(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월03일
(11) 등록번호 10-1141494
(24) 등록일자 2012년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/02 (2006.01) *C08F 4/64* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0090079
(22) 출원일자 2007년09월05일
심사청구일자 2010년04월12일
(65) 공개번호 10-2009-0025043
(43) 공개일자 2009년03월10일
(56) 선행기술조사문헌
KR100639696 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
(72) 발명자
심춘식
대전광역시 유성구 장대로71번길 34, 101동 901호 (장대동, 장대푸르지오)
함형택
대전광역시 유성구 유성대로1689번길 18-9, 305호 (전민동, 엘리트빌)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
청운특허법인

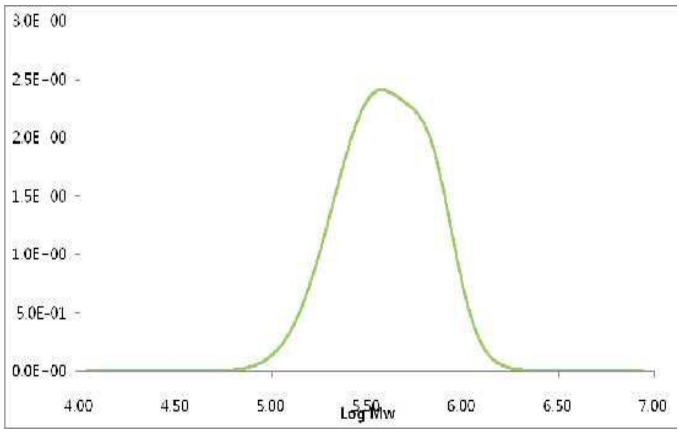
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 **다봉 분자량 분포를 갖는 에틸렌 공중합체 및 이의제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 에틸렌 중합 공정, 촉매 및 그에 의한 제조방법, 그리고 제조된 제품에 관한 것이며, 특히 에틸렌 및 알파올레핀 공단량체로부터 에틸렌 공중합체를 중합함에 있어서 다봉 분자량 분포를 가지며 우수한 물성 및 가공성으로 파이프, 필름 등의 상품 가치를 높이고 생산성을 높일 수 있는 에틸렌 공중합체를 제조하는 공정에 관한 것이다. 특히 삼봉 이상의 분자량 분포 및 밀도 분포를 가짐으로써 선형 저밀도 에틸렌공중합체 영역인 필름의 경우 충격 강도 개선의 효과가 뛰어나며, 중밀도 에틸렌공중합체 영역에서는 저속 균열 성장 속도가 더디며 고온에서도 사용이 가능한 에틸렌공중합체 파이프를 생산할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

채성석

대전광역시 유성구 배울1로 13, 대덕테크노밸리아파트 212동 901호 (관평동)

신대호

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 304동 1303호 (전민동, 엑스포아파트)

권승범

대전광역시 유성구 배울1로 13, 대덕테크노밸리아파트 210동 404호 (관평동)

한정석

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 211동 1702호 (전민동, 엑스포아파트)

옥명안

대전광역시 서구 월평선사로 70, 102동 606호 (월평동, 무궁화아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

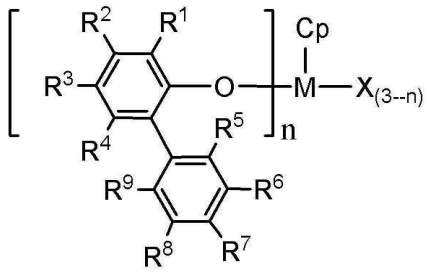
(a) 하기 화학식 1에 개시된 바와 같은, 전이금속 주위에 시클로펜타디엔 유도체 및 오르토(ortho-) 위치에 아릴 유도체가 치환된 아릴옥사이드 리간드를 포함하고, 리간드 상호간 가교되지 않은 메탈로센 촉매를 이용하여 70~150℃ 온도 범위에서 운전되는 제1 반응기에서 에틸렌과 적어도 하나의 C4~C10의 α-올레핀을 중합시켜 제1 공중합체 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 제1 공중합체 용액을, 상기 (a)단계에서 사용된 것과 동일한 메탈로센 촉매, 에틸렌 및 적어도 하나의 C4~C10의 α-올레핀을 함유하는 제2 반응기에 통과시켜 제2 공중합체 용액을 제조하는 단계로서, 상기 제2 반응기는 110~200℃ 온도 범위에서 상기 (a)단계의 반응 온도보다 높은 온도에서 운전됨; 및

(c) 상기 제2 공중합체 용액을, 상기 (a) 및 (b) 단계에서 사용된 촉매와 이질의 지글러-나타 촉매, 에틸렌 및 적어도 하나의 C4~C10의 α-올레핀을 함유하는 제 3 반응기에 통과시켜 제3 공중합체 용액을 제조하는 단계로서, 상기 제3 반응기는 170~300℃ 온도 범위에서 상기 (b) 단계의 반응 온도보다 높은 온도에서 운전됨;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 다봉 분자량 분포를 갖는 에틸렌 공중합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 식에서, M은 주기율표 상 4 족의 전이금속이고;

Cp는 중심 금속과 η^5-결합할 수 있는 시클로펜타디에닐 또는 그 유도체이며;

아릴페녹사이드 리간드 상의 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C1-C20의 선형 또는 비선형 알킬기, 적어도 하나의 할로겐 원자가 치환된 C1-C20의 선형 또는 비선형 알킬기, C1-C20의 선형 또는 비선형 알킬기를 포함하는 실릴기, 적어도 하나의 할로겐 원자가 치환된 C1-C20의 선형 또는 비선형 알킬기를 포함하는 실릴기, C6-C30의 아릴기, 적어도 하나의 할로겐 원자가 치환된 C6-C30의 아릴기, C7-C30의 아릴알킬기, 적어도 하나의 할로겐 원자가 치환된 C7-C30의 아릴알킬기, C1-C20의 알킬기를 가진 알콕시기, 적어도 하나의 할로겐원자가 치환된 C1-C20의 알킬기를 가진 알콕시기, C3-C20의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴 치환 실록시기, C1-C20의 탄화수소기를 가진 아미도기 또는 포스피니도기, 또는 C1-C20 알킬 치환 머캡토기 또는 니트로기이고, 이들 치환기는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고;

X는 할로겐 원자, Cp 유도체가 아닌 C1-C20의 알킬기, C7-C30의 아릴알킬기, C1-C20의 알킬기를 가진 알콕시기, C3-C20 알킬치환 실록시기, 및 C1-C20의 탄화수소기를 가진 아미도기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고;

n은 1에서 3 사이의 정수임.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 공중합체 용액의 밀도가 0.860 ~ 0.920 g/cm^3 인 것을 특징으로 하는 에틸렌 공중합체 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 공중합체 용액의 에틸렌공중합체의 용융지수 (MI)은 0.001 ~ 1.0g/10min 인 것을 특징으로

하는 에틸렌 공중합체 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 공중합체 용액, 상기 제2 공중합체 용액 및 상기 제3 공중합체 용액으로부터 얻어지는 에틸렌 공중합체의 무게 분율은 전체 공정을 통해 얻어지는 중합체에 대하여 중량%단위로, 각각 2~20: 5~78: 20~75인 것을 특징으로 하는 에틸렌 공중합체 제조 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제2 공중합체 용액의 밀도가 0.900 ~ 0.940 g/cm^3 인 것을 특징으로 하는 에틸렌 공중합체 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 제2 공중합체의 용융지수(MI)는 0.1 ~ 10.0g/10min 인 것을 특징으로 하는 에틸렌 공중합체 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 제1 반응기 및 제2 반응기를 거쳐 나온 에틸렌 공중합체의 분자량 분포지수가 적어도 3인 것을 특징으로 하는 에틸렌 공중합체 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 각 단계에서 에틸렌에 대한 공단량체인 상기 알파-올레핀은 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐 또는 1-데센인 것을 특징으로 하는 에틸렌 공중합체 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제4항, 제6항, 제7항, 제10항 및 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌 공중합체는 에틸렌이 적어도 60 중량% 함유되며, 밀도가 0.900 ~ 0.950 g/cm^3인 것을 특징으로 하는 에틸렌 공중합체 제조 방법.

청구항 13

삭제

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 에틸렌 및 알파올레핀 공단량체로부터 에틸렌공중합체를 제조하는 공정 및 촉매계에 관한 것으로서, 다봉 분자량 분포를 가지며 우수한 물성 및 가공성으로 파이프, 필름 등의 상품 가치를 높이고 제품 생산성을 높일 수 있는 에틸렌 공중합체의 제조 공정 및 촉매 계에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 에틸렌 공중합체가 향상된 물성을 가지면서도 가공성을 보장하기 위해서는 좀 더 넓은 분자량 분포를 가지거나 분자량 분포 곡선의 꼭지점이 2개 이상을 보이는 분자량 분포를 가지는 것이 유리하다.

[0003] 이렇게 향상된 가공성과 물성을 가진 에틸렌공중합체를 만들기 위하여 미국특허 제4935474호에서는 하나의 반응기에 반응속도가 다른 두 가지 이상의 메탈로센 촉매를 사용하는 방법을 개시하였다. 그러나 이 방법으로는 상대적으로 넓은 분자량분포 또는 이봉 분자량 분포를 가지는 중합체의 제조는 가능하나 동시에 다양한 밀도분포를 가진 에틸렌 공중합체를 제조하기에는 어려운 점이 있다.

[0004] 미국특허 제3592880호, 유럽특허 제057420호, 제237294호, 영국특허 제2020672호 등에서는 슬러리-슬러리 다단계 중합 공정, 영국특허 제1505017호, 유럽특허 제040992호, 미국특허 제4420592호 등에서는 기상-기상 다단계 중합 공정, 영국특허 제1532231호, 미국특허 제4368291호, 제4309521호, 제4368304호 등에서는 슬러리-기상 다단계 공정에 대해 언급하고 있다. 더욱이 WO 제9212182호에서는 슬러리-기상 공정에서 기상 공정의 경우 2단 이상이 가능하다고 되어 있으나 촉매 특성 및 그에 따른 수소 투입에 의해 2단 공정을 통한 이봉(bimodal) 분자량 분포 만을 보이고 있으며, 해당 특허의 실시예에 의하면, 0.930 g/cm^3 이상의 한정된 밀도만을 가지는 에틸렌공중합체를 생산하는 방법이 개시되어 있어 높은 충격 강도를 가지는 필름 등 다양한 용도의 에틸렌공중합체 수지를 생산하는 데에는 한계가 있다.

[0005] WO 제1994/17112호에서는 용액 중합법으로 메탈로센 및 지글러-나타 촉매를 사용하여 넓은 분자량 분포를 가지는 에틸렌공중합체를 합성하는 발명을 제시하고 있으나, 이봉 분자량 분포에 한정되어 공정 개선을 통한 중합체의 물성 향상을 도모하는 데에는 한계가 있다.

[0006] 미국 특허 제6277931호의 경우 역시 용액 중합 공정에 이종의 촉매 (메탈로센 및 지글러-나타)를 사용하여 이봉 분자량 분포를 가지는 에틸렌 중합 공정을 소개하고 있다.

[0007] WO 제2006/048257호에서는 3개의 반응기를 거쳐 넓은 분자량 분포 및 삼봉 분자량 분포를 갖는 에틸렌 공중합체를 제안하였다. 해당 발명의 경우 슬러리-기상 공정으로서 슬러리 공정에 앞서 있는 프리폴리머 반응기에서 고분자량의 고밀도 폴리에틸렌을 일부 합성하고 뒤를 이어 슬러리 및 기상 공정을 거치면서 삼봉의 넓은 분자량 분포를 가지는 에틸렌 공중합체를 고안하였으나 고분자량 부분이 고밀도가 될 경우 전체 수지의 측면에서 볼 때 필름의 충격 강도에 좋지 않은 영향을 미치는 단점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 이에 본 발명자들은 상기 종래 기술들의 문제점 극복 및 개선을 위하여 광범위한 연구를 수행한 결과, 좁은 분자량 분포 및 균일한 밀도 분포를 가지는 단일 활성점 촉매에 의한 에틸렌 공중합체의 특성을 다단계 합성 공정으로 제어하여 에틸렌 공중합체 수지의 물성 및 가공성을 동시에 개선할 수 있도록 적절한 촉매계를 사용한 다단 용액 반응 공정을 고안하였다. 구체적으로 상기의 다단계 용액 반응 공정을 통해 다봉 분자량 분포, 바람직하게는 삼봉 이상의 다봉 분자량 분포를 가지며, 탄소수 4 이상의 알파올레핀 공단량체 및 다른 종류의 촉매계를 사용하여 각 반응기에서 밀도분포가 다른 에틸렌 공중합체를 제조할 수 있도록 하였고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

[0009] 따라서 본 발명의 목적은 물성과 가공성을 동시에 만족시키도록 다봉 분자량 분포 및 밀도 분포를 가지는 에틸렌 공중합 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 상기와 같은 에틸렌 공중합법을 이용한 에틸렌 공중합체 수지를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 에틸렌 공중합 방법은,

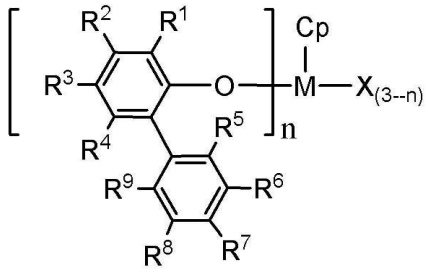
[0012] (a) 하기 화학식 1에 개시된 바와 같은, 전이금속 주위에 시클로펜타디엔 유도체 및 오르토(ortho-) 위치에 아릴 유도체가 치환된 아릴옥사이드 리간드를 포함하고, 리간드 상호간 가교되지 않은 메탈로센 촉매를 이용하여 제 1 반응기에서 에틸렌과 하나 이상의 C4~C10의 α-올레핀을 중합시켜 제 1 공중합체 용액을 제조하는 단계;

[0013] (b) 상기 제 1 공중합체 용액을, 상기 (a)단계의 반응 온도보다 높은 온도에서 상기 (a)단계에서 사용된 것과 동일한 메탈로센 촉매, 에틸렌 및 하나 이상의 C4~C10의 α-올레핀을 함유하는 제 2 반응기에 통과시켜 제 2 공

중합체 용액을 제조하는 단계; 및

[0014] (c) 상기 제 2 공중합체 용액을, 상기 (b) 단계의 반응 온도 조건보다 높은 온도에서 상기 (a) 및 (b) 단계에서 사용된 촉매와 이질의 지글러-나타 촉매, 에틸렌 및 하나 이상의 C4~C10의 α-올레핀을 함유하는 제 3 반응기에 통과시켜 제 3 공중합체 용액을 제조하는 단계를 포함한다.

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] 상기 식에서, M은 주기율표 상 4 족의 전이금속이고;

[0018] Cp는 중심 금속과 η^5-결합할 수 있는 시클로펜타디에닐 또는 그 유도체이며;

[0019] 아릴페녹사이드 리간드 상의 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C1-C20의 선형 또는 비선형 알킬기, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C1-C20의 선형 또는 비선형 알킬기를 포함하는 실릴기, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C6-C30의 아릴기, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C7-C30 아릴알킬기, 하나 이상의 할로겐원자가 임의로 치환된 C1-C20의 알킬기를 가진 알콕시기, C3-C20의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴 치환 실록시기, C1-C20의 탄화수소기를 가진 아미도기 또는 포스피니도기, 또는 C1-C20 알킬 치환 머캡토기 또는 니트로기이고, 이들 치환기는 서로 임의로 결합하여 고리를 형성할 수도 있고;

[0020] X는 할로겐 원자, Cp 유도체가 아닌 C1-C20의 알킬기, C7-C30의 아릴알킬기, C1-C20의 알킬기를 가진 알콕시기, C3-C20 알킬치환 실록시기, 및 C1-C20의 탄화수소기를 가진 아미도기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고;

[0021] n은 1에서 3 사이의 정수이다.

[0022] 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 에틸렌 공중합체 수지는 에틸렌이 60 중량% 이상 함유되며, 밀도가 0.900 ~ 0.950 g/cm^3이다.

효 과

[0023] 본 발명에 따른 중합공정 및 촉매계에 의해 제조된 에틸렌 공중합체는 특히 다봉 분자량 분포 및 공단량체 분포를 가지며 우수한 물성 및 가공성으로 파이프, 필름 등의 제품 성능 및 상품 가치를 높이고 생산성을 높일 수 있게 된다. 특히 삼봉 이상의 분자량 분포 및 밀도 분포를 가짐으로써 선형 저밀도 에틸렌 공중합체 영역인 필름의 경우 충격 강도 개선의 효과가 뛰어나며, 중밀도 에틸렌 공중합체 영역에서는 저속 균열 성장 속도가 더디며 고온에서도 사용이 가능한 에틸렌 공중합체 파이프를 생산할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명에 대해 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0025] 본 발명에 따른 에틸렌 공중합 공정에 있어 좁은 분자량 분포를 제공하며, 높은 공단량체 결합력 및 좁은 밀도 분포를 얻을 수 있는 단일활성점 촉매계를 필요로 한다. 이는 시클로 펜타디엔 유도체 및 오르토(ortho-) 위치에 아릴 유도체가 치환된 아릴옥사이드 리간드를 최소 하나 이상 포함하고 리간드 상호간 가교되지 않은 것을 특징으로 하는 4족 전이금속 촉매 및 이러한 전이금속 촉매와 알루미녹산 조촉매 또는 붕소 화합물 조촉매를 포함하는 촉매계가 이에 해당된다.

[0026] 이와 함께 적어도 한가지 이상의 주기율표상의 3 내지 10족의 전이금속을 포함하는 화합물로 구성되며, 주기율표상의 1,2 또는 13족의 유기 금속 화합물로 구성되는 공지의 지글러-나타 촉매도 사용된다. 본 발명의 경우 특히 고분자량 부분의 밀도를 다른 분자량 부분들에 비해 낮게 가져감에 따라 분자쇄 중 연결 분자들(Tie

molecule)의 존재 빈도를 높여 필름 용도의 경우 충격 강도를 높이고, 파이프 용도의 경우 고온에서의 장기 내구성을 향상시키는 놀라운 효과를 제공한다.

[0027] 1.사용된 촉매에 대한 상세

[0028] 본 발명에 사용된 지글러-나타 촉매 계의 경우, 미국특허 제6277931호에 공지된 바와 같이 적어도 한가지 이상의 주기율표상의 3 내지 10족의 전이금속을 포함하는 화합물로 구성되며, 주기율표상의 1,2 또는 13족의 유기금속 화합물, 특히 아래 화학식 2와 같은 식으로 정의되는 화합물을 포함한다.

[0029] [화학식 2]

[0030] $Al(X')_a(OR)_b(R)_c$

[0031] 여기서, X는 할로겐 원소이고, 바람직하게는 염소이며, OR은 알콕시 혹은 아릴록시 그룹이며, R은 하이드로카빌기, 바람직하게는 1개에서 10개의 탄소 원자를 가진 알킬기이다. a, b, c는 각각 a+b+c=3이며, b+c=1의 조건하에 각각 0, 1, 2, 3 중 어느 하나의 값을 가질 수 있다.

[0032] 전이금속 화합물은 적어도 하나의 티타늄이나 바나듐 원소를 포함하는 것이 바람직하다. 대표적인 티타늄 화합물로는 할로겐화 티타늄이 있다. 특히 염화 티타늄, 그 중에서 $TiCl_4$가 가장 바람직하다. 또한 알킬 티타늄, 티타늄 알콕사이드 류 및 기 언급된 할로겐, 알킬기. 알콕사이드 리간드 등을 한 가지 이상 포함한 화합물인 혼합 리간드 등도 포함된다. 대표적인 바나듐 화합물 또한 할로겐, 알킬, 알콕사이드 리간드를 포함한다. 또한 $VOCl_3$가 가장 바람직하다.

[0033] 본 발명에 사용된 지글러-나타 촉매는 티타늄과 바나듐을 같이 사용하는 것이 바람직하며, 티타늄과 바나듐의 질량비는 1:9에서 9:1까지 가질 수 있고, 바람직하게는 5:5에서 2:8 사이의 비로 혼합하여 사용한다. 화학식 2에서 언급한 알루미늄 유기 화합물은 지글러-나타 촉매의 필수적인 요소이며, 전이금속에 대한 알루미늄의 몰비는 1에서 100, 바람직하게는 1.2에서 15의 값을 가진다. 상기 전이금속 촉매 및 유기알루미늄 화합물은 25℃에서 250℃ 사이에서 바람직하게는 80℃에서 200℃ 사이에서 10초에서 60분 동안, 바람직하게는 30초에서 5분 동안 미리 열처리하여 반응기에 투입할 수도 있다. 또한 한국특허 제0328682호에 개시된 바와 같이 하기 화학식 3 또는 화학식 4와 같은 유기 마그네슘화합물을 상기 촉매계와 동시에 사용할 수도 있다. 티타늄과 바나듐의 총 전이금속에 대한 마그네슘의 원자비는 0.1에서 20이고, 바람직하게는 0.5에서 10이다.

[0034] [화학식 3]

[0035] MgR^3R^4

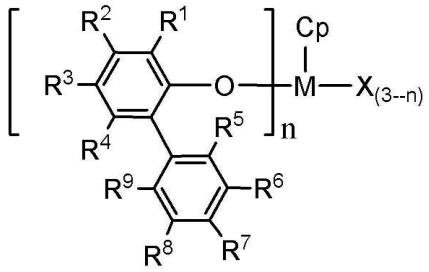
[0036] [화학식 4]

[0037] $(MgR^3R^4)z.AlR^5_3$

[0038] 상기식에서 R^3, R^4, R^5는 탄소수 1에서 18의 동일 또는 상이한 알킬기, 알콕시기 또는 탄소수 6에서 18의 아릴기를 나타내며 z는 1 이상의 정수이다.

[0039] 한편 본 발명에서 사용된 단일활성점 촉매계는 하기 화학식 1에 표시된 바와 같이, 전이금속 주위에 시클로 펜타디엔 유도체 및 오르토(ortho-) 위치에 아릴 유도체가 치환된 아릴옥사이드 리간드를 포함하고 리간드 상호간 가교되지 않은 것을 특징으로 하는 4족 전이금속 촉매에 대한 것이다.

[0040] [화학식 1]

[0041] 

[0042] 상기 식에서, M은 주기율표 상 4 족의 전이금속이고;

[0043] Cp는 중심 금속과 η^5-결합할 수 있는 시클로펜타디에닐 또는 그 유도체이며;

[0044] 아릴페녹사이드 리간드 상의 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 및 R9 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C1-C20의 선형 또는 비선형 알킬기, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C1-C20의 선형 또는 비선형 알킬기를 포함하는 실릴기, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C6-C30의 아릴기, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C7-C30 아릴알킬기, 하나 이상의 할로겐원자가 임의로 치환된 C1-C20의 알킬기를 가진 알콕시기, C3-C20의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴 치환 실록시기, C1-C20의 탄화수소기를 가진 아미도기 또는 포스피니도기, 또는 C1-C20 알킬 치환 머캡토기 또는 니트로기이고, 이들 치환기는 서로 임의로 결합하여 고리를 형성할 수도 있고;

[0045] X는 할로겐 원자, Cp 유도체가 아닌 C1-C20의 알킬기, C7-C30의 아릴알킬기, C1-C20의 알킬기를 가진 알콕시기, C3-C20 알킬치환 실록시기, 및 C1-C20의 탄화수소기를 가진 아미도기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고;

[0046] n은 1에서 3사이의 정수이다.

[0047] 본 발명에 따른 단일활성점 촉매계는 상술한 전이금속 주위에 시클로펜타디엔 유도체 및 오르토(ortho-) 위치에 아릴 유도체가 치환된 아릴옥사이드 리간드 두 개를 포함하고 리간드 상호 간 가교되지 않은 것을 특징으로 하는 비스-아릴아릴옥시계 전이금속 촉매, 및 알루미녹산 조촉매 또는 붕소 화합물 조촉매를 포함한다.

[0048] 즉, 본 발명에 따른 단일활성점 촉매계의 다른 한 측면은 상기 전이금속 촉매, 및 알루미늄 또는 붕소 화합물을 조촉매로 포함하는 촉매계에 관한 것이다.

[0049] 상기 화학식 1의 전이금속 촉매는 에틸렌과 α-올레핀 공단량체와의 공중합체 제조에 사용되는 활성촉매 성분이 되기 위하여, 바람직하게는 전이금속 착제 중의 X 리간드를 추출하여 중심금속을 양이온화 시키면서 약한 결합력을 가진 반대이온, 즉 음이온으로 작용할 수 있는 알루미녹산 화합물 또는 붕소 화합물을 조촉매와 함께 작용할 수 있다.

[0050] 본 발명에서 사용되는 알루미녹산 화합물로서는 일반적으로 잘 알려져 있는 바와 같이 하기 화학식 5 또는 6으로 표시되는 알루미녹산이 주로 사용된다.

[0051] [화학식 5]

[0052] $(-Al(R^{10})-O-)_m$

[0053] [화학식 6]

[0054] $(R^{10})_2Al-(-O(R^{10})-)_p-(R^{10})_2$

[0055] 상기 식에서, R^{10}는 C1-C20의 알킬기로서, 바람직하게는 메틸기 또는 이소부틸기이고, m과 p는 5-20 사이의 정수이고; 본 발명의 전이금속 촉매를 실제 활성 촉매로 사용하기 위한 두 성분간의 배합비는 일반적으로 중심금속:알루미늄의 몰비가 1:20 내지 1:10,000인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1:50 내지 1:5,000이다.

[0056] 또한 본 발명에서 사용될 수 있는 붕소화합물은 미국특허 제 5,198,401호에서 볼 수 있는 바와 같이 하기 화학식 7 내지 9로 표시되는 화합물 중에서 선택 될 수 있다.

[0057] [화학식 7]

[0058] $B(R^{11})_3$

[0059] [화학식 8]

[0060] $[R^{12}]^+[B(R^{11})_4]^-$

[0061] [화학식 9]

[0062] $[(R^{13})_qZH]^+[B(R^{11})_4]^-$

[0063] 상기 식에서, B는 붕소원자; R^{11}는 치환되지 않거나, 불소원자, 또는 불소원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 C1-C4의 알킬기 또는 알콕시기 중에서 선택된 3 내지 5 치환기를 가진 페닐기; R^{12}는 고리형 C5-C7 방향족 양이온 또는 알킬 치환 방향족 양이온, 예를 들면 트리페닐메틸 양이온; Z는 질소 또는 인원자; R^{13}은 C1-C4 알킬라디칼 또는 질소원자와 함께 2개의 C1-C4 알킬기로 치환된 아닐리니움 라디칼; q는 2 또는 3의 정수이다.

[0064] 붕소계 조촉매를 사용하는 단일활성점 촉매계에서는 중심금속: 붕소원자의 몰비는 1: 0.01~1:100인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1:0.5~1:5이다.

[0065] 한편, 필요에 따라서는 붕소 화합물과 유기알루미늄 화합물의 혼합물 또는 붕소 화합물과 상기한 알루미녹산의 혼합물의 형태로 사용할 수 있으며, 이 경우 알루미늄 화합물은 반응용매 내에서 촉매독으로 작용하는 극성 화합물을 제거하기 위해 사용되나, 촉매성분 중 X가 할로겐일 경우에는 알킬화제로도 작용할 수 있다.

[0066] 상기 유기알루미늄 화합물은 하기 화학식 10으로 표시된다.

[0067] [화학식 10]

[0068] $(R^{14})_rAl(E)_{3-r}$

[0069] 상기 식에서, R^{14}은 C1~C8 사이의 알킬기; E는 수소 원자 또는 할로겐원자; r은 1~3 사이의 정수이다.

[0070] 이때 중심금속: 붕소 원자: 알루미늄원자의 몰 비는 바람직하게는 1: 0.1~100: 10~1,000, 보다 바람직하게는 1: 0.5~5: 25~500이다.

[0071] 2. 다단계 반응기 용액 중합 공정

[0072] 본 발명에서 언급된 용액 중합 공정에는 적어도 3개 이상의 중합 반응기를 필요로 한다.

[0073] 첫 번째 중합 반응은 상대적으로 낮은 온도에서 운전되며, 앞서 언급한 단일활성점 메탈로센 촉매 또는 촉매계를 사용하여 중합한다. 제1 반응기의 온도는 70℃에서 150℃, 더욱 바람직하게는 80℃에서 130℃ 사이, 압력은 30 기압에서 500 기압 사이이나 바람직하게는 90 ~ 150 기압의 범위에서 운전된다.

[0074] 제2 반응기에서는 상기의 단일활성점 촉매 또는 촉매계가 사용되며 반응기 온도는 110℃에서 200℃, 압력은 상기 제1 반응기에서와 같은 30 기압에서 500 기압 사이이나 바람직하게는 90 ~ 150 기압의 범위에서 운전된다.

[0075] 제3 반응기에서는 앞서 언급한 바와 같은 지글러-나타 촉매 또는 촉매계가 사용되며, 반응 온도는 170℃에서 최고 300℃의 범위에서 운전된다. 반응 가능한 압력은 역시 30 기압에서 500 기압 사이이나 바람직하게는 90 ~ 150 기압의 범위에서 선택된다.

[0076] 곧, 단일 활성점 촉매를 온도, 공급되는 에틸렌량 등의 공정 조건이 상이한 제1 반응기와 제2 반응기에 적용하여 단일 활성점 촉매로 제조될 수 있는 균일 분자량 및 밀도 분포 에틸렌 공중합체의 물성을 제어하고자 하는 것이 본 발명의 착안점이다. 특히 제1 반응기에서 고분자량, 저밀도의 공중합체를 적절한 비율로 제조하여 인장강도, 충격 강도 등의 최종 수지 물성을 개선하고자 하였으며, 제1 반응기에 이어 제2 반응기에도 동일 메탈로센 촉매를 사용하여 좀 더 높은 온도에서 제1 반응기와 상이한 범위의 분자량과 밀도 범위의 에틸렌 공중합체를 합성하는데 이런 공정을 거침으로써 메탈로센 촉매 특성상 그 결과물이 좁은 분자량 분포 및 밀도 분포를 나타낼 수밖에 없지만 두 반응기를 거치며 생산자가 원하는 분자량 분포 및 밀도 분포를 가질 수 있도록 제어할 수 있게 한다. 그리고 제3 반응기에서 지글러-나타 촉매를 사용하여 추가적으로 전술된 조건의 수지를 제조하여 역시 최종 수지의 가공성 개선 및 수지 밀도 조절을 통한 필름의 탄력성 개선 등의 효과를 제공한다.

[0077] 상기 제조 방법에 사용될 수 있는 바람직한 유기 용매는 C3-C20의 탄화수소이며, 그 구체적인 예로는 부탄, 이소부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄, 노난, 데칸, 도데칸, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수 있다.

[0078] 또한 에틸렌과 함께 공단량체로서 C3~C18의 α-올레핀이 사용되며 바람직하기로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-헥사데센, 및 1-옥타데센으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 보다 바람직하게는 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 또는 1-데센이 선택될 수 있다.

[0079] 상기와 같이 에틸렌과 공단량체가 각 반응기의 조건에 따라 중합되게 되는데, 3단계 반응의 전체에 걸쳐 에틸렌이 10이 투입된다고 하면, 제1 내지 제3 반응기에서의 에틸렌의 각 투입비는 1 ~ 1.6: 3 ~ 5.2: 3.2 ~ 6이

된다.

[0080] 본 발명의 방법에 따라 제조된 에틸렌 공중합체는 보통 에틸렌 60 중량% 이상을 함유하며, 바람직하기로는 75 중량% 이상의 에틸렌을 포함한다. 상기한 바와 같이, 공단량체로 C4~C10의 α-올레핀을 사용하여 제조된 에틸렌 공중합체(LLDPE)는 0.910 에서 0.940 g/cc의 밀도영역을 가지며, 0.910 g/cc 이하의 초저밀도 에틸렌 공중합체(VLDPE 또는 ULDPE)까지 확장이 가능하다.

[0081] 본 발명에서 언급된 바와 같이 좀 더 향상된 물성과 가공성을 가진 다봉 분자량분포의 에틸렌 공중합체를 얻기 위하여 각 반응기에서 합성되는 중합체의 분율 및 물성 범위는 다음과 같다.

[0082] 제1 반응기에서 생성되는 중합체는 전체 생성되는 중합체 대비 2 내지 20 중량%를 차지하며, 더욱 바람직하게는 5 내지 15 중량%를 차지한다. 2중량% 미만이 될 경우 충격 강도 개선 영향이 거의 없으며, 20중량%를 넘을 경우 필름으로 가공할 경우 그 투명도가 현저히 저하되며 가공 시 높은 에너지가 필요하게 되어 생산성의 저하가 일어난다. 분자량의 경우 ASTM D2839에 의거한 MI(용융 지수, Melt Index)측정법을 사용하여 MI = 0.001 ~ 1.0 g/10min의 범위를, 더욱 바람직하게는 0.005~0.5 g/10min의 범위를 가진다. MI가 1.0g/10min 이상일 경우 인장강도, 충격 강도 등 전체 물성에 뚜렷한 개선이 보이지 않으며, 테츠야 요시기요, 타카기 하토리 등에 의하면('High Perforamnce PE100 Resin with Extraordinary Resistance to Slow Crack Growth' Plastics Pipes XIII Conference, 2007) 다봉 분자량 분포를 가지는 에틸렌 공중합체를 중합하기 위한 다단계 중합 방법에서 고분자량 부분일수록 우선적으로 중합하는 단계로 하는 것이 고분자량 부분의 전체 수지 중 분산이 양호하게 되어 제1 반응기에서의 MI는 1.0g/10min 이하로 한정한다. 또한 제1 반응기에서 생성되는 중합체의 밀도는 0.860~0.920 g/cm^{3}의 범위 내에서, 더욱 바람직하게는 0.880~0.910 g/cm^{3}의 범위 내에서 결정된다.

[0083] 이와 같이 제1 반응기, 혹은 제1 및 제2 반응기에서 낮은 영역의 밀도 범위를 갖는 수지가 중합되는데, 이는 고분자 사슬 중 불균일한 공중합체 분포를 보이는 지글러-나타 촉매와 달리, 단일점 활성을 가지는 촉매를 사용하여 고분자 사슬 중 고른 공중합 단량체 분포를 가지는 수지를 합성하여 최종 제조되는 수지의 물성을 개선하기 위함이다.

[0084] 제2 반응기에서 생성되는 중합체는 전체 생성되는 중합체 대비 5 내지 78 중량%를 차지하며, 더욱 바람직하게는 15 내지 65 중량%를 차지한다. 5중량% 미만이 될 경우에는 제1 반응기의 고분자량, 저밀도 에틸렌 공중합체에 의해 최종 수지의 가공성 및 필름 투명도가 저하되어 바람직하지 않으며, 78중량%를 초과하게 될 경우 세 번째 이상 반응기에서의 분율이 낮게 되어 공중합체 가공 시 에너지 소비가 크게 되며 수지의 탄성도 저하 및 기타 물성들을 나타낼 수 없다. 분자량의 경우 ASTM D2839에 의거한 MI(용융 지수, Melt Index)측정법을 사용하여 MI = 0.1 ~ 10.0 g/10min의 범위를, 더욱 바람직하게는 0.3~5.0 g/10min의 범위를 가진다. MI가 0.1g/10min 이하일 경우 제1 반응기에서의 공중합체와 분자량 범위가 겹쳐 3단계 반응의 잇점이 없으며, 10g/min 이상일 경우 낮은 분자량으로 인해 물성 저하가 일어난다. 또한 제2 반응기에서 생성되는 중합체의 밀도는 0.900~0.940 g/cm^{3}의 범위 내에서 결정된다. 제1 반응기에서 생성되는 공중합체와 제2 반응기에서 생성되는 공중합체의 밀도 범위를 조정함으로써, 수지의 물성을 최적화할 수 있는 밀도 범위로 정한다. 제2 반응기에서 생성되는 공중합체의 밀도가 0.900 g/cm^3 이하일 경우 제1 반응기에서의 밀도 범위와 비슷하여 3단계 반응을 하는 효과가 없어지며, 밀도가 0.940 g/cm^3 이상일 경우 필름 등의 용도로 사용할 때 지나치게 뻣뻣하게 되는 문제점이 있다.

[0085] 상기 제1 반응기 및 제2 반응기를 거쳐 나온 에틸렌 공중합체의 분자량 분포 지수가 3 이상이 되게 된다. 만일, 상기 제1 및 제2 반응기를 거친 에틸렌 공중합체의 분자량 분포 지수가 3 미만이면, 단일 반응기 및 메탈로센 촉매를 사용했을 때와 큰 차이가 없어지며, 밀도 및 분자량 분포 제어의 효과가 없어져 가공성 및 물성 개선의 효과가 떨어지는 문제점이 있다.

[0086] 세 번째 이상의 반응기에서 생성되는 중합체는 전체 생성되는 중합체 대비 20 내지 75 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 70 중량 %를 차지한다. 20 중량% 미만이 될 경우 가공성 개선 영향이 없게 되며, 75 중량%를 초과하게 될 경우 충격 강도 및 내환경성, 열 접착성 (Heat seal) 등의 물성에 저하를 가져오게 된다.

[0087] 2개 이상의 다단계 반응계를 거쳐 중합체가 합성될 경우, 2번째, 3번째 혹은 그 이상 단계의 반응기에서 합성되는 중합체의 물성은 첫 번째 반응기 후, 두 번째 반응기 후 등 반응기 단계마다 수지를 채취하여 분석을 하고, 또한 최종 생산된 중합체를 분석하여 각 단계에서 중합되는 중합체의 밀도, 분자량 등의 물성을 계산할 수 있다. 곧, 동일한 반응 온도 및 압력, 동일한 용매, 동일한 반응물 및 촉매, 동일한 반응 시간 등의 동일한 중합 조건을 가지고 각 단계를 단일 반응기로 하여 생성되는 폴리머로 그 물성을 유추해 내거나 또는 문헌에 나와

있는바 (B. Hagstroem, Conference on Polymer Processing, 1997)와 같이 다단계 반응계에서 각 단계에 해당하는 부분을 계산하여 분석할 수 있다. 그러므로, 다단계 반응 공정에서 중합체의 각 단계별 물성을 직접적으로 측정하기는 어렵지만, 앞서 언급한 방법들을 사용하여 분석 가능하다.

[0088] 단량체 혹은 공단량체는 반응기로 투입되기 전 용매에 용해시키는 공정을 거친다. 혼합하여 용해시키기 전, 단량체, 공단량체 및 용매는 정제 공정을 거치면서 잠재적으로 촉매 독이 될 수 있는 수분, 산소, 일산화탄소 및 기타 금속 불순물들을 제거하게 된다. 이러한 정제 공정에 사용되는 물질들은 해당 분야에 공지된 바와 같이 분자체나 활성화 알루미늄, 혹은 실리카 겔 등을 사용한다.

[0089] 반응기로 투입되는 원료들은 투입되기 전 열교환 공정을 거치면서 냉각되거나 가열되며, 이를 통하여 반응기 내 온도를 제어하게 된다. 곧, 반응기의 온도 제어는 반응기 기벽을 통한 열교환이 없는 단열(adiabatic) 반응기 공정으로, 반응열의 제어는 반응기로 유입되는 용매와 단량체 흐름의 온도를 변화시키며 반응기 내의 온도를 제어하게 된다. 본 공정에서는 두 번째 이상의 반응기에도 추가적으로 에틸렌 및 공단량체, 촉매, 용매 등이 공급될 수 있으며, 이 또한 열교환 공정을 거쳐 적절한 온도로 제어된다. 일반적으로 촉매 성분들은 반응기에 공급될 때 타 원료들과는 독립적으로 공급되며, 이때 용매와 미리 혼합 또는 용해되어 준비된다.

[0090] 각 반응기에서의 체류 시간은 각 반응기의 설계 용적과 시간당 생산량에 의해 결정된다. 각 반응기 내에서는 적절한 교반을 통하여 반응기 내부 물질들이 거의 균일하게 되어 일정한 운전 조건을 유지할 수 있도록 한다. 최종적으로 반응계에서 중합되어 나온 중합체 혹은 공중합체는 적절한 용매 제거 공정을 거쳐 회수된다.

[0091] 다음에 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범주가 반드시 한정되는 것은 아니다.

[0092] 중합된 에틸렌 공중합체 중합체는 아래에 설명된 방법으로 분석하였다.

[0093] 1. 용융흐름지수 (MI)

[0094] ASTM D 2839에 의거하여 측정하였다.

[0095] 2. 밀도

[0096] ASTM D 1505에 의거, 밀도 구배관을 사용하여 측정하였다.

[0097] 3. 융용점 (Tm) 분석

[0098] DuPont DSC2910을 이용하여 질소분위기 하에서 10℃/min의 속도로 이차 가열 조건에서 측정하였다.

[0099] 4. 분자량 및 분자량분포

[0100] PL Mixed-BX2+preCol이 장착된 PL210 GPC를 이용하여 135℃에서 1.0mL/min의 속도로 1,2,3-트리클로로벤젠 용매 하에서 측정하였으며, PL 폴리스티렌 표준물질을 사용하여 분자량을 보정하였다.

[0101] 5. 인장 강도

[0102] ASTM D638 방법으로 측정하였다.

[0103] 6. 충격 강도

[0104] ASTM D1709 방법으로 측정하였다.

[0105] 7. 흐림(Haze)

[0106] ASTM D1003 방법으로 측정하였다.

[0107] 8. 열 접착 강도 (Heat seal)

[0108] 실시예 및 비교예에서 중합된 에틸렌공중합체를 필름으로 가공하고, 필름 2장을 겹쳐 일정 온도에서 1초간 $2kg_f/cm^2$의 압력으로 접착시킨다. 접착시킨 시료를 ASTM D638의 방법으로 인장강도를 측정하여 강도가 1,500g을 넘으면 그때 접착시킨 온도를 열 접착 강도의 값으로 한다. 곧, 값이 낮을수록 접착시키는데 에너지 소모가 적게 되고, 접착 가공 후 사용 시 강도를 보이게 됨을 알 수 있다.

[0109] 9. 가공 부하

[0110] 직경 35㎜ 압출기를 사용하여 제품을 가공하면서 압출기 모터에 걸리는 전류치를 가공 부하로 측정하였다.

[0111] 10. 파이프 물성 측정

[0112] 제작된 수지의 파이프 용도에 대한 적합성 및 강점을 판단하기 위하여 수지를 파이프로 가공하고 (외경=16㎜, 두께=1.45㎜) ISO 13479에 의거 저속 균열 성장 저항성을 측정하였다.

[0113] 모든 실시예에 관계된 실험은 아래에 언급된 연속 용액 중합 공정을 이용하여 실행하였다. 본 공정에서 용매, 단량체, 촉매 등의 모든 흐름은 연속적으로 공급되며, 반응 결과물은 중합체와 분리된 용매 및 미반응물 들도 연속적으로 제거된다. 모든 공급 흐름은 반응기로 투입되기 전 통상적으로 알려진 흡착 매체를 거쳐 순도를 높이며, 이 과정에서 촉매 독인 불순물(물, 산소, 일산화탄소 등)들이 제거된다. 모든 원료들은 또한 고순도의 질소 분위기 하에서 저장되고 사용된다.

[0114] 당 발명의 중합 공정은 연속적으로 연결된 3개의 반응기로 구성되어 있다. 첫 번째 반응기는 내용적이 100ml이며 관을 통하여 연속적으로 250ml와 350ml의 용적을 가진 제2 및 제3 반응기와 연결되어 있다. 각 반응기에 각각 용매와 단량체, 공단량체 및 촉매를 투입할 수 있도록 설계하였다. 첫 번째 반응기에 투입되는 촉매는 화학식 1의 단일 활성점 촉매계를 적용하였으며, 상기 촉매는 전 실시예의 첫 번째 및 두 번째 반응기에 공통적으로 적용된다.

[0115] 조촉매로는 보론을 포함한 이온 활성화제 및 알루목산이 사용되었으며, 구체적으로 본 실시예에서는 트리이소부틸알루미늄이 알루목산으로 사용되었으며, 트리페닐메틸리니움테트라키스펜타플루오르페닐보레이트는 이온 활성화제로서 선택적으로 사용되었다. 첫 번째와 두 번째 반응기로 투입되는 촉매 및 조촉매는 각각 톨루엔에 용해하여 투입하였다.

[0116] 세 번째 반응기에 적용되는 촉매는 지글러 나타 촉매가 쓰였으며, 티타늄과 바나듐이 $TiCl_4$, $VOCl_3$의 형태로 일정 비율(실시예의 경우 질량비 1:1)로 혼합된 것을 사용한다. 디에틸 알루미늄 클로라이드가 조촉매로 쓰였다.

[0117] 본 발명을 실시하는데 있어서 각 성분의 중합 주촉매 혼합물은 중합 조촉매와 혼합하기 전 또는 중합 반응기에 주입하기 전에 열처리하는데, 이는 상기 지글러 나타 촉매 성분의 일부 또는 전부를 50℃보다 낮은 온도에서 혼합한 후 25~250℃ 사이에서, 바람직하게는 80~200℃사이에서 10초~60분 동안, 바람직하게는 30초~5분 동안 가열시키는 것을 말한다. 이러한 열처리 과정을 거침으로써, 금속 성분 간의 결합 상태와 촉매의 입자 구조 및 크기 등이 적절히 변화되어 중합 활성이 높아지게 된다.

[0118] 중합 공정은 사이클로헥산을 용매로 하여 110kg_f/cm^2의 압력 하에서 진행된다. 에틸렌은 중합 반응기에 투입되기 전 30kg_f/cm^2의 압력 및 23℃ 하에 사이클로헥산에 용해시킨다. 공단량체의 경우 역시 중합 반응기 투입 전 에틸렌과 함께 용매에 용해되어 투입된다. 반응이 진행되면서 에틸렌의 전환률은 촉매 농도, 반응 온도, 촉매 활성 등에 의해 조절한다.

[0119] 단일활성점 촉매의 제조

[0120] 제조예 1

[0121] 비스(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-페닐-4-플로로페녹시)티타늄(IV)클로라이드의 합성

[0122] 1.90g (10.09mmol)의 2-페닐-4-플로로페놀을 80ml 디에틸에테르에 녹인 후 4.8ml의 부틸리튬 (2.5M 헥산용액)을 0℃에서 서서히 적가하였다. 상온에서 5 시간 동안 반응시킨 후 (트리클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(IV) (1.64 g, 5.5 mmol)을 10ml 의 디에틸에테르에 녹인 용액을 -78℃에서 서서히 적가시켰다. 상온에서 12 시간 교반시킨 후 여과한 다음 휘발물질을 제거하고 톨루엔/헥산 혼합 용액으로 -35℃에서 재결정하여 주황색의 고체성분 2.54g을 얻었다.

[0123] 수율 85% 1H NMR (C6D6) : 1.46 (s, 15H), 6.65 ~ 7.57 (m, 8H)

[0124] 제조예 2

[0125] 비스(4-메틸-2-(2'-이소프로필페닐)페녹시)(펜타메틸시클로펜타디에닐)티타늄(IV)클로라이드의 합성

[0126] 4-메틸-2-(2'-이소프로필페닐)페놀 (2g, 8.8mmol)과 나트륨하이드라이드 (636mg, 26.5mmol)를 톨루엔 20ml에 녹인 후 4시간 동안 환류반응시킨다. 이후 상온으로 냉각시킨 다음 (펜타메틸시클로펜타디에닐)티타늄(IV)트리

클로라이드 (1.15g, 4.0mmol)를 5ml의 톨루엔에 녹인 용액을 서서히 적가시키고 24시간 동안 환류 반응을 시켰다. 반응이 완료되면 휘발물질을 제거하고 정제된 헥산으로 세정한 후, 헥산으로 -35℃에서 재결정하여 여과한 후 감압 건조시켜 주황색의 고체성분 1.65g을 얻었다.

[0127] 수율 61 % 1H NMR (C6D6) δ = 0.96-1.07 (m, 6H), 1.54 (s, 15H), 1.72 (s, 3H), 2.76 (m, 1H), 6.76-7.27 (m, 7H) ppm

[0128] 제조예 3

[0129] 비스(2-페닐페녹시)(펜타메틸시클로펜타디에닐)티타늄(IV)클로라이드의 합성

[0130] 2-페닐페놀 (1.72g, 10.1mmol, Aldrich 99%)을 건조된 플라스크에 넣고 40ml의 톨루엔에 녹인 후 잘 교반시키며 온도를 0℃로 내려주었다. N-부틸리튬 (4.8ml, 2.5M 헥산 용액, Aldrich)을 혼합물에 천천히 적가하였다. 적가가 끝나면 1시간 동안 온도를 유지시킨 후에 펜타메틸시클로펜타디에닐티타늄트리클로라이드 (1.64g, 5.5mmol)을 10ml 톨루엔에 녹여서 천천히 적가하였다. 적가가 끝나면 1시간 동안 유지시킨 후에 상온으로 올려주고 다시 1시간 동안 교반시켰다. 반응기 온도를 90℃로 올려준 후 12시간 동안 반응시켰다. 얻어진 혼합물을 여과한 다음 휘발물질을 제거하고 톨루엔/헥산 혼합 용매로 -35℃에서 재결정을 실시하여 주황색 고체성분 2.3g을 얻었다.

[0131] 수율 75 % 1H NMR (C6D6) δ = 1.54 (s, 15H), 6.74~7.16 (m, 9H) ppm

[0132] 제조예 4

[0133] 2-이소프로필-6-페닐페놀의 합성

[0134] 2-브로모-6-이소프로필아니솔 (1.98g, 8.64mmol), 페닐보로닉산 (2.10g, 17.28mmol), 팔라듐아세테이트 (96mg, 0.43mmol), 트리페닐포스핀 (0.225g, 0.86mmol) 및 인산칼륨(11g, 51.84mmol)을 투입한 플라스크에 8ml의 물과 32ml의 디메톡시에탄 혼합 용액을 넣고 상온에서 12시간 환류시켰다. 상온으로 냉각시킨 후 염화암모늄 수용액(15ml)과 30ml의 디에틸에테르를 주입한 다음 유기층을 분리하고 잔류물을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 황산 마그네슘으로 건조 시킨 후 휘발물질을 제거하여 2-이소프로필-6-페닐아니솔 회색 고체 2g을 얻었다. 얻어진 아니솔은 별도의 정제 과정없이 15ml의 메틸렌클로라이드에 녹인 후 -78℃에서 12ml의 보론트리브로마이드 (1M 메틸렌클로라이드 용액)를 적가한 후 서서히 상온으로 온도를 올리면서 12시간 동안 반응시켰다. 반응 후 물(15ml)과 디에틸에테르(30ml) 혼합 용액을 투입한 다음 유기층을 분리하고 수용액 층을 디에틸에테르로 추출 (15ml X 3)하여 모아진 유기층을 건조시킨 후 휘발 성분을 감압하에 제거한 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피관을 이용하여 헥산과 메틸렌클로라이드 혼합용매 하에서 정제하여 백색의 고체물질인 2-이소프로필-6-페닐페놀 1.72g을 수득하였다.

[0135] 수율 : 94%, 1H-NMR (CDCl3) δ= 1.307 (d, 6H), 3.45 (m, 1H), 5.09 (s, 1H), 6.95-7.43 (m, 8H) ppm

[0136] (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-이소프로필-6-페닐페녹시)티타늄(IV)의 합성

[0137] 2-이소프로필-6-페닐페놀 (700mg, 3.28mmol)과 나트륨하이드라이드 (236mg, 9.84mmol)를 톨루엔 10ml에 녹인 후 4시간 동안 환류 반응시켰다. 이후 상온으로 냉각시킨 다음 (트리클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(IV) (930mg, 3.21mmol)을 5ml의 톨루엔에 녹인 용액을 서서히 적가시키고 24 시간 동안 환류반응을 시켰다. 반응이 완료되면 휘발물질을 제거하고 정제된 헥산으로 세정한 후 톨루엔/헥산 혼합용액으로 -35℃에서 재결정하여 여과한 후 감압 건조시켜 적색의 고체성분 1.0g을 얻는다.

[0138] 수율:64%, 1H-NMR (C6D6) δ = 1.324 (d, 6H), 1.63 (s, 15H), 3.53 (m, 1H), 7.05-7.66 (m, 8H) ppm

[0139] 실시예 1

[0140] 첫 번째 및 두 번째 반응기의 단일활성점 메탈로센 촉매로서 제조예 1에서 합성된 비스(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-페닐-4-플로로페녹시)티타늄(IV)클로라이드가 사용되었고, 세 번째 반응기에는 상술한 바와 같은 지글러-나타 촉매가 사용되었다. 실시예 및 비교예에 있어서 촉매 사용량은 표1, 표2에 나타난 것과 같다. Ti는 단일 활성점 촉매, Al은 조촉매인 트리이소부틸알루미늄, B는 트리페닐메틸리니움테트라키스펜타플루오르페닐보레이트를 각각 나타낸다. 각 촉매는 톨루엔에 각각 0.5mol/ml, 10mol/ml, 5mol/ml의 농도로 용해시켜 주입하였다. 각 반응기 별로 에틸렌 투입비를 1 : 3 : 6으로 하고 공단량체로 1-옥텐을 사용하여 합성을 실시하였다. 단, 두 번째 반응기에 투입되는 에틸렌 양의 경우 첫 번째 반응기에서의 중합체 밀도 및 분자량을 맞추기 위해 전환률이 낮을 경우, 두 번째 반응기로 넘어가는 미반응 에틸렌을 고려하여 결정된다. 각 반응기의 전환률은 각각의

반응 조건에서 한 가지 중합체로 중합할 때의 반응 조건 및 반응기 내 온도 구배를 통해 추측할 수 있다. 또한 각 반응기 내에서의 분자량은 단일 활성점 촉매의 경우 반응기 온도 및 1-옥텐 함량의 함수로 제어하게 되며, 아래 표 1에 그 조건이 나와 있다. 지글러-나타 촉매의 경우 주로 반응기로 투입되는 수소 함량으로 분자량을 제어할 수 있다.

[0141] 실시예 2

[0142] 실시예 1과 같은 방법으로 중합체를 제조하였으며, 다만 단일활성점촉매로는 제조예 3에서 합성된 비스(2-페닐페녹시)(펜타메틸시클로펜타디에닐)티타늄(IV)클로라이드를 톨루엔에 0.5mol/ml의 농도로 용해하여 표1에 게시된 양으로 투입하였다. 또한 표 1에 나와 있는 조건과 같이 각 반응기에 공급되는 에틸렌량과 공단량체인 1-옥텐양, 그리고 반응기 온도 조건을 달리하여 제조하였다.

[0143] 실시예 3

[0144] 실시예 1과 같은 방법으로 중합체를 제조하였으며, 다만 단일 활성점촉매로는 제조예2의 방법으로 제조한 비스(4-메틸-2-(2'이소프로필페닐)페녹시)(펜타메틸시클로펜타디에닐)티타늄(IV)클로라이드를 톨루엔에 0.5mol/ ml 농도로 용해하고 표1에 나타난 양으로 첨가하여 사용하였다. 또한 표 1에 나와 있는 조건과 같이 각 반응기에 공급되는 에틸렌량과 공단량체인 1-옥텐양, 그리고 반응기 온도 조건을 달리하여 제조하였다.

[0145] 실시예 4

[0146] 실시예 1과 같은 방법으로 중합체를 제조하였으며, 다만 단일활성점촉매로는 제조예 3에서 합성된 비스(2-페닐페녹시)(펜타메틸시클로펜타디에닐)티타늄(IV)클로라이드를 톨루엔에 0.5mol/ml의 농도로 용해하여 표1에 게시된 양으로 투입하였다. 또한 표 1에 나와 있는 조건과 같이 각 반응기에 공급되는 에틸렌량과 공단량체인 1-옥텐양, 그리고 반응기 온도 조건을 달리하여 제조하였다. 한편 제3반응기에 투입되는 지글러 나타 촉매계 중 조촉매로 기 언급된 한국특허 제0328682호에 공지된 부틸에틸마그네슘 화합물을 사이클로헥산에 5.0g/l의 농도로 용해하여 적용하였으며, 상세 조건은 표1과 같다.

[0147] 실시예 5

[0148] 실시예 4와 같은 방법으로 중합체를 제조하였으며, 다만 제1 및 제2 반응기로 투입되는 단일활성점 촉매양은 표1에 게시된 바와 같으며, 또한 표 1에 나와 있는 조건과 같이 각 반응기에 공급되는 에틸렌 양과 공단량체인 1-옥텐양, 그리고 반응기 온도 조건을 달리하여 제조하였다. 한편 제3반응기에 투입되는 지글러 나타 촉매계 중 조촉매로 기 언급된 한국특허 제0328682호에 공지된 부틸에틸마그네슘 화합물을 사이클로헥산에 5.0g/l의 농도로 용해하여 적용하였으며, 상세 조건은 표1과 같다.

[0149] 실시예 6

[0150] 실시예 1과 같은 방법으로 중합체를 제조하였으며, 다만 단일활성점촉매로는 제조예 4에서 합성된 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-이소프로필-6-페닐페녹시)티타늄(IV)를 톨루엔에 0.5mol/ml의 농도로 용해하여 표1에 게시된 양으로 제1 및 제2 반응기에 투입하였다. 또한 표 1에 나와 있는 조건과 같이 각 반응기에 공급되는 에틸렌 양과 공단량체인 1-옥텐양, 그리고 반응기 온도 조건을 달리하여 제조하였다.

[0151] (비교예)

[0152] 비교예 1

[0153] 반응기는 두 번째, 세 번째 반응기만을 사용하고 두 번째 반응기에는 실시예1와 같은 단일 활성점 촉매를, 세 번째 반응기에는 역시 실시예1와 같은 지글러-나타 촉매를 사용하였으며, 각 반응기에 공급된 에틸렌 및 1-옥텐 양은 표 2와 같으며, 각 반응기 조건들도 표 2와 같다.

[0154] 비교예 2

[0155] 반응기는 두 번째, 세 번째 반응기만을 사용하고 두 번째 반응기에는 실시예2와 같은 단일 활성점 촉매를, 세 번째 반응기에는 역시 실시예 2와 같은 지글러-나타 촉매를 사용하였으며, 각 반응기에 공급된 에틸렌 및 1-옥텐 양은 표 2와 같으며, 각 반응기 조건들도 표 2와 같다.

[0156] 비교예 3

[0157] 반응기는 두 번째, 세 번째 반응기만을 사용하고 두 번째 반응기에는 실시예5와 같은 단일 활성점 촉매를, 세 번째 반응기에는 역시 실시예5와 같은 지글러-나타 촉매를 사용하였으며, 각 반응기에 공급된 에틸렌 및 1-옥텐

양은 표 2와 같으며, 각 반응기 조건들도 표 2와 같다.

[0158] 비교예 4

[0159] 실시예 1과 같은 방법으로 중합체를 제조하였으며, 다만 첫 번째 및 두 번째 반응기에 사용된 단일 활성점 촉매는 (트리메틸)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(IV)이 사용되었으며, 톨루엔에 0.5mol/ml의 농도로 용해하여 표2에 게시된 양으로 투입하였다. 나머지는 표 2에 나와 있는 조건과 같이 각 반응기에 공급되는 에틸렌 양과 공단량체인 1-옥텐양, 그리고 반응기 온도 조건을 달리하여 제조하였다.

[0160] 비교예 5

[0161] 실시예 3과 같은 방법으로 중합체를 제조하였으며, 다만 첫 번째 및 두 번째 반응기에 사용된 단일 활성점 촉매는 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2,6-디-tert-부틸페녹시)티타늄(IV)이 사용되었으며, 톨루엔에 0.5mol/ml의 농도로 용해하여 표2에 게시된 양으로 투입하였다. 나머지는 표 2에 나와 있는 조건과 같이 각 반응기에 공급되는 에틸렌량과 공단량체인 1-옥텐양, 그리고 반응기 온도 조건을 달리하여 제조하였다.

표 1a

[0162]

구 분		실시예 1	실시예 2	실시예 3
총 용액 유량(kg/h)		6.5	6.5	6.5
에틸렌 투입비		1 :3 :6	1.5:3:5.5	1 :4 :5
1-옥텐과 에틸렌 투입비	반응기 1	0.85	1.15	0.47
	반응기 2	0.30	0.25	0.28
	반응기 3	0.12	0.1	0.12
Ti 투입량 (μmol/kg)	반응기 1	5.0	3.1	2.9
	반응기 2	8.5	7.9	8.0
Al/Ti 비	반응기1,2	80	80	80
B/Ti 비	반응기1,2	3	3	3
Ti+V 투입 (ppm)	반응기 3	28	25	24
Al/(Ti+V)비	반응기 3	4.6	4.6	4.6
Mg/(Ti+V)비	반응기 3	-	-	-
반응온도	반응기 1	128	105	105
	반응기 2	153	144	139
	반응기 3	237	235	230
반응기1 후 Sample	MI	0.11	0.10	0.08
	밀도	0.875	0.868	0.889
반응기2 후 Sample	MI	0.56	0.46	0.35
	밀도	0.894	0.893	0.899
반응기2 후 Sample GPC	수평균 분자량	42500	45600	47800
	중량평균 분자량	132500	138100	145700
	분자량 분포지수	3.12	3.03	3.05
최종 수지Sample	MI	2.49	2.37	1.06
	밀도	0.919	0.919	0.916
최종 수지 Sample GPC	수평균 분자량	24060	24200	26790
	중량평균 분자량	91670	94700	108500
	분자량 분포지수	3.80	3.92	4.05

표 1b

[0163]

구 분		실시예 4	실시예 5	실시예 6
총 용액 유량(kg/h)		6.5	6.5	6.5
에틸렌 투입비		1.2 :4 :4.8	1.6 :5.2 :3.2	1 :3.5 :5.5
1-옥텐과 에틸렌 투입비	반응기 1	0.40	0.44	0.20
	반응기 2	0.28	0.22	0.09
	반응기 3	0.11	0.03	0.03
Ti 투입량 (μmol/kg)	반응기 1	1.7	2.6	2.5
	반응기 2	8.0	8.0	6.7
Al/Ti 비	반응기1,2	80	80	80
B/Ti 비	반응기1,2	3	3	3
Ti+V 투입 (ppm)	반응기 3	14	16	25
Al/(Ti+V)비	반응기 3	-	-	4.6
Mg/(Ti+V)비	반응기 3	4.52	4.52	-
반응온도	반응기 1	98	106	107
	반응기 2	148	151	142
	반응기 3	232	235	231
반응기1 후 Sample	MI	0.01	0.05	0.01
	밀도	0.885	0.891	0.910
반응기2 후 Sample	MI	0.22	0.38	0.21
	밀도	0.900	0.904	0.926
반응기2 후 Sample GPC	수평균 분자량	38000	42800	39200
	중량평균 분자량	152900	141600	153700
	분자량 분포지수	4.02	3.31	3.92
최종 수지Sample	MI	0.99	0.98	0.70
	밀도	0.916	0.916	0.939
최종 수지 Sample GPC	수평균 분자량	26610	27900	39900
	중량평균 분자량	114690	116060	158000
	분자량 분포지수	4.31	4.16	3.96

[0164] ·에틸렌 투입비 : 반응기 1 : 반응기 2 : 반응기 3의 비율

[0165] · Ti : 단일 활성점 촉매 중의 Ti를 의미함.

[0166] · Al : 조촉매 트리이소부틸알루미늄을 나타냄

[0167] · B : 조촉매 트리페닐메틸리니움테트라키스펜타플루오르페닐보레이트를 나타냄

[0168] ·Ti+V : 티타늄테트라클로라이드와 바나듐트리클로로옥사이드의 질량비 1:1 혼합촉매를 의미함.

[0169] · Mg ; 부틸에틸마그네슘 중의 Mg를 의미함.

[0170] ·실시예의 경우 반응기 1 및 반응기 2는 단일 활성점 촉매, 반응기 3은 지글러-나타 촉매 사용. 비교예 1~3의 경우 반응기 2에 단일 활성점 촉매, 3에 지글러-나타 촉매 사용하고, 비교예 4,5의 경우 반응기 1 및 반응기 2는 단일 활성점 촉매, 반응기 3은 지글러-나타 촉매 사용함.

표 2

[0171] 비교예 1~5의 중합 조건과 각 조건에 따른 중합체 물성

		비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예 5
총 용액 유량(kg/h)		6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
에틸렌 투입비		0 :4 :6	0 :4 :6	0 :4 :6	1:3:6	1:4:5
1-옥텐과 에틸렌 투입비	반응기 1	-	-	-	1.15	0.47
	반응기 2	0.22	0.28	0.13	0.3	0.28
	반응기 3	0.04	0.43	0.03	0.32	0.72
Ti 투입량 (μmol/kg)	반응기 1	-	-	-	5	4.6
	반응기 2	6.5	5.0	5.8	9	9
Al/Ti 비	반응기 2	80	80	80	80	80
B/Ti 비	반응기 2	3	3	3	3	3
Ti+V 투입 (ppm)	반응기 3	27	22	24	28	28
Al/(Ti+V)비	반응기 3	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
반응온도	반응기 1	-	-	-	121	103
	반응기 2	142	128	134	145	134
	반응기 3	240	233	232	229	225
반응기1 후 Sample	MI	-	-	-	0.92	0.88
	밀도	-	-	-	0.872	0.905
반응기2 후 Sample	MI	0.50	0.22	0.31	2.12	1.78
	밀도	0.902	0.901	0.923	0.903	0.907
최종 수지 Sample	MI	2.54	1.02	0.72	3.37	2.09
	밀도	0.918	0.916	0.938	0.917	0.916
최종 수지 Sample GPC	수평균 분자량	30650	25900	35470	24000	25300
	중량평균 분자량	90420	101530	137620	84500	92300
	분자량 분포지수	2.95	3.92	3.88	3.52	3.65

표 3

[0172] 실시예 1~5 및 비교예 1,2,4,5의 필름 가공 결과 물성

	인장 강도 (kg/㎠)	충격 강도 (g)	Haze (%)	최저 열접착 온도 (℃)	가공 부하 (Ampere)
실시예 1	532	980	1.2	104	10.1
실시예 2	541	1050	1.4	103	9.9
실시예 3	548	1100	17	104	10.5
실시예 4	572	1170	17.3	102	10.3
실시예 5	545	1230	18	100	11.1
비교예 1	501	930	0.7	106	11.6
비교예 2	525	1050	17	108	11.6
비교예 4	336	254	1.4	103	9.5
비교예 5	483	359	16.4	106	10.2

표 4

[0173] 실시예 6과 비교예 3의 파이프 실험 비교 결과

	후프 스트레스		비 고
	5.0 MPa	5.2 MPa	
실시예 6	1755 시간	778 시간	연신 파괴, 80℃
비교예 3	837 시간	132 시간	연신 파괴, 80℃

[0174] 실시예 1,2와 비교예 1은 캐스팅 필름의 대표적 MI 및 밀도에 해당하는 수지를 각각 당 특허에 고안된 방법과 기존 공정에 의해 합성을 하고, 그 중합체 분석 및 필름 가공 후 물성을 비교한 것이다. 표 1과 표 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 3개의 반응기를 거쳐 중합됨에 따라 좀 더 넓은 분자량 분포를 보임을 알 수 있으며, 표 3에서와 같이 필름 가공 후에는 필름의 탁도 (Haze)가 약간 떨어지는 것을 제외하고는 거의 모든 물성에서 향상된 것을 볼 수 있다. 그러나 탁도 또한 큰 차이를 보이지는 않는다. 특히 더 넓은 분자량 분포로 인하여 압출기의 가공 부하가 상당히 줄어들었음을 알 수 있으며, 이를 통하여 생산 시 에너지 소비 절감 혹은 생산 속도 향상을 이룰 수 있음을 알 수 있다. 실시예 1,2와 비교예 4의 경우, 같은 공정을 통해 서로 다른 메탈로센 촉매를 사용하여 수지를 합성하여 중합체 분석을 하고, 캐스팅 필름으로 가공하여 물성을 비교하였다. 비교예 4에서 사용한 메탈로센 촉매는 본 특허에 게시된 메탈로센 촉매 범위에 해당되지 않는 촉매이며, 이 촉매로 제1 및 제2 반응기를 거쳐 생성된 에틸렌 공중합체는 해당 반응온도에서 고분자량의 수지를 제공하지 못하며, 따라서 전체 물성을 맞추기 위해 제 3 반응기에서 지글러-나타 촉매로 제조되는 수지의 물성을 조절하였다. 결과적으로 이렇게 제조된 캐스팅 필름은 실시예 1의 수지와 커다란 물성에서의 차이를 보인다. 블로운 필름에서의 성능 향상을 파악하기 위해 실시한 실시예 3~5 와 비교예 2를 비교해 보아도 역시 본 발명의 효과를 파악할 수 있으며, 실시예 3~5의 경우 반응기 1에서 생성되는 고분자량, 저밀도 부분의 비를 달리한 결과 충격 강도 및 열접착 강도 (Heat seal) 측면에서 많은 물성 향상을 보임을 알 수 있다. 실시예 3과 비교예 5의 경우, 같은 공정을 통해 서로 다른 메탈로센 촉매를 사용하여 수지를 합성하여 중합체 분석을 하고, 블로운 필름으로 가공하여 물성을 비교하였다. 비교예 5에서 사용한 메탈로센 촉매는 본 특허에 게시된 메탈로센 촉매 범위에 해당되지 않는 것이며, 이 촉매로 메탈로센 촉매로 제1 및 제2 반응기를 거쳐 생성된 에틸렌 공중합체는 해당 반응온도에서 고분자량 및 저밀도의 수지를 제공하지 못하며, 따라서 전체 물성을 맞추기 위해 제 3 반응기에서 지글러-나타 촉매로 제조되는 수지의 물성을 조절하였다. 결과적으로 이렇게 제조된 캐스팅 필름은 실시예 3의 수지와 커다란 물성에서의 차이를 보인다.

[0175] 실시예 6은 파이프 용도에 대한 실시예이다. 전술한 바와 같이 파이프 용도에서의 물성 향상 여부를 알아보기 위해 ISO 13479의 방법으로 80℃의 고온에서 저속 균열 성장 속도를 측정하였다. 실시예 6의 중합체와 비교예 3의 중합체를 각각 외경 16㎜, 두께 1.45㎜의 파이프로 가공하고, 80℃에서 각각 5.5 MPa, 5.65 MPa의 후프 스트레스를 작용하여 파괴가 일어나기까지의 시간을 기록하였다. 표 4에서와 같이 반응기 1에서 고분자량, 저밀도 부분이 첨가된 실시예 6으로 제작된 파이프의 내구성이 향상되었음을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

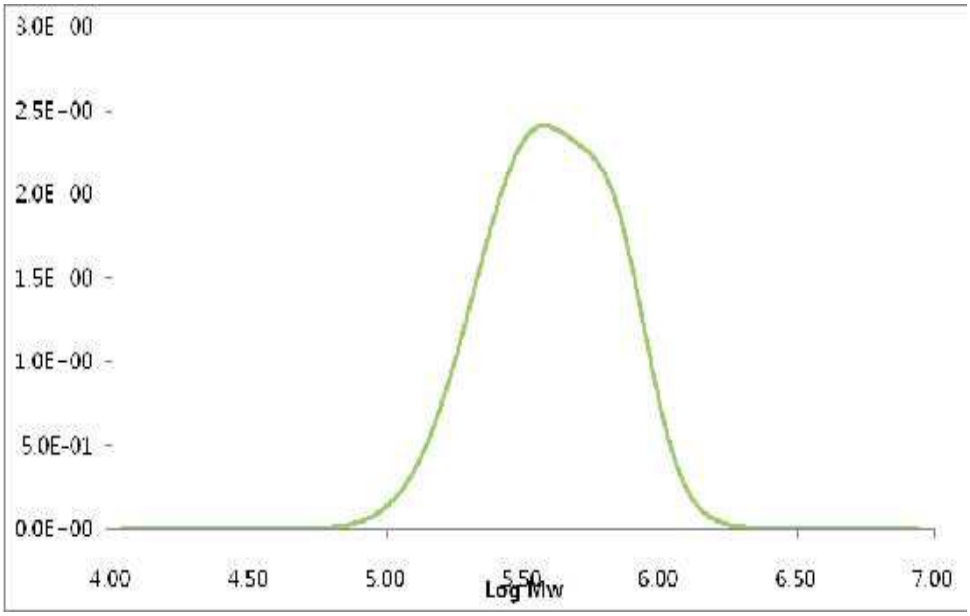
[0176] 1. 도 1은 본 특허의 실시예 2에 있어서 제1 및 제2 반응기를 거쳐제조된 에틸렌 공중합체의 분자량 분포 곡선이다.

[0177] 2. 도 2는 본 특허의 실시예 2에 의해 제조된 에틸렌 공중합체의 분자량 분포 곡선이다.

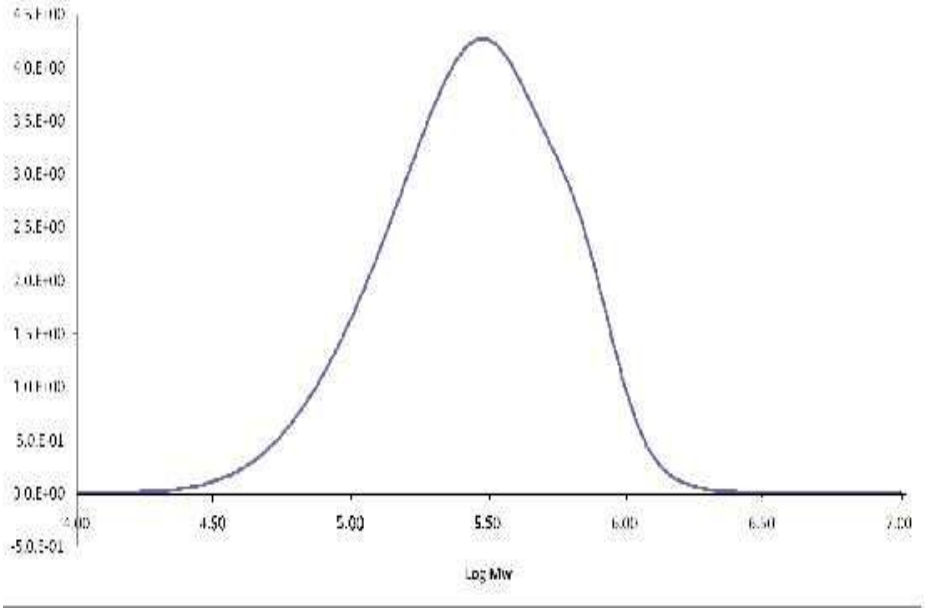
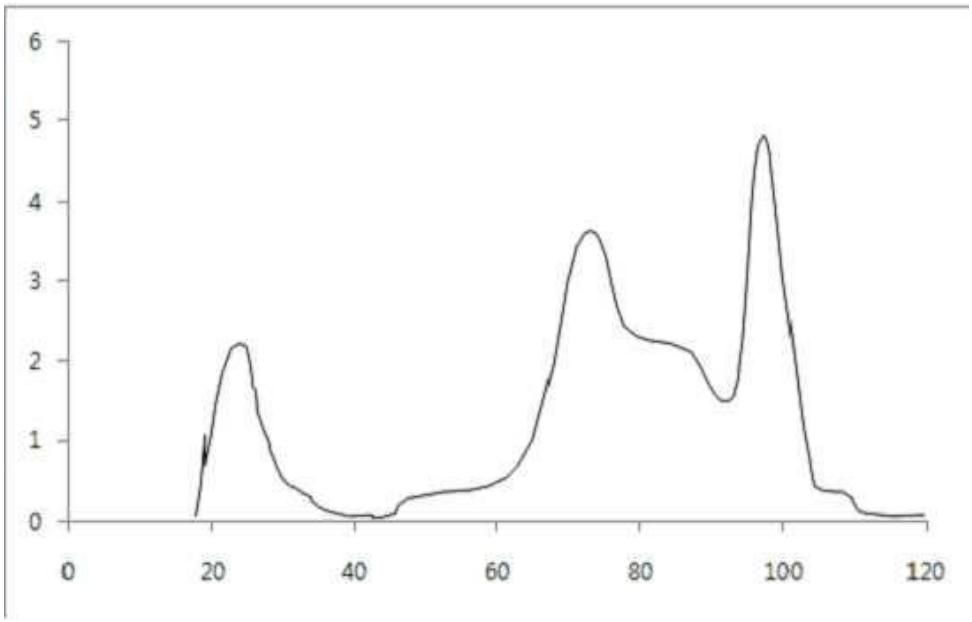
[0178] 3. 도 3은 본 특허의 실시예 1에 의해 제조된 에틸렌 공중합체의 밀도 분포 곡선이다.

도면

도면1


3.0E 00
2.5E-00
2.0E 00
1.5E 00
1.0E-00
5.0E-01
0.0E-00
4.00
4.50
5.00
5.50
6.00
6.50
7.00
Log Mw

도면2


4.00
4.50
5.00
5.50
6.00
6.50
7.00
Log Mw

도면3