



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0108172  
(43) 공개일자 2011년10월05일

(51) Int. Cl.

C08F 2/01 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)  
C08F 4/642 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0027529  
(22) 출원일자 2010년03월26일  
심사청구일자 2010년03월26일

(71) 출원인

대한유화공업 주식회사  
울산 남구 부곡동 178번지

(72) 발명자

신영준  
울산광역시 울주군 범서읍 굴화리 강변그린아파트  
306동 1206호

강갑구

울산광역시 남구 옥동 157-5 현대대륙1차아파트  
101동 1205호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

노경규

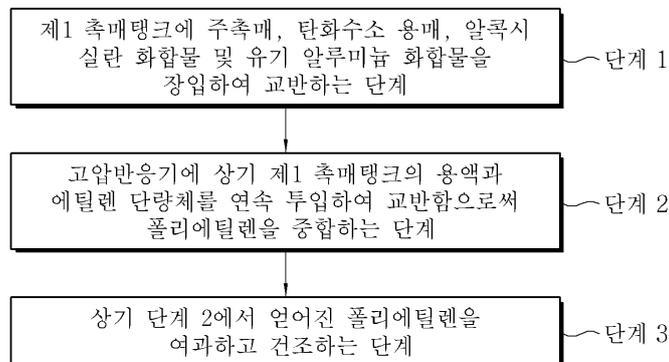
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 초고분자량 폴리에틸렌의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 초고분자량 폴리에틸렌의 연속식 중합과정에서 알콕시 실란 화합물과 유기 알루미늄 화합물을 촉매탱크 내에서 주촉매와 선접촉시킨 후 반응기에 투입하여 중합반응을 수행함으로써 겔보기 밀도 및 활성 저하 없이 초고분자량 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 초고분자량 폴리에틸렌의 제조방법은, 촉매탱크에서 주촉매와 알콕시 실란 화합물, 유기 알루미늄 화합물을 선접촉시키는 단계와 이를 에틸렌이 투입되는 고압반응기에 연속적으로 투입하여 중합반응을 수행하는 단계를 포함함으로써 겔보기 밀도 및 활성 저하 없이 초고분자량 폴리에틸렌을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자  
**하현수**  
울산광역시 남구 삼산동 푸르지오아파트

**정영태**  
울산광역시 남구 신정2동 1639-51 문수로 아이파크  
207동 101호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업  
과제고유번호 10028384  
부처명 지식경제부 (한국산업기술평가원)  
연구관리전문기관  
연구사업명 산업원천기술개발사업  
연구과제명 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 원료수지 개발  
기여율  
주관기관 대한유화공업(주)  
연구기간 2006년 11월 01일 ~ 2011년 10월 31일

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

제1 촉매탱크에 주촉매, 탄화수소 용매, 알콕시 실란 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을 장입하여 교반하는 단계(단계 1);

고압반응기에 상기 제1 촉매탱크의 용액과 에틸렌 단량체를 연속 투입하여 교반함으로써 폴리에틸렌을 중합하는 단계(단계 2); 및

상기 단계2에서 얻어진 폴리에틸렌을 여과하고 건조하는 단계(단계 3)를 포함하는 초고분자량 폴리에틸렌의 제조방법.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

제2 촉매탱크에 유기 알루미늄 화합물을 장입하는 단계를 더 포함하며,

상기 단계2에서, 상기 제1 촉매탱크의 용액과 에틸렌 단량체와 함께 상기 제2 촉매탱크의 유기 알루미늄 화합물을 연속 투입하여 교반하는 것을 특징으로 하는 초고분자량 폴리에틸렌의 제조방법.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서,

상기 탄화수소 용매는 펜탄, 헥산, 시클로 헥산, 메틸 시클로 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸 및 이소 펜탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 초고분자량 폴리에틸렌의 제조방법.

**청구항 4**

청구항 1에 있어서,

상기 주촉매는 마그네슘 담지체에 티타늄이 지지된 지글러-나타계 촉매인 것을 특징으로 하는 초고분자량 폴리에틸렌의 제조방법.

**청구항 5**

청구항 1에 있어서,

상기 알콕시 실란 화합물은 디메틸디메톡시 실란, 디메틸디에톡시 실란, 디시클로펜틸디메톡시 실란, 시클로헥실메틸디메톡시 실란, 디이소프로필디메톡시 실란, 디페닐디메톡시 실란, 메틸페닐디메톡시 실란, 디페닐디에톡시 실란, 메틸트리메톡시 실란, 에틸트리메톡시 실란, 비닐트리메톡시 실란, 페닐트리메톡시 실란, 메틸트리에톡시 실란, 에틸트리에톡시 실란, 비닐트리에톡시 실란, 페닐트리에톡시 실란, 부틸트리에톡시 실란, 에틸트리아이소프로폭시 실란, 비닐트리아이소프로폭시 실란, 에틸 실리케이트, 부틸 실리케이트 및 메틸트리아릴옥시 실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 초고분자량 폴리에틸렌의 제조방법.

**청구항 6**

청구항 1에 있어서,

상기 유기 알루미늄 화합물은  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(C_2H_5)_2H$ ,  $Al(C_3H_7)_3$ ,  $Al(C_3H_7)_2H$ ,  $Al(i-C_4H_9)_2H$ ,  $Al(C_8H_{17})_3$ ,  $Al(C_{12}H_{25})_3$ ,  $Al(C_2H_5)(C_{12}H_{25})_2$ ,  $Al(i-C_4H_9)(C_{12}H_{25})_2$ ,  $Al(i-C_4H_9)_3$ ,  $(C_2H_5)_2AlCl$ ,  $(i-C_3H_9)_2AlCl$  및  $(C_2H_5)_3Al_{12}Cl_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 초고분자량 폴리에틸렌의 제조방법.

## 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 단계 2에서 중합반응은 2~15  $Kg/cm^2G$  압력 조건, 50~90°C 온도 조건 하에서 및 고압반응기 내에서 내용물의 체류시간이 2 내지 6 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 초고분자량 폴리에틸렌의 제조방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 초고분자량 폴리에틸렌의 제조방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 초고분자량 폴리에틸렌의 연속식 중합과정에서 알콕시 실란 화합물과 유기 알루미늄 화합물을 주촉매와 선접촉시킨 후 반응기에 투입하여 중합반응을 수행함으로써 겔보기 밀도 및 활성 저하 없이 초고분자량 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 초고분자량 폴리에틸렌(Ultra high molecular weight polyethylene, UHMWPE)은 분자량이 최소  $10^6$  g/mol 이상인 폴리에틸렌을 가르키며 범용 폴리에틸렌에 비해 분자량이 굉장히 크기 때문에 강성, 내마모성, 내환경응력 균일성, 자기 윤활성, 내화학약품성 및 전기적 물성 등이 뛰어난 특징을 갖고 있다. 이와 같은 우수한 물성들로 인하여 초고분자량 폴리에틸렌은 범용 원료로부터 얻어지는 고품질의 특수 소재라고 할 수 있다.

[0003] 초고분자량 폴리에틸렌은 열가소성 엔지니어링 플라스틱 중에서 기계적 물성과 내마모성이 우수하기 때문에 기어, 베어링, 캠 등의 내마모성이 요구되는 기계부품에 사용되어 왔을 뿐만 아니라, 특히 내마모성(wear resistance)과 더불어 충격강도(impact strength)와 생체친화도(bioinert)가 우수하여 인체에 내마모성이 요구되는 인공관절의 대체 재료로서의 조건을 만족하는 유일한 유기재료로 각광받고 있다.

[0004] 중합공정에서 제조된 초고분자량 폴리에틸렌은 분자량이 커서 용융상태에서의 흐름성이 거의 없기에 범용 폴리에틸렌과 같이 펠렛화할 수 없어 대부분 파우더 형태로 생산 판매되기 때문에 생산물인 파우더의 입자특성이 매우 중요하다. 파우더의 입자특성 중 겔보기 밀도는 초고분자량 폴리에틸렌을 제조하는 공정 뿐 아니라 가공과정에서도 생산성에 영향을 주는 중요한 요소중 하나이다.

[0005] 또한 생성된 제품의 순도 향상과 제조과정의 생산성 향상을 위하여 초고분자량 폴리에틸렌을 제조하는데 있어서 높은 촉매활성 또한 요구되는 사항이다.

[0006] 이러한 초고분자량 폴리에틸렌의 제조와 관련된 기술은 하기와 같다.

[0007] 한국등록특허 제0822616호에서는 촉매 활성이 높고, 겔보기 밀도가 높으며 분자량 분포가 좁은 초고분자량 폴리에틸렌 중합체를 제조할 수 있는 마그네슘, 할로겐티탄 및 실란화합물을 포함하는, 티탄 함유 촉매의 제조방법을 개시하고 있다.

[0008] 한국등록특허 제0351386호에서는 할로겐화 마그네슘 화합물과 알루미늄 또는 보론(boron) 화합물의 혼합물을 알코올과 접촉 반응시켜 마그네슘 화합물 용액을 제조하고, 여기에 적어도 한 개의 히드록시기를 포함하는 에스테르 화합물과 알콕시기를 갖는 실리콘 화합물을 반응시킨 다음, 티타늄 화합물과 실리콘 화합물의 혼합물을 첨가하여 제조되는, 높은 촉매활성과 겔보기 밀도가 높고, 중합체의 입자 분포가 좁은 초고분자량 폴리에틸렌 제조용 촉매 및 이의 제조방법을 개시하고 있다.

- [0009] 초고분자량 폴리에틸렌 제조를 위한 상술한 특허 뿐 아니라 대부분의 기출원된 특허들은 주로 초고분자량 폴리에틸렌 제조용 촉매에 관한 기술들이며 주로 제조시 사용되는 중합방법은 회분식 중합법이다.
- [0010] 회분식 중합법은 반응기에서 일정시간 중합반응을 시행 한 후 생성된 제품을 반응기에서 완전히 배출하고 다시 중합반응을 수행하는 과정으로 이루어지는 단속적인 방법으로, 반응기에 연속적으로 단량체와 촉매가 공급되고 생성된 제품이 연속적으로 배출되어 생산되는 연속식 중합법에 비해 생산성이 저하된다.
- [0011] 본 발명자들은 겔보기 밀도가 높고 촉매활성이 우수하면서 회분식 중합법에 비해 생산성이 높은 연속식 중합 공정에 적용 가능한 초고분자량 폴리에틸렌의 제조방법에 대해 예의 연구를 거듭하였고, 그 결과 초고분자량 폴리에틸렌 제조용 촉매의 제조과정이 아닌 초고분자량 폴리에틸렌의 연속식 중합과정에서 알콕시 실란 화합물과 유기 알루미늄 화합물을 주촉매와 선접촉하여 중합시키는 경우 겔보기 밀도 및 활성 저하 없이 초고분자량 폴리에틸렌을 제조할 수 있다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0012] 본 발명의 목적은 초고분자량 폴리에틸렌의 연속식 중합과정에서 알콕시 실란 화합물과 유기 알루미늄 화합물을 주촉매와 선접촉하여 조제함으로써 겔보기 밀도 및 활성 저하 없이 초고분자량 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 방법을 제공하기 위한 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0014] 제1 촉매탱크에 주촉매, 탄화수소 용매, 알콕시 실란 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을 장입하여 교반하는 단계(단계 1);
- [0015] 고압반응기에 상기 제1 촉매탱크의 용액과 에틸렌 단량체를 연속 투입하여 교반함으로써 폴리에틸렌을 중합하는 단계(단계 2); 및
- [0016] 상기 단계 2에서 얻어진 폴리에틸렌을 여과하고 건조하는 단계(단계 3);를 포함하는 초고분자량 폴리에틸렌의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 제2 촉매탱크에 유기 알루미늄 화합물을 장입하는 단계를 더 포함하며, 상기 단계 2에서, 상기 제1 촉매탱크의 용액과 에틸렌 단량체와 함께 상기 제2 촉매탱크의 유기 알루미늄 화합물을 연속 투입하여 교반하는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 제1 촉매탱크, 제2 촉매탱크 및 고압반응기는 불활성 가스 분위기로 유지되는 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 탄화수소 용매는 예를 들어 펜탄, 헥산, 시클로 헥산, 메틸 시클로 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸 및 이소 펜탄으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0020] 상기 주촉매는 지글러-나타계 촉매가 사용되는 것이 바람직하다. 상기 지글러-나타계 촉매로는 예를 들어 마그네슘 담지체에 티타늄이 지지된 지글러-나타계 촉매가 사용될 수 있다.
- [0021] 상기 알콕시 실란 화합물은 예를 들어 디메틸디메톡시 실란, 디메틸디에톡시 실란, 디시클로펜틸디메톡시 실란, 시클로헥실메틸디메톡시 실란, 디이소프로필디메톡시 실란, 디페닐디메톡시 실란, 메틸페닐디메톡시 실란, 디페닐디에톡시 실란, 메틸트리메톡시 실란, 에틸트리메톡시 실란, 비닐트리메톡시 실란, 페닐트리메톡시 실란, 메틸트리에톡시 실란, 에틸트리에톡시 실란, 비닐트리에톡시 실란, 페닐트리에톡시 실란, 부틸트리에톡시 실란, 에틸트라이소프로폭시 실란, 비닐트리부톡시 실란, 에틸 실리케이트, 부틸 실리케이트 및 메틸트리아릴옥시 실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물이 사용될 수 있다.
- [0022] 상기 유기 알루미늄 화합물은 예를 들어  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(C_2H_5)_2H$ ,  $Al(C_3H_7)_3$ ,  $Al(C_3H_7)_2H$ ,  $Al(i-C_4H_9)_2H$ ,  $Al(C_8H_{17})_3$ ,  $Al(C_{12}H_{25})_3$ ,  $Al(C_2H_5)(C_{12}H_{25})_2$ ,  $Al(i-C_4H_9)(C_{12}H_{25})_2$ ,  $Al(i-C_4H_9)_3$ ,  $(C_2H_5)_2AlCl$ ,  $(i-C_3H_7)_2AlCl$  및  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 으로

이루어진 균으로부터 선택되는 화합물이 사용될 수 있다.

[0023] 상기 고압반응기는 교반기 및 온도조절자켓이 구비된 고압반응기일 수 있다.

[0024] 상기 단계 2에서 중합반응은 2~15 Kg/cm<sup>2</sup>G 압력 조건 및 50~90℃ 온도 조건 하에서 수행되는 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

[0025] 본 발명은 초고분자량 폴리에틸렌의 연속식 중합과정에서 알콕시 실란 화합물과 유기 알루미늄 화합물을 주축매와 선접촉하여 제조함으로써 겔보기 밀도 및 활성 저하 없이 초고분자량 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

**도면의 간단한 설명**

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 초고분자량 폴리에틸렌의 제조방법의 공정흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 초고분자량 폴리에틸렌을 제조하기 위한 장치를 개략적으로 나타낸 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0027] 이하, 본 발명의 초고분자량 폴리에틸렌의 제조방법을 도 1을 참조하여 구체적으로 설명한다.

[0028] 먼저, 제1 촉매탱크에 주축매, 탄화수소 용매, 알콕시 실란 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을 장입하여 교반한다(단계 1).

[0029] 본 발명에서는 초고분자량 폴리에틸렌을 중합하기 전에 주축매와 알콕시 실란 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을 선접촉시켜 교반한 후 초고분자량 폴리에틸렌의 중합과정에 투입하는 것을 특징으로 한다.

[0030] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 촉매탱크로는 도 2에 도시된 바와 같이 2개의 촉매탱크(10 및 20)가 사용될 수 있으며, 제1 촉매탱크(10)에는 탄화수소 용매, 알콕시 실란 화합물, 유기 알루미늄 화합물 및 주축매를 장입하여 교반하고, 제2 촉매탱크(20)에는 유기 알루미늄 화합물을 장입한 후, 다음 단계에서 제1 촉매탱크의 용액, 제2 촉매탱크의 유기 알루미늄 화합물, 에틸렌 단량체를 고압반응기에 연속 투입하여 교반할 수 있다. 이와 같이 별도의 촉매탱크를 통해 중합반응에 필요한 충분한 유기 알루미늄 화합물을 공급함으로써 과량의 유기 알루미늄 화합물에 의한 주축매의 경시변화에 따른 활성저하를 막을 수 있다.

[0031] 상기 탄화수소 용매로는 예를 들어 펜탄, 헥산, 시클로 헥산, 메틸 시클로 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 이소 펜탄 등을 사용할 수 있다.

[0032] 본 발명에서 사용되는 주축매로는 높은 촉매활성을 가지며, 겔보기 밀도 및 분자량이 큰 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 지글러-나타계 촉매를 제한 없이 사용할 수 있는데, 예를 들어 마그네슘 담지체에 티타늄이 지지된 지글러-나타계 촉매가 사용될 수 있다.

[0033] 상기 알콕시 실란 화합물로는 디메틸디메톡시 실란, 디메틸디에톡시 실란, 디시클로펜틸디메톡시 실란, 시클로헥실메틸디메톡시 실란, 디이소프로필디메톡시 실란, 디페닐디메톡시 실란, 메틸페닐디메톡시 실란, 디페닐디에톡시 실란, 메틸트리메톡시 실란, 에틸트리메톡시 실란, 비닐트리메톡시 실란, 페닐트리메톡시 실란, 메틸트리에톡시 실란, 에틸트리에톡시 실란, 비닐트리에톡시 실란, 페닐트리에톡시 실란, 부틸트리에톡시 실란, 에틸트리이소프로폭시 실란, 비닐트리부톡시 실란, 에틸 실리케이트, 부틸 실리케이트, 메틸트리아릴옥시 실란 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0034] 상기 유기 알루미늄 화합물로는 Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H, Al(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, Al(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>H, Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>H, Al(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>, Al(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>3</sub>, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>, Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>, Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl, (i-C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlCl, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> 등을 사용할 수 있다.

- [0035] 본 단계에서, 상기 제1 촉매탱크 및 제2 촉매탱크는 불활성 가스 분위기, 예를 들어 질소, 아르곤 분위기로 유지하는 것이 바람직하다.
- [0036] 다음으로, 불활성 가스분위기 하에서 고압반응기에 탄화수소 용매를 일정 수위까지 채운 후 상기 제1 촉매탱크의 용액과 에틸렌 단량체를 연속 투입하여 교반함으로써 폴리에틸렌을 중합한다(단계 2).
- [0037] 본 발명에서 초고분자량 폴리에틸렌을 중합하기 위한 고압반응기(30)로는 교반기 및 온도조절 자켓이 구비된 고압반응기를 사용할 수 있다.
- [0038] 본 단계에 사용되는 탄화수소 용매는 단계 1에서 사용된 탄화수소 용매를 사용할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 단계 2에서의 중합반응 과정은 2~15 Kg/cm<sup>2</sup>G 압력, 50~90℃ 온도 조건 하에서 50~500 rpm 교반 속도로 고압반응기 내에서 내용물의 체류시간이 2 내지 6 시간 동안 수행함으로써 폴리에틸렌을 수득할 수 있으며 체류시간은 시간당 투입되는 탄화수소용매의 양으로 조절될 수 있다.
- [0040] 본 발명에서 상기 중합반응 과정에서는 초고분자량 폴리에틸렌을 생성하기 위한 목적으로 수행되므로 일반적인 분자량조절제인 수소를 사용하지 않고 수행된다.
- [0041] 마지막으로, 상기 중합반응 과정을 수행하여 얻은 폴리에틸렌에 대해 여과과정 및 건조과정을 수행하여 백색 분말의 최종 수득물을 얻는다(단계 3).
- [0042] 상기 여과과정 및 건조과정은 본 발명이 속하는 기술분야에서 최종 수득물을 얻기 위해 일반적으로 수행되는 공정이므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0043] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.

[0044] **[실시예 1]**

[0045] **(1) 에틸렌 중합용 촉매의 제조(한국등록특허 제0640275호)**

[0046] 교반 장치가 부착된 500ml 용량의 플라스크에 질소 분위기 하에서 테칸 70ml를 넣고 염화마그네슘 분말 2g(21.01mmol)을 충전시킨 후 300rpm으로 교반한 다음 2-에틸 헥산을 9.8ml를 가하였다. 이 혼합물을 130℃까지 가열하고 질소 분위기 하에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 후에 얻어진 마그네슘 균일 용액을 90℃로 온도를 낮춘 후 시클로펜틸(2-페닐프로필)디메톡시실란(CPPDMS) 3.4g (12.21mmol)과 디시클로펜틸디메톡시실란 2.8ml(12.08mmol)을 첨가하여 2시간 동안 반응시켜 실리콘 화합물이 포함된 마그네슘 화합물 균일 용액을 제조하였다. 상기 용액을 7℃로 유지된 20ml의 사염화 티타늄 용액에 20분에 걸쳐 천천히 적하한 후 상온에서 30분 정도 교반하여 노란색의 고체 생성물을 함유하는 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 상온에서 120℃까지 천천히 승온한 후 120℃에서 3시간 30분 동안 반응시켜 재결정된 노란색의 분말형상이 양호한 고체 촉매 입자를 얻었다. 교반을 정지하고 생성된 고체 촉매를 여과시켜 분리하고 헥산을 가하여 미반응 유리 티타늄 화합물이 더 이상 검출되지 않을 때까지 세척하여 헥산 중에 현탁된 고체 촉매 성분을 제조하였다.

[0047] **(2) 초고분자량 폴리에틸렌의 제조**

[0048] 용량 15리터의 2개의 촉매탱크(10 및 20)를 질소분위기로 치환한 후 헥산을 12리터까지 채웠다. 제1 촉매탱크(10)는 주촉매로 앞서 제조된 고체 촉매 성분을, 알콕시 실란화합물로 시클로헥실메틸디메톡시실란을, 유기알루미늄 화합물로는 트리에틸알루미늄을 투입하였다. 주촉매는 헥산 1리터에 0.5그램의 농도로 조제하고 주촉매와 알콕시 실란 화합물, 유기알루미늄화합물의 조성비는 Ti:Si:Al = 1:0.2:2 몰비가 되도록 조제하였다. 제2 촉매탱크(20)에는 트리에틸알루미늄을 제1 촉매탱크(10)의 주촉매와의 몰비율이 Ti:Al = 1:100이 되도록 조제하였다. 용량 50리터의 고압 반응기를 질소분위기로 치환한 후 헥산을 25리터 채우고 진공펌프를 이용하여 기상부의 질소를 제거하였다. 고압반응기 자켓에 스팀을 흘려보내면서 반응기의 온도를 65℃까지 올린 다음 스팀은 잠그고 교반기를 150rpm의 속도로 가동하면서 에틸렌과 제1 및 제2 촉매탱크의 내용물을 고압반응기에 투입하여 중합반응을 실시하였다. 중합반응이 진행되는 동안 고압반응기의 자켓에 물이 흐르게 하고 온도조절기에

의하여 중합반응 온도를 70℃가 되도록 유지하였다. 에틸렌은 시간당 2Kg을 투입하였으며 반응기 내에 생성된 수지의 체류시간은 4시간이 되도록 헥산도 함께 투입하였다. 반응기의 압력이 5 Kg/cm<sup>2</sup>G를 유지하도록 정량펌프를 조절하여 촉매를 투입하였고, 반응기 내 레벨을 70%로 일정하게 유지하였으며 생성된 중합체는 레벨에 따라 연속적으로 반응기에서 배출되어 여과 및 건조과정을 거쳐 백색 분말의 초고분자량 폴리에틸렌을 얻었다. 반응 시작 2시간 후와 12시간 후의 시료를 분석하여 초고분자량 폴리에틸렌의 특성을 확인하였다.

[0049] [실시예 2]

[0050] (1) 에틸렌 중합용 촉매의 제조(한국등록특허 제0270512호)

[0051] 질소 기류하에 자석 교반기와 응축기, 온도감지기가 장착된 1ℓ 크기의 4구 환저 플라스크에 데칸 100ml와 마그네슘클로라이드 4g을 넣고 수 분간 교반시킨 후 에탄올 5.8g과 티타늄테트라에톡사이드 28.7g을 넣고 온도를 95℃까지 승온시킨 후 2시간동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 불균일 상태의 반응 혼합물을 상온까지 냉각하여 디에틸알루미늄클로라이드 15.2g을 노르말 헥산 100ml에 희석시켜 2시간동안 적하시켜 용해된 일부 고체가 완전히 석출되었다. 반응을 완결시키기 위해 상온에서 서서히 가열하여 1시간정도 환류시켜 정치하고, 상등액을 질소 가압하에 제거하여 노르말 헥산 200ml를 넣어 고체성분을 교반, 정치, 상등액 제거의 순서로 세정한 후 노르말 헥산 200ml와 티타늄테트라 클로라이드 20g을 넣고 70℃까지 승온시켜 2시간동안 환류시킨다. 환류후 정치시켜 질소 가압하에 상등액을 제거하고 상등액에 염소이온이 검출되지 않을 때까지 노르말 헥산으로 세정하고 30~40℃에서 건조시켜 고체 촉매를 얻었다.

[0052] (2) 초고분자량 폴리에틸렌의 제조

[0053] 상기에서 제조된 고체 촉매를 주촉매로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0054] [실시예 3]

[0055] 실시예 1에서 알콕시 실란 화합물로 페닐트리에톡시실란을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0056] [실시예 4]

[0057] 실시예 1에서 알콕시 실란 화합물로 디시클로펜틸디메톡시실란을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0058] [실시예 5]

[0059] 실시예 1에서 유기 알루미늄 화합물로 트리소부틸알루미늄을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0060] [비교예 1]

[0061] 실시예 1에서 제1 촉매탱크에 시클로헥실메틸디메톡시실란을 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0062] [비교예 2]

[0063] 실시예 1에서 제1 촉매탱크에 트리에틸알루미늄을 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0064] [비교예 3]

[0065] 실시예 1에서 제1 촉매탱크에 시클로헥실메틸디메톡시실란과 트리에틸알루미늄을 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0066] [시험예]

[0067] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 초고분자량 폴리에틸렌의 분자량과 겔보기 밀도 및 촉매 활성을 표 1에 나타내었다. 촉매의 중합 활성(kg 폴리에틸렌/g촉매)은 사용한 촉매량(g)당 생성된 중합체의 무게(kg)비로 계산하였고 생성된 초고분자량 폴리에틸렌의 고유점도( $\eta$ )를 ISO 1628-3에 의해 구하고 Margolies Eq'n ( $M_w=53700 \times [\eta]^{1.49}$ )에 의하여 분자량을 계산하였으며 생성된 수지의 겔보기 밀도(g/ml)와 함께 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	2시간 후		12시간 후		촉매활성 (Kg-PE/g-Cat)
	분자량 (g/mol)	겔보기 밀도(g/ml)	분자량 (g/mol)	겔보기 밀도(g/ml)	
실시예 1	3,172,000	0.42	8,136,000	0.42	25.9
실시예 2	3,146,000	0.37	7,236,000	0.37	25.6
실시예 3	2,990,000	0.40	6,606,000	0.39	25.3
실시예 4	3,510,000	0.41	8,676,000	0.41	26.0
실시예 5	4,758,000	0.40	10,116,000	0.39	25.8
비교예 1	2,470,000	0.38	4,572,000	0.32	25.5
비교예 2	3,432,000	0.41	8,370,000	0.41	13.6
비교예 3	2,399,800	0.37	5,292,000	0.31	26.2

[0069] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명에 따라 알콕시 실란 화합물과 유기 알루미늄 화합물을 주촉매와 선접촉시켜 중합할 경우 촉매활성과 겔보기밀도의 저하 없이 초고분자량 폴리에틸렌 분말 제품을 얻을 수 있었다.

[0070] 이상 본 발명을 바람직한 실시예에 대해서 설명하지만, 본 발명은 상술한 특정 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 그 기술적 사상을 벗어나지 않고 다양하게 변형 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 권리범위는 특정 실시예가 아니라, 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

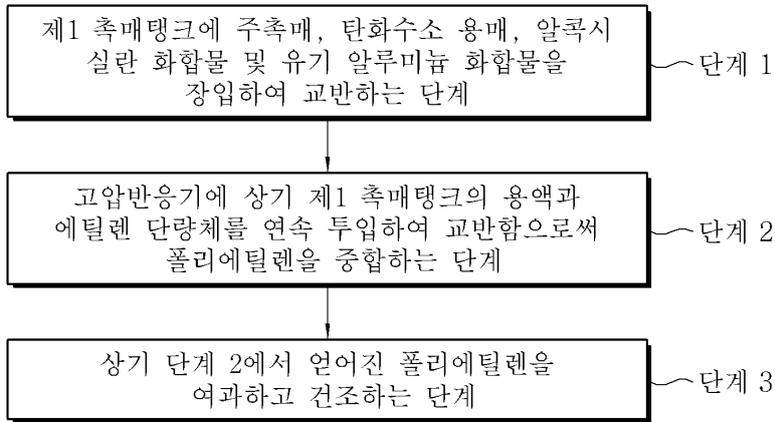
[0071] \* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 \*

10 : 제1 촉매탱크 20 : 제2 촉매탱크

30 : 고압반응기

도면

도면1



도면2

