (1-4C)알킬 및 페닐로부터 선택되며, 여기서 알킬 및 페닐은 (1-4C)알킬, (2-4C)알케닐, (2-4C)알키닐, (1-4C)알콕시, 할로, 아미노 및 니트로로부터 선택된 1종 이상의 기로 선택적으로 치환되고;

[0178] n 및 m 각각은 독립적으로 0, 1 또는 2이다.

[0179] 화학식 (VIIa) 및 (VIIb)의 바람직한 메탈로센에서, 바람직한 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, Q, X$ 및 Y 는 화학식 (I)에 관하여 상기 제시된 것과 동일하다.

[0180] 화학식 (VIIa)의 바람직한 메탈로센에서, 바람직한 R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 은 H, 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드록아빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴이다. 화학식 (VIIa)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 각각은 독립적으로 H, 히드록아빌 또는 카보시클릴로부터, 바람직하게는 H, 히드록아빌 또는 아릴로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 각각의 R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 은 독립적으로 H, (1-6C)알킬 또는 페닐로부터 선택된다. 보다 더 바람직하게는 R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 각각은 H 또는 (1-6C)알킬이다.

[0181] 화학식 (VIIa)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 각각은 독립적으로 H, (1-6C)알킬, 보다 바람직하게는 H 또는 (1-4C)알킬, 보다 더 바람직하게는 H 또는 (1-2C)알킬이다. 화학식 (VIIa)의 특히 바람직한

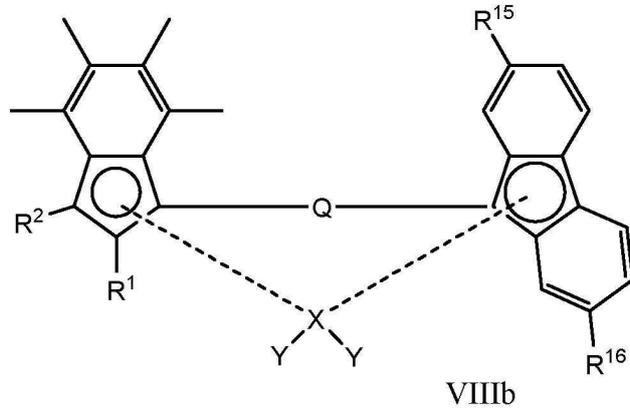
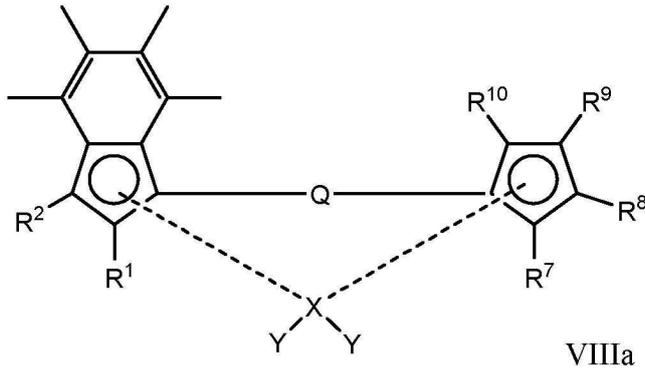
메탈로센에서, R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 각각은 메틸 또는 H, 보다 바람직하게는 H이다.

- [0182] 화학식 (VIIb)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 R^{15} 및 R^{16} 은 독립적으로 수소, (1-4C)알킬 및 페닐로부터 선택되며, 여기서 알킬 또는 페닐 기는 (1-4C)알킬, (2-4C)알케닐, (2-4C)알키닐, (1-4C)알콕시, 할로, 아미노 및 니트로로부터 선택된 1종 이상의 기로 선택적으로 치환된다. 보다 더 바람직하게는, 각각의 R^{15} 및 R^{16} 은 독립적으로 수소, 메틸, n-부틸, tert-부틸 및 비치환된 페닐로부터 선택된다.
- [0183] 화학식 (VIIa) 및 (VIIb)의 바람직한 메탈로센은,
- [0184] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각이 독립적으로 (1-2C)알킬로부터 선택되고;
- [0185] R^7 , R^8 , R^9 및 R^{10} 각각이 독립적으로 수소 또는 (1-4C)알킬로부터 선택되고;
- [0186] R^{15} 및 R^{16} 각각이 독립적으로 수소, (1-4C)알킬 및 페닐로부터 선택되며, 여기서 알킬 및 페닐 기는 (1-4C)알킬, (2-4C)알케닐, (2-4C)알키닐, (1-4C)알콕시, 할로, 아미노 및 니트로로부터 선택된 1종 이상의 기로 선택적으로 치환되고;
- [0187] n 및 m이 각각 독립적으로 1 또는 2이고;
- [0188] Q가 $-[C(R_a)(R_b)-C(R_c)(R_d)]-$ 및 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ 로부터 선택된 브릿징 기이며, 여기서 R_a , R_b , R_c , R_d , R_e 및 R_f 는 독립적으로 수소, 히드록실, (1-6C)알킬, (2-6C)알케닐, (2-6C)알키닐, (1-6C)알콕시 및 아릴로부터 선택되고;
- [0189] 각각의 Y가 독립적으로 할로 또는 (1-2C)알킬 기 (이는 할로, 페닐 또는 $Si[(1-4C)알킬]_3$ 으로 선택적으로 치환됨)로부터 선택되고;
- [0190] X가 지르코늄 또는 하프늄인
- [0191] 것이다.
- [0192] 화학식 (VIIa) 및 (VIIb)의 추가의 바람직한 메탈로센은,
- [0193] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각이 독립적으로 (1-2C)알킬로부터 선택되고;
- [0194] R^7 , R^8 , R^9 및 R^{10} 각각이 독립적으로 수소 또는 (1-4C)알킬로부터 선택되고;
- [0195] R^{15} 및 R^{16} 각각이 독립적으로 수소, (1-4C)알킬 및 페닐로부터 선택되며, 여기서 알킬 및 페닐 기는 (1-4C)알킬, (2-4C)알케닐, (2-4C)알키닐, (1-4C)알콕시, 할로, 아미노 및 니트로로부터 선택된 1종 이상의 기로 선택적으로 치환되고;
- [0196] n 및 m이 각각 독립적으로 1 또는 2이고;
- [0197] Q가 브릿징 기 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ 이며, 여기서 R_e 및 R_f 는 독립적으로 수소, 히드록실 및 (1-6C)알킬로부터 선택되고;
- [0198] 각각의 Y가 독립적으로 할로 또는 (1-2C)알킬 (이는 (1-4C)알킬, 할로, 페닐 또는 $Si[(1-4C)알킬]_3$ 으로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 선택적으로 치환됨)로부터 선택되고;
- [0199] X가 지르코늄 또는 하프늄인
- [0200] 것이다.
- [0201] 화학식 (VIIa) 및 (VIIb)의 추가의 바람직한 메탈로센은,
- [0202] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각이 독립적으로 메틸 또는 에틸, 바람직하게는 메틸로부터 선택되고;
- [0203] R^7 , R^8 , R^9 및 R^{10} 각각이 독립적으로 수소 또는 (1-4C)알킬로부터 선택되고;
- [0204] R^{15} 및 R^{16} 각각이 독립적으로 수소, (1-4C)알킬 및 페닐로부터 선택되며, 여기서 알킬 및 페닐 기는 (1-4C)알킬, (2-4C)알케닐, (2-4C)알키닐, (1-4C)알콕시, 할로, 아미노 및 니트로로부터 선택된 1종 이상의 기

로 선택적으로 치환되고;

- [0205] n 및 m이 각각 독립적으로 1 또는 2이고;
- [0206] Q가 브릿징 기 $-\text{Si}(\text{R}_e)(\text{R}_f)-$ 이며, 여기서 R_e 및 R_f 는 독립적으로 수소, 히드록실 및 (1-6C)알킬로부터 선택되고;
- [0207] 각각의 Y가 독립적으로 할로 및 (1-2C)알킬 (이는 (1-4C)알킬, 할로, 페닐 또는 $\text{Si}[(1-4\text{C})\text{알킬}]_3$ 으로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 선택적으로 치환됨)로부터 선택되고;
- [0208] X가 지르코늄 또는 하프늄인
- [0209] 것이다.
- [0210] 화학식 (VIIa) 및 (VIIb)의 추가의 바람직한 메탈로센은,
- [0211] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각이 독립적으로 메틸 또는 에틸, 바람직하게는 메틸로부터 선택되고;
- [0212] R^7 , R^8 , R^9 및 R^{10} 각각이 독립적으로 수소 또는 (1-4C)알킬로부터 선택되고;
- [0213] R^{15} 및 R^{16} 각각이 독립적으로 수소, (1-4C)알킬 및 페닐로부터 선택되며, 여기서 알킬 및 페닐 기는 (1-4C)알킬, (2-4C)알케닐, (2-4C)알키닐, (1-4C)알콕시, 할로, 아미노 및 니트로로부터 선택된 1종 이상의 기로 선택적으로 치환되고;
- [0214] n 및 m이 각각 독립적으로 1 또는 2이고;
- [0215] Q가 브릿징 기 $-\text{Si}(\text{R}_e)(\text{R}_f)-$ 이며, 여기서 R_e 및 R_f 는 독립적으로 (1-6C)알킬로부터 선택되고;
- [0216] 각각의 Y가 독립적으로 할로, (1-2C)알킬 (이는 (1-4C)알킬, 할로, 페닐 또는 $\text{Si}[(1-4\text{C})\text{알킬}]_3$ 으로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 선택적으로 치환됨)로부터 선택되고;
- [0217] X가 지르코늄 또는 하프늄인
- [0218] 것이다.

[0219] 추가의 바람직한 메탈로센은 하기 화학식 (VIIIa) 및 (VIIIb)의 것이다:



[0220]

[0221] 상기 식에서,

[0222] R^1 , R^2 , Q, X 및 Y는 화학식 (I)에 관하여 정의된 바와 같고;

[0223] R^{15} 및 R^{16} 은 독립적으로 수소, (1-4C)알킬 및 페닐로부터 선택되며, 여기서 알킬 및 페닐은 (1-4C)알킬, (2-4C)알케닐, (2-4C)알키닐, (1-4C)알콕시, 할로, 아미노 및 니트로로부터 선택된 1종 이상의 기로 선택적으로 치환된다. 바람직하게는 각각의 R^{15} 및 R^{16} 은 독립적으로 수소, 메틸, n-부틸, tert-부틸 및 비치환된 페닐로부터 선택된다.

[0224] 화학식 (VIIIa) 및 (VIIIb)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, Q는 $-[C(R_a)(R_b)-C(R_c)(R_d)]-$ 및 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ 로부터 선택된 브릿징 기이며, 여기서 R_a , R_b , R_c , R_d , R_e 및 R_f 는 독립적으로 수소, 히드록실, (1-6C)알킬, (2-6C)알케닐, (2-6C)알키닐, (1-6C)알콕시 및 아릴로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 Q는 브릿징 기 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ 이며, 여기서 R_e 및 R_f 는 독립적으로 수소, 히드록실 및 (1-6C)알킬로부터 선택된다. 보다 더 바람직하게는 Q는 브릿징 기 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ 이며, 여기서 R_e 및 R_f 는 독립적으로 (1-6C)알킬 (예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 또는 알릴)로부터 선택된다.

[0225] 화학식 (VIIIa) 및 (VIIIb)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, R^1 은 메틸이며, R^2 는 메틸 또는 에틸이다.

[0226] 화학식 (VIIIa) 및 (VIIIb)의 또한 추가의 바람직한 메탈로센은,

[0227] R^1 및 R^2 가 각각 독립적으로 (1-2C)알킬이고;

[0228] R^7 , R^8 , R^9 및 R^{10} 이 각각 독립적으로 수소 또는 (1-4C)알킬로부터 선택되고;

[0229] R^{15} 및 R^{16} 이 각각 독립적으로 수소, (1-4C)알킬 및 페닐로부터 선택되며, 상기 알킬 및 페닐 기는 (1-4C)알킬, (2-4C)알케닐, (2-4C)알키닐, (1-4C)알콕시, 할로, 아미노 및 니트로로부터 선택된 1종 이상의 기로 선택적으로

치환되고;

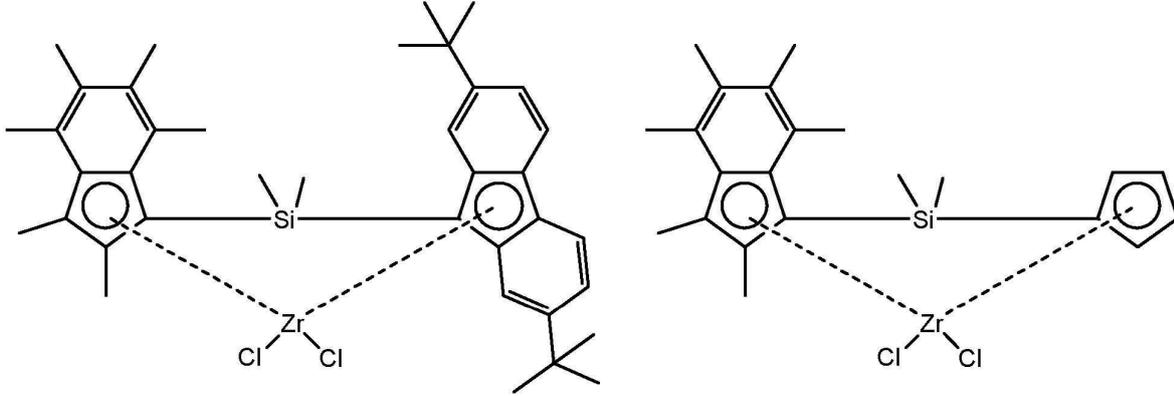
- [0230] Q가 $-[C(R_a)(R_b)-C(R_c)(R_d)]-$ 및 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ 로부터 선택된 브릿징 기이며, 여기서 R_a , R_b , R_c , R_d , R_e 및 R_f 는 독립적으로 수소, 히드록실, (1-6C)알킬, (2-6C)알케닐, (2-6C)알키닐, (1-6C)알콕시 및 아릴로부터 선택되고;
- [0231] 각각의 Y가 독립적으로 할로 또는 (1-2C)알킬 기 (이는 할로, 페닐 또는 $Si[(1-4C)알킬]_3$ 으로 선택적으로 치환됨)로부터 선택되고;
- [0232] X가 지르코늄 또는 하프늄인
- [0233] 것이다.
- [0234] 화학식 (VIIIa) 및 (VIIIb)의 또한 추가의 바람직한 메탈로센은,
- [0235] R^1 및 R^2 가 각각 독립적으로 (1-2C)알킬로부터 선택되고;
- [0236] R^7 , R^8 , R^9 및 R^{10} 이 각각 독립적으로 수소 또는 (1-4C)알킬로부터 선택되고;
- [0237] R^{15} 및 R^{16} 이 각각 독립적으로 수소, 메틸, n-부틸, tert-부틸 및 비치환된 페닐로부터 선택되고;
- [0238] Q가 $-[C(R_a)(R_b)-C(R_c)(R_d)]-$ 및 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ 로부터 선택된 브릿징 기이며, 여기서 R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 각각 수소이고, R_e 및 R_f 는 각각 독립적으로 (1-6C)알킬, (2-6C)알케닐 또는 페닐이고;
- [0239] 각각의 Y가 독립적으로 할로 또는 (1-2C)알킬 기 (이는 할로, 페닐 또는 $Si[(1-4C)알킬]_3$ 으로 선택적으로 치환됨)로부터 선택되고;
- [0240] X가 지르코늄 또는 하프늄인
- [0241] 것이다.
- [0242] 화학식 (VIIIa) 및 (VIIIb)의 또한 추가의 바람직한 메탈로센은,
- [0243] R^1 및 R^2 가 각각 독립적으로 (1-2C)알킬로부터 선택되고;
- [0244] R^7 , R^8 , R^9 및 R^{10} 이 각각 독립적으로 수소 또는 (1-4C)알킬로부터 선택되고;
- [0245] R^{15} 및 R^{16} 이 각각 독립적으로 수소, 메틸, n-부틸, tert-부틸 및 비치환된 페닐로부터 선택되고;
- [0246] Q가 브릿징 기 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ 이며, 여기서 R_e 및 R_f 는 독립적으로 수소, 히드록실 및 (1-6C)알킬로부터 선택되고;
- [0247] 각각의 Y가 독립적으로 할로, (1-2C)알킬 (이는 (1-4C)알킬, 할로, 페닐 또는 $Si[(1-4C)알킬]_3$ 으로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 선택적으로 치환됨)로부터 선택되고;
- [0248] X가 지르코늄 또는 하프늄인
- [0249] 것이다.
- [0250] 화학식 (VIIIa) 및 (VIIIb)의 또한 추가의 바람직한 메탈로센은,
- [0251] R^1 및 R^2 가 각각 독립적으로 에틸 또는 메틸, 바람직하게는 메틸로부터 선택되고;
- [0252] R^7 , R^8 , R^9 및 R^{10} 이 각각 독립적으로 수소 또는 (1-4C)알킬로부터 선택되고;
- [0253] R^{15} 및 R^{16} 이 각각 독립적으로 수소, 메틸, n-부틸, tert-부틸 및 비치환된 페닐로부터 선택되고;
- [0254] Q가 브릿징 기 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ 이며, 여기서 R_e 및 R_f 는 독립적으로 수소, 히드록실 및 (1-6C)알킬로부터 선택되고;
- [0255] 각각의 Y가 독립적으로 할로, (1-2C)알킬 또는 아릴옥시 기 (이는 (1-4C)알킬, 할로, 페닐 또는 $Si[(1-4C)알$

킬]₃으로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 선택적으로 치환됨)로부터 선택되고;

[0256] X가 지르코늄 또는 하프늄인

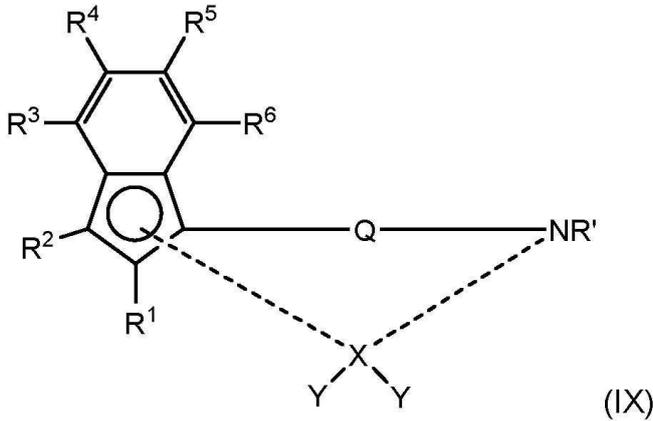
[0257] 것이다.

[0258] 2종의 특히 바람직한 메탈로센은 하기에 나타냈다:



[0259]

[0260] 화학식 (I)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, A는 NR'이다. 이러한 메탈로센은 하기 화학식 (IX)의 것이다:



[0261]

[0262] 상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, Q, X 및 Y는 화학식 (I)에 관하여 정의된 바와 같고;

[0263] R'는 (1-6알킬)이다.

[0264] 화학식 (IX)의 바람직한 메탈로센에서, R'는 (1-4알킬)이다. 상기 알킬 기는 선형 또는 분지형일 수 있다. 적합한 알킬 기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸 및 t-부틸을 포함한다. 특히 바람직하게는 R'는 t-부틸이다.

[0265] 화학식 (IX)의 바람직한 메탈로센에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶ 각각은 독립적으로 히드록카빌 또는 카보시클릴로부터, 바람직하게는 히드록카빌 또는 아릴로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶ 각각은 독립적으로 (1-6C)알킬 또는 페닐로부터 선택된다. 보다 더 바람직하게는 R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶ 각각은 (1-6C)알킬이다.

[0266] 화학식 (IX)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶ 각각은 독립적으로 (1-6C)알킬, 보다 바람직하게는 (1-4C)알킬, 보다 더 바람직하게는 (1-2C)알킬이다. 화학식 (IX)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R¹ 및 R² 각각은 (1-4C)알킬이며, R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶ 각각은 메틸이다. 화학식 (IX)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R²는 메틸 또는 에틸이며, R¹, R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶ 각각은 메틸이다.

[0267] 화학식 (IX)의 특히 바람직한 메탈로센에서, X는 바람직하게는 Zr, Ti, Hf, 보다 바람직하게는 Zr 또는 Ti로부

터 선택된다. 화학식 (IX)의 일부 바람직한 메탈로센에서, X는 Ti이다.

[0268] 화학식 (IX)의 특히 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y 기는 동일하다.

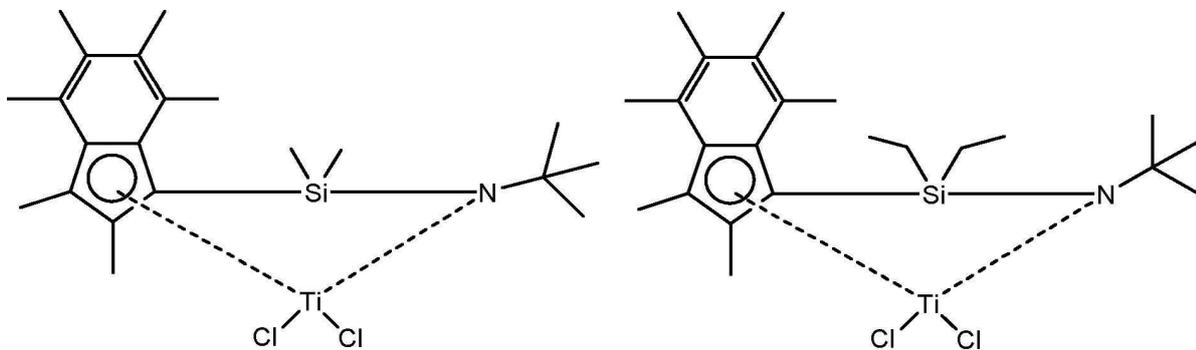
[0269] 바람직하게는 Y는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), (1-6C)알킬 또는 페닐, 보다 바람직하게는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F) 또는 (1-6C)알킬로부터 선택된다. 선택적으로, (1-6C)알킬 또는 페닐 기는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), 니트로, 아미노, 페닐, 벤질, (1-6C)알콕시, 아릴옥시 또는 Si[(1-4C)알킬]₃으로 치환된다. 화학식 (IX)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y는 클로로, 브로모 또는 메틸, 보다 바람직하게는 클로로 또는 브로모로부터 선택된다. 특히 바람직하게는 각각의 Y는 클로로이다.

[0270] 화학식 (IX)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, Q는 $-[C(R_a)(R_b)-C(R_c)(R_d)]-$ 및 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ 로부터 선택된 브릿징 기이며, 여기서 R_a, R_b, R_c, R_d, R_e 및 R_f는 독립적으로 수소, 히드록실, (1-6C)알킬, (2-6C)알케닐, (2-6C)알키닐, (1-6C)알콕시 및 아릴로부터 선택된다. 바람직하게는 R_a, R_b, R_c 및 R_d는 각각 수소이다. 바람직하게는 R_e 및 R_f는 각각 독립적으로 (1-6C)알킬, (2-6C)알케닐 또는 페닐이다. 보다 더 바람직하게는 R_e 및 R_f는 각각 독립적으로 (1-4C)알킬, (2-4C)알케닐 또는 페닐이다.

[0271] 화학식 (IX)의 다른 바람직한 메탈로센에서, Q는 화학식 $-[C(R_aR_b)]_n-$ 을 갖는 브릿징 기이며, 상기 식에서 n은 2 또는 3이고, R_a 및 R_b는 각각 독립적으로 수소, (1-6C)알킬 또는 (1-6C)알콕시이다. 보다 바람직하게는 Q는 $-CH_2-CH_2-$ 또는 $-CH_2-CH_2-CH_2-$, 보다 더 바람직하게는 $-CH_2-CH_2-$ 이다.

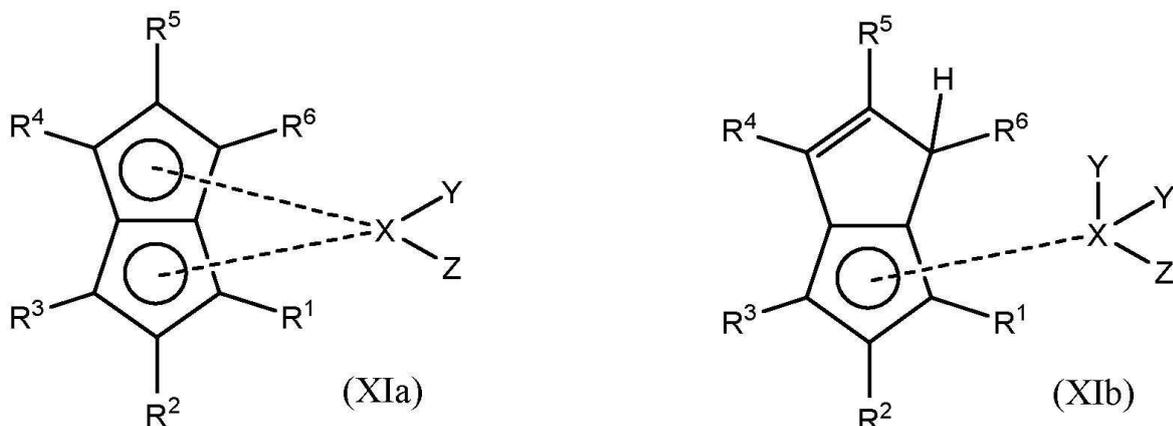
[0272] 화학식 (IX)의 또한 추가의 바람직한 메탈로센에서, Q는 화학식 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ 를 갖는 브릿징 기이며, 상기 식에서 R_e 및 R_f는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 알릴 또는 페닐, 보다 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 및 알릴로부터 선택되며, 보다 더 바람직하게는 R_e 및 R_f는 각각 메틸이다.

[0273] 2종의 특히 바람직한 메탈로센은 하기에 나타냈다:



[0274]

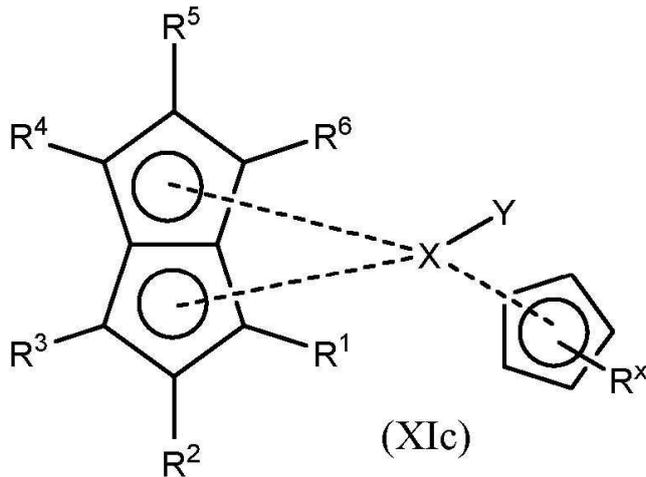
[0275] 바람직한 메탈로센의 또 다른 균은 하기 화학식 (XIa) 및 (XIb)의 것이다:



[0276]

- [0277] 상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 히드로카빌, 카보시클릴 또는 헤테로시클릴로부터 선택되고;
- [0278] X는 Zr, Ti 또는 Hf로부터 선택되고;
- [0279] 각각의 Y는 할로, 히드라이드, 포스포네이트, 술포네이트 또는 보레이트 음이온, 또는 치환 또는 비치환된 (1-6C)알킬, (2-6C)알케닐, (2-6C)알키닐, (1-6C)알콕시, 아릴, 아릴(1-4C)알킬 또는 아릴옥시로부터 선택되고;
- [0280] Z는 Y 또는 Cp이며, 여기서 Cp는 비편재화된 파이 전자계를 갖는 시클릭 기이다.
- [0281] 화학식 (XIa) 및 (XIb)의 일부 바람직한 메탈로센에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각은 독립적으로 히드로카빌 또는 카보시클릴로부터, 바람직하게는 히드로카빌 또는 아릴로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각은 독립적으로 (1-6C)알킬 또는 페닐로부터 선택된다. 보다 더 바람직하게는 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각은 (1-6C)알킬이다.
- [0282] 화학식 (XIa) 및 (XIb)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각은 독립적으로 (1-6C)알킬, 보다 바람직하게는 (1-4C)알킬, 보다 더 바람직하게는 (1-2C)알킬이다. 화학식 (XIa) 및 (XIb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R^1 및 R^2 각각은 독립적으로 (1-4C)알킬이며, R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각은 메틸이다. 화학식 (XIa) 및 (XIb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R^2 는 메틸 또는 에틸이며, R^1 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각은 메틸이다. 보다 더 바람직하게는 R^1 내지 R^6 각각은 메틸이다.
- [0283] 화학식 (XIa) 및 (XIb)의 일부 바람직한 메탈로센에서, X는 Zr, Ti, Hf, 보다 바람직하게는 Zr 또는 Ti로부터 선택된다. 화학식 (XIa) 및 (XIb)의 특히 바람직한 메탈로센에서, X는 Zr이다.
- [0284] 화학식 (XIa) 및 (XIb)의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y 기는 동일하다. 바람직하게는 Y는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), (1-6C)알킬 또는 페닐, 보다 바람직하게는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F) 또는 (1-6C)알킬로부터 선택된다. 선택적으로, (1-6C)알킬 또는 페닐 기는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), 니트로, 아미노, 페닐, 벤질, (1-6C)알콕시, 아릴옥시 또는 $Si[(1-4C)알킬]_3$ 으로 치환된다. 화학식 (XIa) 및 (XIb)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y는 클로로, 브로모 또는 메틸, 보다 바람직하게는 클로로 또는 브로모로부터 선택된다. 특히 바람직하게는 각각의 Y는 클로로이다.
- [0285] 화학식 (XIa) 및 (XIb)의 일부 바람직한 메탈로센에서, Z는 Y이다. Z가 Y인 경우, 바람직한 Y 기는 화학식 (XI)에 관하여 상기 제시된 것과 동일하다. 따라서, 가장 바람직하게는 Y는 클로로, 브로모 또는 메틸, 보다 더 바람직하게는 클로로로부터 선택된다.
- [0286] 화학식 (XIa) 및 (XIb)의 다른 바람직한 메탈로센에서, Z는 Cp이다. Cp는 바람직하게는, 적어도 1개의 시클로펜타디에닐 기를 포함하는 비치환 또는 치환된 리간드이다. 보다 바람직하게는 Cp는 비치환 또는 치환된 시클로펜타디에닐이다.

[0287] 화학식 (XIa)의 메탈로센의 1종의 바람직한 군은 하기 화학식 (XIc)의 것이다:



[0288]

[0289] 상기 식에서,

[0290] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, X$ 및 Y 각각은 화학식 (XIa)에 관하여 정의된 바와 같고;

[0291] R^x 는 (1-6알킬)로부터 선택된다.

[0292] 화학식 (XIc)의 바람직한 메탈로센에서, R^x 는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸 및 t-부틸로부터 선택된다. 특히 바람직하게는 R^x 는 선형 알킬, 특히 선형 (1-2C 알킬)이다. 특히 바람직하게는 R^x 는 메틸이다.

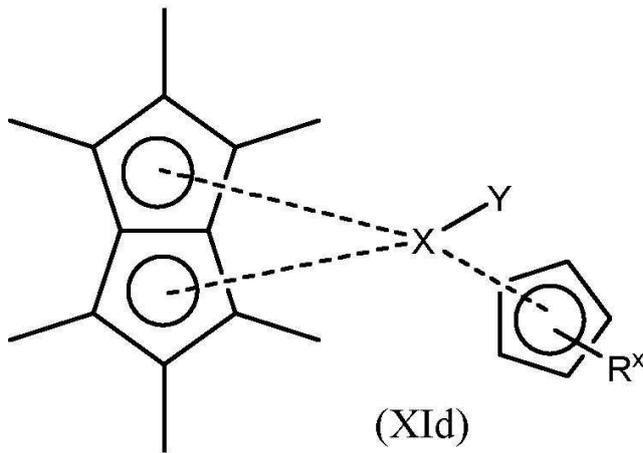
[0293] 화학식 (XIc)의 일부 바람직한 메탈로센에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6 각각은 독립적으로 히드록아빌 또는 카보시클릴로부터, 바람직하게는 히드록아빌 또는 아틸로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6 각각은 독립적으로 (1-6C)알킬 또는 페닐로부터 선택된다. 보다 더 바람직하게는 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6 각각은 (1-6C)알킬이다.

[0294] 화학식 (XIc)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6 각각은 독립적으로 (1-6C)알킬, 보다 바람직하게는 (1-4C)알킬, 보다 더 바람직하게는 (1-2C)알킬이다. 화학식 (XIc)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6 각각은 메틸이다.

[0295] 화학식 (XIc)의 일부 바람직한 메탈로센에서, X는 Zr, Ti, Hf로부터, 보다 바람직하게는 Zr 또는 Ti로부터 선택된다. 화학식 (XIc)의 특히 바람직한 메탈로센에서, X는 Zr이다.

[0296] 화학식 (XIc)의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y 기는 동일하다. 바람직하게는 Y는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), (1-6C)알킬 또는 페닐, 보다 바람직하게는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F) 또는 (1-6C)알킬로부터 선택된다. 선택적으로, (1-6C)알킬 또는 페닐 기는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), 니트로, 아미노, 페닐, 벤질, (1-6C)알콕시, 아틸옥시 또는 $Si[(1-4C)알킬]_3$ 으로 치환된다. 화학식 (XIc)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y는 클로로, 브로모 또는 메틸, 보다 바람직하게는 클로로 또는 브로모로부터 선택된다. 특히 바람직하게는 각각의 Y는 클로로이다.

[0297] 화학식 (XIa)의 메탈로센의 추가의 바람직한 군은 하기 화학식 (XId)의 것이다:



[0298]

[0299] 상기 식에서,

[0300] X 및 Y 각각은 화학식 (XIa)에 관하여 정의된 바와 같고;

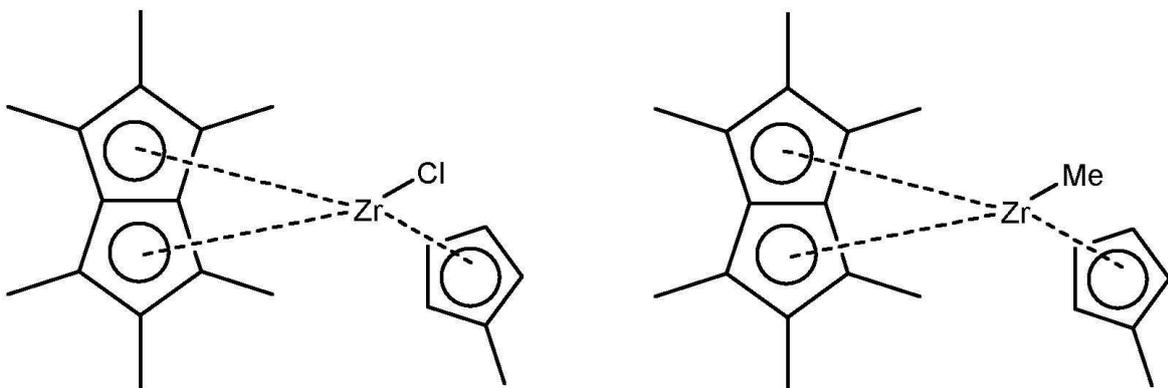
[0301] R^x는 (1-6알킬)로부터 선택된다.

[0302] 화학식 (XId)의 바람직한 메탈로센에서, R^x는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸 및 t-부틸로부터 선택된다. 특히 바람직하게는 R^x는 선형 알킬, 특히 선형 (1-2 알킬)이다. 특히 바람직하게는 R^x는 메틸이다.

[0303] 화학식 (XId)의 일부 바람직한 메탈로센에서, X는 Zr, Ti, Hf, 보다 바람직하게는 Zr 또는 Ti로부터 선택된다. 화학식 (XId)의 특히 바람직한 메탈로센에서, X는 Zr이다.

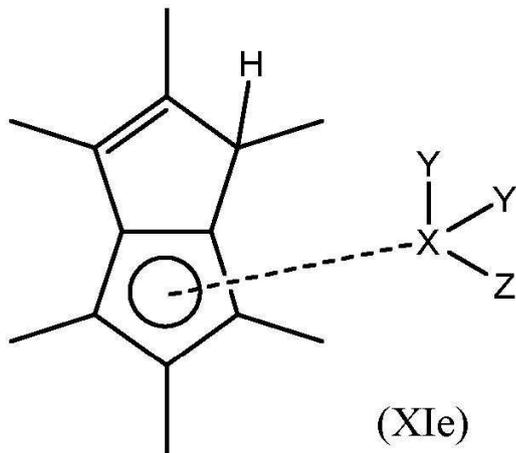
[0304] 화학식 (XId)의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y 기는 동일하다. 바람직하게는 Y는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), (1-6C)알킬 또는 페닐, 보다 바람직하게는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F) 또는 (1-6C)알킬로부터 선택된다. 선택적으로, (1-6C)알킬 또는 페닐 기는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), 니트로, 아미노, 페닐, 벤질, (1-6C)알콕시, 아릴옥시 또는 Si[(1-4C)알킬]₃으로 치환된다. 화학식 (XId)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y는 클로로, 브로모 또는 메틸, 보다 바람직하게는 클로로 또는 브로모로부터 선택된다. 특히 바람직하게는 각각의 Y는 클로로이다.

[0305] 2종의 특히 바람직한 메탈로센은 하기에 나타냈다:



[0306]

[0307] 화학식 (XIb)의 메탈로센의 1종의 바람직한 군은 하기 화학식 (XIe)의 것이다:



[0308]

[0309] 상기 식에서,

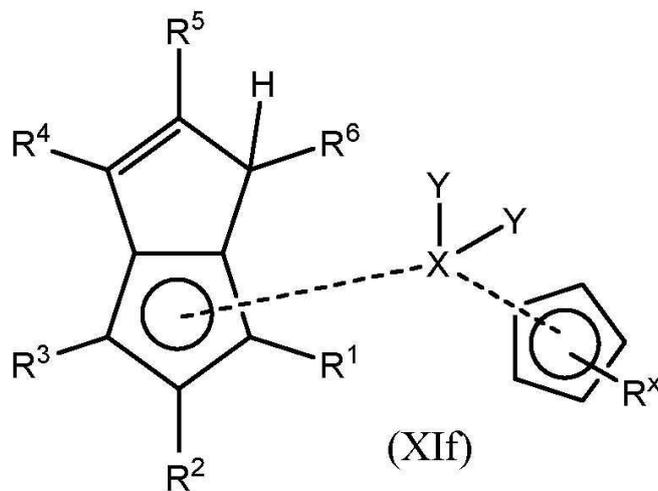
[0310] X, Y 및 Z는 화학식 (XIb)에 관하여 정의된 바와 같다.

[0311] 화학식 (XIe)의 일부 바람직한 메탈로센에서, X는 Zr, Ti, Hf, 보다 바람직하게는 Zr 또는 Ti로부터 선택된다. 화학식 (XIe)의 특히 바람직한 메탈로센에서, X는 Zr이다.

[0312] 화학식 (XIe)의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y 기는 동일하다. 바람직하게는 Y는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), (1-6C)알킬 또는 페닐, 보다 바람직하게는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F) 또는 (1-6C)알킬로부터 선택된다. 선택적으로, (1-6C)알킬 또는 페닐 기는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), 니트로, 아미노, 페닐, 벤질, (1-6C)알콕시, 아릴옥시 또는 Si[(1-4C)알킬]₃으로 치환된다. 화학식 (IX)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y는 클로로, 브로모 또는 메틸, 보다 바람직하게는 클로로 또는 브로모로부터 선택된다. 특히 바람직하게는 각각의 Y는 클로로이다.

[0313] 일부 바람직한 메탈로센에서, Z는 Y이다. 바람직한 Y 기는 화학식 (XIb)에 관하여 상기 제시된 바와 같다. 특히 바람직하게는 Z는 클로로이다.

[0314] 다른 바람직한 메탈로센에서, Z는 Cp이며, 여기서 Cp는 바람직하게는, 적어도 1개의 시클로펜타디에닐 기를 포함하는 비치환 또는 치환된 리간드이다. 보다 바람직하게는 Cp는 비치환 또는 치환된 시클로펜타디에닐이다. 이러한 메탈로센은 하기 화학식 (XIf)의 것이다:



[0315]

[0316] 상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X 및 Y 각각은 화학식 (XIb)에 관하여 정의된 바와 같고;

[0317] R^x는 (1-6알킬)로부터 선택된다.

[0318] 화학식 (XI_f)의 바람직한 메탈로센에서, R^x는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸 및 t-부틸로부터 선택된다. 특히 바람직하게는 R^x는 선형 알킬, 특히 선형 (1-2C 알킬)이다. 특히 바람직하게는 R^x는 메틸이다.

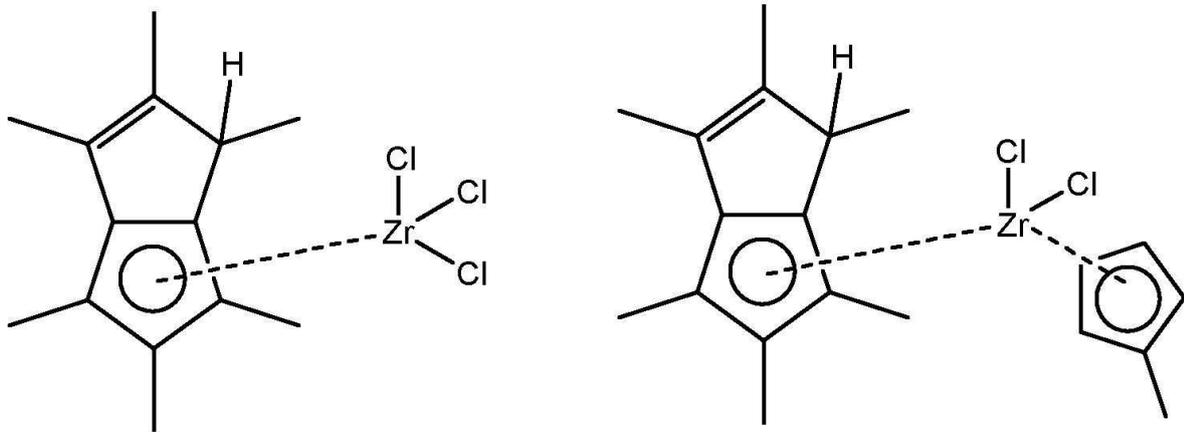
[0319] 화학식 (XI_f)의 일부 바람직한 메탈로센에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶ 각각은 독립적으로 히드록카빌 또는 카보시클릴로부터, 바람직하게는 히드록카빌 또는 아릴로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶ 각각은 독립적으로 (1-6C)알킬 또는 페닐로부터 선택된다. 보다 더 바람직하게는 R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶ 각각은 (1-6C)알킬이다.

[0320] 화학식 (XI_f)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶ 각각은 독립적으로 (1-6C)알킬, 보다 바람직하게는 (1-4C)알킬, 보다 더 바람직하게는 (1-2C)알킬이다. 화학식 (XI_f)의 특히 바람직한 메탈로센에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶ 각각은 메틸이다.

[0321] 화학식 (XI_f)의 일부 바람직한 메탈로센에서, X는 Zr, Ti, Hf, 보다 바람직하게는 Zr 또는 Ti로부터 선택된다. 화학식 (XI_f)의 특히 바람직한 메탈로센에서, X는 Zr이다.

[0322] 화학식 (XI_f)의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y 기는 동일하다. 바람직하게는 Y는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), (1-6C)알킬 또는 페닐, 보다 바람직하게는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F) 또는 (1-6C)알킬로부터 선택된다. 선택적으로, (1-6C)알킬 또는 페닐 기는 할로 (예를 들어, Cl, Br, F), 니트로, 아미노, 페닐, 벤질, (1-6C)알콕시, 아릴옥시 또는 Si[(1-4C)알킬]₃으로 치환된다. 화학식 (XI_f)의 추가의 바람직한 메탈로센에서, 각각의 Y는 클로로, 브로모 또는 메틸, 보다 바람직하게는 클로로 또는 브로모로부터 선택된다. 특히 바람직하게는 각각의 Y는 클로로이다.

[0323] 2종의 특히 바람직한 메탈로센은 하기에 나타냈다:



[0324] 본 발명의 방법에 사용하기 위한 몇몇 특히 바람직한 메탈로센은 하기에 열거하였다:

[0326] EB(I*)₂ZrCl₂

[0327] Me₂SB(I*)₂ZrCl₂

[0328] Me₂SB(^tBu²Flu, I*)ZrCl₂

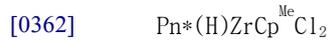
[0329] Me₂SB(Cp, I*)ZrCl₂

[0330] Me₂SB(^tBu¹N, I*)TiCl₂

[0331] Et₂SB(^tBu¹N, I*)TiCl₂

[0332] EBI*ZrCl₂

- [0333] EBI*HfCl₂
- [0334] EBI*TiCl₂
- [0335] EBI*ZrMe₂
- [0336] EBI*Zr(CH₂Ph)₂
- [0337] EBI*Zr(CH₂tBu)₂
- [0338] EBI*Zr(CH₂SiMe₃)₂
- [0339] EBI*HfMe₂
- [0340] EBI*Hf(CH₂Ph)₂
- [0341] EBI*Hf(CH₂tBu)₂
- [0342] EBI*Hf(CH₂SiMe₃)₂
- [0343] Et₂SB(tBu₂Flu, I*)ZrCl₂
- [0344] Me, Prop SB(^{tBu}Flu, I*)ZrCl₂
- [0345] Me₂SB(^{tBu}Flu, I*, ^{3-에틸})ZrCl₂
- [0346] Me₂SB(Cp, I*)HfCl₂
- [0347] Pn*ZrCp^{Me}Cl
- [0348] Pn*ZrCp^{Me}Me
- [0349] Pn*(H)ZrCl₃
- [0350] Pn*(H)ZrCp^{Me}Cl₂
- [0351] (여기서, I*는 C₉Me₇ (헥사메틸인덴일)이고, Cp는 C₅H₅ (시클로펜타디에닐)이고, Flu는 C₁₃H₁₀ (플루오레닐)이고, Pn*은 C₈Me₆ (퍼메틸펜탈레닐)이고, Pn*(H)는 C₈Me₆H (퍼메틸히드로펜탈레닐)이고, EB는 에틸렌 브릿지이고, R₂SB는 SiR₂ 브릿지임).
- [0352] 본 발명의 방법에 사용하기 위한 특히 바람직한 메탈로센은 하기에 열거하였다:
- [0353] EB(I*)₂ZrCl₂
- [0354] Me₂SB(I*)₂ZrCl₂
- [0355] Me₂SB(^{tBu}Flu, I*)ZrCl₂
- [0356] Me₂SB(Cp, I*)ZrCl₂
- [0357] Me₂SB(^{tBu}N, I*)TiCl₂
- [0358] Et₂SB(^{tBu}N, I*)TiCl₂
- [0359] Pn*ZrCp^{Me}Cl



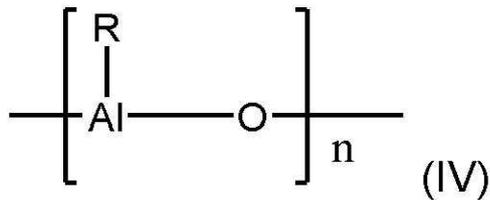
[0363] (여기서, I^* 은 C_9Me_7 (헥사메틸인덴일)이고, Cp 는 C_5H_5 (시클로펜타디에닐)이고, Flu 은 $C_{13}H_{10}$ (플루오레닐)이고, Pn^* 은 C_8Me_6 (퍼메틸펜탈레닐)이고, $Pn^*(H)$ 는 C_8Me_6H (퍼메틸히드로펜탈레닐)이고, EB 는 에틸렌 브릿지이고, R_2SB 는 SiR_2 브릿지임).

[0364] 메탈로센의 제조는 문헌으로부터 공지되어 있는 방법에 따라 또는 이와 유사하게 수행될 수 있으며, 이는 당해 기술분야의 통상의 기술자의 기량 내에 있다. 본 발명의 메탈로센을 형성하기 위해 요구되는 리간드는 임의의 방법에 의해 합성될 수 있으며, 숙련된 유기 화학자는 필요한 리간드의 제조를 위한 다양한 합성 프로토콜을 고안할 수 있을 것이다.

[0365] 공촉매

[0366] 본 발명의 방법에서, 공촉매는 바람직하게는 메탈로센 촉매와 함께 이용된다. 공촉매는, 예를 들어 알루미늄옥산, 보란 또는 보레이트일 수 있다. 바람직하게는 공촉매는 알루미늄옥산 공촉매이다. 바람직하게는 알루미늄옥산은 C_{4-10} 포화 알칸 또는 톨루엔 중에 희석된다. 바람직하게는 알루미늄옥산 및 메탈로센의 혼합물은 C_{4-10} 포화 알칸 또는 톨루엔 중에 희석되어, 반응기로 공급된다.

[0367] 알루미늄옥산 공촉매는 바람직하게는 올리고머이다. 바람직하게는 알루미늄옥산 공촉매는 하기 화학식 (IV)의 것이다:



[0368]

[0369] 상기 식에서,

[0370] n 은 1 내지 20, 보다 바람직하게는 3 내지 20, 보다 더 바람직하게는 6 내지 20이고;

[0371] R 은 C_{1-10} 알킬 (바람직하게는 C_{1-5} 알킬), C_{3-10} 시클로알킬, C_{7-12} 아르알킬, C_{7-12} 알카릴, 페닐 또는 나프틸이다.

[0372] 알루미늄옥산은, 유기알루미늄 화합물, 예를 들어 화학식 AlR_3 , AlR_2Y 및 $Al_2R_3Y_3$ (여기서, R 은, 예를 들어 C_{1-10} 알킬, 바람직하게는 C_{1-5} 알킬, C_{3-10} 시클로알킬, C_{7-12} 아르알킬, C_{7-12} 알카릴, 페닐 또는 나프틸일 수 있고, Y 는 수소, 할로젠 (바람직하게는 클로린 또는 브로민) 또는 C_{1-10} 알콕시 (바람직하게는 메톡시 또는 에톡시)임)의 유기알루미늄 화합물의 부분적인 가수분해 시에 형성된다. 생성된 산소-함유 알루미늄옥산은 대체적으로 순수한 화합물이 아니고, 화학식 (IV)의 올리고머의 혼합물이다.

[0373] 보다 더 바람직하게는 알루미늄옥산은, 예를 들어 근사식(approximate formula) $(Al_{1.4}R_{0.8}O)_n$ (여기서, n 은 10 내지 60이고, R 은 알킬 기, 예를 들어 C_{1-20} 알킬 기임)을 갖는 케이지형(cage-like) (예를 들어, 다환식) 분자이다. 바람직한 알루미늄옥산에서, R 은 C_{1-8} 알킬 기, 예를 들어 메틸이다.

[0374] 메틸알루미늄옥산 (MAO)은 바람직하게는 700 내지 1500의 평균 분자량을 갖는 분자량 분포를 갖는 올리고머의 혼합물이다. MAO는 촉매 시스템에 사용하기 위한 바람직한 알루미늄옥산이다. 본 발명의 방법에서 공촉매로서 사용되는 알루미늄옥산은 이들의 제조 방식으로 인하여 순수한 화합물이 아니기 때문에, 이하에서 알루미늄옥산 용액의 몰농도는 이들의 알루미늄 함량을 기준으로 한다. 알루미늄옥산 중 Al 대 메탈로센의 금속 이온의 비는 바람직하게는 20:1 내지 1000:1 mol/mol, 바람직하게는 50:1 내지 500:1, 특히 100:1 내지 200:1 mol/mol 범위이다.

- [0375] 알루미늄산은 알루미늄 알킬 또는 알루미늄 알콕시 화합물을 사용하여 개질될 수 있다. 특히 바람직한 개질 화합물은 알루미늄 알킬, 특히 알루미늄 트리알킬, 예컨대 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄 및 트리이소부틸 알루미늄이다. 트리메틸 알루미늄이 특히 바람직하다. 본 발명의 바람직한 메탈로센 및 공촉매는 유기알루미늄 화합물을 사용하여 개질되지 않는다.
- [0376] 본원에 기술된 촉매 시스템의 제조에 적합한 알루미늄산, 예컨대 MAO는, 예를 들어 Albemarle 및 Chemtura로부터 상업적으로 입수가 가능하다. 예를 들어 캐리어의 기공 내부에서 트리메틸알루미늄의 저속 가수분해에 의해 활성화제를 계내 생성하는 것이 또한 가능하다. 이러한 공정은 당업계에 널리 알려져 있다.
- [0377] 일반적인 다단식 중합 방법
- [0378] 본 발명의 방법은 다단식 중합 방법이다. 바람직하게는 상기 방법은 2 또는 3개의 스테이지 또는 단계, 보다 더 바람직하게는 2개의 스테이지 또는 단계를 포함한다. 바람직하게는 상기 다단식 방법의 각각의 스테이지 또는 단계는 상이한 반응기에서 수행된다. 바람직하게는 상기 방법은 반연속적(semi-continuous) 또는 연속적이다.
- [0379] 본 발명의 방법에서, 각각의 중합 스테이지는 슬러리, 초임계 또는 기체상 상태에서 수행될 수 있다. 그러나, 본 발명의 바람직한 방법에서, 적어도 제1 중합 스테이지는 슬러리 상태에서 수행된다. 본 발명의 추가의 바람직한 방법에서, 제2 중합 스테이지는 슬러리, 초임계 또는 기체상 상태에서, 보다 바람직하게는 슬러리 상태에서 수행된다. 본 발명의 또한 추가의 바람직한 방법에서, 제3 중합 스테이지 (존재하는 경우)는 슬러리, 초임계 또는 기체상 상태에서, 보다 바람직하게는 슬러리 상태에서 수행된다.
- [0380] 적합한 중합 방법은, 예를 들어, 폴리에틸렌을 위한 Hostalen 단계식 (이 경우 촉매 시스템 및 중합체는 순차적으로 반응기로부터 반응기로 통과함) 탱크 슬러리 반응기 공정 (LyondellBasell에 의함), 폴리에틸렌을 위한 LyondellBasell-Maruzen 단계식 탱크 슬러리 반응기 공정, 폴리에틸렌을 위한 Mitsui 단계식 탱크 슬러리 반응기 공정 (Mitsui에 의함), CPC 루프 슬러리 폴리에틸렌 공정 (Chevron Phillips에 의함), Innovene 단계식 루프 슬러리 공정 (Ineos에 의함), 폴리에틸렌을 위한 Borstar 단계식 슬러리 루프 및 기체상 반응기 공정 (Borealis에 의함) 및 Spheripol 폴리프로필렌 단계식 슬러리 (벌크) 루프 및 기체상 공정 (LyondellBasell에 의함)을 포함한다.
- [0381] 슬러리 중합을 수행하기 위한 조건은 당업계에 널리 확립되어 있다. 상기 중합은 바람직하게는 종래의 순환식 루프 또는 교반식 탱크 반응기에서, 바람직하게는 교반식 탱크 반응기에서 수행된다.
- [0382] 반응 온도는 바람직하게는 30 내지 120°C, 예를 들어 50 내지 100°C의 범위이다. 반응 압력은 바람직하게는 1 내지 100 bar, 예를 들어 5 내지 70 bar, 또는 2 내지 50 bar의 범위일 것이다. 반응기에서의 총 체류 시간은 바람직하게는 0.2 내지 6시간, 예를 들어 0.5 내지 1.5시간의 범위이다.
- [0383] 슬러리 중합에 사용되는 희석제는 일반적으로 -70 내지 100°C 범위의 비점을 갖는 지방족 탄화수소일 것이다. 희석제는 바람직하게는 3 내지 10개의 탄소 원자의 탄화수소이다. 바람직하게는, 이는 n-헥산 또는 이소부탄이다. 가장 바람직하게는, 이는 n-헥산이다.
- [0384] 기체상 중합을 수행하기 위한 조건은 당업계에 널리 확립되어 있다. 상기 중합은 바람직하게는 종래의 기체상 반응기, 예컨대 기체 공급에 의해 유동하는 층.bed)에서, 또는 기계적으로 교반되는 층에서, 또는 순환식 층 공정으로 수행된다.
- [0385] 기체상 반응 온도는 바람직하게는 30 내지 120°C, 예를 들어 50 내지 100°C의 범위이다. 총 계이지 압력은 바람직하게는 1 내지 100 bar, 예를 들어 10 내지 40 bar의 범위이다. 총 단량체 부분 압력은 바람직하게는 2 내지 20 bar, 예를 들어 3 내지 10 bar의 범위이다. 각각의 기체상 반응기에서의 체류 시간은 바람직하게는 0.3 내지 7시간, 보다 바람직하게는 0.5 내지 4시간, 보다 더 바람직하게는 0.7 내지 3시간, 예를 들어 0.9 내지 2시간의 범위이다.
- [0386] 바람직하게는 수소가 또한 기체상 반응기 내로 공급되어 분자량 조절제로서 작용한다. 바람직하게는 질소가 또한 기체상 반응기 내로 공급된다. 이는 플러싱(flushing) 기체로서 작용한다.
- [0387] 바람직하게는 C₃₋₈ 포화 탄화수소가 또한 기체상 반응기 내로 공급된다. 특히 바람직하게는 C₃₋₆ 알칸 (예를 들어, 프로판, n-부탄)이 반응기 내로 공급된다. 이는, 열 전달 효율을 증가시켜, 반응기 내로부터 열을 보다 효율적으로 제거하는 작용을 한다.

- [0388] 중합 조건과 관계없이, α -올레핀 공단량체는 존재하는 경우, 바람직하게는 3 내지 10개의 탄소 원자의 알파 올레핀이다. 바람직하게는, 이는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-펜텐-1, n-헥센 또는 n-옥텐이다. 슬러리 중합에서, 희석제가 n-헥산인 경우, 바람직하게는 공단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐 또는 4-메틸-펜텐-1이다. 보다 바람직하게는, 공단량체는 1-부텐 또는 1-펜텐이며, 가장 바람직하게는 이는 1-부텐이다.
- [0389] 수소는 바람직하게는 반응기 중 적어도 1개, 바람직하게는 모든 반응기 내로 공급되어 분자량 조절제로서 작용한다. 바람직하게는 제1 중합 스테이지는 수소의 존재 하에, 특히 바람직하게는 높은 수준의 수소의 존재 하에 수행된다. 제1 반응기 중 수소 및 에틸렌의 비는 바람직하게는 0.1 내지 10 mol/kmol, 보다 바람직하게는 0.2 내지 4 mol/kmol이다. 제2 중합 스테이지는 수소의 부재 또는 존재 하에 수행될 수 있다. 임의의 추가적인 (예를 들어, 제3) 중합 스테이지가 수소의 부재 또는 존재 하에 수행될 수 있다. 제2 또는 추가적인 (예를 들어, 제3) 중합 스테이지에 사용되는 경우, 수소는 바람직하게는 제1 중합 스테이지에서보다 더 낮은 수준으로 존재한다. 제2 또는 추가적인 (예를 들어, 제3) 중합 스테이지에 사용되는 경우, 수소 및 에틸렌의 비는 바람직하게는 0 내지 0.1:1 mol/kmol, 보다 바람직하게는 0 내지 0.2:1 mol/kmol이다.
- [0390] 본 발명의 바람직한 방법에서, 용매 중 메탈로센 및 선택적으로 공촉매 (예를 들어, 알루미늄옥산)의 용액이 초기에 제조된다. 바람직하게는 용매 중 공촉매 (예를 들어, 알루미늄옥산)의 개별 용액이 제조된다. 바람직하게는 두 용액 모두를 위한 용매는 방향족 탄화수소이다. 바람직하게는 용매는 톨루엔, 벤젠, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 부틸벤젠 및 자일렌으로부터 선택된다. 톨루엔은 바람직한 용매이다. 용액은 각각 1종 이상의 용매를 포함할 수 있다. 바람직하게는 동일한 용매가 두 용액 모두에 이용된다.
- [0391] 본 발명의 바람직한 방법에서, 제1 반응기는 초기에 희석제 및 수소로 충전된다. 이어서, 상술한 용액 (즉, 각각, 메탈로센 및 선택적으로 공촉매의 용액 및 공촉매의 용액), 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 공단량체가 반응기 내로 공급된다. 바람직하게는 중합체는 이것이 형성될 때 용액으로부터 침전된다.
- [0392] 바람직하게는 중합 반응은 연속적 또는 반연속적 공정으로서 수행된다. 따라서, 단량체, 희석제 및 수소는 바람직하게는 반응기 내로 연속적으로 또는 반연속적으로 공급된다. 또한, 임의의 이전 반응기로부터의 슬러리는 연속적으로 또는 반연속적으로 공급될 수 있다. 바람직하게는, 직접 공급이 요구되는 경우, 촉매 시스템이 또한 반응기 내로 연속적으로 또는 반연속적으로 공급된다. 보다 더 바람직하게는 중합체 슬러리는 반응기로부터 연속적으로 또는 반연속적으로 제거된다. "반연속적으로"는, 첨가 및/또는 제거가 제어되어 이들이 중합의 지속기간의 적어도 75% (예를 들어, 100%)에 대해 반응기 내 중합체 체류 시간과 비교하여 상대적으로 짧은 시간 간격으로, 예를 들어 20초 내지 2분으로 발생함을 의미한다.
- [0393] 바람직하게는 중합 동안 반응기 중에 존재하는 중합체의 농도는, 예를 들어 총 슬러리를 기준으로 15 내지 55 중량%, 보다 바람직하게는, 예를 들어 총 슬러리를 기준으로 25 내지 50 중량%의 범위이다. 이러한 농도는, 단량체의 첨가 속도, 희석제 및 촉매 시스템의 첨가 속도, 및 어느 정도까지는, 중합체, 예를 들어 슬러리 반응기로부터의, 예를 들어 중합체 슬러리의 제거 속도를 제어함으로써 유지될 수 있다.
- [0394] 본 발명의 방법에 이용되는 촉매는 비지지되며, 높은 활성을 갖는다. 바람직하게는 촉매 활성은 20,000 kg PE/(mol 금속*h) 초과, 보다 바람직하게는 40,000 kg PE/(mol 금속*h) 초과, 보다 더 바람직하게는 60,000 kg PE/(mol 금속*h) 초과이다. 이론에 의해 얼마이길 원치 않으면서, 이는, 에틸렌 및 공단량체에 대한 촉매의 활성 부위의 보다 큰 접근으로 인해 촉매의 활성 부위에서 단량체의 보다 높은 농도를 유발하는 것으로 생각된다. 경제적으로 이러한 이점은 지지된 촉매에 비해 상당하다.
- [0395] 본 발명의 방법에 이용되는 비지지된 촉매는 또한 높은 생산성을 갖는다. 바람직하게는 촉매 생산성은 19,000 kg PE/(mol 금속) 초과, 보다 바람직하게는 30,000 kg PE/(mol 금속) 초과, 보다 더 바람직하게는 50,000 kg PE/(mol 금속) 초과이다.
- [0396] 바람직하게는 반응기 오염은 본 발명의 방법에서 발생하지 않는다. 다수의 중합 방법의 하나의 단점은 반응기가 오염되는 경향이 있다는 것이다. 본원에 사용된 "오염"은, 슬러리 또는 기체상에서의 중합 생성물의 입자 또는 고형 촉매의 입자가 반응기의 벽 상에 침적되는 현상을 나타낸다. 반응기 벽 상에 입자의 축적은 감소된 열 전달을 포함하여 다양한 문제점을 일으킨다. 일반적으로 슬러리 중합에서, 교반기를 구비한 탱크 또는 루프 반응기가 사용된다. 오염이 발생하는 경우, 반응기의 벽 표면의 평활도가 손실되며, 교반에 사용되는 힘 (power)이 극적으로 증가하고; 동시에, 반응기 벽을 통한 열 전달이 감소된다. 그 결과는 온도 제어의 실패이며, 최악의 경우, 반응은 제어 불능 상태로 수행될 수 있다. 일단 오염이 진행되면, 연속적인 작동 동안 침적물을 제거하는 것은 매우 어려우며, 다수의 경우, 반응기는 조립해체 후 세정되지 않는다면 이의 정상 상태를

되찾지 못한다.

- [0397] 바람직하게는 제1 중합 스테이지에서 반응기 오염이 없다. 바람직하게는 이는 100 내지 200 g/dm³의 부피 밀도를 갖는 제1 에틸렌 중합체의 제조를 나타낸다. 바람직하게는 제1 중합 스테이지로부터의 에틸렌 중합체는 자유 유동 입자의 형태이다. 바람직하게는 제2 또는 이후 중합 스테이지에서 반응기 오염이 없다. 이는 적어도 250 g/dm³, 예를 들어 250 내지 400 g/cm³의 부피 밀도를 갖는 다중모드 폴리에틸렌의 제조를 나타낸다. 이는, 양호한 모폴로지를 갖는 다중모드 폴리에틸렌 입자는 파이프의 제조에서 취급하기에 용이하고 압출에 의해 가공하기에 용이하기 때문에, 매우 유익하다. 그러나, 이는, 비지지된 메탈로센 촉매의 사용의 경우 일반적으로 불량한 중합체 모폴로지로 인하여 반응기 오염은 매우 흔하기 때문에 또한 매우 놀랍다. 이론에 의해 얽매이길 원치 않으면서, 반응기 오염의 부재는 제1 중합 스테이지에서 단독중합체의 선호되는 제조 및 수소의 제어된 사용으로 인한 것으로 생각된다. 제1 스테이지 반응기에서, 에틸렌 공중합체와 비교하여 더 높은 용점을 갖는 단독중합체의 제조 및 제어된 분자량 범위 내의 저분자량 폴리에틸렌의 제조는 이후 스테이지에서 또한 오염을 방지할 수 있는 핵심 요인인 것으로 믿어진다.
- [0398] 바람직하게는 제1 중합 스테이지는 저분자량 에틸렌 (LMW) 중합체를 제조한다. 바람직하게는 제1 중합 스테이지는 단독중합체를 제조한다. 바람직하게는 제2 중합 스테이지는 고분자량 에틸렌 (HMW) 중합체를 제조한다. 바람직하게는 제2 중합 스테이지는 공중합체를 제조한다.
- [0399] 제1의 바람직한 방법
- [0400] 본 발명의 바람직한 방법은 제1 중합 스테이지 및 제2 중합 스테이지로 이루어진다. 이러한 방법에서, 제1 중합 스테이지는 바람직하게는 1 내지 65 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 보다 더 바람직하게는 30 내지 55 중량%의 다중모드 폴리에틸렌을 제조한다. 이러한 방법에서, 제2 중합 스테이지는 바람직하게는 35 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 40 내지 85 중량%, 보다 더 바람직하게는 45 내지 70 중량%의 다중모드 폴리에틸렌을 제조한다.
- [0401] 바람직한 방법에서, 제1 반응기에 바람직하게는 촉매, 에틸렌, 선택적으로 α-올레핀 및 수소가 공급된다. 희석제가 또한 공급된다. 바람직하게는 본질적으로 반응기 모두를 위한 촉매가 제1 반응기에 공급된다.
- [0402] 중합에 사용되는 조건, 및 특히 반응기 내 수소 및 공단량체 수준은 사용되는 메탈로센 촉매 유형에 따라 다르다. 통상의 기술자는 임의의 필요한 개질을 이룰 수 있을 것이다. 그러나, 바람직하게는, 제1 반응기에서 중합을 수행하기 위한 조건은 일반적으로 하기와 같다:
- [0403] 온도: 50 내지 270°C, 보다 바람직하게는 60 내지 120°C, 보다 더 바람직하게는 50 내지 100°C, 보다 더 바람직하게는 70 내지 90°C
- [0404] 압력: 1 내지 220 bar, 바람직하게는 1 내지 60 bar, 보다 바람직하게는 1 내지 35 bar, 보다 더 바람직하게는 5 내지 15 bar (헥산이 사용되는 경우) 및 15 내지 35 bar (이소부탄이 사용되는 경우)
- [0405] 에틸렌의 부분 압력: 1 내지 200 bar, 바람직하게는 1 내지 15 bar, 보다 바람직하게는 1 내지 10 bar, 보다 더 바람직하게는 2 내지 10 bar
- [0406] 체류 시간: 1분 내지 6시간, 바람직하게는 10분 내지 4시간, 보다 바람직하게는 15분 내지 1시간
- [0407] 희석제/용매: 희석제로서 C₄₋₁₀ 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄
- [0408] 반응기 내 수소 (H₂:에틸렌, mol/kmol): 0.1:1 내지 10:1, 바람직하게는 0.2:1 내지 4:1
- [0409] 반응기 내 공단량체 (공단량체:에틸렌, mol/kmol): 0 내지 50:1, 바람직하게는 0 내지 10:1, 보다 바람직하게는 0.
- [0410] 바람직하게는 선택적인 공단량체는 1-부텐 또는 1-헥센이다.
- [0411] 제1 반응기로부터의 유동은 제2 반응기로 향한다. 가장 휘발성인 성분은 바람직하게는 제1 반응기의 방출 유동으로부터 제거되어, 유동이 제2 반응기로 들어가기 전에 수소의 80% 초과, 보다 바람직하게는 수소의 적어도 90%, 보다 바람직하게는 실질적으로 모든 수소가 제거되도록 한다.
- [0412] 제2 반응기에 에틸렌 및 선택적으로 α-올레핀 공단량체가 공급된다. 수소는 바람직하게는 제1 반응기에서보다 더 낮은 수준으로 존재하거나 또는 부재한다. 바람직하게는 제2 반응기에서 중합을 수행하기 위한 조건은 하기

와 같다:

- [0413] 온도: 50 내지 290℃, 바람직하게는 50 내지 100℃, 보다 바람직하게는 60 내지 100℃, 보다 더 바람직하게는 70 내지 90℃
- [0414] 압력: 1 내지 200 bar, 바람직하게는 1 내지 60 bar, 보다 바람직하게는 1 내지 15 bar, 보다 더 바람직하게는 2 내지 15 bar, 보다 더 바람직하게는 2 내지 10 bar, 예를 들어 5 내지 15 bar (헥산이 사용되는 경우) 및 15 내지 35 bar (이소부탄이 사용되는 경우)
- [0415] 에틸렌의 부분 압력: 0.2 내지 200 bar, 바람직하게는 0.5 내지 15 bar, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10 bar, 예를 들어 0.7 내지 8 bar
- [0416] 체류 시간: 1분 내지 4시간, 바람직하게는 10분 내지 4시간, 보다 바람직하게는 15분 내지 2시간, 보다 더 바람직하게는 15분 내지 1시간
- [0417] 희석제/용매: 희석제로서 C₄₋₁₀ 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄
- [0418] 반응기 내 수소 (H₂:에틸렌, mol/kmol): 0 내지 1:1, 바람직하게는 0 내지 0.2:1
- [0419] 반응기 내 공단량체 (공단량체:에틸렌, mol/kmol): 0.1:1 내지 200:1, 바람직하게는 2:1 내지 50:1.
- [0420] 바람직하게는 선택적인 공단량체는 1-부텐 또는 1-헥센이다. 바람직하게는 H₂는 부재한다.
- [0421] 제2의 바람직한 방법
- [0422] 본 발명의 추가의 바람직한 방법은 제1 중합 스테이지, 제2 중합 스테이지 및 제3 중합 스테이지로 이루어진다. 바람직하게는 제3 중합은 슬러리 상태에서 수행된다. 바람직하게는 제1 중합은 단독중합체를 제조한다. 바람직하게는 제2 및/또는 제3 중합은 공중합체를 제조한다. 바람직하게는 제2 및 제3 중합은 제1 중합 스테이지에서보다 더 낮은 양의 수소의 존재 하에 또는 수소의 부재 하에 수행된다. 바람직하게는 제2 및/또는 제3 중합 스테이지에서 반응기 오염이 존재하지 않는다.
- [0423] 하나의 바람직한 3개 스테이지의 중합은 하기의 순차적 단계 (a) 내지 (c)를 포함한다:
- [0424] (a) 제1 중합 스테이지에서 에틸렌 및 선택적으로 α-올레핀 공단량체를 중합하여 저분자량 에틸렌 (LMW) 중합체를 제조하는 단계;
- [0425] (b) 제2 중합 스테이지에서 에틸렌 및 선택적으로 α-올레핀 공단량체를 중합하여 제1의 고분자량 에틸렌 중합체 (HMW1)를 제조하는 단계; 및
- [0426] (c) 제3 중합 스테이지에서 에틸렌 및 선택적으로 α-올레핀 공단량체를 중합하여 제2의 고분자량 에틸렌 공중합체 (HMW2)를 제조하는 단계.
- [0427] 본 발명의 바람직한 방법에서, 다중모드 폴리에틸렌은 이의 에틸렌 중합체 성분들을 가장 낮은 분자량부터 가장 높은 분자량으로 차례로 (즉, 성분들의 분자량은 LMW<HMW1<HMW2의 순서로 증가함) 제조함으로써 제조된다. 본 발명의 추가의 바람직한 방법에서, 다중모드 폴리에틸렌은 이의 에틸렌 중합체 성분들을 가장 낮은 공단량체 함량으로부터 가장 높은 공단량체 함량으로 차례로 (즉, 성분들의 공단량체 함량은 LMW<HMW1<HMW2의 순서로 증가함) 제조함으로써 제조된다. 이러한 후자의 경우, LMW 중합체는 대체적으로 또한 가장 낮은 분자량의 중합체일 것이며, HMW1 또는 HMW2 중 어느 하나가 가장 높은 분자량의 중합체일 수 있다. 바람직하게는 HMW2가 가장 높은 공단량체 함량 및 가장 높은 분자량을 갖는다.
- [0428] 바람직한 방법에서, 제1의 고분자량 에틸렌 중합체를 제조하기 위한 중합 동안, 저분자량 에틸렌 중합체의 적어도 일부가 제2 반응기 중에 존재한다. 추가의 바람직한 방법에서, 저분자량 에틸렌 중합체의 오직 일부만이 제2 반응기 중에 존재한다. 바람직하게는 저분자량 에틸렌 중합체의 나머지 부분은 제3 반응기에서의 제2의 고분자량 에틸렌 중합체의 중합으로 바로 이송된다. 특히 바람직한 방법에서, 제2의 고분자량 에틸렌 중합체를 제조하기 위한 중합 동안, 저분자량 에틸렌 중합체 및 제1의 고분자량 에틸렌 중합체가 제3 반응기 중에 존재한다.
- [0429] 이러한 바람직한 방법에서, 반응기에 사용된, 본질적으로 모든 촉매가 바람직하게는 제1 (LMW) 반응기로 공급된다. 제1 반응기에 또한 바람직하게는 에틸렌, 선택적으로 α-올레핀 및 수소가 공급된다. 희석제가 또한 공급된다. 바람직하게는 제1 반응기에서 중합을 수행하기 위한 조건은 하기와 같다:

- [0430] 온도: 50 내지 270℃, 보다 바람직하게는 60 내지 120℃, 보다 더 바람직하게는 50 내지 100℃, 보다 더 바람직하게는 70 내지 90℃
- [0431] 압력: 1 내지 220 bar, 바람직하게는 1 내지 60 bar, 보다 바람직하게는 1 내지 35 bar, 보다 더 바람직하게는 5 내지 15 bar (헥산이 사용되는 경우) 및 15 내지 35 bar (이소부탄이 사용되는 경우)
- [0432] 에틸렌의 부분 압력: 1 내지 200 bar, 바람직하게는 1 내지 15 bar, 보다 바람직하게는 1 내지 10 bar, 보다 더 바람직하게는 2 내지 10 bar
- [0433] 체류 시간: 1분 내지 6시간, 바람직하게는 10분 내지 4시간, 보다 바람직하게는 15분 내지 1시간
- [0434] 희석제/용매: 희석제로서 C₄₋₁₀ 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄
- [0435] 반응기 내 수소 (H₂:에틸렌, mol/kmol): 0.1:1 내지 10:1, 바람직하게는 0.2:1 내지 4:1.
- [0436] 반응기 내 공단량체 (공단량체:에틸렌, mol/kmol): 0 내지 50:1, 바람직하게는 0 내지 10:1, 보다 바람직하게는 0.
- [0437] 바람직하게는 선택적인 공단량체는 1-부텐 또는 1-헥센이다.
- [0438] 제1 반응기에서의 중합은 바람직하게는 총 다중모드 폴리에틸렌의 30 내지 70 중량%, 보다 바람직하게는 35 내지 65 중량%, 보다 더 바람직하게는 40 내지 60 중량%, 가장 바람직하게는 45 내지 55 중량%를 제조한다.
- [0439] 제1 (LMW) 반응기로부터의 유동은 바람직하게는 제2 반응기로 향한다.
- [0440] 바람직하게는 유동의 100%가 제2 반응기로 향한다. 가장 휘발성인 성분은 바람직하게는 제1 반응기의 방출 유동으로부터 제거되어, 유동이 제2 반응기로 들어가기 전에 수소의 80% 초과, 보다 바람직하게는 수소의 적어도 90%, 보다 더 바람직하게는 수소의 100%가 제거되도록 한다.
- [0441] 제2 반응기에 에틸렌 및 선택적으로 α-올레핀 공단량체가 공급된다. 수소는 선택적으로 제2 반응기 내로 공급된다. 바람직하게는 희석제가 또한 제2 반응기 내로 공급된다. 바람직하게는 제2 반응기에서 중합을 수행하기 위한 조건은 하기와 같다:
- [0442] 온도: 50 내지 290℃, 바람직하게는 50 내지 100℃, 보다 바람직하게는 60 내지 100℃, 보다 더 바람직하게는 70 내지 90℃
- [0443] 압력: 1 내지 200 bar, 바람직하게는 1 내지 60 bar, 보다 바람직하게는 1 내지 15 bar, 보다 더 바람직하게는 2 내지 15 bar, 보다 더 바람직하게는 2 내지 10 bar, 예를 들어 5 내지 15 bar (헥산이 사용되는 경우) 및 15 내지 35 bar (이소부탄이 사용되는 경우)
- [0444] 에틸렌의 부분 압력: 0.2 내지 200 bar, 바람직하게는 0.5 내지 15 bar, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10 bar, 예를 들어 0.7 내지 8 bar
- [0445] 체류 시간: 1분 내지 4시간, 바람직하게는 10분 내지 4시간, 보다 바람직하게는 15분 내지 2시간, 보다 더 바람직하게는 15분 내지 1시간
- [0446] 희석제/용매: 희석제로서 C₄₋₁₀ 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄
- [0447] 반응기 내 수소 (H₂:에틸렌, mol/kmol): 0 내지 1:1, 바람직하게는 0 내지 0.2:1
- [0448] 반응기 내 공단량체 (공단량체:에틸렌, mol/kmol): 0.1:1 내지 200:1, 바람직하게는 1:1 내지 20:1.
- [0449] 바람직하게는 선택적인 공단량체는 1-부텐 또는 1-헥센이다.
- [0450] 제2 반응기에서, 바람직하게는 총 다중모드 폴리에틸렌의 30 내지 70 중량%, 보다 바람직하게는 35 내지 65 중량%, 보다 더 바람직하게는 40 내지 60 중량%, 가장 바람직하게는 40 내지 50 중량%가 제조된다.
- [0451] 바람직하게는 제2 반응기로부터 나오는 본질적으로 모든 유동이 제3 반응기 내로 공급된다. 임의의 수소는 바람직하게는 제거된다. 제3 반응기에 에틸렌 및 선택적으로 α-올레핀 공단량체가 공급된다. 수소가 또한 선택적으로 제3 반응기에 공급된다. 바람직하게는 희석제가 또한 제3 반응기에 공급된다. 바람직하게는 제3 반응기에서 중합을 수행하기 위한 조건은 하기와 같다:

- [0452] 온도: 50 내지 320℃, 보다 바람직하게는 50 내지 100℃, 보다 더 바람직하게는 60 내지 100℃, 보다 더 바람직하게는 70 내지 90℃
- [0453] 압력: 0.5 내지 220 bar, 보다 바람직하게는 1 내지 60 bar, 보다 더 바람직하게는 1 내지 10 bar, 바람직하게는 1.5 내지 7 bar, 보다 더 바람직하게는 5 내지 15 bar (헥산이 사용되는 경우) 및 15 내지 35 bar (이소부탄이 사용되는 경우)
- [0454] 에틸렌의 부분 압력: 0.2 내지 200 bar, 보다 바람직하게는 0.25 내지 10 bar, 보다 더 바람직하게는 0.3 내지 4 bar
- [0455] 체류 시간: 0.2분 내지 2시간, 바람직하게는 2분 내지 1시간, 보다 바람직하게는 5 내지 30분
- [0456] 희석제/용매: 희석제로서 C₄₋₁₀ 포화 알칸, 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄
- [0457] 반응기 내 수소 (H₂:에틸렌, mol/kmol): 0 내지 1:1, 바람직하게는 0 내지 0.2:1
- [0458] 반응기 내 공단량체 (공단량체:에틸렌, mol/kmol): 0.1:1 내지 200:1, 바람직하게는 10:1 내지 50:1.
- [0459] 바람직하게는 선택적인 공단량체는 1-부텐 또는 1-헥센이다.
- [0460] 제3 반응기 내 α-올레핀 공단량체 및 에틸렌 사이의 몰비는 제2 반응기 내 공단량체 및 에틸렌 사이의 몰비보다 바람직하게는 1.5 내지 20배, 보다 바람직하게는 2 내지 15배, 보다 더 바람직하게는 3 내지 10배 더 높다.
- [0461] 제3 반응기에서, 바람직하게는 총 다중모드 폴리에틸렌의 0.5 내지 30 중량%가 제조된다. 바람직하게는 총 다중모드 폴리에틸렌의 적어도 1.0 중량%, 예를 들어 1.2 중량% 또는 1.5 중량%가 제3 반응기에서 제조된다. 바람직하게는 총 다중모드 폴리에틸렌의 30 중량% 미만, 예를 들어 27 중량% 또는 25 중량%가 제3 반응기에서 제조된다. 특히 바람직하게는 총 다중모드 폴리에틸렌의 1 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 1.5 내지 15 중량%, 가장 바람직하게는 1.5 내지 9 중량%가 제조된다.
- [0462] 제3 반응기에서의 중합 후, 바람직하게는 원심분리 또는 플래싱(flashing)에 의해 다중모드 폴리에틸렌이 수득된다.
- [0463] 선택적으로, 제2 및 제3 반응기의 중합은 단일 반응기 셸(shell) 내에서 상이한 중합 조건으로 상이한 영역에서의 중합으로서 수행될 수 있다. 그러나, 이는 바람직하지는 않다.
- [0464] 제3의 바람직한 방법
- [0465] 본 발명의 추가의 바람직한 방법에서, 다중모드 폴리에틸렌은 이의 에틸렌 중합체 성분들을 차례로 저분자량 에틸렌 중합체, 제2의 고분자량 에틸렌 공중합체 및 이어서 제1의 고분자량 에틸렌 공중합체를 제조함으로써 제조된다.
- [0466] 이러한 바람직한 방법은 하기의 순차적 단계 (a) 내지 (c)를 포함한다:
- [0467] (a) 제1 반응기에서 에틸렌 및 선택적으로 α-올레핀 공단량체를 중합하여 저분자량 에틸렌 중합체 (LMW)를 제조하는 단계;
- [0468] (b) 제2 반응기에서 에틸렌 및 선택적으로 α-올레핀 공단량체를 중합하여 제2의 고분자량 에틸렌 공중합체 (HMW2)를 제조하는 단계; 및
- [0469] (c) 제3 반응기에서 에틸렌 및 선택적으로 α-올레핀 공단량체를 중합하여 제1의 고분자량 에틸렌 공중합체 (HMW1)를 제조하는 단계.
- [0470] 본 발명의 이러한 바람직한 방법에서, 다중모드 폴리에틸렌은 바람직하게는 이의 에틸렌 중합체 성분들을 가장 낮은 분자량, 가장 높은 분자량 및 이어서 제2의 가장 높은 분자량 (LMW/HMW2/HMW1)으로 차례로 (즉, 성분들의 분자량은 LMW<HMW1<HMW2의 순서로 증가함) 제조함으로써 제조된다. 본 발명의 추가의 바람직한 방법에서, 다중모드 폴리에틸렌은 이의 에틸렌 중합체 성분들을 가장 낮은 공단량체 함량, 가장 높은 공단량체 함량 및 이어서 제2의 가장 높은 공단량체 함량으로 차례로 (즉, 성분들의 공단량체 함량은 LMW<HMW1<HMW2의 순서로 증가함) 제조함으로써 제조된다. 이러한 후자의 경우, LMW 중합체는 대체적으로 또한 가장 낮은 분자량의 중합체일 것이며, HMW1 또는 HMW2 중 어느 하나가 가장 높은 분자량의 중합체일 수 있다. 바람직하게는 HMW2가 가장 높은 공단량체 함량 및 가장 높은 분자량을 갖는다.

- [0471] 이러한 바람직한 방법은 도 1에 도시되어 있으며, 이는 하기에 보다 상세히 논의된다.
- [0472] 바람직한 방법에서, 제2의 고분자량 에틸렌 중합체를 제조하기 위한 중합 동안, 저분자량 에틸렌 중합체의 적어도 일부가 제2 반응기 중에 존재한다. 추가의 바람직한 방법에서, 저분자량 에틸렌 중합체의 오직 일부분만이 제2 반응기 중에 존재한다. 바람직하게는 저분자량 에틸렌 중합체의 나머지 부분은 제3 반응기에서의 제1의 고분자량 에틸렌 중합체의 중합으로 바로 이송된다. 추가의 바람직한 방법에서, 제1의 고분자량 에틸렌 중합체를 제조하기 위한 중합 동안, 저분자량 에틸렌 중합체 및 제2의 고분자량 에틸렌 중합체가 제3 반응기 중에 존재한다.
- [0473] 이러한 바람직한 방법에서, 바람직하게는 반응기에 사용된, 본질적으로 모든 촉매가 제1 반응기로 공급된다. 바람직하게는 제1 반응기에 또한 에틸렌, 수소 및 선택적으로 α -올레핀 공단량체가 공급된다. 바람직하게는 희석제가 또한 제1 반응기로 공급된다. 바람직하게는 제1 반응기에서 중합을 수행하기 위한 조건은 하기와 같다:
- [0474] 온도: 50 내지 270°C, 보다 바람직하게는 50 내지 120°C, 보다 바람직하게는 50 내지 100°C, 보다 더 바람직하게는 70 내지 90°C
- [0475] 압력: 1 내지 220 bar, 바람직하게는 1 내지 70 bar, 보다 바람직하게는 3 내지 20 bar, 보다 더 바람직하게는 5 내지 15 bar (핵산이 사용되는 경우) 및 15 내지 35 bar (이소부탄이 사용되는 경우)
- [0476] 에틸렌의 부분 압력: 0.2 내지 200 bar, 보다 바람직하게는 0.5 내지 15 bar, 보다 더 바람직하게는 1 내지 10 bar, 예를 들어 2 내지 10 bar
- [0477] 체류 시간: 1분 내지 6시간, 바람직하게는 10분 내지 4시간, 보다 바람직하게는 15분 내지 2시간
- [0478] 희석제/용매: 희석제로서 C₄₋₁₀ 포화 알칸, 바람직하게는 핵산 또는 이소부탄
- [0479] 반응기 내 수소 (H₂:에틸렌, mol/kmol): 0.1:1 내지 10:1, 바람직하게는 0.2:1 내지 4:1.
- [0480] 반응기 내 공단량체 (공단량체:에틸렌, mol/kmol): 0 내지 50:1, 바람직하게는 0 내지 10:1, 보다 바람직하게는 0.
- [0481] 바람직하게는 선택적인 공단량체는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 또는 1-옥텐, 보다 바람직하게는 1-부텐 또는 1-헥센이다.
- [0482] 제1 반응기에서의 중합은 바람직하게는 총 다중모드 폴리에틸렌의 30 내지 70 중량%, 보다 바람직하게는 35 내지 65 중량%, 보다 더 바람직하게는 40 내지 60 중량%, 가장 바람직하게는 45 내지 55 중량%를 제조한다.
- [0483] 수소는 바람직하게는 제1 반응기로부터의 유동으로부터 제거된다. 제1 반응기로부터의 유동은, 예를 들어 수소를 제거한 후, 모두 제2 반응기로 이송될 수 있다. 그러나, 보다 바람직하게는 이는 제3 반응기로 바로 가는 것과 제2 반응기를 거쳐 가는 것으로 분할된다. 바람직하게는 유동의 5 내지 100%, 보다 바람직하게는 10 내지 70%, 가장 바람직하게는 15 내지 50%, 예를 들어 20 내지 40%는 제2 반응기를 거쳐 간다. 선택적으로, 원치 않는 화합물은 유동으로부터 제거된다. 가장 휘발성인 성분은 바람직하게는 제1 반응기의 방출 유동으로부터 제거되어, 예를 들어 유동이 제2 반응기로 들어가기 전에 수소의 96% 초과가 제거되며, 유동이 제3 반응기로 바로 들어가기 전에 수소의 80% 초과가 제거되도록 한다. 따라서, 제2 반응기로 들어가는 유동 및 제3 반응기로 바로 들어가는 유동은 주로 폴리에틸렌 및 희석제를 포함한다. 바람직하게는 유동이 분할되기 전에 실질적으로 모든 (예를 들어, 모든) 수소가 제거된다. 선택적인 분할은, 예를 들어 슬러리의 질량 유동(mass flow) 측정을 통한 제어를 사용하고/거나 용적식 공급기 또는 짧은 순서로 제2 및 제3 반응기 사이의 스위치 유동(switch flow)을 사용하여 달성될 수 있다.
- [0484] 제2 반응기에 에틸렌 및 선택적으로 α -올레핀 공단량체가 공급된다. 수소가 또한 선택적으로 제2 반응기에 공급된다. 공단량체 공급물의 상당한 분획은 바람직하게는 제3 반응기로부터의 비정제된 재순환 스트림이다. 바람직하게는 희석제가 제2 반응기로 공급된다. 바람직하게는 제2 반응기에서 중합을 수행하기 위한 조건은 하기와 같다:
- [0485] 온도: 50 내지 290°C, 바람직하게는 55 내지 120°C, 보다 바람직하게는 50 내지 100°C, 예를 들어 60 내지 100°C, 보다 더 바람직하게는 70 내지 90°C
- [0486] 압력: 0.5 내지 220 bar, 바람직하게는 0.75 내지 70 bar, 보다 바람직하게는 1 내지 50 bar, 보다 더 바람직

하계는 1 내지 16 bar, 예를 들어 5 내지 15 bar (헥산이 사용되는 경우) 및 15 내지 35 bar (이소부탄이 사용되는 경우)

- [0487] 에틸렌의 부분 압력: 0.2 내지 200 bar, 바람직하게는 0.3 내지 10 bar, 보다 바람직하게는 0.3 내지 4 bar
- [0488] 체류 시간: 0.2분 내지 1시간, 바람직하게는 1분 내지 1시간, 바람직하게는 2 내지 20분
- [0489] 희석제: 부재하거나 (기체상의 경우), 또는 희석제로서 C₄₋₁₀ 포화 알칸, 보다 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄, 보다 더 바람직하게는 희석제로서 헥산
- [0490] 반응기 내 수소 (H₂:에틸렌, mol/kmol): 0 내지 1:1, 바람직하게는 0 내지 0.2:1
- [0491] 반응기 내 공단량체 (공단량체:에틸렌, mol/kmol): 0.1:1 내지 200:1, 바람직하게는 10:1 내지 50:1.
- [0492] 바람직하게는 선택적인 공단량체는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 또는 1-옥텐, 가장 바람직하게는 1-부텐 또는 1-헥센이다.
- [0493] 제2 반응기에서, 바람직하게는 총 다중모드 중합체의 0.5 내지 30 중량%가 제조된다. 바람직하게는 총 다중모드 폴리에틸렌의 적어도 1.0 중량%, 예를 들어 1.2 중량% 또는 1.5 중량%가 제2 반응기에서 제조된다. 바람직하게는 총 다중모드 폴리에틸렌의 30 중량% 미만, 예를 들어 27 중량% 또는 25 중량%가 제2 반응기에서 제조된다. 특히 바람직하게는 총 다중모드 폴리에틸렌의 1 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 1.5 내지 15 중량%, 가장 바람직하게는 1.5 내지 9 중량%가 제조된다.
- [0494] 바람직하게는 제2 반응기로부터 나오는, 본질적으로 모든 중합체 유동이 제3 반응기 내로 공급된다. 이러한 유동은 주로 폴리에틸렌 및 희석제를 포함한다. 선택적으로, 휘발물질은 이것이 제3 반응기로 들어가기 전에 유동으로부터 부분적으로 제거되며, 예를 들어 휘발성 공단량체 (예를 들어, 1-부텐)가 유동으로부터 제거될 수 있다. 제2 반응기로 들어가지 않는, 제1 반응기로부터 나오는 임의의 중합체 유동은 또한 바람직하게는 제3 반응기 내로 공급된다.
- [0495] 제3 반응기에 에틸렌 및 선택적으로 α-올레핀 공단량체가 공급된다. 선택적으로, 수소가 제3 반응기로 공급된다. 희석제 또는 용매가 선택적으로 제3 반응기로 공급된다. 바람직하게는 상당한 양의 공단량체 공급물이 제2 반응기로부터 중합체와 함께 나온다. 바람직하게는 제3 반응기에서 중합을 수행하기 위한 조건은 하기와 같다:
- [0496] 온도: 50 내지 320°C, 바람직하게는 50 내지 120°C, 보다 바람직하게는 50 내지 100°C, 보다 더 바람직하게는 70 내지 90°C
- [0497] 압력: 1 내지 220 bar, 바람직하게는 1 내지 70 bar, 보다 바람직하게는 1 내지 50 bar, 보다 더 바람직하게는 1 내지 15 bar, 보다 더 바람직하게는 2 내지 10 bar, 예를 들어 5 내지 15 bar (헥산이 사용되는 경우) 및 15 내지 35 bar (이소부탄이 사용되는 경우)
- [0498] 에틸렌의 부분 압력: 0.4 내지 200 bar, 보다 바람직하게는 0.5 내지 15 bar, 보다 더 바람직하게는 0.5 내지 6 bar
- [0499] 체류 시간: 1분 내지 4시간, 바람직하게는 0.5 내지 4시간, 보다 바람직하게는 1 내지 2시간
- [0500] 희석제: 부재하거나 (기체상의 경우), 또는 희석제로서 C₄₋₁₀ 포화 알칸, 보다 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄, 보다 더 바람직하게는 희석제로서 헥산
- [0501] 반응기 내 수소 (H₂:에틸렌, mol/kmol): 0 내지 1:1, 바람직하게는 0 내지 0.2:1
- [0502] 반응기 내 공단량체 (공단량체:에틸렌, mol/kmol): 0.1:1 내지 200:1, 바람직하게는 1:1 내지 20:1.
- [0503] 바람직하게는 선택적인 공단량체는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 또는 1-옥텐, 보다 더 바람직하게는 1-부텐 또는 1-헥센이다.
- [0504] 공단량체/에틸렌의 몰비는 바람직하게는 제2 반응기에서의 몰비의 5 내지 90%, 보다 바람직하게는 제2 반응기에서의 몰비의 10 내지 40%이다.
- [0505] 제3 반응기에서, 바람직하게는 총 다중모드 중합체의 30 내지 70 중량%, 보다 바람직하게는 35 내지 65 중량%,

보다 더 바람직하게는 40 내지 60 중량%, 가장 바람직하게는 40 내지 50 중량%가 제조된다.

- [0506] 선택적으로, 제3 반응기를 떠나는 유동의 일부분 또는 부분이 제2 반응기로 재순환된다.
- [0507] 제3 반응기에서의 중합 후, 원심분리 또는 플래싱에 의해 폴리에틸렌이 수득된다.
- [0508] 다중모드 폴리에틸렌
- [0509] 파이프 및 필름 (예를 들어, 블로운 필름(blown film))과 같은 물품으로 가공하기 위한 최종 다중모드 폴리에틸렌은 종종 하기 상술되는 바와 같은 카본 블랙 및 착색제와 같은 첨가제를 함유할 것이며, 이는 전형적으로 폴리에틸렌 합성이 완료된 후 농축된 마스터배치로서 폴리에틸렌 내로 배합된다. 폴리에틸렌에 관한 하기 상세사항은 폴리에틸렌 그 자체를 지칭하며, 달리 명확히 나타내지 않는 한 임의의 추가의 첨가제를 포함하지 않는다.
- [0510] 다중모드 폴리에틸렌은 바람직하게는 이중모드 또는 삼중모드 분자량 분포를 갖는다. 보다 바람직하게는 다중모드 폴리에틸렌은 이중모드 분자량 분포를 갖는다. 폴리에틸렌의 다중모드성 및 넓은 분자량 분포는 중합체 특성들의 매력적인 균형이 달성될 수 있는 것을 보장한다. 특히, 이는, 높은 분자량 중합체가 달성되며, 따라서 파이프 제조에 적합한 폴리에틸렌을 제조하는 것을 보장한다. 이는, 비지지된 촉매는 에틸렌이 촉매의 활성 부위에 용이하게 접근하는 것을 제공하기 때문에 (이는 활성 부위에서의 높은 농도의 에틸렌이 달성될 수 있음을 의미함) 달성되는 것으로 생각된다. 바람직하게는 다중모드 폴리에틸렌은 다중모드 (예를 들어, 이중모드 또는 삼중모드) 조성을 갖는다.
- [0511] 다중모드 폴리에틸렌 중에 존재하는 에틸렌 단량체의 전체 양은 바람직하게는 50 내지 99.9 중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 99.5 중량%, 보다 더 바람직하게는 75 내지 99.0 중량%, 예를 들어 85 내지 98 중량%이다. 특히 바람직하게는 다중모드 폴리에틸렌 중 에틸렌 단량체의 전체 양은 92 내지 99.8 중량%, 보다 바람직하게는 98 내지 99.9 중량%이다.
- [0512] 본 발명의 다중모드 폴리에틸렌의 총 공단량체 함량은 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 보다 더 바람직하게는 0.2 내지 5 중량%, 보다 더 바람직하게는 0.3 내지 3 중량%이다. 중합체 중에 존재하는 주어진 단량체의 양이 특정 양인 것이 본원에서 언급되는 경우, 상기 단량체는 중합체 중에 반복 단위의 형태로 존재하는 것으로 이해되어야 한다. 통상의 기술자는 임의의 주어진 단량체에 대한 반복 단위가 무엇인지 용이하게 결정할 수 있다. 공단량체는 바람직하게는 1종 이상 (예를 들어, 1종)의 α -올레핀이다. 특히 바람직하게는 공단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 그러나, 바람직하게는, α -올레핀은 1-부텐이다.
- [0513] 공중합에, 특히 폴리에틸렌 파이프를 제조하기 위해 메탈로센 촉매를 사용하는 중요한 이점은, 지글러 나타 및 크롬 촉매와 비교하여 중합체 중 균일한 공단량체 혼입이 얻어지는 것이다. 메탈로센의 경우 개선된 공단량체 혼입 특성은 유의미하게 향상된다 (예를 들어, 폴리에틸렌 파이프 특성에 결정적인 영향을 갖는 중합체의 저속 균열 성장 및 신속한 균열 전파 거동).
- [0514] 본 발명의 다중모드 폴리에틸렌의 중량 평균 분자량 (M_w)은 바람직하게는 적어도 50,000 g/mol, 보다 바람직하게는 100,000 내지 250,000 g/mol (예를 들어, 110,000 내지 115,000 g/mol), 보다 더 바람직하게는 130,000 내지 225,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 140,000 내지 200,000 g/mol이다. 다중모드 폴리에틸렌의 M_n (수평균 분자량)은 바람직하게는 5,000 내지 40,000 g/mol (예를 들어, 7,000 내지 11,000 g/mol), 보다 바람직하게는 18,000 내지 40,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 20,000 내지 35,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 20,000 내지 30,000 g/mol이다. 다중모드 폴리에틸렌의 분자량 분포 (MWD)는 바람직하게는 1 내지 25, 보다 바람직하게는 2 내지 15, 보다 더 바람직하게는 5 내지 10이다. 이러한 유리한 특성들은 본 발명에 따른 다중모드 폴리에틸렌 파이프의 제조를 가능하게 한다.
- [0515] 다중모드 폴리에틸렌은 바람직하게는 3 g/10 min 미만, 보다 바람직하게는 0.2 g/10min 미만의 MFR_2 를 갖는다. 보다 더 바람직하게는 다중모드 폴리에틸렌은 0.005 내지 0.2, 보다 바람직하게는 0.0075 내지 0.2, 보다 더 바람직하게는 0.01 내지 0.1, 보다 더 바람직하게는 0.015 내지 0.05 g/10min의 MFR_2 를 갖는다. 다중모드 폴리에틸렌은 바람직하게는 10 g/10 min 미만, 보다 바람직하게는 1 g/10min 미만의 MFR_5 를 갖는다. 보다 더 바람직하게는 다중모드 폴리에틸렌은 0.05 내지 1, 보다 바람직하게는 0.01 내지 0.9, 보다 더 바람직하게는 0.1 내지 0.8, 보다 더 바람직하게는 0.3 내지 0.75 g/10min의 MFR_5 를 갖는다. 이는 파이프의 제조의 허용가능한 범위이며, 즉 이는 폴리에틸렌이 압출 성형될 수 있는 것을 보장한다.

- [0516] 다중모드 폴리에틸렌은 바람직하게는 120 내지 135℃, 보다 더 바람직하게는 125 내지 133℃, 보다 더 바람직하게는 127 내지 132℃의 용융 온도를 갖는다.
- [0517] 다중모드 폴리에틸렌은 바람직하게는 920 내지 980 kg/dm³의 밀도를 갖는다. 보다 바람직하게는 다중모드 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)이다. HDPE는 상대적으로 낮은 고유 중량(inherent weight), 그러나 높은 기계적 강도, 내부식성 및 내화학성 및 장기 안정성을 갖는 이점을 갖는다. 바람직하게는 다중모드 폴리에틸렌은 920 내지 970 kg/m³, 보다 바람직하게는 935 내지 963 kg/m³, 보다 더 바람직하게는 940 내지 960 kg/m³, 보다 더 바람직하게는 945 내지 955 kg/m³의 밀도를 갖는다. 바람직하게는 분말 형태의 다중모드 폴리에틸렌은 바람직하게는 250 내지 400 g/dm³, 보다 바람직하게는 250 내지 350 g/dm³, 보다 더 바람직하게는 250 내지 300 g/dm³의 부피 밀도를 갖는다.
- [0518] 본 발명의 다중모드 폴리에틸렌은 바람직하게는 0 내지 800 중량 ppm, 보다 바람직하게는 0 내지 600 중량 ppm, 보다 더 바람직하게는 0 내지 400 중량 ppm의 재 함량을 갖는다. 재는 전형적으로, 촉매, 공촉매 및 중합체 첨가제로부터 유도된 금속 산화물이다. 지지된 메탈로센 촉매의 경우, 전형적으로 실리카 또는 다른 관련된 무기 캐리어가 사용된다. 또한, 지지된 메탈로센 촉매는 전형적으로 낮은 중합 활성을 겪는다. 낮은 중합 활성과 조합된, 캐리어의 사용은 중합체 중 높은 재 함량 및 높은 국부적 불균일로 이어진다. 본원에 기술된 비지지된 촉매가 사용되는 경우, 중합체 중 상당히 더 낮은 재 함량 및 국부적 불균일이 얻어진다.
- [0519] 재는 촉매, 공촉매 및 촉매 첨가제의 나머지를 포함하는 중합체를 높은 온도로 가열함으로써 생성된다. 따라서, 재 수준은, 예를 들어 촉매에서의 캐리어의 사용에 의해 상당히 증가한다. 불행하게도, 형성되는 재는 중합체의 특성에 영향을 미칠 수 있다. 증가된 재 수준은 중합체 구조에서의 국부적 불균일을 증가시키며, 이는 종종 균열 및 파손을 의미하는 파이프에서의 기계적 고장으로 이어지고, 이는 특히 파이프의 저속 균열 성장 특성을 악화시킨다. 이들은 또한 내면 및 외면 상에 거칠기를 도입함 (이는, 예를 들어 액체의 유동성에 영향을 미침)으로써 파이프 외관 및 성능에 영향을 미친다. 또한, 높은 재 함량은 중합체의 전기적 특성에 영향을 미치며, 이는 보다 높은 전도성으로 이어진다.
- [0520] 중합의 제1 스테이지에서 제조된 제1 에틸렌 중합체 (모든 중합 방법)
- [0521] 제1 에틸렌 중합체는 메탈로센 중합체이며, 즉 이는 메탈로센 촉매화된 중합에 의해 제조된다.
- [0522] 다중모드 폴리에틸렌 중에 존재하는 제1 에틸렌 중합체는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌 공중합체일 수 있다. 바람직한 공중합체는 1종 이상 (예를 들어, 1종)의 α-올레핀 공단량체를 포함한다. 바람직한 α-올레핀 공단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는 α-올레핀은 1-부텐이다. 그러나, 바람직하게는, 제1 에틸렌 중합체는 에틸렌 단독중합체이다.
- [0523] 바람직하게는 제1 에틸렌 중합체는 제2 에틸렌 중합체 및 존재하는 경우 제3 에틸렌 중합체보다 더 낮은 저분자량 중합체이다.
- [0524] 제1 에틸렌 중합체의 중량 평균 분자량 (Mw)은 바람직하게는 10,000 내지 80,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 15,000 내지 60,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 20,000 내지 45,000 g/mol, 예를 들어 25,000 내지 40,000 g/mol이다. 제1 에틸렌 중합체의 Mn은 바람직하게는 5,000 내지 40,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 7,000 내지 20,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 8,000 내지 15,000 g/mol, 예를 들어 10,000 g/mol이다. 제1 에틸렌 중합체의 MWD (Mw/Mn)는 바람직하게는 1.8 내지 5.0, 보다 더 바람직하게는 2.0 내지 4.0, 보다 더 바람직하게는 2.3 내지 3.5이다.
- [0525] 바람직하게는 제1 에틸렌 중합체는 10 내지 1000 g/10min, 보다 더 바람직하게는 50 내지 600 g/10min, 보다 더 바람직하게는 150 내지 500 g/10min, 보다 더 바람직하게는 250 내지 350 g/10min의 MFR₂를 갖는다.
- [0526] 바람직하게는 제1 에틸렌 중합체는 960 내지 975 kg/m³, 보다 바람직하게는 965 내지 974 kg/m³, 보다 더 바람직하게는 969 내지 972 kg/m³의 밀도를 갖는다.
- [0527] 제1 에틸렌 중합체는 바람직하게는 128 내지 135℃, 보다 더 바람직하게는 130 내지 134.5℃, 보다 더 바람직하게는 132 내지 134℃의 용융 온도를 갖는다.
- [0528] 다중모드 폴리에틸렌 중 존재하는 제1 에틸렌 중합체의 양은 바람직하게는 1 내지 65 중량%, 보다 바람직하게는

10 내지 60 중량%, 보다 더 바람직하게는 30 내지 55 중량%, 보다 더 바람직하게는 40 내지 50 중량%이며, 여기서 중량%는 폴리에틸렌의 중량을 기준으로 한다.

- [0529] 중합의 제2 스테이지에서 제조된 제2 에틸렌 중합체 (2개 스테이지의 중합 방법)
- [0530] 제2 에틸렌 중합체는 메탈로센 중합체이며, 즉 이는 메탈로센 촉매화된 중합에 의해 제조된다.
- [0531] 다중모드 폴리에틸렌 중 존재하는 제2 에틸렌 중합체는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌 공중합체일 수 있지만, 바람직하게는 에틸렌 공중합체이다. 바람직한 공중합체는 1종 이상 (예를 들어, 1종)의 α -올레핀 공단량체를 포함한다. 바람직한 α -올레핀 공단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는 α -올레핀은 1-부텐이다. 바람직하게는 α -올레핀 공단량체의 양은 0.3 내지 8 중량%이다.
- [0532] 제2 에틸렌 중합체의 중량 평균 분자량 (M_w)은 바람직하게는 150,000 내지 700,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 200,000 내지 600,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 300,000 내지 500,000 g/mol이다. 제2 에틸렌 중합체의 M_n 은 바람직하게는 20,000 내지 350,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 50,000 내지 200,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 80,000 내지 150,000 g/mol이다. 제2 에틸렌 중합체의 MWD (M_w/M_n)는 바람직하게는 2 내지 8, 보다 더 바람직하게는 2.5 내지 5이다.
- [0533] 바람직하게는 제2 에틸렌 중합체는 0.3 내지 4 g/10min, 보다 더 바람직하게는 0.5 내지 3.5 g/10min, 보다 더 바람직하게는 1 내지 2.5 g/10min의 MFR_{21} 을 갖는다. 바람직하게는 제2 에틸렌 중합체는 0.02 내지 0.04 g/10min, 보다 더 바람직하게는 0.025 내지 0.035 g/10min의 MFR_5 를 갖는다.
- [0534] 바람직하게는 제2 에틸렌 중합체는 890 내지 940 kg/m³, 보다 바람직하게는 900 내지 935 kg/m³, 보다 더 바람직하게는 910 내지 930 kg/m³의 밀도를 갖는다.
- [0535] 다중모드 폴리에틸렌 중 존재하는 제2 에틸렌 중합체의 양은 바람직하게는 35 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 40 내지 85 중량%, 보다 더 바람직하게는 45 내지 70 중량%, 보다 더 바람직하게는 50 내지 60 중량%이며, 여기서 중량%는 폴리에틸렌의 중량을 기준으로 한다.
- [0536] 3개 스테이지의 중합 방법에서 제조된 HMW1 중합체
- [0537] HMW1 중합체는 메탈로센 중합체이며, 즉 이는 메탈로센 촉매화된 중합에 의해 제조된다.
- [0538] 다중모드 폴리에틸렌 중 존재하는 HMW1 중합체는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌 공중합체일 수 있지만, 바람직하게는 에틸렌 공중합체이다. 바람직한 공중합체는 1종 이상 (예를 들어, 1종)의 α -올레핀 공단량체를 포함한다. 바람직한 α -올레핀 공단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는 α -올레핀은 1-부텐이다. 바람직하게는 α -올레핀 공단량체의 양은 0.3 내지 2.5 중량%이다.
- [0539] HMW1 중합체의 중량 평균 분자량 (M_w)은 바람직하게는 200,000 내지 700,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 250,000 내지 600,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 300,000 내지 500,000 g/mol이다. HMW1 중합체의 M_n 은 바람직하게는 25,000 내지 350,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 50,000 내지 200,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 80,000 내지 150,000 g/mol이다. HMW1 중합체의 MWD (M_w/M_n)는 바람직하게는 2 내지 8, 보다 더 바람직하게는 2.5 내지 5이다.
- [0540] 바람직하게는 HMW1 중합체는 0.3 내지 4 g/10min, 보다 더 바람직하게는 0.5 내지 3.5 g/10min, 보다 더 바람직하게는 1 내지 2.5 g/10min의 MFR_{21} 을 갖는다. 바람직하게는 HMW1 중합체는 0.02 내지 0.04 g/10min, 보다 더 바람직하게는 0.025 내지 0.035 g/10min의 MFR_5 를 갖는다.
- [0541] 바람직하게는 HMW1 중합체는 890 내지 930 kg/m³, 보다 바람직하게는 900 내지 925 kg/m³, 보다 더 바람직하게는 910 내지 920 kg/m³의 밀도를 갖는다.
- [0542] 다중모드 폴리에틸렌 중 존재하는 HMW1 중합체의 양은 바람직하게는 30 내지 70 중량%, 보다 바람직하게는 35 내지 65 중량%, 보다 더 바람직하게는 40 내지 60 중량%, 보다 더 바람직하게는 40 내지 50 중량%이며, 여기서 중량%는 폴리에틸렌의 중량을 기준으로 한다.

- [0543] 3개 스테이지의 중합 방법에서 제조된 HMW2 중합체
- [0544] HMW2 중합체는 메탈로센 중합체이며, 즉 이는 메탈로센 촉매화된 중합에 의해 제조된다.
- [0545] 다중모드 폴리에틸렌 중 존재하는 HMW2 중합체는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌 공중합체일 수 있지만, 바람직하게는 에틸렌 공중합체이다. 바람직한 공중합체는 1종 이상 (예를 들어, 1종)의 α -올레핀 공단량체를 포함한다. 바람직한 α -올레핀 공단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는 α -올레핀은 1-부텐이다. 바람직하게는 α -올레핀 공단량체의 양은 2 내지 10 중량%이다.
- [0546] HMW2 중합체의 중량 평균 분자량 (M_w)은 바람직하게는 300,000 내지 1,000,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 400,000 내지 800,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 500,000 내지 750,000 g/mol이다. HMW2 중합체의 M_n 은 바람직하게는 40,000 내지 500,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 50,000 내지 300,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 70,000 내지 250,000 g/mol이다. HMW2 중합체의 MWD (M_w/M_n)는 바람직하게는 2 내지 8, 보다 더 바람직하게는 2.5 내지 5이다.
- [0547] 바람직하게는 HMW2 중합체는 0.0075 내지 1 g/10min의 MFR₂₁을 갖는다.
- [0548] 바람직하게는 HMW2 중합체는 890 내지 925 kg/m³, 보다 바람직하게는 900 내지 920 kg/m³, 보다 더 바람직하게는 905 내지 915 kg/m³의 밀도를 갖는다.
- [0549] 다중모드 폴리에틸렌 중 존재하는 HMW2 중합체의 양은 바람직하게는 0.5 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 1.0 내지 25 중량%, 보다 더 바람직하게는 1.5 내지 15 중량%, 보다 더 바람직하게는 1.5 내지 9 중량%이며, 여기서 중량%는 폴리에틸렌의 중량을 기준으로 한다.
- [0550] 하류 가공
- [0551] 최종 다중모드 폴리에틸렌이 슬러리 반응기로부터 수득될 때, 중합체는 그로부터 제거되며, 회석제는 바람직하게는 플래싱 또는 여과에 의해 이로부터 분리된다. 회석제 및 임의의 비전환된 공단량체의 상당 부분은 바람직하게는 중합 반응기(들)로 다시 재순환된다. 바람직하게는 이어서 중합체는 건조된다 (예를 들어, 반응기로부터 액체 및 기체의 잔류물을 제거하기 위해). 선택적으로, 중합체는 탈회(deashing) 단계, 즉 알콜 (선택적으로 탄화수소 액체와 혼합됨) 또는 물로의 세척에 가해진다. 바람직하게는 탈회 단계가 존재하지 않는다.
- [0552] 폴리에틸렌이 어려움 없이 취급될 수 있도록 하기 위해, 중합 공정 내에서뿐만 아니라 하류에서, 반응기로부터의 폴리에틸렌은 바람직하게는 높은 부피 밀도의 상대적으로 큰 입자를 가짐으로써 자유-유동 상태이다.
- [0553] 폴리에틸렌은 바람직하게는 압출되어, 펠릿으로 과립화된다. 바람직하게는 중합으로부터의 펠릿화 압출기 배출구까지의 상기 공정은 불활성 (예를 들어, N₂) 기체 분위기 하에 수행된다.
- [0554] 바람직하게는 산화방지제 (공정 안정화제 및 장기간 산화방지제)가 다중모드 폴리에틸렌에 첨가된다. 산화방지제로서, 이러한 목적으로 알려져 있는 모든 유형의 화합물, 예컨대 입체 장애 또는 반-장애(semi-hindered) 페놀, 방향족 아민, 지방족 입체 장애 아민, 유기 포스페이트 및 황-함유 화합물 (예를 들어, 티오에테르)이 사용될 수 있다. 다른 첨가제 (블로킹방지제(antiblock), 컬러 마스터배치, 정전기방지제, 슬립제(slip agent), 충전제, UV 흡수제, 윤활제, 산 중화제 및 플루오로엘라스토머 및 다른 중합체 가공제)가 선택적으로 중합체에 첨가될 수 있다.
- [0555] 다중모드 폴리에틸렌을 파이프의 제조에 사용하고자 하는 경우, 안료 (예를 들어, 카본 블랙)가 바람직하게는 압출 전에 첨가된다. 안료는 바람직하게는 마스터 배치의 형태로 첨가된다.
- [0556] 추가의 첨가제 (예를 들어, 중합체 가공제 또는 블로킹방지제)는 다중모드 폴리에틸렌의 펠릿화 후에 첨가될 수 있다. 이러한 경우, 첨가제는 바람직하게는 마스터배치, 및 예를 들어 파이프와 같은 물품으로 성형되기 전에 그와 혼합된 펠릿으로서 사용된다.
- [0557] 응용분야
- [0558] 상기 정의된 바와 같은 방법에 의해 수득가능한 (예를 들어, 수득되는) 다중모드 폴리에틸렌은 본 발명의 추가의 측면을 형성한다. 다중모드 폴리에틸렌의 바람직한 특성은 중합 방법에 관하여 상기 제시된 바와 같다.

- [0559] 메탈로센 다중모드 폴리에틸렌은 하기를 포함한다:
- [0560] i) 다중모드 분자량 분포;
- [0561] ii) 적어도 100,000 g/mol의 분자량;
- [0562] iii) 3 미만, 보다 바람직하게는 0.2 g/10min 미만의 MFR₂;
- [0563] iv) 10 미만, 보다 바람직하게는 1 g/10min 미만의 MFR₅;
- [0564] v) 적어도 250 g/dm³의 부피 밀도; 및
- [0565] vi) 800 중량 ppm 미만의 재 함량.
- [0566] 바람직하게는 다중모드 폴리에틸렌은 100,000 내지 250,000 g/mol (예를 들어, 110,000 내지 115,000 g/mol), 보다 더 바람직하게는 130,000 내지 225,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 140,000 내지 200,000 g/mol의 Mw를 갖는다.
- [0567] 바람직하게는 다중모드 폴리에틸렌은 5000 내지 40,000 g/mol (예를 들어, 7,000 내지 11,000 g/mol), 보다 바람직하게는 18,000 내지 40,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 20,000 내지 35,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 20,000 내지 30,000 g/mol의 Mn를 갖는다.
- [0568] 바람직하게는 다중모드 폴리에틸렌은 1 내지 25, 바람직하게는 2 내지 15, 보다 더 바람직하게는 5 내지 10의 MWD를 갖는다.
- [0569] 바람직하게는 다중모드 폴리에틸렌은 0.005 내지 0.2, 보다 바람직하게는 0.0075 내지 0.2, 보다 더 바람직하게는 0.01 내지 0.1, 보다 더 바람직하게는 0.015 내지 0.05 g/10min의 MFR₂를 갖는다.
- [0570] 바람직하게는 다중모드 폴리에틸렌은 0.05 내지 1, 보다 바람직하게는 0.01 내지 0.9, 보다 더 바람직하게는 0.1 내지 0.8, 보다 더 바람직하게는 0.3 내지 0.75 g/10min의 MFR₅를 갖는다.
- [0571] 바람직하게는 다중모드 폴리에틸렌은 920 내지 970 kg/m³, 보다 바람직하게는 935 내지 963 kg/m³, 보다 더 바람직하게는 940 내지 960 kg/m³, 보다 더 바람직하게는 945 내지 955 kg/m³의 밀도를 갖는다.
- [0572] 바람직하게는 다중모드 폴리에틸렌, 바람직하게는 분말 형태의 다중모드 폴리에틸렌은 250 내지 400 g/dm³, 보다 바람직하게는 250 내지 350 g/dm³, 보다 더 바람직하게는 250 내지 300 g/dm³의 부피 밀도를 갖는다.
- [0573] 바람직하게는 다중모드 폴리에틸렌은 0 내지 800 중량 ppm, 보다 바람직하게는 0 내지 600 중량 ppm, 보다 더 바람직하게는 0 내지 400 중량 ppm의 재 함량을 갖는다.
- [0574] 다중모드 폴리에틸렌은 바람직하게는 압출에, 보다 바람직하게는 파이프 압출에 사용된다. 파이프의 제조 방법은 하기를 포함한다:
- [0575] i) 상기 정의된 바와 같은 방법에 의해 다중모드 폴리에틸렌을 제조하는 단계; 및
- [0576] ii) 상기 다중모드 폴리에틸렌을 압출하여 파이프를 제조하는 단계.
- [0577] 본 발명의 다중모드 폴리에틸렌은 압출 또는 성형 (예를 들어, 블로우 성형 또는 사출 성형)에 사용될 수 있다. 따라서, 다중모드 폴리에틸렌은 파이프, 필름 및 용기를 포함하는 넓은 범위의 물품의 제조에 사용될 수 있다.
- [0578] 바람직하게는 다중모드 폴리에틸렌은 파이프 응용분야에 사용된다. 바람직하게는 이는, 예를 들어 PE80 또는 PE100 표준에 따른 HDPE 파이프에 사용된다. 상기 파이프는, 예를 들어 물 및 기체 분포, 하수관, 폐수, 농업적 용도, 슬러리, 화학물질 등에 사용될 수 있다.
- [0579] 본 발명은 이제 하기 비제한적인 실시예 및 도면에 관하여 기술될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0580] 도 1은 본 발명의 방법의 모식도이고;

도 2는 E1-RII (상부) 및 E2-RII (하부)로부터의 프레스된 얇은 필름 샘플의 광학 현미경 사진을 나타내고;
 도 3은 C1-RII로부터의 프레스된 얇은 필름 샘플의 광학 현미경 사진을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0581] 실시예
- [0582] 중합체에 대한 결정 방법
- [0583] 달리 나타내지 않는 한, 다음의 파라미터들을 하기 표로 나타낸 바와 같이 중합체 샘플 상에서 측정하였다.
- [0584] 용융 지수 (MFR₂ 및 MFR₅)를 각각 2.16 및 5.0 kg의 하중에서 ISO 1133에 따라 측정하였다. 측정은 190°C에서 이루어졌다.
- [0585] 분자량 및 분자량 분포 Mn, Mw 및 MWD를 하기 방법에 따라 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정하였다: 중량 평균 분자량 Mw 및 분자량 분포 (MWD = Mw/Mn; 여기서 Mn은 수 평균 분자량이고, Mw는 중량 평균 분자량임)는 ISO 16014-4:2003을 기초로 한 방법에 의해 측정하였다. 굴절률 검출기 및 온라인 점도계를 구비한 Waters Alliance GPCV2000 기기를 160°C 및 1 ml/min의 일정한 유량에서 1 PLgel GUARD + 3 PLgel MIXED-B 및 용매로서의 1,2,4-트리클로로벤젠 (TCB; 250 mg/l의 2,6-디tert부틸-4-메틸-페놀로 안정화됨)과 함께 사용하였다. 분석당 206 μl의 샘플 용액을 주입하였다. 0.58 kg/mol 내지 7500 kg/mol 범위의 15종의 좁은 분자량 분포의 폴리스티렌 (PS) 표준물로의 만능 교정 (ISO 16014-2:2003에 따름)을 사용하여 칼럼 세트를 교정하였다. 이러한 표준물은 Polymer Labs로부터의 것이며, 1.02 내지 1.10의 Mw/Mn을 가졌다. 폴리스티렌 및 폴리에틸렌에 대해 Mark Houwink 상수를 사용하였다 (K: 0.19 x 10⁻⁵ dl/g 및 a: 0.655 (PS의 경우), 및 K: 3.9 x 10⁻⁴ dl/g 및 a: 0.725 (PE의 경우)). GPC 기기 내로의 샘플링에 앞서 0.5 내지 3.5 mg의 중합체를 4 ml의 안정화된 TCB (이동상과 동일함) 중에 용해시키고 (140°C에서), 이따금씩 진탕시키면서 3시간 동안 140°C에서 유지하고, 추가 1시간 동안 160°C에서 유지함으로써 모든 샘플을 제조하였다.
- [0586] ISO 1183:1987 (E), 방법 D에 따라 구배 액체로서 이소프로판올-물을 사용하여 재료의 밀도를 측정하였다. 샘플을 결정화시킬 때 플라크(plaque)의 냉각 속도는 15°C/min이었다. 상태조절 시간은 16시간이었다.
- [0587] 평행 플레이트 기하구조, 25 mm 직경 플레이트 및 1.2 mm 틈(gap)을 갖는 Rheometrics RDA II 동적 레오미터를 사용하여 ISO 6721-10에 따라 질소 분위기 하에 190°C에서 주파수 스위프(frequency sweep)에 의해 중합체의 레올로지를 결정하였다. 측정은 복소 점도 (η*)와 함께 저장 탄성률 (G'), 손실 탄성률 (G'') 및 복소 탄성률 (G*) (모두 주파수 (ω)의 함수로서)를 제공하였다. 이러한 파라미터는 하기에 관한 것이다: 임의의 주파수 ω의 경우, 복소 탄성률: G* = (G'² + G''²)^{1/2}. 복소 점도: η* = G*/ω. 탄성률에 사용된 단위(denomination)는 Pa (또는 kPa)이고, 점도의 경우 Pa s 및 주파수 (1/s)이다. η*_{0.05}는 0.05 s⁻¹의 주파수에서의 복소 점도이고, η*₂₀₀은 200 s⁻¹에서의 복소 점도이다. 실증적인 Cox-Merz 규칙에 따르면, 주어진 중합체 및 온도에 대해, 이러한 동적 방법에 의해 측정된 주파수의 함수로서의 복소 점도는 정상 상태 유동 (예를 들어, 모세관)에 대한 전단 속도의 함수로서의 점도와 동일하다. 다분산 지수 (PI)는 G' = G''인 교차점이다.
- [0588] 중합 활성화 (kg PE/mol 금속 * h)은 중합체 수율, 메탈로센 착물의 몰 수준 및 반응기에서의 체류 시간을 기초로 각각의 중합 스테이지에서 계산되었다.
- [0589] 중합 생산성 (kg PE/mol 금속)은 중합체 수율 및 메탈로센 착물의 몰 수준을 기초로 각각의 중합 스테이지에서 계산되었다.
- [0590] 총 활성화 및 총 생산성은 중합체 수율 및 각각의 반응기에서의 체류 시간을 기초로 하며, 상이한 스테이지 사이에 반응기로부터 취한 중합체 샘플을 또한 고려한다.
- [0591] 본원에 사용된 부피 밀도는 중합체 분말 상에서 측정된다. 분말의 부피 밀도 (느슨한 부피 밀도(loose bulk density))는 아직 손대지 않은(untapped) 분말 샘플의 질량 및 이의 부피 (g/dm³)의 비이다. 중합체 분말의 부피 밀도는, 약 100 g의 분말 샘플을 측정하고, 이를 인증 부피(certified volume)를 갖는 100 ml의 실린더 내로 갈때기를 통해 자유롭게 유동하도록 하고, 분말 중량을 측정함으로써 결정되었다.
- [0592] 중합체의 입자 크기는 Malvern Mastersizer 2000을 사용함으로써 건조 분말로부터 분석하였다.

- [0593] 입자 크기 분포의 경우, 중앙값은 d50으로 명명된다. d50은 집단의 절반이 이러한 값 아래에 있는 경우의 직경으로서 정의된다. 유사하게, 분포의 90 퍼센트가 d90 아래에 있고, 집단의 10 퍼센트가 d10 아래에 있다.
- [0594] 중합체 샘플의 재 함량은 중합체를 ISO 3451-1에 따라 마이크로웨이브 오븐 내 650°C에서 20분 동안 가열함으로써 측정하였다.
- [0595] 중합체 샘플의 외래 입자 함량은 프레스된 얇은 필름 샘플 상에서 광학 현미경 (Leica MZ16a; 대비 모드: 투과된 명시야/암시야)을 사용하여 분석하였다. 샘플은, 1 그램의 중합체 분말을 용융시키고, 이를 2개의 Mylar 시트 사이의, 대략 200 μm의 두께를 갖는 필름에 열간 프레스링(hot-pressing)함으로써 제조하였다. 외래 입자의 정량화는 프레스된 얇은 필름 샘플 (3.3 x 2.5 mm) 상에서의 화상 분석에 의해 수행하였다.
- [0596] Al/Me는 중합에서의, 알루미늄산 중 알루미늄 대 메탈로센의 금속 이온 (예를 들어, Zr)의 비 (mol/mol)이다. 알루미늄 수준은 MAO로부터 계산하였고, 금속 수준은 메탈로센 착물로부터 계산하였다.
- [0597] 실험 및 결과
- [0598] 실험적
- [0599] 하기 비지지된 단일 부위의 촉매를 중합에 사용하였다:
- [0600] 디메틸규소 (시클로펜타디에닐 헥사메틸인데닐) 지르코늄 디클로라이드, $^{Me_2}SB(Cp,I^*)ZrCl_2$ (Mw=483 g/mol);
- [0601] 메틸시클로펜타디에닐 퍼메틸펜탈레닐 지르코늄 클로라이드, $Pn^*ZrCp^{Me}Cl$ (Mw=392 g/mol).
- [0602] 참조물로서, 2종의 지지된 단일 부위의 촉매를 사용하였다. 상기 촉매는 다음과 같다:
- [0603] · 비교 촉매 1: 지지된 디메틸규소 (시클로펜타디에닐 헥사메틸인데닐) 지르코늄 디클로라이드 메탈로센 착물. 이러한 촉매는 W093/023439에 기술된 방법에 따라 합성하였다.
- [0604] · 비교 촉매 2: 지지된 메틸시클로펜타디에닐 퍼메틸펜탈레닐 지르코늄 클로라이드 메탈로센 착물. 이러한 촉매는 W093/023439에 기술된 방법에 따라 합성하였다.
- [0605] 중합은 교반기 및 온도 제어 시스템이 장착된 3.5 리터의 반응기에서 수행하였다. 모든 수행 시, 동일한 공단량체 공급 시스템을 사용하였다. 절차는 하기 단계로 이루어졌다:
- [0606] 저분자량 에틸렌 중합체의 중합:
- [0607] 반응기를 질소로 퍼징하고, 110°C로 가열하였다. 이어서, 1200 ml의 액체 희석제를 반응기에 첨가하고, 교반을 시작하였다; 270 rpm. 반응기 온도는 80°C였다. 이어서, 비지지된 단일 부위의 촉매 및 메틸알루미늄옥산 (MAO)을 5분 동안 사전 접촉시키고, 300 ml의 희석제와 함께 반응기 내로 로딩하였다. 이어서, 에틸렌 및 수소를 공급하여 특정 총 압력을 얻었다. 이어서, 에틸렌 및 수소를 지속적으로 공급하였다. 충분한 양의 분말이 제조되었을 때, 중합을 중지시키고, 핵산을 증발시켰다.
- [0608] 고분자량 에틸렌 중합체의 중합:
- [0609] 이어서, 1500 ml의 액체 희석제를 반응기에 첨가하고, 교반을 시작하였다; 270 rpm. 반응기 온도는 80°C였다. 이어서, 에틸렌, 수소 및 1-부텐을 공급하여 특정 총 압력을 얻었다. 이어서, 에틸렌, 수소 및 1-부텐을 지속적으로 공급하였다. 충분한 양의 분말이 제조되었을 때, 중합을 중지시키고, 핵산을 증발시켰다.
- [0610] 2종의 비교 이중모드 중합을 또한 수행하였다. 제1 비교 중합 (C1)은, 비지지된 메탈로센 촉매 및 MAO를 사용하는 것 대신에, 디메틸규소 (시클로펜타디에닐 헥사메틸인데닐) 지르코늄 디클로라이드 메탈로센 착물을 갖는 지지된 촉매를 사용한 것을 제외하고 상기와 동일한 방식으로 수행하였다. 제2 비교 중합 (C2)은, 비지지된 메탈로센 촉매 및 MAO를 사용하는 것 대신에, 지지된 촉매를 사용한 것을 제외하고 상기와 동일한 방식으로 수행하였다.
- [0611] 중합 절차의 추가의 상세사항 및 생성된 폴리에틸렌 중합체의 상세사항은 하기 표 1에 요약되어 있으며, 여기서 RI는 제1 반응기에서의 중합 및 생성물을 지칭하고, RII는 제2 반응기에서의 중합, 및 제1 및 제2 반응기의 생성물 (이는 최종 폴리에틸렌 생성물임)을 지칭한다.
- [0612] 결과

- [0613] 실시예 1 (E1) 및 비교 실시예 1 (C1)에서 수행된 중합은 거의 동일한 조건 하에 그리고 동일한 촉매 (실시예 1에서는 비교 실시예 1에서와 같이 지지되지보다는 촉매가 비지지된 것임을 제외함)를 사용한 것이다. 중합은 높은 MW의 이중모드 중합체를 제조하기 위해 제2 스테이지에서 수소를 사용하지 않고 수행되었다.
- [0614] 하기 표 1에서의 실시예 1 및 비교 실시예 1에 대한 결과의 비교는 다음과 같다:
- [0615] · 이중모드 중합에서 비지지된 촉매의 사용은, 그 외에는 동일한 조건 하의 동일한 촉매의 지지된 버전으로의 중합보다 유의미하게 더 낮은 재 함량 (750 대 6930 중량 ppm)을 갖는 폴리에틸렌을 제조하였다.
- [0616] · 이중모드 중합에서 비지지된 촉매의 사용은, 그 외에는 동일한 조건 하의 동일한 촉매의 지지된 버전으로의 중합보다 유의미하게 더 낮은 겔을 갖는 폴리에틸렌을 제조하였다.
- [0617] · 이중모드 중합에서 비지지된 촉매의 사용은, 그 외에는 동일한 조건 하의 동일한 촉매의 지지된 버전으로의 중합보다 더 높은 총 촉매 생산성 (69,552 대 42,900 kg PE/mol 금속)을 낳았다.
- [0618] · 이중모드 중합에서 비지지된 촉매의 사용은 놀랍게도 어떠한 반응기 오염도 유발하지 않았다.
- [0619] 실시예 2 (E2) 및 비교 실시예 2 (C2)에서 수행된 중합은 거의 동일한 조건 하에 그리고 동일한 촉매 (실시예 1에서는 비교 실시예 1에서와 같이 지지되지보다는 촉매가 비지지된 것임을 제외함)를 사용한 것이다. 중합은 높은 MW의 이중모드 중합체를 제조하기 위해 제2 스테이지에서 수소를 사용하지 않고 수행되었다.
- [0620] 하기 표 1에서의 실시예 2 및 비교 실시예 2에 대한 결과의 비교는 다음과 같다:
- [0621] · 이중모드 중합에서 비지지된 촉매의 사용은, 그 외에는 동일한 조건 하의 동일한 촉매의 지지된 버전으로의 중합보다 유의미하게 더 낮은 재 함량 (800 대 12,200 중량 ppm)을 갖는 폴리에틸렌을 제조하였다.
- [0622] · 이중모드 중합에서 비지지된 촉매의 사용은, 그 외에는 동일한 조건 하의 동일한 촉매의 지지된 버전으로의 중합보다 유의미하게 더 낮은 겔을 갖는 폴리에틸렌을 제조하였다.
- [0623] · 이중모드 중합에서 비지지된 촉매의 사용은, 그 외에는 동일한 조건 하의 동일한 촉매의 지지된 버전으로의 중합보다 더 높은 총 촉매 생산성 (38,329 대 30,500 kg PE/mol 금속)을 낳았다.
- [0624] · 이중모드 중합에서 비지지된 촉매의 사용은 놀랍게도 어떠한 반응기 오염도 유발하지 않았다.
- [0625] 도 2는 실시예 1 E1-R11 (상부) 및 실시예 2 E2-R11 (하부)로부터의 프레스된 얇은 필름 샘플의 광학 현미경 사진을 나타낸다. 이러한 도면으로부터, 제조된 필름은 매우 높은 수준의 균일성을 갖는다는 것이 명확하다.
- [0626] 도 3은 비교 실시예 C1-R11로부터의 프레스된 얇은 필름 샘플의 광학 현미경 사진을 나타낸다. 이러한 도면으로부터, 제조된 필름은 불량한 균일성을 갖는다는 것이 명확하다.
- [0627] 따라서, 결과의 비교는, 비지지된 단일 부위의 촉매를 사용한 경우, 샘플 플레이트 상에서 외래 입자가 발견되지 않았음을 나타낸다. 그 외에는 동일한 조건 하의 동일한 촉매의 지지된 버전을 사용한 경우, 광학 현미경을 사용하여 샘플 플레이트 상에서 다량의 외래 입자 (실리카)가 발견되었다.

실시예/ 실험 번호	E1-R1	E1-R11	E2-R1	E2-R11	C1-R1	C1-R11	C2-R1	C2-R11
축대 유형	비지그된 축대 SB(Cp,1*)ZrCl ₂		비지그된 축대 Pr*ZrCpMeCl		지그된 축대 SB(Cp,1*)ZrCl ₂		지그된 축대 Pr*ZrCpMeCl	
작물의 Mw	483	483	392	392	483	483	392	392
Al/Me	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
작물 양 (mg)	2.5	2.5	4.5	4.5				
작물 양 (mmol)	0.005	0.005	0.011	0.011	0.0037	0.0037	0.0046	0.0046
MAO 양 (gram)	1.025	1.025	2.272	2.272				
MAO 양 (ml)	1.14	1.14	2.53	2.52				
고형 축대 양					1800	1800	1800	1800
중합	단독중합	공중합	단독중합	공중합	단독중합	공중합	단독중합	공중합
온도	80	80	80	80	80	80	80	80
중 압력	7.8	8.8	7.8	8.8	7.8	8.8	7.8	8.8
용매	헥산	헥산	헥산	헥산	헥산	헥산	헥산	헥산
용매의 부분 압력	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
용매의 양	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
교반 속도	270	270	270	270	270	270	270	270
에틸렌 부분 압력	5	6	5	6	5	6	5	6
수소 (C2 중)	2350	0	4000	0	2280	0	3720	0
공단량체 유형	-	1-부렌	-	1-부렌	-	1-부렌	-	1-헥센
총 공단량체	0	36	0	56	0	28	0	25
실험 시간	22	29	15	28	15	14	15	40
반응기 분할	50	50	50	50	50	50	50	50
수율	180	180	220	220	80	80	70	70
활성 (mol*h)	94944	71950	76655	44226	85900	92000	61000	22900
총 활성 (mol*h)		31826		56091		85900		33300
생산성 (kg PE/mol Me)	34776	34776	19164	19164	21500	21500	15200	15200
총 생산성 (kg PE/mol Me)		69552		38329		42900		30500

▶ 변

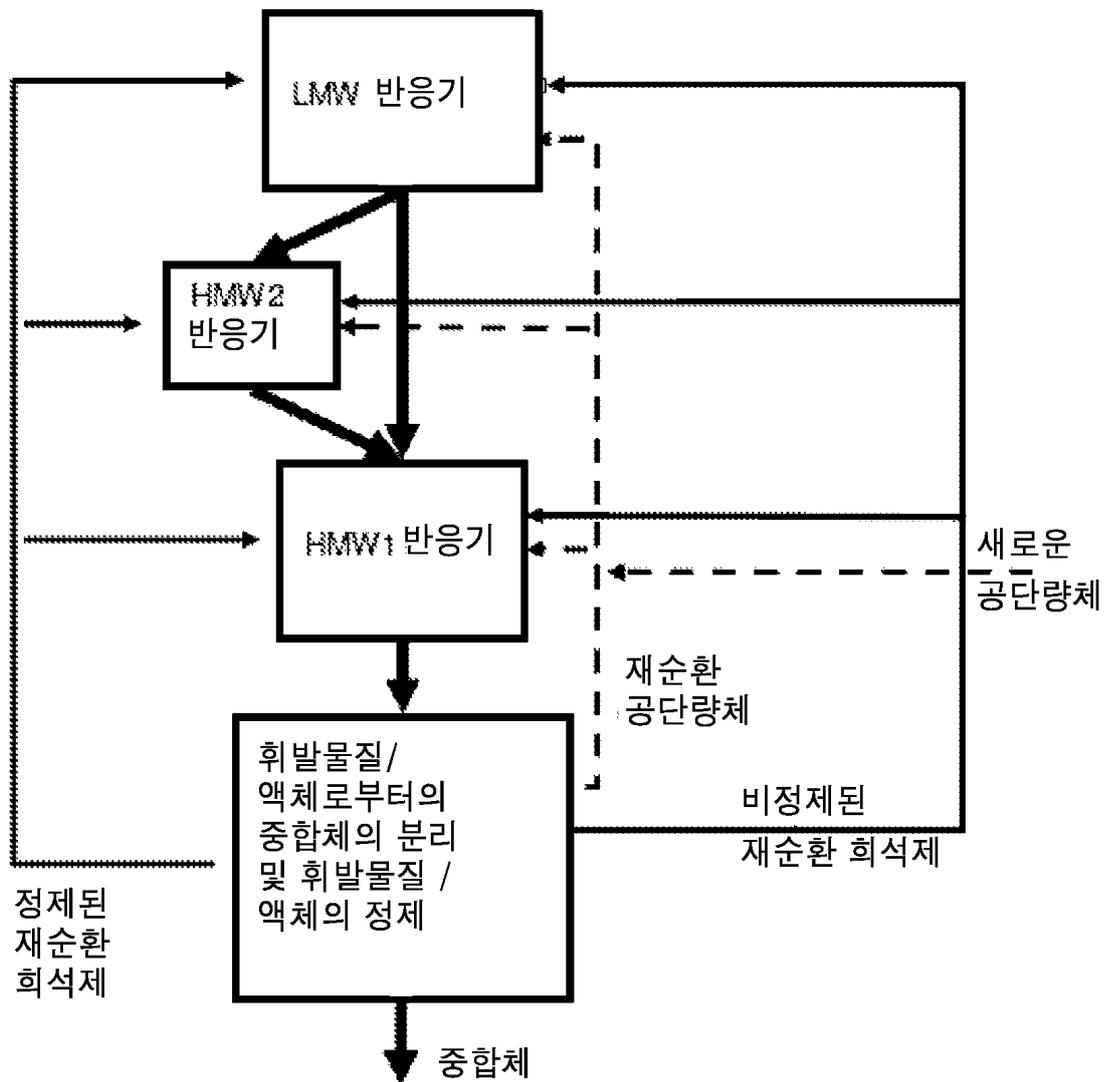
[0628]

[0629]

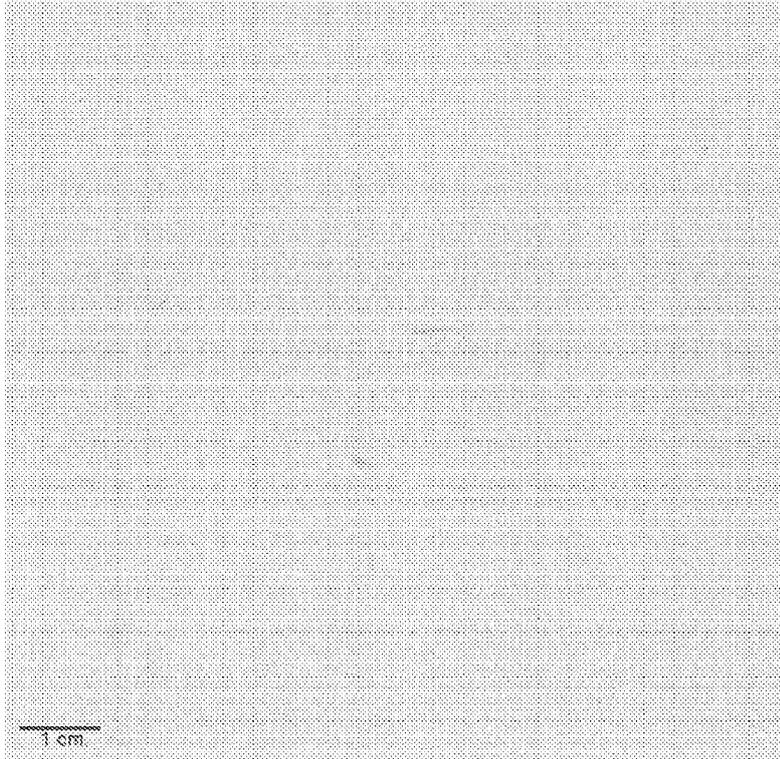
중합체 분석									
밀도	kg/dm ³		954.5		954.9		952.1		953.9
MFR _{2.16}		250	2.9	250	1.0	260	0.38	200	0.47
MFR ₅			9.7		2.7		1.7		1.3
eta _{0.05}			4582		8607				
eta ₂₀₀			535		585				
PI			1.3		3				
M _w			114200		110400		128233		170000
M _n			10900		7300		11867		13160
MWD			10.5		15.1		10.8		13.1
d ₁₀	μm		27		34		98		31
d ₅₀	μm		195		277		165		105
d ₉₀	μm		654		863		291		321
부피 밀도 (BD)	g/dm ³		270		270		340		240
용융 온도	°C		132.5		132		132.5		132
결정화 온도	°C		118		115.6		117.7		116.5
융합 열	J/g		216		222		221		217
결정화도	%		74.5		76				
겔 시험 (포레스틴 플레이트)			매우 균일함		매우 균일함		불균일한 겔		
계 함량	wt ppm		750		800		6930		12200

도면

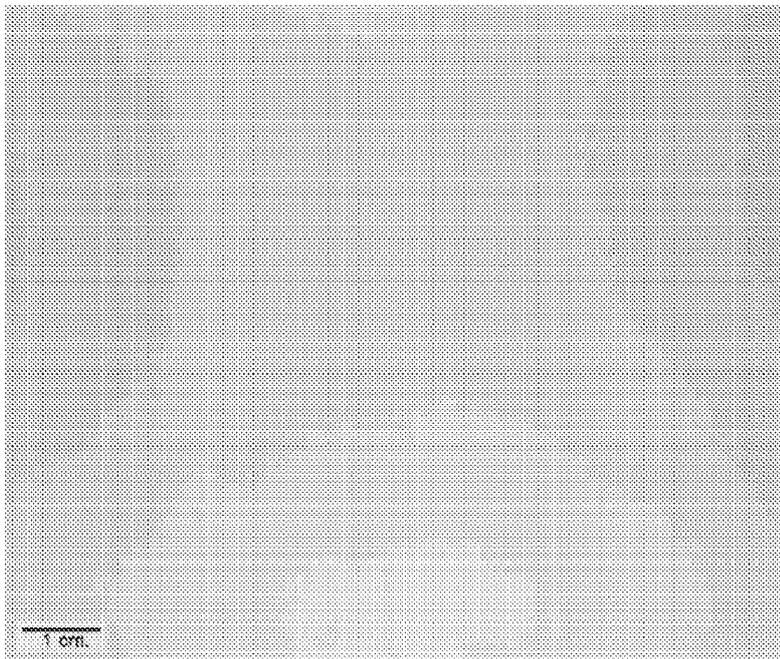
도면1



도면2

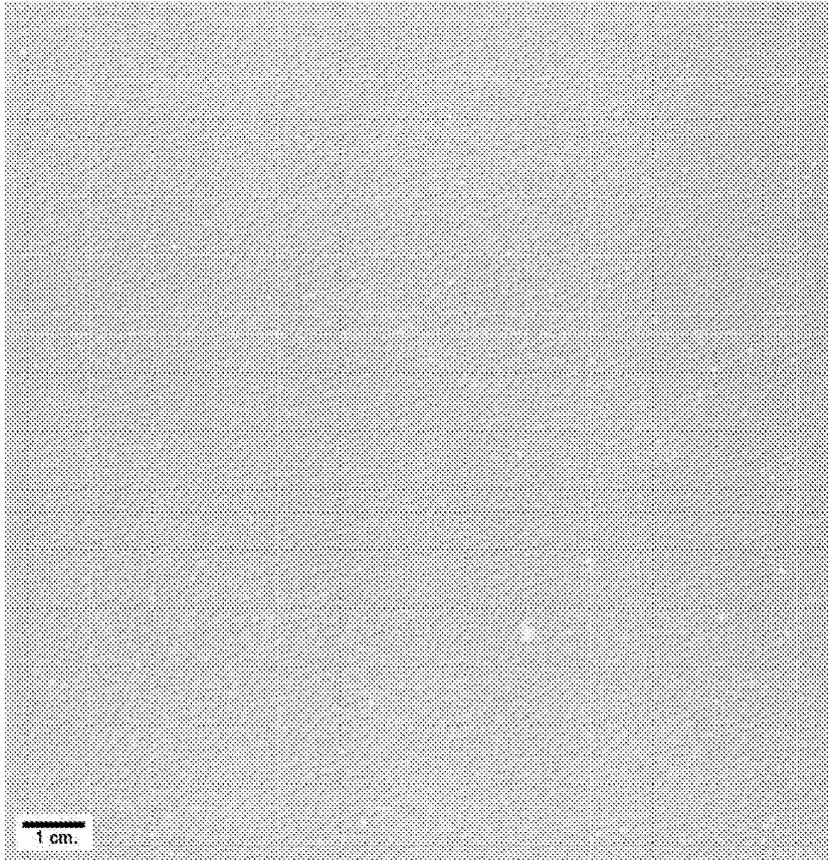


E1-R11



E2-R11

도면3



C1-R11