



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0071187
(43) 공개일자 2019년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/16 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01) C08F 4/646 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) F16L 9/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 210/16 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0171987
(22) 출원일자 2017년12월14일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한화케미칼 주식회사
서울특별시 중구 청계천로 86 (장교동)

(72) 발명자
정의갑
대전광역시 유성구 죽동로 321, 113동 1002호 (죽동, 금성백조예미지)

박혜란
대전광역시 유성구 봉명서로 11-13, 301호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
김창덕

전체 청구항 수 : 총 22 항

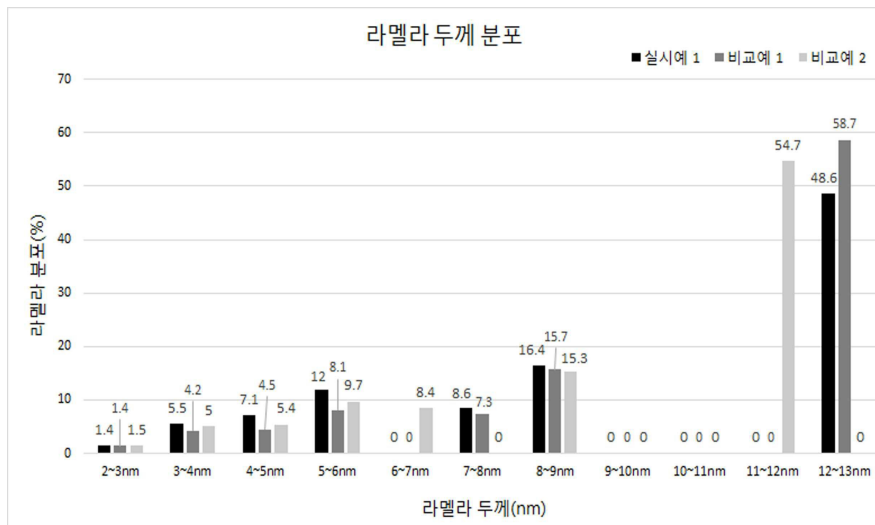
(54) 발명의 명칭 **장기 내압 특성이 우수한 에틸렌계 중합체 및 이를 이용한 파이프**

(57) 요약

본 발명은 장기 내압 특성이 우수한 에틸렌계 중합체 및 이를 이용한 파이프에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 종래의 에틸렌계 중합체보다 우수한 기계적 특성과 우수한 성형 가공성의 균형을 충족시킨 에틸렌계 중합체 및 이를 이용한 파이프에 관한 것이다.

본 발명의 에틸렌계 중합체는 분자량 분포가 넓고 장쇄분지를 가져 라멜라 두께가 얇으며 이로 인한 Tie molecule이 증가하여 장기 내압 특성이 우수한 에틸렌계 중합체 및 이를 이용한 파이프에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 4/6428 (2013.01)
C08F 4/6465 (2013.01)
C08F 4/65912 (2013.01)
C08F 4/65916 (2013.01)
C08F 4/65925 (2013.01)
C08F 4/65927 (2013.01)
C08L 23/0815 (2013.01)
F16L 9/12 (2013.01)
C08L 2203/18 (2013.01)

(72) 발명자

임성재

대전광역시 유성구 도안동로 523, 203동 603호(봉명동, 호반베르디움)

임유정

대전광역시 유성구 신성남로95번길 13, 3동 202호(신성동, 가람빌)

정태욱

대전광역시 유성구 신성로58번길 42-9, 307호(신성동, 트라이씨클)

구일희

대전광역시 유성구 어은로 57, 129동 901호(어은동, 한빛아파트)

김동욱

서울특별시 서초구 신반포로19길 10, 32동 702호(반포동, 신반포3지구 아파트)

정동욱

대전광역시 유성구 어은로 57, 119동 405호(어은동, 한빛아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

알파올레핀계 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상의 단량체 및 에틸렌의 중합으로 제조되며;

밀도가 0.910 내지 0.960 g/cm³ 이며;

MI가 0.1 내지 10 g/10min 이며;

중량 평균 분자량(g/mol)은 60,000 내지 250,000이며,

분자량 분포(Mw/Mn)가 4 내지 6이며,

라멜라 평균 두께가 1 nm 내지 15 nm이고 라멜라 분포(Lw/Ln)가 1.1 이상인 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고밀도 에틸렌계 중합체는 라멜라의 50% 이상이 1 nm 내지 10 nm 미만의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고밀도 에틸렌계 중합체는 라멜라의 40% 내지 50% 미만이 10 nm 내지 15 nm 범위 내의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고밀도 에틸렌계 중합체는 장쇄분지(Long Chain Branch, LCB)를 포함하는 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 알파올레핀계 단량체는,

프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-아이토센으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 고밀도 에틸렌계 중합체가 상기 에틸렌 및 상기 알파올레핀계 단량체의 공중합체인 경우 상기 알파올레핀계 단량체의 함량이 0.1 내지 10 중량%인 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 고밀도 에틸렌계 중합체는 사출, 압출, 압축 또는 회전 성형 재료인 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.

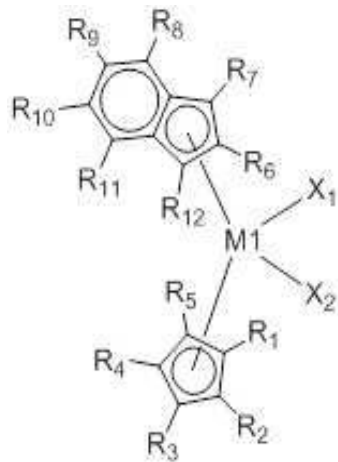
청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고밀도 에틸렌계 중합체는,

하기의 화학식 1로 표시되는 적어도 1종 이상의 제1메탈로센 화합물, 하기의 화학식 2로 표시되는 적어도 1종 이상의 제2메탈로센 화합물, 적어도 1종 이상의 조촉매 화합물 및 담체로 이루어진 혼성담지 메탈로센 촉매를 이용하여 중합되는 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M1은 원소 주기율표의 4족 전이금속이며;

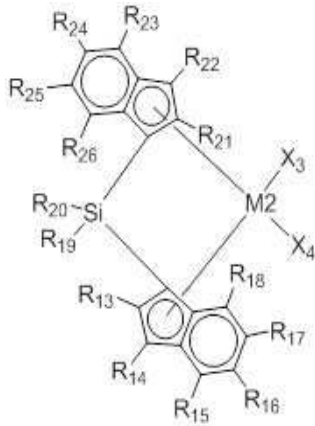
X₁, X₂는 각각 독립적으로 할로젠 원자 중 어느 하나이며;

R₁ 내지 R₁₂은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기이고, 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

R₁ 내지 R₅와 결합하는 사이클로펜타디엔과 R₆ 내지 R₁₂와 결합하는 인텐은 서로 다른 구조를 가지는 비대칭 구조이며;

상기 사이클로펜타디엔과 상기 인텐이 서로 연결되어 있지 않으므로 비다리 구조를 형성하며;

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

M2은 원소 주기율표의 4족 전이금속이며;

X₃, X₄는 각각 독립적으로 할로겐 원자 중 어느 하나이며;

R₁₃ 내지 R₁₈ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기이고, 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

R₂₁ 내지 R₂₆ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기이고, 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

R₁₉, R₂₀ 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

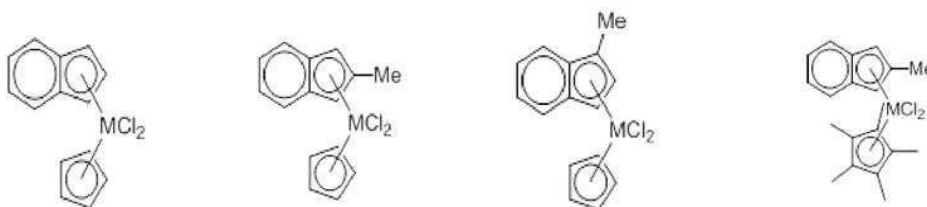
R₁₃ 내지 R₁₈과 결합하는 인텐과 R₂₁ 내지 R₂₆과 결합하는 인텐은 서로 같은 구조이거나 다른 구조일 수 있으며;

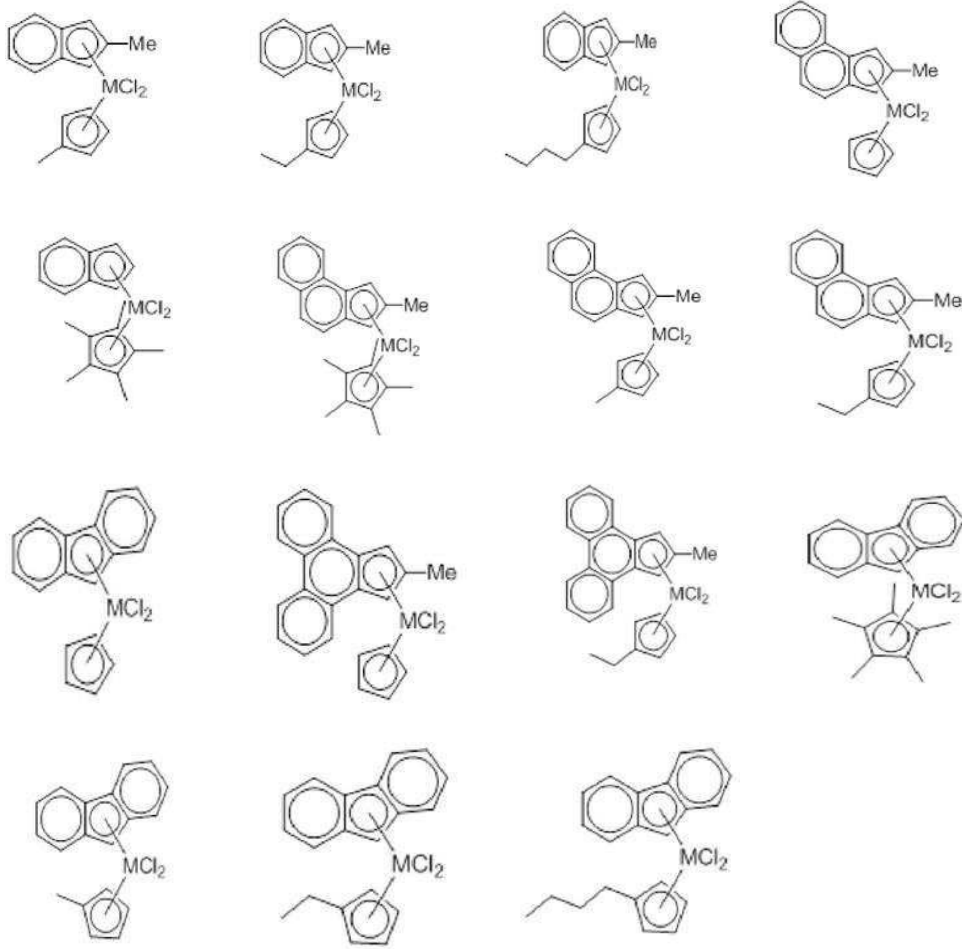
R₁₃ 내지 R₁₈과 결합하는 인텐과 R₂₁ 내지 R₂₆과 결합하는 인텐은 서로 Si 과 연결되어 있으므로 다리구조를 형성함.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1메탈로센 화합물은 하기의 구조를 가지는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.

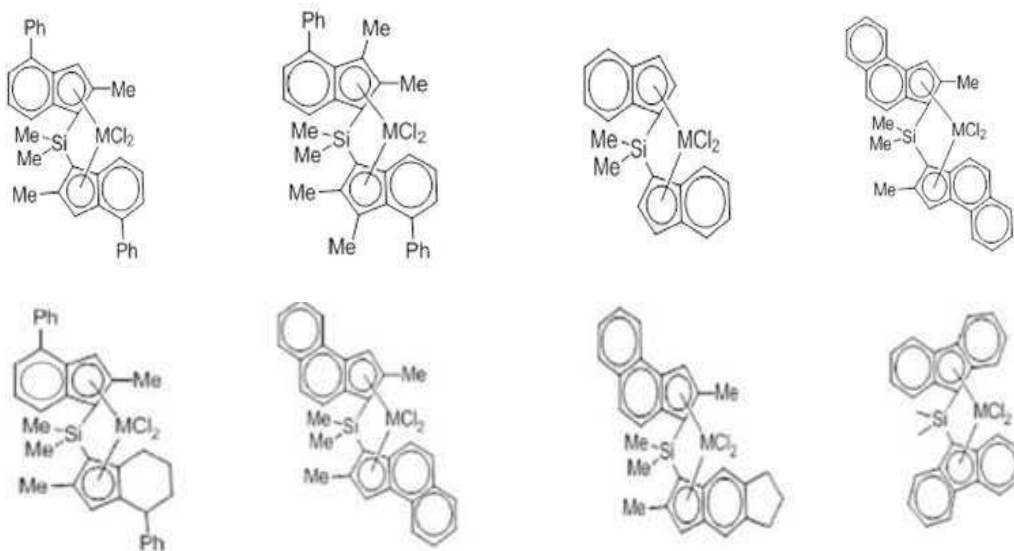


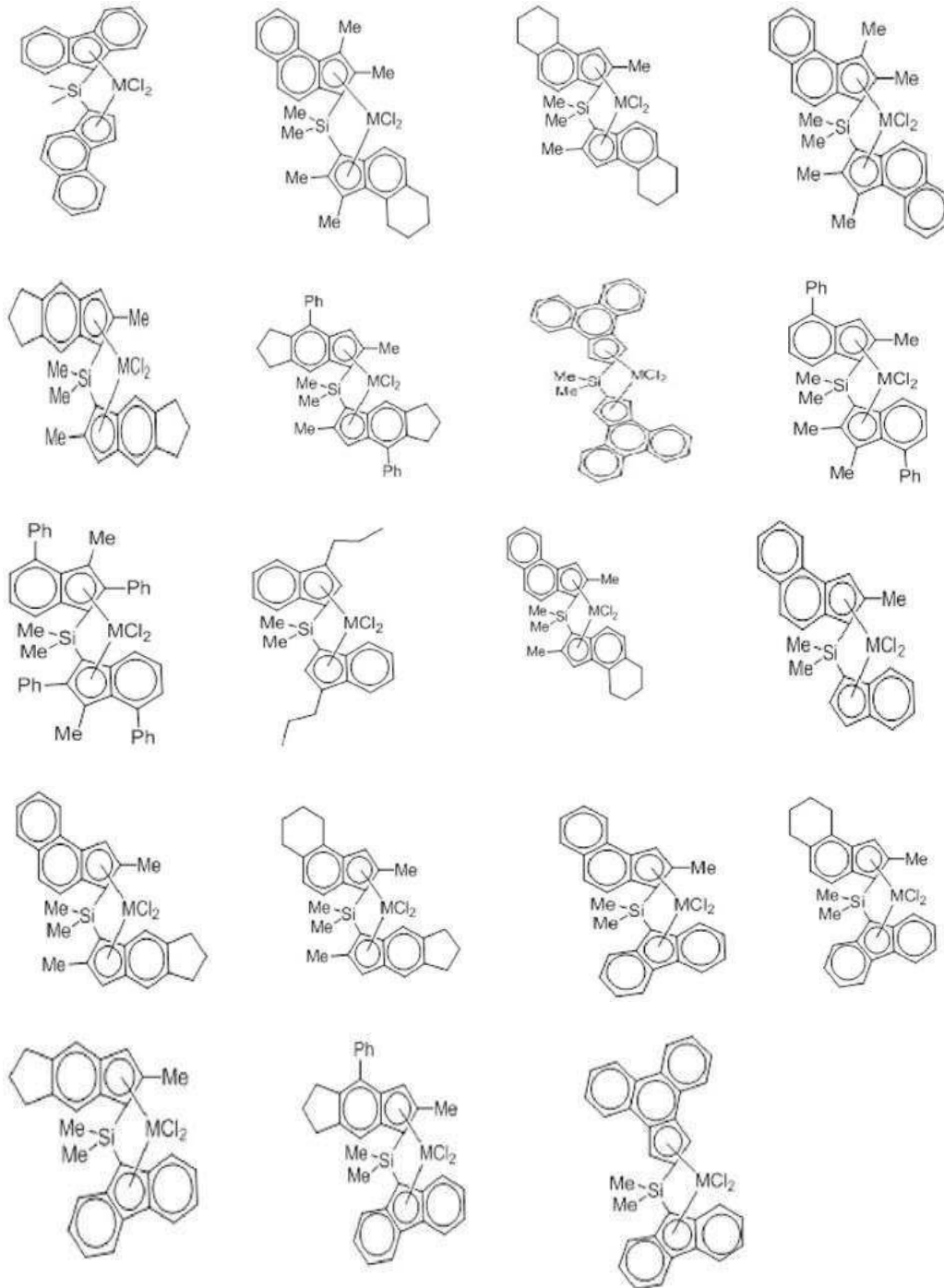


청구항 10

제8항에 있어서,

상기 제2메탈로센 화합물은 하기의 구조를 가진 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.



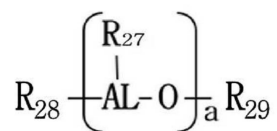


청구항 11

제8항에 있어서,

상기 조촉매 화합물은 하기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 화합물 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.

[화학식 3]



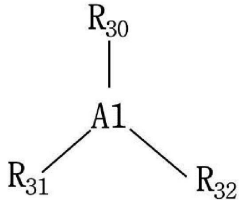
상기 화학식 3에서,

AL은 알루미늄이며;

R₂₇, R₂₈ 및 R₂₉는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 할로겐으로 치환된 탄화수소기이며;

a는 2 이상의 정수이고,

[화학식 4]

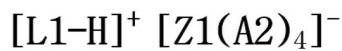


상기 화학식 4에서,

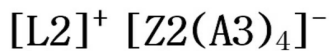
A1는 알루미늄 또는 보론이며;

R₃₀, R₃₁ 및 R₃₂는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐으로 치환된 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시이며,

[화학식 5]



[화학식 6]



상기 화학식 5 및 6에서,

L1 및 L2는 각각 독립적으로 중성 또는 양이온성 루이스 산이며;

Z1 및 Z2는 각각 독립적으로 원소 주기율표의 13족 원소이며;

A2 및 A3는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아틸기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기임.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 조촉매 화합물은,

메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 및 부틸알루미늄옥산로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 화학식 4로 표시되는 조촉매 화합물은,

트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리시클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 및 트리펜타플루오로페닐보론으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상

의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 화학식 5 또는 6으로 표시되는 조촉매 화합물은,

각각 독립적으로 메틸디옥타데실암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(p-톨릴)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(p-톨릴)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(o,p-디메틸페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(o,p-디메틸페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐포스포늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리메틸포스포늄 테트라키스(페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카보늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(p-톨릴)알루미늄에이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(p-톨릴)알루미늄에이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(o,p-디메틸페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄에이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, 디에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, 트리페닐포스포늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리메틸포스포늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 및 트리부틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 제1메탈로센 화합물 및 상기 제2메탈로센 화합물의 전이금속의 총 질량과 상기 담체의 질량비는 1:1 내지 1:1000 이며,

상기 제1메탈로센 화합물 대 상기 제2메탈로센 화합물의 질량비는 1:100 내지 100:1 인 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 화학식 3 및 4로 표시되는 조촉매 화합물 대 상기 담체의 질량비는 1:100 내지 100:1 이며,

상기 화학식 5 및 6으로 표시되는 조촉매 화합물 대 상기 담체의 질량비는 1:20 내지 20:1 인 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.

청구항 17

제8항에 있어서,

상기 담체는,

실리카, 알루미늄, 산화티탄, 제올라이트, 산화아연 및 전분으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함하며;

평균입도가 10 내지 250 마이크론이며;

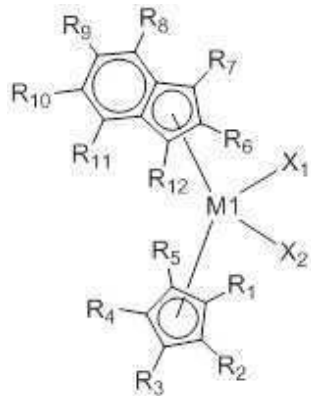
미세기공 부피는 0.1 내지 10cc/g 이며;

비표면적은 1 내지 1000 m²/g 인 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체.

청구항 18

- (a) 하기의 화학식 1로 표시되는 적어도 1종 이상의 제1메탈로센 화합물, 하기의 화학식 2로 표시되는 적어도 1종 이상의 제2메탈로센 화합물 및 적어도 1종 이상의 조촉매 화합물을 준비하는 단계;
- (b) 각각 준비된 상기 제1메탈로센 화합물, 상기 제2메탈로센 화합물 및 상기 조촉매 화합물을 0 내지 100 °C에서 5분 내지 24시간 교반하여 촉매 혼합물을 제조하는 단계;
- (c) 담체 및 용매가 존재하는 반응기에 상기 촉매 혼합물을 첨가하여 0 내지 100 °C에서 3분 내지 48시간 동안 교반하여 혼성 담지된 촉매 조성물을 제조하는 단계; 및
- (d) 오토클레이브 반응기 또는 기상중합 반응기에 상기 혼성 담지된 촉매 조성물과 알파올레핀으로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 알파 올레핀 단량체 및 에틸렌을 투입하여 온도는 60 내지 100 °C, 압력은 10 내지 20 바(bar)의 환경에서 제1항에 따른 고밀도 에틸렌계 중합체를 중합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체의 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M1은 원소 주기율표의 4족 전이금속이며;

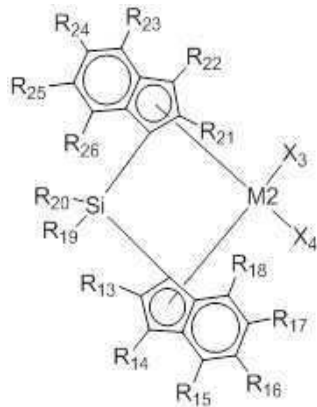
X₁, X₂는 각각 독립적으로 할로젠 원자 중 어느 하나이며;

R₁ 내지 R₁₂은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기이고, 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

R₁ 내지 R₅와 결합하는 사이클로펜타디엔과 R₆ 내지 R₁₂와 결합하는 인텐은 서로 다른 구조를 가지는 비대칭 구조이며;

상기 사이클로펜타디엔과 상기 인텐이 서로 연결되어 있지 않으므로 비다리 구조를 형성하며;

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

M2은 원소 주기율표의 4족 전이금속이며;

X₃, X₄는 각각 독립적으로 할로겐 원자 중 어느 하나이며;

R₁₃ 내지 R₁₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기이고, 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

R₂₁ 내지 R₂₆은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기이고, 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

R₁₉, R₂₀은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

R₁₃ 내지 R₁₈과 결합하는 인텐과 R₂₁ 내지 R₂₆과 결합하는 인텐은 서로 같은 구조이거나 다른 구조일 수 있으며;

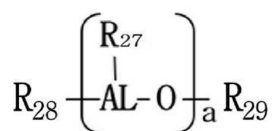
R₁₃ 내지 R₁₈과 결합하는 인텐과 R₂₁ 내지 R₂₆과 결합하는 인텐은 서로 Si 과 연결되어 있으므로 다리구조를 형성함.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 조촉매 화합물은 하기의 화학식 3 내지 6으로 표시되는 화합물 중 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체의 제조방법.

[화학식 3]



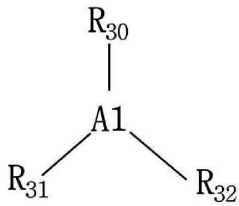
상기 화학식 3에서,

Al은 알루미늄이며;

R₂₇-, R₂₈ 및 R₂₉는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 할로겐으로 치환된 탄화수소기이며;

a는 2 이상의 정수이고,

[화학식 4]

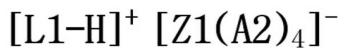


상기 화학식 4에서,

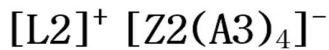
A1는 알루미늄 또는 보론이며;

R₃₀, R₃₁ 및 R₃₂는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 할로젠으로 치환된 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시이며,

[화학식 5]



[화학식 6]



상기 화학식 5 및 6에서,

L1 및 L2는 각각 독립적으로 중성 또는 양이온성 루이스 산이며;

Z1 및 Z2는 각각 독립적으로 원소 주기율표의 13족 원소이며;

A2 및 A3는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아틸기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기임.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 (c)단계는,

상기 혼성 담지된 촉매 조성물을 침전 반응 시켜 상등액을 분리하는 단계;

분리된 상등액을 제거하고 남은 촉매 조성물 침전을 용매로 세척하는 단계; 및

세척된 촉매 조성물 침전을 20 내지 200 °C에서 1시간 내지 48시간 동안 진공건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체의 제조방법.

청구항 21

제18항에 있어서,

상기 알파올레핀 단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 및 1-아이토센으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고밀도 에틸렌계 중합체의 제조방법.

청구항 22

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 고밀도 에틸렌계 중합체를 이용한 파이프.

발명의 설명

기술분야

- [0001] 본 발명은 장기 내압 특성이 우수한 에틸렌계 중합체 및 이를 이용한 파이프에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 종래의 에틸렌계 중합체보다 우수한 기계적 특성과 우수한 성형 가공성의 균형을 충족시킨 에틸렌계 중합체 및 이를 이용한 파이프에 관한 것이다.
- [0002] 본 발명의 에틸렌계 중합체는 분자량 분포가 넓고 장쇄분지를 가져 라멜라 두께가 얇으며 이로 인한 Tie molecule이 증가하여 장기 내압 특성이 우수한 에틸렌계 중합체 및 이를 이용한 파이프에 관한 것이다.

배경기술

- [0003] 폴리에틸렌과 같은 고분자 재료의 물성은 성형 조건이나 보관 및 운송 시의 온도, 시간, 환경 등에 따라 민감한 영향을 받으며, 장시간의 물성 변화는 아직까지도 정확한 예측이 어려워 예상치 못한 파손을 초래하기도 한다. 특히, 고분자 재료의 경우 화학용제와 접촉 경우 극히 낮은 응력 또는 변형률 상태에서도 균열이 발생할 수 있다. 이렇게 외부 자극에 의해 발생하는 환경응력균열(environmental stress cracking) 현상은 용제의 흡수 및 침투, 혼합물의 열역학, 공동현상(cavitation), 부분적인 재료의 항복현상 등을 포함하는 복잡한 현상이다. 특히, 고분자 재료를 이용한 제품의 파손 원인 중에 환경응력균열에 의한 비율이 15 내지 20%에 달하는 것으로 보고되고 있어, 내환경응력균열성(environmental stress cracking resistance, ESCR)이 고분자 재료의 중요한 수치로 대두되고 있다.
- [0004] 환경응력균열(environmental stress cracking, ESC)은 비결정 영역에서의 tie-molecule과 chain entanglement의 풀림에 의해 일어나는 파괴 현상으로 이에 대한 저항성을 나타내는 내환경응력균열성은 분자량 분포 및 공단량체 분포와 같은 분자 구조 파라미터에 의해 영향을 받게 된다. 내환경응력균열성은 분자량이 클수록 tie-molecule 농도와 chain entanglement가 증가하기 때문에 높아지게 된다. 따라서 단쇄분지(short chain branch, SCB)를 도입하여 그 함량을 높이거나 분포를 높일수록 내환경응력균열성은 증가하고, 분자량 분포가 넓거나 장쇄분지(long chain branch, LCB)를 포함하면 내환경응력균열성은 증가하게 된다.
- [0005] 일반적으로 고분자 사슬은 직선으로 펼쳐지지 않고 짧은 거리에서 접혀진다. 접힌 사슬은 다발을 이루어 라멜라(lamellar)를 형성하고, 핵을 중심으로 3차원으로 성장하여 구정(spherulite)이 형성된다.
- [0006] 부분결정성 고분자는 결정성 부분과 무정형 부분으로 이루어지며, 결정성 부분은 라멜라 내부를 말하고 비결정성 부분은 라멜라 밖의 부분을 말한다. 이 중 결정성 부분이 기계적 물성에 영향을 주고, 무정형 부분이 탄성 특성에 영향을 준다.
- [0007] 폴리에틸렌의 무정형 부분에는 세가지 유형의 inter-crystalline materials가 있다. 첫번째 유형은 cilia로 결정질 부분에서 사슬이 시작되어 비결정성 부분으로 체인이 끝난다. 두번째 유형은 loose loop로 라멜라에서 시작하여 라멜라에서 끝나서 무정형 부분과 라멜라 사이에 존재한다. 세번째 유형은 인접한 두 개의 라멜라를 연결하는 inter-lamellar links로 tie molecules와 physical chain entanglements가 존재하는데 동시에 두개 혹은 그 이상의 라멜라가 결정을 이루어 tie molecules를 형성한다.
- [0008] 한편, 파이프는 땅 속에 매설된 후 장기간에 걸쳐 사용되기 때문에 외부 압력에 의한 변형이나 파괴로부터 장기간 안정성을 가짐과 동시에 우수한 가공성을 가진 재료로 제조될 필요가 있다. 이러한 파이프 장기내압특성에 영향을 미치는 핵심 인자는 Tie Chain이다. PE는 고상에서 Semi-crystalline 구조로서 결정부위(Crystalline)와 비결정부위 (Amorphous)를 동시에 가지고 있으며, 결정부위는 샌드위치 모양과 유사한 라멜라(lamellar) 구조를 형성하고 있다. 라멜라 구조는 PE 고분자 사슬이 결정을 이루고 성장하면서 생성되는데, 공단량체(comonomer) 도입으로 PE 주사슬에 SCB (Short Chain Branch)가 생성되면 라멜라 결정구조 안에 포함되어 있기에는 크기 때문에 주사슬의 원활한 라멜라 결정구조 성장을 방해하고, 결정구조 밖으로 벗어나게 하는 역할을 하게 된다. 그리고 라멜라 밖으로 휘어진(kinked) PE 주사슬은 또 다른 라멜라 결정구조로 성장하게 되면서, 라멜라와 라멜라를 연결하는 Tie Chain이 생성된다. Tie Chain은 고분자 주사슬 길이가 길수록 생성 가능성이 높으며, 여러 라멜라 사이를 연결하고 있기 때문에 Toughness와 ESCR(또는 Long Term Creep) 특성을 강화시킨다. 또한 Tie Chain은 신장특성과 유동특성을 가지고 있어서, 외부 에너지를 흡수하고 소멸시키는 기능을 한다.
- [0009] 고밀도 폴리에틸렌 중합체를 이용한 파이프 제조 시, 사출 및 압출 등의 성형 방법이 있으나, 이들의 방법에서 공통점은 고밀도 폴리에틸렌 중합체를 먼저 가열함으로써 용융상태로 하고 이것을 성형한다는 점이다. 따라서 고밀도 폴리에틸렌 중합체의 가열, 용융 시의 거동 즉, 용융 특성은 고밀도 폴리에틸렌계 중합체를 성형 가공함

에 있어서 극히 중요한 물성으로 일반적으로 MI, MFI, MFR이 클수록 용융 유동성이 우수하다고 할 수 있다.

- [0010] 종래 압출, 압축, 사출 또는 회전 성형 등에 사용되는 고밀도 폴리에틸렌 중합체는 티타늄계의 지글러-나타 촉매 또는 크롬계 촉매를 사용하여 제조하는 것이 일반적이다. 그러나 이와 같은 촉매를 사용하여 제조된 고밀도 폴리에틸렌 중합체는 분자량 분포가 넓어 용융 유동성은 향상시킬 수 있으나, 낮은 분자량 성분이 혼입되어 있어서 내충격성 등의 기계적 물성이 현저하게 저하되고, 공단량체(comonomer)의 분포가 저분자량체에 집중적으로 분포하게 되어 내화학성이 저하되는 결점이 존재한다. 이 때문에 양호한 기계적 물성을 유지하면서 사출 성형에서의 고속화를 할 수 없다는 문제점이 있었다.
- [0011] 이러한 문제점을 해결하기 위해 메탈로센 촉매에 대한 연구가 많이 이루어졌다. 미국특허 제6525150호에서는 메탈로센의 균일한 활성점을 이용하여 분자량 분포가 좁고, 또한 공중합체의 경우에는 공단량체의 분포가 균일한 수지를 제조할 수 있는 메탈로센 촉매를 제시하였다. 그러나 이는 분자량 분포가 좁기 때문에 기계적 강도는 우수하나 성형 가공성이 낮다는 문제점이 존재한다.
- [0012] 전술한 것과 같이, 통상적으로 단일 메탈로센 촉매의 경우 균일한 활성점으로 분자량 분포가 좁으므로 성형 가공성이 좋지 않으므로 기계적 물성과 성형성의 균형이 중요시되는 고밀도 폴리에틸렌 중합체 분야에서는 메탈로센 촉매계의 응용 개발은 많이 진행되지 못하고 있는 상황이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 복수의 반응기를 사용하거나, 많은 종류의 메탈로센 촉매를 혼합하는 방법에 의해 분자량 분포를 넓히는 것이 많이 제안되었다. 그러나 이와 같은 분자량 분포를 넓히는 방법을 사용할 경우 성형성에는 향상이 있으나, 다른 물성의 저하가 불가피하여 분자량 분포를 좁힘으로써 얻어진 기계적 강도 등의 우수한 물성을 갖는 고밀도 폴리에틸렌 중합체를 얻을 수 없었다.
- [0013] 상기 메탈로센 촉매의 문제점을 해결하기 위해 중합체의 주사슬에 곁가지로 LCB (Long chain branch, 장쇄분지)를 도입시키는 촉매를 이용하여 중합체의 용융 유동성을 개선시켰으나, 내충격성 등 기계적 물성이 통상의 메탈로센 촉매를 사용한 경우보다 현저히 낮은 문제점이 존재한다.
- [0014] 메탈로센 촉매를 이용하여 제조된 고밀도 폴리에틸렌 중합체의 기계적 특성과 용융 유동성을 개선하기 위해 많은 방법이 제시되고 있으나 대부분 선형 저밀도 폴리올레핀에 대한 해결 방법만이 제시되었다. 또한 메탈로센은 공단량체의 농도가 감소 할수록 활성이 감소하는 경향을 나타내는 특성이 있어 고밀도 폴리올레핀 제조 시 활성이 낮아 경제적이지 못한 문제점이 존재한다.
- [0015] 상기와 같은 문제점을 해결하고 우수한 기계적 특성과 성형 가공성의 균형을 충족시키면서 장기내압특성이 우수한 고밀도 폴리올레핀 중합체에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은 상술한 문제점을 모두 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [0017] 본 발명은 종래의 에틸렌계 중합체보다 우수한 기계적 특성과 성형 가공성의 균형을 충족시킨 고밀도 에틸렌계 중합체 및 이를 이용한 파이프를 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명의 에틸렌계 중합체는 분자량 분포가 넓고 라멜라 두께가 얇으며, 이로 인해 tie molecule이 증가하여 장기 내압 특성이 우수한 에틸렌계 중합체 및 이를 이용한 파이프를 제공하는 것이다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 목적은 메탈로센 촉매를 이용하여 장쇄분지를 포함함으로써 압출, 압축, 사출, 회전 성형 등의 가공 시 부하가 적어 생산성이 우수한 고밀도 에틸렌계 중합체 및 이를 이용한 파이프를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0020] 상기한 바와 같은 본 발명의 목적을 달성하고, 후술하는 본 발명의 특징적인 효과를 실현하기 위한, 본 발명의 특징적인 구성은 하기와 같다.
- [0021] 본 발명은 알파올레핀계 단량체로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상의 단량체 및 에틸렌의 중합으로 제조되며, 밀도가 0.910 내지 0.960 g/cm³ 이며, MI가 0.1 내지 10 g/10min 이며, 중량 평균 분자량 (g/mol)은 60,000 내지 250,000이며, 분자량 분포(Mw/Mn)가 4 내지 6이며, 라멜라 평균 두께가 1 내지 15 nm이고 라멜라 분포(Lw/Ln)가 1.1 이상인 고밀도 에틸렌계 중합체인 것을 특징으로 한다.

[0022] 상기 고밀도 에틸렌계 중합체는 라멜라의 50% 이상이 1 nm 내지 10 nm 미만의 두께를 갖고, 라멜라의 40% 내지 50% 미만이 10 nm 내지 15 nm 범위 내의 두께를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0023] 상기 고밀도 에틸렌계 중합체는 장쇄분지(Long Chain Branch, LCB)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 에틸렌계 중합체는 분자량 분포가 넓고 라멜라 두께가 얇으며, 이로 인해 tie molecule이 증가하여 장기 내압 특성이 우수한 에틸렌계 중합체 및 이를 이용한 파이프를 제공할 수 있다.

[0025] 본 발명에 따른 에틸렌계 중합체는 메탈로센 촉매를 이용하여 장쇄분지를 포함함으로써 압출, 압축, 사출, 회전 성형 등의 가공 시 부하가 적어 생산성이 우수한 고밀도 에틸렌계 중합체 및 이를 이용한 파이프를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1 내지 2의 라멜라 두께의 분포를 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예 및 비교예의 복소점도를 나타낸 그래프이다.

도 3은 실시예 및 비교예의 van Gurp-Palmen 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 후술하는 본 발명에 대한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 기술적 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다.

[0028] 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다.

[0029] 또한, 본 발명에서는 비록 제1, 제2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다.

[0030] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0031] 본 발명은 혼성 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에 중합되는 고밀도 에틸렌계 중합체를 포함한다.

[0032] 여기서 중합체(polymer)는 공중합체(copolymer)를 포함하는 개념이다.

[0033] 본 발명의 혼성 담지 메탈로센 촉매는 각각 독립적으로 적어도 1종 이상의 제1 및 2 메탈로센 화합물과 적어도 1종 이상의 조촉매 화합물을 포함한다.

[0034] 본 발명에 따른 전이금속 화합물인 제1메탈로센 화합물은 하기 화학식 1과 같이 나타낼 수 있다.

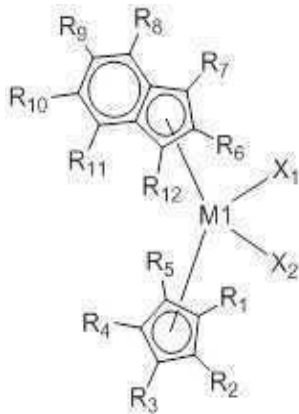
[0035] 제1메탈로센 화합물은 혼성 담지 촉매에서 높은 활성을 나타내는 역할을 하며, 제조된 중합체의 용융유동성을 향상 시키는 역할을 한다.

[0036] 상기 제1메탈로센 화합물은 공단량체(comonomer)의 혼입도가 낮고 저분자량체를 형성하는 특징을 가지고 있어 중합체의 가공성 향상을 향상 시킨다.

[0037] 또한, 공단량체의 혼입이 낮음으로 인해 고밀도가 형성되고 고밀도 제조시에도 높은 활성을 나타낸다.

[0038] 상기 제1메탈로센 화합물은 서로 다른 리간드를 가지는 비대칭 구조와 비다리 구조를 가지므로 인해 공단량체가 촉매 활성점으로 접근하기 어려운 입체장애를 형성하여 공단량체의 혼입을 낮추는 역할을 하며 혼성 담지 메탈로센 제조시 가공성과 높은 촉매 활성을 나타내게 한다.

[0039] [화학식 1]



[0040]

[0041] 상기 화학식 1에서, M1은 원소 주기율표의 4족 전이금속이며, X₁, X₂는 각각 독립적으로 할로젠 원자 중 어느 하나이며, R₁ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기이고, 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, R₁ 내지 R₅와 결합하는 사이클로펜타디엔과 R₆ 내지 R₁₂와 결합하는 인덴은 서로 다른 구조를 가지는 비대칭 구조이며, 상기 사이클로펜타디엔과 상기 인덴이 서로 연결되어 있지 않으므로 비다리 구조를 형성할 수 있다.

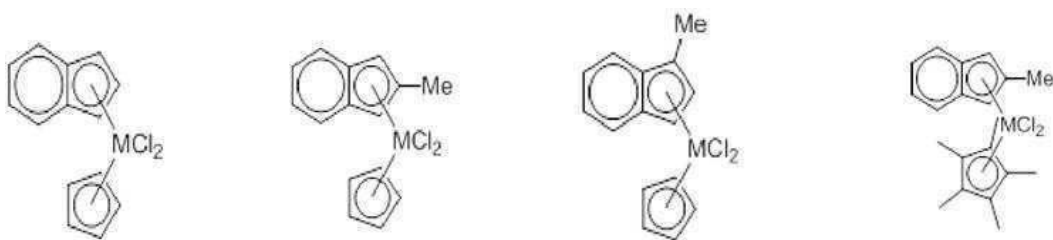
[0042] 본 발명에서 상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₅와 결합하는 사이클로펜타디엔과 R₆ 내지 R₁₂와 결합하는 인덴 및 하기의 화학식 2의 R₁₃ 내지 R₁₈과 결합하는 인덴과 R₂₁ 내지 R₂₆과 결합하는 인덴과 같이 전이금속(화학식 1 및 2의 M1 및 M2)과 배위결합하고 있는 이온 또는 분자를 리간드(ligand)라 한다.

[0043] 본 발명에서, 상기 "치환"은 특별한 언급이 없는 한, 수소 원자가 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기 등의 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0044] 또한, 상기 "탄화수소기"는 특별한 언급이 없는 한, 선형, 분지형 또는 환형의 포화 또는 불포화 탄화수소기를 의미하고, 상기 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 등은 선형, 분지형 또는 환형일 수 있다.

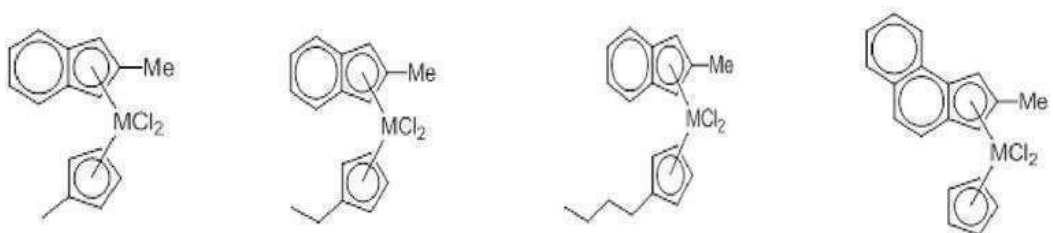
[0045] 구체예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물의 예로는 하기 구조의 전이금속 화합물, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0046] [화학식 1-1] [화학식 1-2] [화학식 1-3] [화학식 1-4]



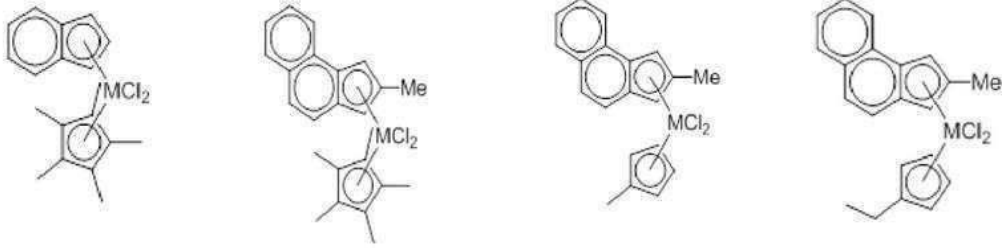
[0047]

[0048] [화학식 1-5] [화학식 1-6] [화학식 1-7] [화학식 1-8]

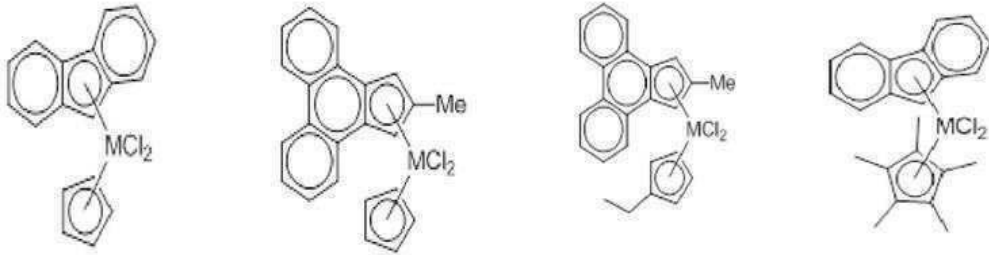


[0049]

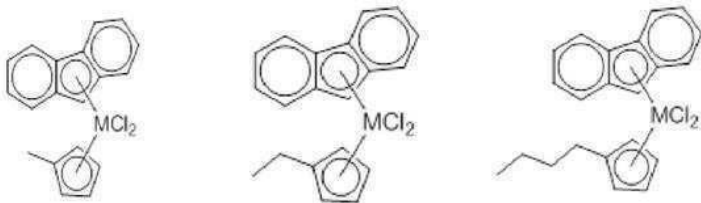
[0050] [화학식 1-9] [화학식 1-10] [화학식 1-11] [화학식 1-12]



[0051]
 [0052] [화학식 1-13] [화학식 1-14] [화학식 1-15] [화학식 1-16]

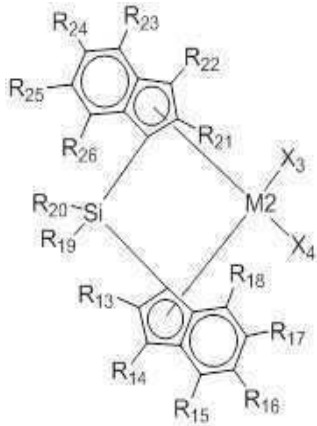


[0053]
 [0054] [화학식 1-17] [화학식 1-18] [화학식 1-19]



[0055]
 [0056] 상기 전이금속 화합물에서, M은 원소 주기율표의 4족 전이금속, 예를 들면, 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti) 등이며, Me는 메틸기이다.
 [0057] 본 발명에 따른 전이금속 화합물인 제2메탈로센 화합물은 하기의 화학식 2와 같이 나타낼 수 있다.
 [0058] 제2메탈로센 화합물은 혼성 담지 촉매에서 높은 공단량체 혼입도를 나타내는 역할을 하며, 제조된 중합체의 기계적 물성을 향상 시키는 역할을 한다.
 [0059] 상기 제2메탈로센 화합물은 공단량체의 혼입도가 높고 고분자량체를 형성하며, 고분자량체에 공단량체의 분포를 집중시키는 특징을 가지고 있어서 충격강도, 굴곡강도, 내환경응력균열성, 용융장력을 향상시킨다. 또한 제2 메탈로센 화합물은 장쇄분지 구조를 형성하여 높은 분자량의 고밀도 폴리에틸렌 수지의 용융 유동성을 향상시킨다.
 [0060] 상기 제2메탈로센 화합물은 여러 가지 리간드를 가지는 대칭 구조 또는 비대칭 구조와 다리 구조를 가짐으로 인해 공단량체가 촉매 활성점으로 접근하기 쉽게 입체장애를 형성하여 공단량체의 혼입을 증가 시키는 역할을 한다.

[0061] [화학식 2]



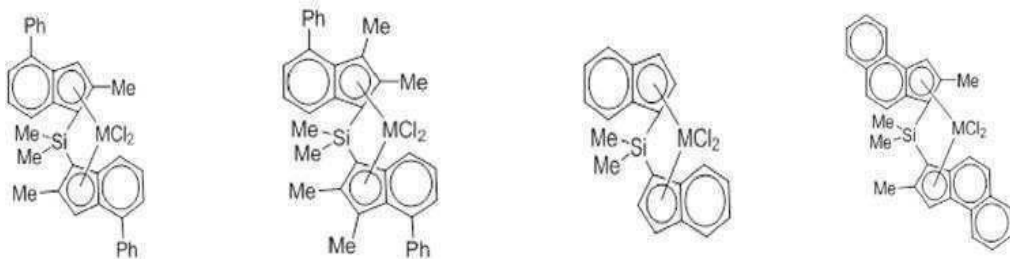
[0062]

[0063] 상기 화학식 2에서, M2은 원소 주기율표의 4족 전이금속이며, X3, X4는 각각 독립적으로 할로겐 원자 중 어느 하나이며, R₁₃ 내지 R₁₈ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기이고, 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, R₂₁ 내지 R₂₆ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기이고, 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, R₁₉, R₂₀ 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, R₁₃ 내지 R₁₈과 결합하는 인텐과 R₂₁ 내지 R₂₆과 결합하는 인텐은 서로 같은 구조이거나 다른 구조일 수 있으며, 상기 R₁₃ 내지 R₁₈과 결합하는 인텐과 R₂₁ 내지 R₂₆과 결합하는 인텐은 서로 Si과 연결되어 있으므로 다리구조를 형성할 수 있다.

[0064] 본 발명에서, 상기 "치환"은 특별한 언급이 없는 한, 수소 원자가 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기 등의 치환기로 치환된 것을 의미한다. 또한, 상기 "탄화수소기"는 특별한 언급이 없는 한, 선형, 분지형 또는 환형의 포화 또는 불포화 탄화수소기를 의미하고, 상기 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 등은 선형, 분지형 또는 환형일 수 있다.

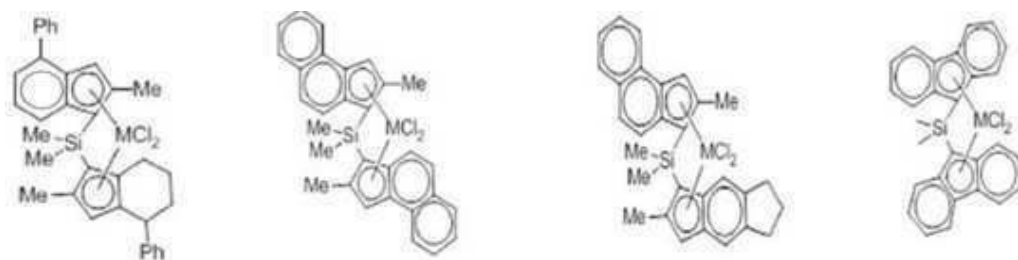
[0065] 구체 예에서, 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물의 예로는 하기 구조의 전이금속 화합물, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0066] [화학식 2-1] [화학식 2-2] [화학식 2-3] [화학식 2-4]



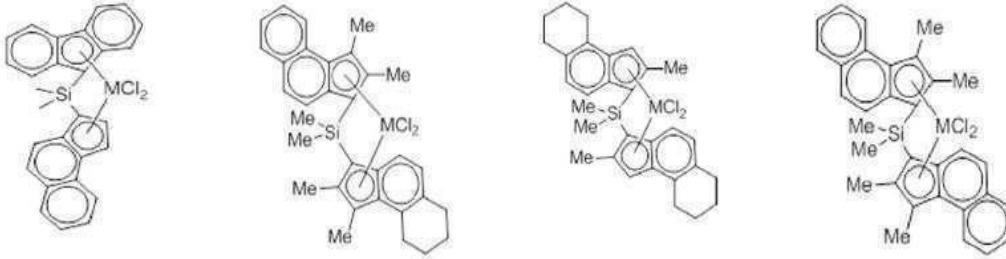
[0067]

[0068] [화학식 2-5] [화학식 2-6] [화학식 2-7] [화학식 2-8]

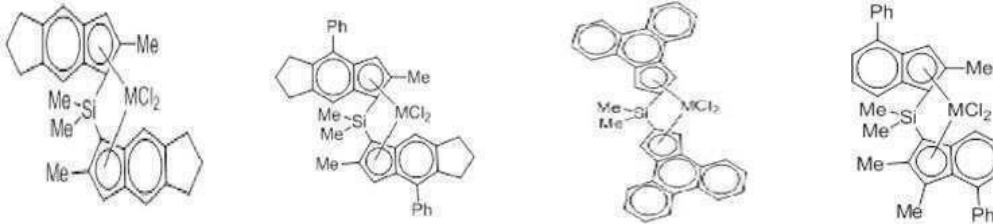


[0069]

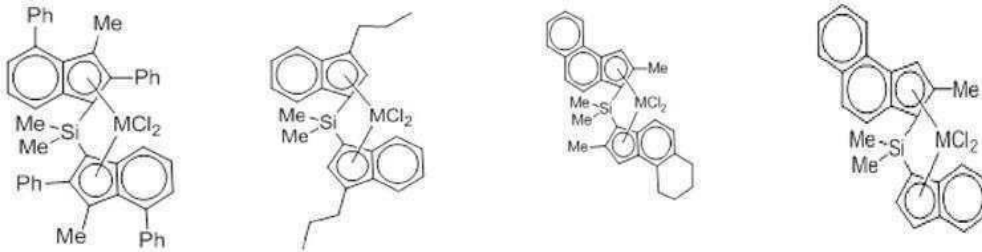
[0070] [화학식 2-9] [화학식 2-10] [화학식 2-11] [화학식 2-12]



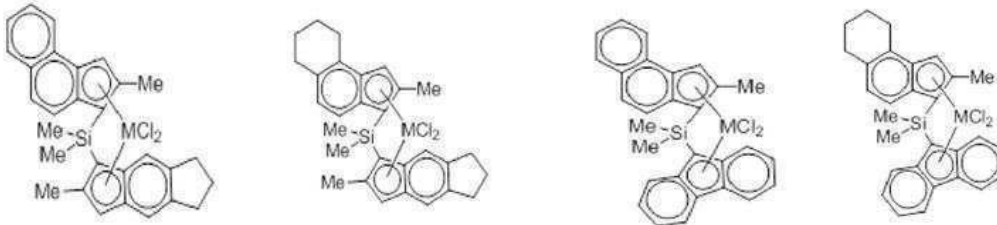
[0071] [0072] [화학식 2-13] [화학식 2-14] [화학식 2-15] [화학식 2-16]



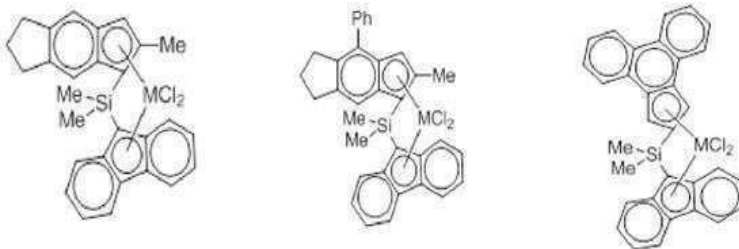
[0073] [0074] [화학식 2-17] [화학식 2-18] [화학식 2-19] [화학식 2-20]



[0075] [0076] [화학식 2-21] [화학식 2-22] [화학식 2-23] [화학식 2-24]



[0077] [0078] [화학식 2-25] [화학식 2-26] [화학식 2-27]



[0079] [0080] 상기 전이금속 화합물에서, M은 원소 주기율표의 4족 전이금속, 예를 들면, 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti) 등이며, Me는 메틸기, Ph는 페닐기이다.

[0081] 본 발명에 따른 촉매 조성물은 상기 전이금속 화합물, 및 하기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종 이상의 화합물을 포함하는 조촉매 화합물을 포함할 수 있다.

닐)보레이트, 디에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐포스포늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리메틸포스포늄 테트라키스(페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카보늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(p-톨릴)알루미늄에이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(p-톨릴)알루미늄에이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(o,p-디메틸페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄에이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, 디에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, 트리페닐포스포늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리메틸포스포늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 구체적으로, 메틸디옥타테실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트([HNMe(C18H37)2]+[B(C6F5)4]-), N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 사용할 수 있다.

- [0096] 본 발명에 따른 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조에 있어서 상기 제1 및 제2 메탈로센 화합물의 전이금속(상기 화학식 1의 M1 및 상기 화학식 2의 M2) 대 담체의 질량비는 1:1 내지 1:1000이 바람직하다. 바람직하게는 1:100 내지 1:500 일 수 있다. 상기 질량비로 담체 및 메탈로센 화합물을 포함할 때, 적절한 담지 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성에서 유리하다.
- [0097] 또한 화학식 5, 6으로 대표되는 조촉매 화합물 대 담체의 질량비는 1:20 내지 20:1인 것이 바람직하고, 화학식 3, 4의 조촉매 화합물 대 담체의 질량비는 1:100 내지 100:1인 것이 바람직하다.
- [0098] 상기 제1메탈로센 화합물 대 상기 제2메탈로센 화합물의 질량비는 1:100 내지 100:1인 것이 바람직하다. 상기 질량비로 조촉매 및 메탈로센 화합물을 포함할 때 촉매의 활성 유지 및 경제성에서 유리하다.
- [0099] 본 발명에 따른 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조에 적합한 담체는 넓은 표면적을 지닌 다공성 물질을 사용할 수 있다.
- [0100] 상기 제1 및 2메탈로센 화합물 및 조촉매 화합물은 담체에 혼성 담지하여 촉매로 이용하는 담지 촉매일 수 있다. 담지 촉매는 촉매 활성 향상과 안정성 유지를 위하여 분산이 잘 되고 안정적으로 유지하기 위해 담체에 담지한 촉매를 의미한다.
- [0101] 혼성 담지하는 것은 제1 및 제2메탈로센 화합물을 각각 담체에 담지하는 것이 아니라, 한 번의 과정으로 담체에 촉매화합물을 담지시키는 것을 말한다. 혼성 담지는 제조시간의 단축과 용매 사용량의 감소로 각각 담지하는 것에 비해 훨씬 경제적이라 할 수 있다.
- [0102] 이 때, 담체는 촉매 기능을 지닌 물질을 분산시켜서, 안정하게 담야 유지하는 고체이며, 촉매 기능 물질의 노출 표면적이 커지도록 고도로 분산시켜 담지하기 위해서, 보통 다공성이나 면적이 큰 물질이다. 담체는 기계적, 열적, 화학적으로 안정하여야 하며, 그 예로 담체의 예로는 실리카, 알루미늄, 산화티탄, 제올라이트, 산화아연 전분, 합성폴리머 등을 포함하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0103] 또한, 담체의 평균입도는 10 내지 250 마이크로, 바람직하게는 평균 입도가 10 내지 150 마이크로, 보다 바람직하게는 20 내지 100 마이크로일 수 있다.
- [0104] 그리고, 담체의 미세기공 부피는 0.1 내지 10 cc/g일 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 5cc/g, 보다 바람직하게는 1.0 내지 3.0 cc/g 일 수 있다.
- [0105] 아울러, 담체의 비표면적은 1 내지 1000 m²/g 일 수 있으며, 바람직하게는 100 내지 800 m²/g 보다 바람직하게는 200 내지 600 m²/g일 수 있다.
- [0106] 또한, 담체가 실리카일 경우, 실리카는 건조 온도는 200 내지 900℃일 수 있다. 바람직하게는 300 내지 800℃, 보다 바람직하게는 400 내지 700℃일 수 있다. 200℃ 미만인 경우에는 수분이 너무 많아서 표면의 수분과 조촉매가 반응하게 되고 900℃를 초과하게 되면 담체의 구조 붕괴가 이루어진다.

- [0107] 그리고, 건조된 실리카 내의 히드록시기의 농도는 0.1 내지 5 mmol/g일 수 있고, 바람직하게는 0.7 내지 4 mmol/g일 수 있으며, 보다 바람직하게는 1.0 내지 2 mmol/g이 바람직하다. 0.5 mmol/g 미만이면 조촉매의 담지량이 낮아지며 5 mmol/g을 초과하면 촉매 성분이 불활성화 되어 바람직하지 않다.
- [0108] 본 발명에 따른 혼성 담지 메탈로센 촉매는 메탈로센 촉매를 활성화 시키는 단계, 활성화된 메탈로센 촉매를 담체에 담지하는 단계로 제조할 수 있다. 혼성 담지 메탈로센 제조에 있어서 조촉매를 담체에 먼저 담지시킬 수 있다. 메탈로센 촉매의 활성화는 각각 진행할 수도 있으며 상황에 따라 달리 할 수 있다. 즉 제1메탈로센 화합물과 제2메탈로센 화합물을 혼합하여 활성화시킨 후 담체에 담지할 수도 있으며, 담체에 조촉매 화합물을 먼저 담지한 후 제1, 2 메탈로센 화합물을 나중에 담지할 수 있다.
- [0109] 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조시 반응의 용매는 헥산, 펜탄과 같은 지방족 탄화수소 용매, 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 티클로로메탄과 같은 염소원자로 치환된 탄화수소 용매, 디에틸에테르, 테트라히드로퓨란과 같은 에테르계 용매, 아세톤, 에틸아세테이트 등의 대부분의 유기용매가 사용 가능하며 바람직하게는 톨루엔, 헥산이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다.
- [0110] 촉매의 제조시 반응온도는 0 내지 100 °C이며, 바람직하게는 25 내지 70 °C이나, 이에 제한되지 않는다.
- [0111] 또한, 촉매의 제조시 반응시간은 3분 내지 48시간이며, 바람직하게는 5분 내지 24시간이나 이에 제한되지 않는다.
- [0112] 제1 및 제2메탈로센 화합물의 활성화는 조촉매 화합물을 혼합(접촉)하여 제조할 수 있다. 이때 혼합은, 통상적으로 질소 또는 아르곤의 불활성 분위기 하에서, 용매를 사용하지 않거나, 탄화수소 용매 존재 하에 수행될 수 있다.
- [0113] 또한, 제1 및 제2메탈로센 화합물의 활성화시 온도는 0 내지 100 °C, 바람직하게는 10 내지 30 °C일 수 있다.
- [0114] 그리고, 제1 및 제2메탈로센 화합물을 조촉매 화합물로 활성화시 교반 시간은 5분 내지 24시간일 수 있으며, 바람직하게는 30분 내지 3시간 일 수 있다.
- [0115] 이 제1 및 제2메탈로센 화합물은 탄화수소 용매 등에 균일하게 용해된 용액 상태의 촉매 조성물을 그대로 사용되거나, 침전반응을 이용하여 용매를 제거시키고 20 내지 200 °C에서 1시간 내지 48시간 동안 진공건조하여 고체 분말 상태로 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0116] 본 발명에 따른 고밀도 에틸렌계 중합체의 제조방법은 혼성 담지 메탈로센 촉매와 하나 이상의 올레핀 단량체를 접촉시켜 폴리올레핀 단일 중합체 또는 에틸렌계 공중합체를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0117] 본 발명의 고밀도 에틸렌계 중합체의 제조방법(중합 반응)은 오토클레이브 반응기를 이용하는 슬러리 상태 또는 기상 중합 반응기를 이용하는 기상 상태로 중합 반응할 수 있다. 또한, 각각의 중합 반응 조건은, 중합 방법(슬러리 중합, 기상중합) 목적하는 중합결과 또는 중합체의 형태에 따라 다양하게 변형될 수 있다. 그의 변형 정도는 당업자에 의해 용이하게 수행될 수 있다.
- [0118] 이 때, 중합이 액상 또는 슬러리상에서 실시되는 경우, 용매 또는 올레핀 자체를 매질로 사용할 수 있다. 용매로는 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 옥탄, 데칸, 도데칸, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 디클로로메탄, 클로로에탄, 디클로로에탄, 클로로벤젠 등을 예시할 수 있으며, 이들 용매를 일정한 비율로 섞어 사용할 수도 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0119] 구체예에서, 올레핀 단량체로는 에틸렌, α -올레핀류, 환상 올레핀류, 디엔류, 트리엔(trienes)류, 스티렌(styrenes)류 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0120] 상기 α -올레핀류는 탄소수 3 내지 12, 예를 들면 3 내지 8의 지방족 올레핀을 포함하며, 구체적으로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센(1-decene), 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4,4-디에틸-1-헥센 및 3,4-디메틸-1-헥센 등을 예시할 수 있다.
- [0121] 상기 α -올레핀류는 단독 중합되거나, 2종 이상의 올레핀이 교대(alternating), 랜덤(random), 또는 블록(block) 공중합될 수도 있다. 상기 α -올레핀류의 공중합은 에틸렌과 탄소수 3 내지 12, 예를 들면, 3 내지 8의 α -올레핀의 공중합(구체적으로, 에틸렌과 프로필렌, 에틸렌과 1-부텐, 에틸렌과 1-헥센, 에틸렌과 4-메틸-1-펜텐, 에틸렌과 1-옥텐 등) 및 프로필렌과 탄소수 4 내지 12, 예를 들면 탄소수 4 내지 8의 α -올레핀의 공중합(구체적으로, 프로필렌과 1-부텐, 프로필렌과 4-메틸-1-펜텐, 프로필렌과 4-메틸-1-부텐, 프로필렌과 1-헥센,

프로필렌과 1-옥텐 등)을 포함한다. 에틸렌 또는 프로필렌과 다른 α -올레핀의 공중합에서, 다른 α -올레핀의 양은 전체 모노머의 99 몰% 이하일 수 있으며, 바람직하게는 에틸렌 공중합체의 경우, 80 몰% 이하일 수 있다.

- [0122] 이 때, 올레핀 단량체의 바람직한 예로는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 이들의 혼합물을 예시할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0123] 본 발명의 고밀도 에틸렌계 중합체의 제조방법에 있어서, 촉매 조성물의 사용량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 중합되는 반응계 내에서 화학식 1과 2로 표시되는 전이금속 화합물의 중심 금속(M, 4족 전이금속) 농도가 1×10^{-5} 내지 9×10^{-5} mol/l일 수 있다.
- [0124] 중심 금속 농도는 촉매의 활성과 고밀도 에틸렌계 중합체의 물성에 영향을 준다. 제1메탈로센 화합물이 전술한 중심 금속 농도의 수치범위를 초과하면 활성은 증가하나 수지의 기계적 물성은 저하되고, 이 수치범위보다 낮으면 활성이 감소하고, 가공성 역시 감소하므로, 기계적 물성은 증가하나 활성 등 다른 물성이 낮아서 비경제적이며, 기상 반응기에서 정전기 발생이 증가하여 안정적인 조업이 불가능하다.
- [0125] 또한, 제2메탈로센 화합물의 중심 금속 농도가 상기 수치범위를 초과하면 활성이 감소하며, 기계적 물성은 증가하나 가공성이 떨어질 수 있고, 상기 수치범위 미만이면 활성은 증가하나, 기계적 물성이 감소하는 문제점이 있다.
- [0126] 또한, 중합 시 온도 및 압력은 반응 물질, 반응 조건 등에 따라 변할 수 있기 때문에 특별히 한정되지 않지만, 중합 온도는 용액 중합의 경우, 0 내지 200 °C, 바람직하게는 100 내지 180 °C일 수 있고, 슬러리 또는 기상 중합의 경우, 0 내지 120 °C, 바람직하게는 60 내지 100 °C일 수 있다.
- [0127] 또한, 중합 압력은 1 내지 150 bar, 바람직하게는 30 내지 90 bar일 수 있으며, 보다 바람직하게는 10 내지 20 bar 일 수 있다. 압력은 올레핀 단량체 가스(예를 들면, 에틸렌 가스)의 주입에 의한 것일 수 있다.
- [0128] 예를 들면, 중합은 배치식(예로, 오토클레이브 반응기), 반연속식 또는 연속식(예로, 기상중합반응기)으로 수행될 수 있고, 상이한 반응 조건을 갖는 둘 이상의 단계로도 수행될 수 있으며, 최종 중합체의 분자량은 중합 온도를 변화시키거나, 반응기 내에 수소를 주입하는 방법으로 조절할 수 있다.
- [0129] 본 발명에 따른 고밀도 에틸렌계 중합체는 혼성 담지 메탈로센 화합물을 촉매로 사용하여, 에틸렌 단일 중합 또는 에틸렌과 알파올레핀과의 공중합으로 얻을 수 있으며, 단일봉의 분자량 분포(unimodal distribution)를 가진다.
- [0130] 이하 본 발명에 관한 고밀도 에틸렌계 중합체에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0131] 본 발명의 고밀도 에틸렌계 중합체는 0.910 내지 0.960 g/cm³의 밀도를 가질 수 있고, 보다 바람직하게는 0.930 내지 0.955 g/cm³ 일 수 있다. 중합체의 밀도가 0.930 g/cm³ 미만이면, 충분히 높은 강인성을 나타낼 수가 없다. 중합체의 밀도가 0.955 g/cm³ 초과면, 결정화도가 너무 커지고, 성형체가 취성 파괴되기 쉬워지기 때문에 바람직하지 못하다.
- [0132] 일반적으로 MI(용융지수)가 커지면 성형성은 향상 되지만, 내충격성은 악화된다. 반대로, MI를 낮게 하면 내충격성 및 내화학성은 향상되지만 용융 유동성이 악화되어 성형성이 크게 저하된다.
- [0133] 이러한 이유로 인해 성형성을 향상시키기 위해 MI를 크게 할 경우에는 통상 공중합을 통해 단쇄 분지 구조를 형성(밀도 저하)하게 하여 내충격성 악화를 방지하는 방법을 사용한다. 그러나 이와 같은 에틸렌계 중합체의 밀도 저하는 중합체의 강인성의 악화를 초래하기 때문에 밀도 저하에 의한 내충격성 보완 방법에는 한계가 있다.
- [0134] 본 발명에서 말하는 용융유동성이란 주로 용융 수지를 압출기로부터 압출시의 압출 부하에 대응하는 것으로서, 사출성형성(성형가공성)과 밀접한 관계(비례)가 있다. 이와 같은 용융 유동성의 표준이 되는 지표로서는 MI, MFI, MFR 등이 사용된다. 본 발명에서 MI(용융지수)란 190 °C에서 2.16 kg 하중에서의 흐름성을 나타내고, MFI란 190 °C에서 21.6 kg 하중에서의 흐름성을 나타낸다. MFR은 MI와 MFI의 비, 즉 MFI/MI를 나타낸다.
- [0135] 본 발명의 고밀도 에틸렌계 중합체의 MI는 0.1 내지 10 g/10min일 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 10 g/10min 일 수 있다. MI가 0.1 g/10min 미만이면 사출 성형 재료로 사용될 때 성형 가공성이 크게 저하되고, 사출 제품의 외관이 불량해 진다. MI가 10 g/10min보다 매우 크게 되면 내충격성이 크게 낮아지게 된다.
- [0136] 본 발명의 고밀도 폴리에틸렌 중합체는 종래의 고밀도 폴리에틸렌 중합체와 달리 상기와 같이 낮은 MI를 가지고

있어 우수한 내충격성 및 내화학성을 나타냄과 동시에 넓은 분자량 분포와 장쇄분지를 가지고 있어 우수한 사출 성형성을 함께 나타낼 수 있는 것에 그 특징이 있다.

- [0137] 본 발명의 고밀도 에틸렌계 중합체의 중량 평균 분자량(g/mol)은 60,000 내지 250,000이며, 분자량 분포(Mw/Mn)가 4 내지 6 일 수 있다.
- [0138] 본 발명의 고밀도 에틸렌계 중합체의 MFR은 35 내지 100 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 37 내지 80이다. MFR이 35 미만이면 사출 성형 재료로 사용될 때 성형 가공성이 크게 저하되고 MFR이 100를 초과하면 기계적 물성이 저하된다.
- [0139] 일반적으로 높은 내환경응력균열성(ESCR)을 확보하기 위해 폴리에틸렌 수지를 고분자량화하면 용융 유량(melt flow rate, MFR)이 저하되고, 이로 인해 유동성이 저하되기 때문에 생산성이 떨어진다.
- [0140] 본 발명의 고밀도 에틸렌계 중합체는 낮은 MI를 가짐으로써 기계적 강도가 우수할 뿐 아니라, 장쇄분지를 포함하여 MFR을 증가시킴으로써 가공성이 우수한 특징이 있다.
- [0141] 이때, ESCR은 전술한 바와 같이 응력균열을 일으키는 외부 힘에 대한 내성을 의미하며, 분자량 분포가 넓거나 장쇄분지(long chain branch, LCB)와 단쇄분지(short chain branch, SCB)를 많이 포함할수록 비결정영역에서의 얽힘이 증가하기 때문에 높아지게 된다.
- [0142] 본 발명의 혼성 담지 촉매는 전술한 바와 같이, 제2메탈로센 화합물을 포함함으로써 제조되는 고밀도 에틸렌계 중합체에서 장쇄분지의 생성을 유도할 수 있으며, 이에 따라 주 사슬에 탄소수 6 이상의 곁가지를 갖는 장쇄분지(LCB, Long Chain Branch)를 포함하는 고밀도 에틸렌계 중합체를 제조할 수 있다.
- [0143] 장쇄분지(LCB, Long Chain Branch)는 고분자 사이의 빈 공간을 채워주는 물리적 효과를 유발하기 때문에, 일반적으로 용융 고분자의 점도와 탄성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 고분자 사슬 내 장쇄분지가 증가하여 고분자 사슬의 얽힘이 강해지는 경우엔 동일 분자량에서의 고유점도(Intrinsic viscosity)가 낮아져 압출, 사출 시 스크류에 부하가 낮게 형성되어 가공성이 높아진다. 본 발명의 고밀도 폴리에틸렌 수지는 낮은 MI를 가지고 있으나, 장쇄분지를 많이 포함함으로써, MFR을 증가시켜 이로 인해 가공성이 종래의 폴리에틸렌 수지보다 우수하다.
- [0145] 라멜라(lamellar) 구조는 PE 고분자 사슬이 결정을 이루고 성장하면서 형성되는데 공단량체(comonomer) 도입으로 PE 주사슬에 SCB(Short Chain Branch)가 생성되면 라멜라 결정구조 안에 포함되어 있기에는 크기 때문에 주사슬의 원활한 라멜라 결정구조 성장을 방해하게 되고, 결정구조 밖으로 벗어나게 하는 역할을 하게 된다. 이때, 라멜라 밖으로 휘어진(kinked) PE 주사슬은 또 다른 라멜라 결정구조로 성장하게 되면서, 라멜라와 라멜라 사이를 연결하는 Tie Chain이 생성되게 된다.
- [0146] C2/ α -olefin 공중합체에서 동일 밀도, 분자량을 갖는 경우 알파올레핀의 사슬 길이가 짧을수록 라멜라 두께는 두꺼워지고, 두께 비율의 분포가 넓다고 알려져 있다(Polym. J., 24, 9, 1992). 즉, SCB가 많이 포함될수록 라멜라 두께가 두꺼워지고 두께 분포가 넓어진다.
- [0147] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 실시예 1 및 비교예 1 내지 2의 라멜라 두께의 분포를 나타낸 그래프이다. 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 에틸렌계 중합체는 라멜라의 평균 두께가 1 nm 내지 15 nm이고 라멜라 분포(Lw/Ln)가 1.1 이상인 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 두께가 9 내지 11 nm, 더욱 바람직하게는 9.2 내지 10.7 nm인 것을 특징으로 한다.
- [0148] 상기 고밀도 에틸렌계 중합체는 라멜라의 50% 이상이 1 nm 내지 10 nm 미만의 두께를 갖고, 라멜라의 40% 내지 50% 미만이 10 nm 내지 15 nm 범위 내의 두께를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0149] C2/1-octene의 공중합체인 비교예 2는 라멜라 두께가 실시예 1과 비교예 1보다 얇고 분포가 좁은 것을 확인하였다.
- [0150] C2/1-hexene의 공중합체인 실시예 1과 비교예 1에서 라멜라 두께의 분포도는 유사하지만 비교예 1에 비해 실시예 1에서 라멜라 두께가 얇은 것을 확인할 수 있었다. 이는 본 발명에 따라 제조된 실시예 1에서 장쇄분지(Long chain branch)를 포함하고 있기 때문에 동일 조성의 폴리에틸렌인 비교예 1에 비해 라멜라 두께가 실시예 1에서 더 얇고, LCB 존재로 인해 tie molecule 형성률이 높음으로써, 장기 내압 특성이 현저히 우수함을 나타낸다.

- [0151] 또한, 본 발명에 따른 에틸렌계 중합체는 높은 분자량분포와 장쇄 분지로 인해 낮은 MI를 가짐에도 불구하고, 용융장력이 증가되어 인장강도, 굴곡강도, 굴곡탄성률 및 스크래치성을 향상시킬 수 있다. 이는 압출 공정에서 종래 폴리에틸렌 수지 파이프에 비해 안정적인 생산을 위한 중요한 인자로 작용한다.
- [0152] 도 2는 실시예 1 및 비교예 1의 복소점도를 나타낸 그래프로서, x-축의 주파수(frequency, rad/s)에 따른 y-축 복소점도(complex viscosity, Poise) 그래프는 유동성과 관련된 것으로, 낮은 주파수에서는 높은 복소점도를 가지고 높은 주파수에서는 낮은 복소점도를 가질수록 유동성이 크며, 이를 전단담화(shear thinning) 현상이 크다고 표현한다. 본 발명의 에틸렌계 중합체는 비교예 1에 대비하여 낮은 MI를 가짐에도 불구하고 높은 전단담화 현상에 의해 현저하게 우수한 용융유동성을 보여준다. 이에 따라 본 발명에서의 MI 범위, 바람직하게는 0.1 내지 10 g/10min에서 유사한 MI를 갖는 고밀도 에틸렌계 중합체 보다 전단담화(shear thinning) 효과가 매우 뛰어나 우수한 유동성 및 가공성을 보여줄 수 있다.
- [0153] 에틸렌계 중합체에서 장쇄분지의 여부는 유변물성측정장비(Rheometer)를 이용하여 측정된 van Gorp-Palmen 그래프에서의 변곡점의 유무 혹은 복합 모듈러스(complex modulus, G*)가 작아질수록 발산하는 경향을 가지는지에 대한 여부 등으로 판단 할 수 있다.
- [0154] 도 3에서 나타낸 실시예 1 및 비교예 1의 van Gorp-Palmen 그래프를 보면, x-축인 복합 모듈러스(complex modulus) 값이 낮아질수록 y-축의 위상차(phase angle)가 발산하며, 복합 모듈러스(complex modulus) 값이 증가할수록 변곡점을 가지는 특징을 보인다. 비교예 1에서는 이러한 장쇄분지의 거동이 나타나지 않고, 실시예 1에서 나타남을 확인함으로써, 에틸렌계 중합체에 장쇄분지가 많이 포함되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0155] 본 발명의 고밀도 에틸렌계 중합체는 사출, 압출, 압축, 회전 성형 재료로 이용될 수 있다.

[0157] **실시예**

- [0158] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.
- [0159] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0160] **1. 제1메탈로센 화합물 제조에**

- [0161] 인덴(5 g, 0.043mol)을 헥산(150 mL)에 녹인 다음 충분히 섞어주고 -30 ℃까지 냉각시킨 후 헥산용액에 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) 헥산용액(17ml, 0.043mol)을 천천히 떨어뜨려주고 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 흰색 현탁액을 유리필터로 여과하여 흰색고체를 충분히 건조시킨 후 인덴 리튬염(수율: 99%의 수율)을 얻었다.
- [0162] 인덴 리튬염(1.05 g, 8.53 mmol) 슬러리 용액에 CpZrCl₃(2.24 g, 8.53 mmol)을 에테르(30 mL)에 천천히 녹인 다음 -30 ℃까지 냉각시켰다. 이 에테르 용액에 에테르(15 mL)에 녹인 인덴 리튬염을 천천히 떨어뜨린 후 24시간 교반하여 [Indenyl(cyclopentadienyl)]ZrCl₂ (수율 97%) 얻었다. 여기서 Cp는 cyclopentadienyl 의미한다.

[0163] **2. 제2메탈로센 화합물 제조에**

[0164] **- 리간드 화합물 제조에**

- [0165] 2-methyl-4-bromo indene (2 g, 1 eq), Pd(PPh₃)₄ (553 mg, 0.05 eq), 1-NaphB(OH)₂ (2.14 g, 1.3 eq)을 THF, MeOH 용액(4:1, 40 ml)에 넣은 후 degassing한 K₂CO₃수용액 (2.0 M, 3.3 eq)를 상온에서 주입한 후 80 ℃에서 12시간 동안 환류 교반하여 2-methyl-4-(1-naphthyl)indene 얻었다. 2-methyl-4-(1-naphthyl)indene을 톨루엔 50 ml에 넣고 n-BuLi (7.8 mL, 1.1 eq, 1.6 M in Hexane)을 -30 ℃에서 천천히 첨가한 후 온도를 서서히 상온으로 올려 12 시간 동안 교반한다. 생성된 고체를 여과하여 Hexane으로 세척한 후 진공 하에서 건조하여 2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl lithium 을 얻었다.
- [0166] 2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl lithium (1.88g, 2eq) 톨루엔 13 mL, THF, 3 mL에 SiMe₂Cl₂(462 mg, 1 eq)를 -30 ℃에서 천천히 첨가한 후 온도를 서서히 올려 55 ℃에서 12시간 동안 교반하여 Dimethylbis{2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl}silane 1.97g(97%) 얻었다.

[0167] - 제2 메탈로센 화합물 제조에

[0168] 리간드 제조에 화합물 (0.4 g, 1 eq)을 THF(tetrahydro furan) 15ml에 넣고 n-BuLi (1.32mL, 2.2eq, 1.6M in Hexane)을 -30 °C에서 천천히 첨가한 후 온도를 서서히 상온으로 올려 12시간 동안 교반 하여 디리튬염 (Dilithium salt)을 만든 후 디리튬염(Dilithium salt) 슬러리 용액에 ZrCl₄(435 mg, 1 eq)를 천천히 첨가한 후 12시간동안 교반한다. 진공으로 용매를 제거하고, THF, MC로 세척하여 Me₂Si{2-methyl-4-(1-naphthyl)}₂ZrCl₂을 얻었다(수율 94%) 얻었다.

[0169] 3. 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조에

[0170] 제1 및 제2메탈로센 화합물과 조촉매인 메틸알루미늄옥산(MAO)은 공기 중의 수분 또는 산소와 반응하면 활성을 잃어버리므로, 모든 실험은 글러브박스, 슈링크 테크닉을 이용하여 질소조건 하에서 진행하였다. 10L 담지 촉매 반응기는 세척하여 이물을 제거하고 110 °C에서 3 시간 이상 건조하면서 반응기를 밀폐한 이후에 진공을 이용하여 수분 등을 완전히 제거한 상태로 사용하였다.

[0171] 제1 메탈로센 제조에 화합물 2.862 g, 제2 메탈로센 제조에 화합물 3.469g 에 10 wt% 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액(메틸알루미늄옥산: 1188 g)을 가해주고 1시간 동안 상온에서 교반하였다. 실리카(XPO2402) 300 g을 반응기에 투입한 후, 정제된 톨루엔 900 mL 를 반응기에 가하고 교반하였다. 1시간 동안의 교반 단계가 완료된 후, 반응기를 교반하면서 제1메탈로센 화합물, 제2메탈로센 화합물 및 메틸알루미늄옥산 혼합 용액을 투입하였다. 반응기를 60 °C까지 승온시킨 후, 2시간 동안 교반한다.

[0172] 침전반응 이후 상등액을 제거하고 톨루엔 1L로 세척한 후 60 °C에서 12시간 진공 건조하였다.

[0174] 실시예 1

[0175] 상기 제조에 따라 얻어진 혼성 담지 메탈로센 촉매를 fluidized bed gas process연속 중합기에 투입하여 올레핀 중합체를 제조하였다(HCC 4203). 공단량체로는 1-헥센을 사용하였고, 1-헥센/에틸렌 몰비는 0.299%, 반응기 에틸렌 압력은 15 bar, 수소/에틸렌 몰비는 0.116 %, 중합 온도는 80 ~ 90°C로 유지하였다.

[0176] 비교예 1

[0177] 상업제품 HDPE SP988(LG화학)를 사용하였다.

[0178] 비교예 1은 ASTM D1505에 따른 밀도가 0.9426 g/cm³ 이고, ASTM D1238에 따른 용융지수(MI)는 0.7 g/10min 이다.

[0179] 비교예 2

[0180] 상업제품 HDPE DX900(SK 종합화학)를 사용하였다.

[0181] 비교예 2는 ASTM D1505에 따른 밀도가 0.9384 g/cm³ 이고, ASTM D1238에 따른 용융지수(MI)는 0.64 g/10min 이다.

[0183] <물성 측정 방법>

[0184] 1) 밀도는 ASTM D1505 에 따라 측정되었다.

[0185] 2) MI 및 MFR

[0186] 용융유동성 MI는 2.16 kg의 하중에서 10분간의 압출량이고, 측정 온도 190 °C에서 ASTM 1238 에 따라 측정되었다. MFR은 MI와 MFI의 비, 즉 MFI/MI를 나타내는 것으로 MFI는 21.6 kg의 하중에서 10분간의 압출량이고, 측정 온도 190 °C에서 ASTM 1238 에 따라 측정되었다.

[0187] 3) 다분산지수(polydispersity, PDI)는 Mn과 Mw의 비, 즉 Mw/Mn을 나타낸다.

[0188] 4) 장기 내압 평가: PERT 규격 ISO 22391 측정방법에 따라 실시하였다.

[0189] 5) 라멜라 두께 및 두께 분포(Lw/Ln) 측정: 시차주사 열량측정법(DSC)이 사용되었으며 단계적인 냉각이 적용되

는 다단 결정화(Step crystallization, SC)와 일련의 가열 및 냉각 사이클이 이용되는 SSA(successive self-nucleation and annealing)법이 사용되었다.

[0190] SSA의 부분적 용융은 가장 안정한 결정들만을 그대로 남기므로 다음 단계에서 어닐링(annealing)되며, 반면에 용융된 사슬은 냉각 시에 자가-핵화(self-nucleation)와 결정화를 거치면서 분리된다. 즉, SSA 처리의 연속적인 사이클 단계마다 가열 스캔(heating scans)에 의해 불완전한 결정들을 녹일 수 있는 열 에너지가 공급되는 한편, 미리 형성된 라멜라에서는 어닐링(annealing)과 결정 성장의 완결이 일어난다. 따라서 표준 DSC 작동 동안에 일어나는 모든 용융 및 결정화 과정들은 각각의 부분적인 단계의 가열 스캔(heating scan)에서 촉진되고 SSA 처리 후에 남아있는 결정들은 평형에 더욱 가까워진다. 이에, SSA 열적 분리 방법에서는, 주요한 파라미터를 다음과 같이 선정하였다.

[0191] 분별 창(Fractionation window) 또는 자가-핵화 온도(Ts) 사이의 간격은 5 이었으며, Ts에서 유지시간은 5분이었고, 열처리 단계에서의 가열 및 냉각 스캔율(scan rate)은 10/min 이었다.

[0192] SSA-DSC 흡열곡선의 각각의 피크(peak)는 유사한 MSL(methylene sequence length)을 갖는 일단의 사슬 세그먼트(segment)를 나타낸다. DSC 측정의 신호세기인 열류(heat flow)가 특정한 온도에서 용융되는 결정질 고분자의 질량과 용융 열량을 곱한 값이기 때문에, DSC 데이터는 정량화 하기 어렵다. 따라서, 용융 온도를 SCB(Short Chain Branch)로 변환하기 위한 검량선 외에 열류를 질량 분율로 변환하기 위해 또 다른 검량선이 요구된다. 그러나 그러한 검량선은 고분자의 성질에 따라 달라지므로, 결점을 해소하기 위해 선택적으로 용융 온도에 대한 용융 열량의 의존성이 무시할만하다고 가정하여 정규화된 열류를 정량 분석을 위해 사용하였다.

[0193] 특정한 온도에서 용융되는 물질의 양을 측정하기 위해 온도 축은 라멜라 두께나, MSL(methylene sequence length)로 변환된다. 첫째는 톰슨-깁스 방정식(Thomson-Gibbs equation)을 사용하는 것이고, 두번째는 문헌상에서 적당한 검량선(하기 식 (2) 참고)을 사용함으로써 얻을 수 있다. 먼저 아래와 같은 톰슨-깁스 방정식(하기 식 (1) 참고)을 온도와 라멜라 두께 사이의 관계를 성립시키는데 사용하였다.

[0194] <식 1>

$$l = \frac{2\sigma T_m^0}{\Delta H_v(T_m^0 - T_m)}$$

[0195]

[0196] 상기 식(1)에서, l은 라멜라 두께(nm)이고, ΔHv는 무한한 두께의 라멜라에 대한 융합 엔탈피(여기서는 288 X 106 J/m²을 대입)이며, σ는 라멜라 표면 자유 에너지(여기서는 70X10⁻³ J/m²을 대입)이고, Tm 은 용융온도이고, Tm⁰ 은 무한한 두께의 선형 PE 에 대한 평형 용융온도(여기서는, Tm⁰ 값, 418.7K 을 대입)이다.

[0197] 이후, 하기의 플로리 방정식(Flory's equation)(하기 식 (2) 참고)을 이용하여 랜덤 공중합체에 대한 평형 용융 온도, 즉, 랜덤 공중합체에서 무한한 두께의 결정들에 대한 열역학적 용융 온도(Tm^c)을 계산하였다.

[0198] <식 2>

$$\frac{1}{T_m^c} = \frac{1}{T_m^0} - \frac{R \ln x}{\Delta H_u}$$

[0199]

[0200] 상기 식(2)에서, Tm⁰ 는 선형 PE에서 무한한 두께의 라멜라의 평형 용융온도이며 R은 이상기체 상수이고, ΔHu 는 결정 내의 반복 단위의 몰라(molar) 용융 열량이며, x는 실험적으로 결정된 무게 평균 SCB(short chain branch)를 사용한 랜덤 공중합체 내의 결정질 단위의 몰 분율(mole fraction)이다.

[0201] 라멜라 두께 분포는 하기 식 (3) 내지 식(5)를 이용하여 측정하였다.

[0202] <식 3>

$$I = \frac{L_w}{L_n}$$

[0203]

[0204] 상기 식 (3)에서, L_w 는 ESL(Ethylene sequence length)의 가중 평균(weighted average)이고, L_n 은 ESL(Ethylene sequence length)의 산술평균(arithmetic mean)이다.

[0205] <식 4>

$$L_n = \frac{n_1L_1 + n_2L_2 + n_3L_3 + \dots + n_jL_j}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_j} = \sum f_i L_i$$

[0206]

[0207] 상기 식(4)에서, n_i 는 최종 DSC 스캔의 정규화된 부분 면적이고, L_i 는 라멜라 두께이다.

[0208] <식 5>

$$L_w = \frac{n_1L_1^2 + n_2L_2^2 + n_3L_3^2 + \dots + n_jL_j^2}{n_1L_1 + n_2L_2 + n_3L_3 + \dots + n_jL_j} = \frac{\sum f_i L_i^2}{\sum f_i L_i}$$

[0209]

[0210] 상기 식(5)에서, n_i 는 최종 DSC 스캔의 정규화된 부분 면적이고, L_i 는 라멜라 두께이다.

[0212] 표 1에서는 실시예 1의 중합조건을 표로 나타내었다.

표 1

[0213]

	에틸렌 압력 (bar)	수소/에틸렌 몰비(%)	1-헥센/에틸렌 몰비(%)
실시예 1	15.0	0.116	0.299

[0215] 하기 표 2에서는 전술한 물성측정 data를 나타내었다.

표 2

[0216]

Unit	Can no.	실시예 1	비교예 1	비교예 2	
MI	g/10min	0.59	0.7	0.64	
MFI	g/10min	31.8	24.52	16.06	
MFR	-	54	35	25.1	
Density	g/cm ³	0.9420	0.9421	0.9384	
Tm	℃	128	127	126	
Crystallinity	%	66.3	69.3	63	
IR-GPC	Mn	g/mol	35,100	34,200	50534.1
	Mw	g/mol	183,800	209,800	222350
	PDI	-	5.24	6.13	4.4
	SCB	/1000C	4.40	1.31	3.0

[0218] 하기 표 3에서는 라멜라 평균 두께와 분포를 나타냈다.

표 3

[0219]

	라멜라 평균 두께(nm)	라멜라 분포(Lw/Ln)
실시예 1	9.9	1.1
비교예 1	10.8	1.1
비교예 2	9.1	1.1

[0220]

본 발명에 따른 에틸렌계 중합체는 라멜라의 평균 두께가 1 nm 내지 15 nm이고, 바람직하게는 9 내지 11 nm, 더욱 바람직하게는 9.2 내지 10.7 nm인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따라 제조된 실시예 1은 동일 조성의 폴리에틸렌인 비교예 1과 비교하여 라멜라 분포(Lw/Ln)가 1.1로 유사하나, 라멜라 두께가 9.9 nm로 보다 얇은 것을 확인하였다.

[0222]

하기 표 4에서는 라멜라 두께별 비율(%)을 나타냈다.

표 4

[0223]

	라멜라 크기 비율(%)			Methylene sequence length(MSL)		
	실시예 1	비교예 1	비교예 2	실시예 1	비교예 1	비교예 2
2~3nm	1.4	1.4	1.5	130.8	131.2	129.2
3~4nm	5.5	4.2	5.0	159.0	159.8	156.1
4~5nm	7.1	4.5	5.4	106.1	111.5	104.5
5~6nm	12.0	8.1	9.7	144.7	147.6	140.3
6~7nm	-	0	8.4	-	-	95.4
7~8nm	8.6	7.3	0	100.2	100.5	-
8~9nm	16.4	15.7	15.3	137.9	138.3	127.8
9~10nm	0	0	0	-	-	-
10~11nm	0	0	0	-	-	-
11~12nm	0	0	54.7	-	-	221.2
12~13nm	48.6	58.7	0	227.4	252.6	-

[0225]

본 발명에 따라 제조된 실시예 1은 라멜라의 50% 이상이 1 nm 내지 10 nm 미만의 두께를 갖고, 라멜라의 40% 내지 50% 미만이 10 nm 내지 15 nm 범위 내의 두께를 갖는 것을 특징으로 한다. 또한, 라멜라 두께가 12 내지 13 nm는 48%이상 50%이하의 범위 내에 있고, 8 내지 9 nm는 15 내지 17%, 7 내지 8 nm는 7 내지 9%, 5 내지 6 nm는 11 내지 13%, 4 내지 5nm는 6 내지 8%, 3 내지 4nm는 4 내지 6%, 2 내지 3nm는 1 내지 3%의 범위 내에 있는 것을 확인하였다.

[0227]

하기 표 5에서는 장기 내압 평가를 위한 IPT 측정 결과를 나타냈다.

표 5

[0228]

평가 온도	원주 응력	실시예 1	비교예1	비교예2
20℃	13.4MPa	5.72 hr	3.58 hr	0.2 hr
		5.36 hr	3.69 hr	0.34 hr
95℃	4.8Mpa	20.12 hr	7.56 hr	4 sec

[0229]

표 5와 같이 소내 장기 내압 평가(IPT 측정 결과)에서 20도, 95도에서 비교예 1 및 2에 비해 실시예 1의 파괴

시간이 더 늦게 일어난 것을 확인하였다. 이는 비교예 1 및 2에 비해 본 발명에 따라 제조된 실시예 1의 장기내압 특성이 우수함을 나타낸다.

[0231] 하기 표 6에서는 KCL 측정 결과를 나타냈다.

표 6

평가온도	원주응력, MPa	파괴시간	
		실시예 1	비교예 1
		0.943 g/cm ³	0.9428 g/cm ³
20℃	13.4	-	3.2
	12.0	-	34.1
	10.83	-	-
95℃	4.8	73 (Ductile)	11.5

[0234] 표 6에서 나타난 바와 같이 본 발명에 따라 제조된 실시예 1은 KCL 측정방법에 따른 장기 내압 평가에서 95도에 서 비교예 1에 비해 우수한 신장특성을 나타냈다. 이는 비교예 1에 비해 실시예 1에서 LCB 존재로 인해 tie molecule 형성이 더 잘 이루어지고, toughness와 ESCR 특성을 강화시킴을 나타낸다. 즉, 비교예 1에 비해 실시예 1이 보다 우수한 장기내압 특성을 나타냄을 확인하였다.

[0236] 본 발명은 종래의 에틸렌계 중합체보다 우수한 기계적 특성과 성형 가공성의 균형을 충족시킨 폴리에틸렌 중합체 및 이를 이용한 파이프를 제공할 수 있다.

[0237] 본 발명의 에틸렌계 중합체는 분자량 분포가 넓고 라멜라 두께가 얇으며, 이로 인해 tie molecule이 증가하여 장기 내압 특성이 우수한 에틸렌계 중합체 및 이를 이용한 파이프를 제공할 수 있다.

[0238] 본 발명의 또 다른 목적은 메탈로센 촉매를 이용하여 장쇄분자를 포함함으로써 압출, 압축, 사출, 회전 성형 등의 가공 시 부하가 적어 생산성이 우수한 고밀도 에틸렌계 중합체 및 이를 이용한 파이프를 제공할 수 있다.

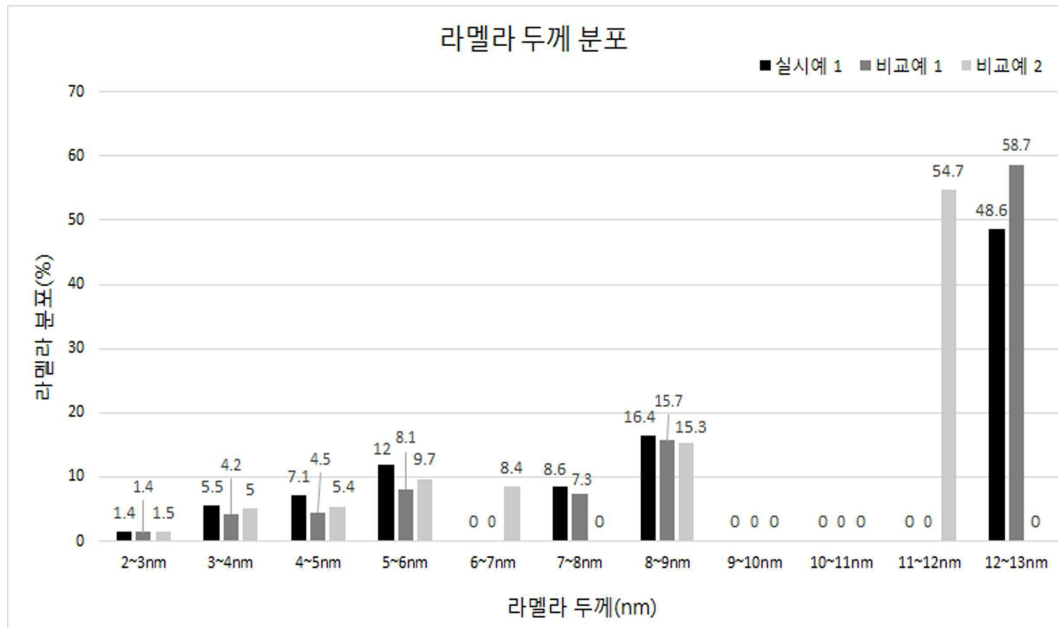
[0239] 혼성 담지 메탈로센 제조에 있어서 본 발명의 화학식 1의 제1 메탈로센의 비대칭 구조는 리간드에서 중심금속으로 전자를 주는 전자 주기 현상이 동일하지 않아 중심금속과 리간드 간의 결합 길이가 서로 달라지게 되므로 촉매 활성점으로 단량체가 접근할 때 받는 입체 장애가 낮다.

[0240] 화학식 2로 표현되는 제2메탈로센 화합물은 다리구조 형태를 갖고 있어서 촉매 활성점을 보호하고 촉매 활성점 으로의 공단량체 접근성을 용이하게 하여 공단량체 침입이 우수한 특성을 갖는 특성을 가진다. 또한 리간드가 서로 연결되어 있지 않은 구조인 비다리 구조에 비해 촉매 활성점이 안정화 되어 고분자량을 형성하는 특성을 가진다.

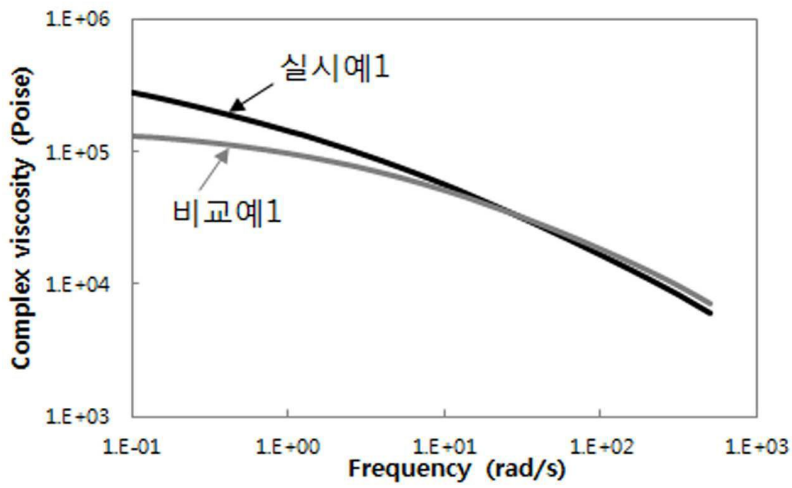
[0242] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대해서 예시하였으나, 본 발명은 상술한 특성의 바람직한 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구 범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

도면

도면1



도면2



도면3

