



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0090984
 (43) 공개일자 2011년08월10일

(51) Int. Cl.
C08F 10/02 (2006.01) *C08F 297/08* (2006.01)
F16L 11/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7012323
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년10월30일
 심사청구일자 2011년07월29일
 (85) 번역문제출일자 2011년05월30일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/007783
 (87) 국제공개번호 WO 2010/049167
 국제공개일자 2010년05월06일
 (30) 우선권주장
 08253583.2 2008년10월31일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
보레알리스 아게
 오스트리아 비엔나 에이-1220 바그라머스트라체
 17-19 아이지디 타워
 (72) 발명자
파카넨 안넬리
 핀란드 피-01120 바스터스코그 우시 포분터
 844-17
바데리 마쿠
 핀란드 피-06100 포부 타파니 로프빈긴카투 2-4
 비 9
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 다중모드 중합체

(57) 요약

본 발명은 단일 부위 촉매를 사용하는 중합에 의해 수득되는 950kg/m^3 미만의 밀도를 갖고, 2 내지 15 범위의 MFR_{21} 및 5 내지 10의 전단 박화 지수 $\text{SHI}_{2.7/210}$ 을 갖는 다중모드 에틸렌 중합체에 관한 것이다.

(72) 발명자

팜로프 마그너스

스웨덴 에스-42671 바스트라 프로룬다 마드가탄 23

오더커크 제로엔

스웨덴 에스-444 52 스테닝선드 프레사레바겐 28

특허청구의 범위

청구항 1

단일 부위 촉매를 사용하는 중합에 의해 수득되는 950kg/m^3 미만의 밀도를 갖고, 2 내지 15 범위의 MFR_{21} 및 5 내지 10의 전단 박화 지수 $\text{SHI}_{2.7/210}$ 을 갖는 다중모드 에틸렌 중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
밀도가 940 내지 950kg/m^3 미만인 다중모드 에틸렌 중합체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
350ppm 미만의 회분을 갖는 다중모드 에틸렌 중합체.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
저 분자량 에틸렌 동중중합체 성분 및 고 분자량 에틸렌 공중합체 성분을 포함하는 다중모드 에틸렌 중합체.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
저 분자량 에틸렌 동중중합체 성분 및 고 분자량 에틸렌 핵센 공중합체 성분을 포함하는 다중모드 에틸렌 중합체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
70중량% 이상의 가교결합도를 갖는 다중모드 에틸렌 중합체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
5dNm 이상의 최대 토크 값을 갖는 다중모드 에틸렌 중합체.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
 190°C 에서 0.05rad/s 의 전단 응력($n_{0.05\text{rad/s}}^*$)에서 $20,000\text{Pas}$ 이상의 복합 점도를 갖는 다중모드 에틸렌 중합체.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
4.5 내지 8의 Mw/Mn 을 갖는 다중모드 에틸렌 중합체.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
0 내지 0.5몰%의 총 공단량체 함량을 갖는 다중모드 에틸렌 중합체.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 다중모드 에틸렌 중합체 및 하나 이상의 첨가제 및/또는 다른 올레핀 성분을 포함하는 중합체 조성물.

청구항 12

가교결합된 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 다중모드 에틸렌 중합체를 포함하는 가교결합된 폴리에틸렌.

청구항 13

제 12 항에 따른 에틸렌 중합체를 포함하는 가교결합된 파이프.

청구항 14

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 중합체를 퍼옥사이드 0.4 내지 0.8중량%와 혼합하고, 예컨대 조사에 의해 또는 열을 인가하여 가교결합 반응을 개시함을 포함하는, 가교결합된 중합체의 제조 방법.

청구항 15

단일 부위 촉매를 사용하는 중합에 의해 수득되는 950kg/m^3 미만의 밀도를 갖고, 2 내지 15 범위의 MFR_{21} 및 5 내지 10의 전단 박화 지수 $\text{SHI}_{2.7/210}$ 을 갖는 다중모드 에틸렌 중합체의 파이프 제조시의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 가교결합가능한 다중모드 폴리에틸렌 그 자체 및 가교결합가능한 다중모드 폴리에틸렌의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 가교결합가능한 또는 가교결합된 폴리에틸렌으로부터 제조된 가교결합된 폴리에틸렌 및 제품, 바람직하게는 파이프를 포함한다.

배경기술

[0002] 유체 수송, 예컨대 물 또는 천연 가스와 같은 액체 또는 기체의 수송과 같은 다양한 목적을 위한 파이프용 중합체의 용도는 공지되어 있다. 유체가 이들 파이프에서 가압되는 것이 일반적이다. 그러한 파이프는 폴리에틸렌, 예컨대 전형적으로 약 950kg/m^3 의 밀도를 갖는 중간 밀도 폴리에틸렌(MDPE) 또는 고 밀도 폴리에틸렌(HDPE)으로 제조될 수 있다.

[0003] 파이프는 RAM 압출 또는 스크류(screw) 압출과 같은 여러 가지 기법을 사용하여 제조될 수 있다. 스크류 압출은 중합체 공정시 핵심 작업 중 하나이고, 또한 다수의 다른 공정 작업시 주요 성분이다. 스크류 압출 공정에 중요한 목적은 중합체 용물이 다이틀 통해 압출될 수 있도록 중합체 용융물 내의 압력을 구축하는 것이다.

[0004] 가교결합은 내열변형성과 같은 파라미터를 개선시키며, 따라서 온수 제품용 파이프, 예컨대 바닥 난방용 파이프, 또는 온수 분포용 파이프는 일반적으로 가교결합된 폴리에틸렌(PEX)으로 제조된다. 그러나, 가교결합된 단일모드 고 밀도 폴리에틸렌(HDPE-X)의 파이프와 같은 종래기술의 파이프는 몇몇 단점을 갖는다. 따라서, 온수 및 냉수 제품에 대한 이른바 HDPE-X 기준(예컨대, EN ISO 15875)의 높은 요구를 만족시키기 위해서, 비교적 높은 밀도의 폴리에틸렌을 사용하는 것이 필요하다. 이는 생성된 파이프를 비교적 강성으로 만든다. 이러한 강성은 장벽 층이 중심 파이프의 상부 또는 그 안에 적용되는 경우 훨씬 더 뚜렷해진다.

[0005] 폴리에틸렌의 파이프를 가교결합할 경우, 가교결합 반응을 개선시키고 그에 따라 가교결합제, 예컨대 퍼옥사이드의 소모를 감소시키기 위해서, 일반적으로 비교적 낮은 용융 흐름 속도(MFR)의, 즉 고분자량의 에틸렌 중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 이는 열등한 가공성, 즉 압출시 감소된 회전 속도라는 단점을 일으킨다.

[0006] 발생할 수 있는 또 다른 문제는 보다 우수한 압출성을 달성하기 위해 보다 높은 MFR을 갖는 중합체를 사용할 경

우 불충분한 용융 강도이다. 파이프가 별도의 시스템에서 압출되고 가교결합되는 파이프 제조 시스템에서, 용융 강도는 부분적으로 용융된 비가교결합된 파이프가 가교결합될 때까지 그의 치수 안정성을 유지시킬 것을 요구한다. 최악의 경우, 용융 강도의 결여는 중합체로부터 파이프를 제조하는 것을 불가능하게 할 수 있는데, 왜냐하면 중합체 패리슨(parison)이 압출기로부터 빠져 나오는 경우 붕괴되기 때문이다. 또한, 보다 높은 MFR 수치는 보다 열등한 가교결합성을 가지며, 이로 인해 다량의 가교결합제 또는 보다 강한 조사선량이 사용되어야 한다.

[0007] 국제 특허 출원 공개 제 WO 2005/095838 호는 이 문제를 다루고 있으며, 특정 단일모드 단일 부위 에틸렌 중합체를 해결책으로서 제공한다. 이와 관련된 유럽 특허 제 EP A 1927626 호 및 제 EP A 1927627 호는 940kg/m^3 미만의 밀도를 갖는 저 분자량 공중합체 성분 및 고 분자량 동중중합체 성분으로부터 형성된 파이프를 기재한다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은 우수한 가공성을 겸비한 우수한 가교결합성의 문제를, 특히 스크류 압출 공정에서 해결하고자 한다.

[0009] 본 발명의 목적은 개선된 가교결합 반응, 예컨대 70% 이상의 가교결합도 및 가요성, 및 우수한 가공성을 갖는 중합체 조성물을 제공하여 파이프 제조, 특히 스크류 압출 사용을 가능하게 하는 것이다. 본 발명자들의 경험상 가공성 면에서 모두 뛰어난 중합체를 제공하기는 곤란하였고, 여전히 불충분한 가교결합성을 제공하였다. 스크류 압출 공정에서 우수한 가공성을 유지하기 위해, M_w 와 M_w/M_n 간에 균형을 이루어야 한다. 따라서, 단일 부위 생성된 폴리에틸렌(SSC PE)의 경우, 이중 또는 다중모드 수치가 바람직하다. 추가로, 황변, 겔 및 불균질성을 방지하기 위해서, 가능한 한 낮은 회분(ash content)을 갖는 수지를 사용하는 것이 바람직할 수 있다, 즉 수지는 충분히 높은 활성을 갖는 촉매로 제조되어야 한다. 이제, 본 발명자들은 특정 중합체가 이러한 모든 특징을 갖는다는 것을 발견하였다.

[0010] 따라서, 본 발명의 제 1 양태로부터, 단일 부위 촉매를 사용한 중합에 의해 수득된 950kg/m^3 미만의 밀도를 갖고, 2 내지 15의 MFR_{21} 및 5 내지 10의 전단 박화 지수 $SHI_{2.7/210}$ 을 갖는 다중모드 에틸렌 중합체가 제공된다.

[0011] 본 발명의 제 2 양태로부터, 상술한 바와 같은 다중모드 에틸렌 중합체 및 하나 이상의 첨가제 및/또는 다른 올레핀 성분을 포함하는 중합체 조성물이 제공된다.

[0012] 본 발명의 또 다른 양태로부터, (I) 단일 부위 촉매의 존재하에 제 1 단계에서 에틸렌 및 선택적으로 하나 이상의 공단량체를 중합하는 단계, 및 (II) 동일한 단일 부위 촉매의 존재하에 제 2 단계에서 에틸렌 및 선택적으로 하나 이상의 공단량체를 중합하는 단계를 포함하여, 예를 들면 단일 부위 촉매를 사용한 중합에 의해 수득된 950kg/m^3 미만의 밀도를 갖고, 2 내지 15의 MFR_{21} 및 5 내지 10의 전단 박화 지수 $SHI_{2.7/210}$ 을 갖는, 상술한 바와 같은 에틸렌 중합체를 형성하는, 에틸렌 중합체의 제조 방법이 제공된다.

[0013] 본 발명의 또 다른 양태로부터, 가교결합된 상술한 바와 같은 다중모드 에틸렌 중합체를 포함하는 가교결합된 폴리에틸렌이 제공된다.

[0014] 본 발명의 또 다른 양태로부터, 가교결합된 파이프의 제조에서 상술한 바와 같은 다중모드 에틸렌 중합체의 용도가 제공된다.

[0015] 본 발명의 또 다른 양태로부터, 상술한 바와 같은 에틸렌 중합체를 압출, 특히 스크류 압출에 의해 파이프로 형성하는 단계, 및 이를 가교결합하는 단계를 포함하는, 가교결합된 에틸렌 중합체 파이프의 제조 방법이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 다중모드 에틸렌 중합체

[0017] 에틸렌 중합체는 에틸렌이 주요 반복 단위인 중합체를 의미한다. 본 발명의 에틸렌 중합체는 950kg/m^3 미만,

바람직하게는 949kg/m^3 미만, 바람직하게는 947kg/m^3 미만 이하, 예컨대 945kg/m^3 이하의 밀도를 갖는다. 이상적으로, 중합체는 920kg/m^3 이상, 예컨대 925kg/m^3 이상의 밀도를 갖는다. 바람직한 밀도 범위는 932 내지 950kg/m^3 미만, 특히 940 내지 950kg/m^3 미만이다. 이 밀도는 에틸렌 중합체의 단일 부위 촉매화된 중합에 의해 가능해지며, 몇몇 장점을 갖는다. 정규 밀도 미만의 중합체는 그로부터 제조된 파이프가 보다 가요성임을 의미한다. 이는, 특히 예컨대 바닥 난방용으로 의도된 파이프에 있어 중요하다. 추가로, 저 밀도 에틸렌 중합체 베이스 수지는 저 결정도를 의미하며, 이는 중합체를 용융하는데 에너지가 덜 필요함을 의미한다. 이는 파이프 제조시에 생성 속도를 향상시킨다.

- [0018] 보다 더 나아가 그리고 중요하게는, 본 발명의 저 밀도/결정도 단일 부위 촉매화된 에틸렌 중합체는 놀랍게도 보다 높은 밀도/결정도를 갖는 종래 기술의 물질과 동일하거나 향상된 압력 시험 성능을 제공한다, 즉, 보다 높은 밀도 및 결정도를 갖는 전통적인 물질을 사용하는 것보다 본 발명에 따른 보다 가요성인 파이프를 사용하여 특정 압력 시험 성능을 달성할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 에틸렌 중합체는 바람직하게는 2 내지 $15\text{g}/10\text{분}$, 보다 바람직하게는 3 내지 $12\text{g}/10\text{분}$, 특히 5 내지 $10\text{g}/10\text{분}$ 의 MFR_{21} 을 갖는다.
- [0020] MFR은 가요성의 지표이며, 따라서 중합체의 가공성의 지표이다. 용융 흐름 속도가 높을 수록, 중합체의 점도는 낮아진다. 또한, MFR은 충분한 가교결합성을 획득하기 위해 중요하다. MFR_{21} 에 대한 이러한 범위는 청구되는 중합체의 가교결합성이 뛰어난을 보장한다. 게다가, MFR_{21} 에 대한 $2\text{g}/10\text{분}$ 의 최소값은 중합체가 스크류 압출기에서 압출될 수 있음을 보장한다. MFR_{21} 의 낮은 값은 압출되기에는 단순히 너무 점성질인 중합체를 나타낸다.
- [0021] MFR_5 값은 0.01 내지 $2\text{g}/10\text{분}$ 일 수 있다. 이상적으로, MFR_5 값은 $1\text{g}/10\text{분}$ 미만이다.
- [0022] 본 발명의 에틸렌 중합체는 바람직하게는 100,000 이상, 바람직하게는 120,000 이상, 특히 150,000 이상, 예컨대 175,000 이상의 M_w 의 분자량을 갖는다.
- [0023] M_n 값은 바람직하게는 25,000 이상, 보다 바람직하게는 30,000 이상이다.
- [0024] 본 발명의 단일 부위 촉매화된 에틸렌 중합체는 전단 박화 지수(SHI)에 의해 정의되는 좁은 분자량 분포를 갖는다. SHI는 두 개의 상이한 전단 응력에서 복합 점도(η^*)의 비율이며, 분자량 분포가 넓음(또는 좁음)의 척도이다.
- [0025] 본 발명에 따라, 에틸렌 중합체는 5 내지 10, 바람직하게는 6 내지 8의 전단 박화 지수 $\text{SHI}_{2.7/210}$, 즉 190°C 및 2.7kPa 의 전단 응력에서의 복합 점도($\eta_{2.7}^*$)와 190°C 및 210kPa 의 전단 응력에서의 복합 점도(η_{210}^*)의 비율을 갖는다.
- [0026] SHI 값이 10 초과인 경우, 물질의 가교결합성은 허용불가하다. SHI가 5 미만인 경우, 분자량 분포는 너무 좁다.
- [0027] 분자량 분포(MWD)를 측정하는 다른 방식은 GPC를 사용하는 것이다. 본 발명에 따른 분자량 분포(MWD 값)는 바람직하게는 4 내지 10, 바람직하게는 4.5 내지 8이다. 좁은 분자량 분포는 가교결합성을 향상시키고, 예컨대 특정 가교결합도를 획득하는데 퍼옥사이드 또는 방사선이 덜 필요하다.
- [0028] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 에틸렌 중합체는 190°C , 5kPa 의 전단 응력($\eta_{5\text{kPa}}^*$)에서 20,000Pas 이상, 보다 바람직하게는 30,000Pas 이상, 특히 40,000Pas 이상의 복합 점도를 갖는다.
- [0029] 본 발명의 다른 바람직한 실시양태에 따라, 에틸렌 중합체는 190°C , 2.7kPa 의 전단 응력($\eta_{2.7\text{kPa}}^*$)에서 20,000Pas 이상, 보다 바람직하게는 30,000Pas 이상, 특히 40,000Pas 이상의 복합 점도를 갖는다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에 따라, 에틸렌 중합체는 190°C , 0.05rad/s 의 전단 응력($\eta_{0.05\text{rad/s}}^*$)에서 20,000Pas 이상, 보다 바람직하게는 30,000Pas 이상, 특히 40,000Pas 이상의 복합 점도를 갖는다.
- [0031] 본 발명의 방법 및 그에 따른 본 발명의 중합체의 추가의 이점은 저 회분 및 뛰어난 입자 크기 분포이다. 고

회분의 샘플은 보다 더 산화되려는 경향이 있고, 두 개의 반응기 공정을 사용함으로써, 형성된 중합체는 회를 덜 갖고, 매우 높은 회분을 갖는 입자의 부재로 인해 회가 훨씬 더 균일한 분포를 갖는다.

- [0032] 본 발명의 에틸렌 중합체의 회분은 500ppm 미만, 바람직하게는 300ppm 미만, 특히 250ppm 미만, 예컨대 200ppm 미만일 수 있다. 회분은 중합 조건, 특히 중합 동안 사용된 에틸렌의 분압에 의해 달성되는 것으로 이해될 것이다. 보다 낮은 에틸렌 분압은 보다 많은 회를 초래하는 경향이 있다.
- [0033] 또한, 본 발명의 방법은 보다 우수한 회분 분포를 보장하는 것으로 관찰되었다(즉, 존재하는 회는 입자의 넓은 범위에 걸쳐 분포하고, 특정 중합체 단편에 집중되지 않는다). 중합체가 단일모드이고 단일 중합 단계로 제조되는 경우 보다 작은 입자에서 높은 수준의 회가 특히 우세하다는 것이 주지되어 왔다. 따라서, 높은 회분은 0.355mm 체를 통해 통과하는, 즉 0.355mm 미만의 직경을 갖는 입자에서 주요 유출물이다. 본 발명에서, 0.355mm 미만의 입자에서 회분은 500ppm 미만, 특히 400ppm 미만일 수 있다.
- [0034] 입자가 보다 작을 수록, 회분 유출물이 보다 현저해진다. 0.25mm 체를 통해 통과하는 입자에서, 회분은 바람직하게는 300ppm 미만, 바람직하게는 260ppm 미만이다.
- [0035] 0.1mm 체를 통해 통과하는 입자의 경우, 회분은 바람직하게는 300ppm 미만이다.
- [0036] 또한, 저 회분은 중합체로부터 제조된 제품에 대한 낮은 황변 지수와 관련된다. 따라서, 본 발명의 에틸렌 중합체(바람직하게는, 본 발명의 가교결합된 에틸렌 중합체)로부터 제조된 제품은 2 미만, 바람직하게는 1.5 미만의 황변 지수를 가질 수 있다.
- [0037] 본 발명의 다중모드 에틸렌 중합체는 두 개 이상의 성분을 포함한다. 에틸렌 중합체는 블렌딩에 의해 제조될 수 있지만, 본 발명의 에틸렌 중합체는 바람직하게는 동일계에서 적어도 두 개의 단계, 이상적으로 단지 두 개의 단계로 제조되고, 따라서 두 개 이상의 단편, 바람직하게는 단지 두 개의 단편을 함유한다.
- [0038] 용어 "다중모드"는 본원에서 달리 제시되지 않는 한, 분자량 분포에 대한 다중모드성을 의미하며, 따라서 이중모드 중합체를 포함한다. 일반적으로, 두 개 이상의 폴리에틸렌 단편(이는 상이한 중합 조건하에 생성되어 단편에 대해 상이한(중량 평균) 분자량 및 분자량 분포를 초래한다)을 포함하는 폴리에틸렌 조성물이 "다중모드"로 지칭된다. 접두어 "다중"은 중합체에 존재하는 상이한 중합체 단편의 수를 지칭한다. 따라서, 예를 들면 다중모드 중합체는 두 개의 단편으로 구성된 이른바 "이중모드" 중합체를 포함한다. 다중모드 중합체의 분자량 분포 곡선의 형태, 즉 분자량 함수로서 중합체 중량 단편의 그래프 외관은 두 개 이상의 최대점을 나타내거나, 전형적으로 개별 단편에 대한 곡선과 비교하여 뚜렷하게 넓어질 것이다. 예를 들면, 중합체가 각 반응기에서 상이한 조건을 사용하고 직렬로 연결된 반응기를 이용하는 순차적 다단계 공정에서 생성되는 경우, 상이한 반응기에서 생성된 중합체 단편은 각각 그 자체의 분자량 분포 및 중량 평균 분자량을 가질 것이다. 그러한 중합체의 분자량 분포 곡선이 기록될 때, 이들 단편으로부터의 개별 곡선들은 전형적으로 함께, 생성된 총 중합체 생성물에 대한 넓은 분자량 분포 곡선을 형성한다.
- [0039] 본 발명에서 사용가능한 다중모드 중합체는 저 중량 평균 분자량(LMW) 성분 및 고 중량 평균 분자량(HMW) 성분을 포함한다. 그러한 LMW 성분은 HMW 성분보다 더 낮은 분자량을 갖는다.
- [0040] 하나의 바람직한 실시양태에서, 다중모드 중합체는 적어도 (i) 저 중량 평균 분자량(LMW) 에틸렌 동중중합체 또는 공중합체 성분, 및 (ii) 고 중량 평균 분자량(HMW) 에틸렌 동중중합체 또는 공중합체 성분을 포함한다. 바람직하게는, 상기 LMW 및 HMW 성분들 중 하나 이상은 에틸렌과 하나 이상의 공단량체의 공중합체이다. 적어도 상기 HMW 성분이 에틸렌 공중합체인 것이 바람직하다. 다르게는, 상기 성분들 중 하나가 동중중합체인 경우 상기 LMW는 바람직하게는 동중중합체이다.
- [0041] 다르게는, 다중모드 에틸렌 중합체는 추가의 중합체 성분을 포함할 수 있다(예컨대, 3개의 성분은 삼중모드 에틸렌 중합체이다). 선택적으로, 본 발명의 다중모드 에틸렌 중합체는 또한 예컨대 국제 특허 출원 공개 제 WO 96/18662 호에 기재된 바와 같이 당해 분야에 공지된 예비중합 단계로부터 수득가능한 공지된 폴리에틸렌 예비중합체를 10중량% 이하 포함할 수 있다. 그러한 예비중합체의 경우, 예비중합체 성분은 상기 정의한 바와 같은 LMW 및 HMW 성분들 중 하나, 바람직하게는 LMW 성분에 포함된다.
- [0042] 바람직하게는, 다중모드 중합체는 LMW 및 HMW 성분, 및 선택적으로 상기 정의한 예비중합된 단편을 포함하는 이중모드이다.
- [0043] 바람직하게는, 다중모드 중합체의 LMW 성분은 5g/10분 이상, 바람직하게는 50g/10분 미만, 예컨대 40g/10분 이

하, 예컨대 5 내지 20g/10분의 MFR₂를 갖는다.

- [0044] 다중모드 중합체의 LMW 성분의 밀도는 930 내지 980kg/m³, 예컨대 930 내지 970kg/m³, 보다 바람직하게는 935 내지 960kg/m³일 수 있다.
- [0045] 다중모드 중합체의 LMW 성분은 다중모드 중합체의 30 내지 70중량%, 예컨대 40 내지 60중량%를 형성할 수 있고, 이때 HMW 성분은 70 내지 30중량%, 예컨대 40 내지 60중량%를 형성한다. 하나의 실시양태에서, 상기 LMW 성분은 상기 또는 하기에서 정의된 다중모드 중합체의 50중량% 이상을 형성한다.
- [0046] 다중모드 에틸렌 중합체의 HMW 성분은 LMW 성분보다 낮은 MFR₂를 갖는다. 성분들의 M_w 차이는 5000 이상이어야 한다.
- [0047] 본 발명의 에틸렌 중합체는 에틸렌 동중중합체 또는 공중합체일 수 있다. 에틸렌 동중중합체는 본질적으로 오직 에틸렌 단량체 단위만이 형성된, 즉 99.9중량% 이상의 에틸렌이 형성된 중합체를 의미한다. 미량의 다른 단량체를 함유하는 산업용 에틸렌으로 인해 소수의 미량의 다른 단량체가 존재할 수 있음이 이해될 것이다.
- [0048] 또한, 본 발명의 에틸렌 중합체는 공중합체일 수 있고, 따라서 적어도 하나의 다른 공단량체, 예컨대 C₃₋₂₀ 올레핀과 함께 에틸렌으로부터 형성될 수 있다. 바람직한 공단량체는 특히 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알파-올레핀이다. 다른 등급의 공단량체는 다이엔이다. 공단량체로서 다이엔의 사용은 중합체 내의 불포화 수준을 증가시키고, 따라서 가교결합성을 더욱 향상시킬 수 있는 방법이다. 바람직한 다이엔은 하나 이상의 이중 결합이 다이엔의 1-위치에 있는 C₄₋₂₀-다이엔이다. 특히 바람직한 다이엔은 3급 이중 결합을 함유하는 다이엔이다. 본원에서 용어 "3급 이중 결합"은 3개의 비수소 기(예컨대, 3개의 알킬 기)에 의해 치환된 이중 결합을 의미한다.
- [0049] 바람직하게는, 공단량체는 프로펜, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1,7-옥타다이엔 및 7-메틸-1,6-옥타다이엔으로 이루어진 군 중에서 선택된다.
- [0050] 본 발명의 중합체는 하나의 단량체 또는 두 개의 단량체 또는 두 개 초과 단량체를 포함할 수 있다. 단일 공단량체의 사용이 바람직하다. 두 개의 공단량체가 사용되는 경우, 하나가 C₃₋₈ 알파-올레핀이고, 다른 하나가 상술한 바와 같은 다이엔인 것이 바람직하다.
- [0051] 공단량체의 양은 바람직하게는 에틸렌 중합체의 0 내지 3몰%, 보다 바람직하게는 0 내지 1.5몰%, 가장 바람직하게는 0 내지 0.5몰%를 차지하게 하는 양이다.
- [0052] 그러나, 본 발명의 에틸렌 중합체가 LMW 동중중합체 성분 및 HMW 에틸렌 공중합체 성분, 예컨대 에틸렌 헥센 공중합체 성분을 포함하는 경우가 바람직하다.
- [0053] 본 발명의 중합체는 단일 부위 촉매화된 중합에 의해 제조되고, 다중모드 물질에 대해 낮은 밀도 및 좁은 분자량 분포를 갖는다. 단일 부위 촉매화된 에틸렌 중합체를 사용하면 상응하는 종래 기술의 물질보다 주어진 밀도 수준에 대해 우수한 압력 시험 성능이 제공된다. 따라서, 보다 낮은 밀도를 갖는 중합체를 사용하여 보다 가요성인 파이프를 생성시킬 수 있다. 게다가, 보다 낮은 밀도를 갖는 중합체는 또한 용융하는데 에너지를 덜 요구하는데, 이는 파이프 제조와 관련하여 유리하다. 더구나, 단일 부위 촉매화된 낮은 MFR 중합체를 사용하면 사용되는 낮은 양의 가교결합제로 하여금 목적하는 가교결합도에 도달하게 한다. 상기 정의된 유용한 폴리에틸렌은 당해 분야에 공지된 메탈로센 및 비메탈로센, 특히 메탈로센을 비롯한 임의의 통상적인 단일 부위 촉매를 사용하여 제조될 수 있다.
- [0054] 바람직하게는, 상기 촉매는 하나 이상의 η-결합 리간드에 의해 배위결합된 금속을 포함하는 것이다. 이러한 η-결합된 금속은 전형적으로 3 내지 10족의 전이 금속, 예컨대 Zr, Hf 또는 Ti, 특히 Zr 또는 Hf이다. η-결합 리간드는 전형적으로 η⁵-환식 리간드, 즉 융합된 치환기 또는 펜던트 치환기를 선택적으로 갖는 단일환식 또는 이중환식 사이클로펜타다이엔일 기이다. 이러한 단일 부위, 바람직하게는 메탈로센, 전촉매(procatalyst)는 약 20년 동안 과학 문헌 및 특허 문헌에서 광범위하게 기재되어 왔다. 본원에서 전촉매는 전이 금속 착체를 지칭한다.
- [0055] 메탈로센 전촉매는 하기 화학식 II를 가질 수 있다:
- [0056] [화학식 II]

- [0057] $(Cp)_mR_nMX_q$
- [0058] 상기 식에서,
- [0059] 각각의 Cp는 독립적으로 비치환되거나 치환된 및/또는 융합된 호모- 또는 헤테로사이클로펜타다이엔일 리간드, 예컨대 비치환되거나 치환된 사이클로펜타다이엔일, 비치환되거나 치환된 인덴일, 또는 비치환되거나 치환된 플루오렌일 리간드이고,
- [0060] 선택적인 하나 이상의 치환기는 바람직하게는 할로젠, 하이드로카빌(예컨대, C₁-C₂₀-알킬, C₂-C₂₀-알켄일, C₂-C₂₀-알킨일, C₃-C₁₂-사이클로알킬, C₆-C₂₀-아릴 또는 C₇-C₂₀-아릴알킬), C₃-C₁₂-사이클로알킬(고리 잔기 내에 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유함), C₆-C₂₀-헤테로아릴, C₁-C₂₀-할로알킬, -SiRⁿ₃, -OSiRⁿ₃, -SRⁿ, -PRⁿ₂ 및 -NRⁿ₂로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되고,
- [0061] 각각의 Rⁿ는 독립적으로 수소 또는 하이드로카빌, 예컨대 C₁-C₂₀-알킬, C₂-C₂₀-알켄일, C₂-C₂₀-알킨일, C₃-C₁₂-사이클로알킬 또는 C₆-C₂₀-아릴이거나, 예컨대 NRⁿ₂의 경우 두 개의 치환기 Rⁿ는 이들이 부착된 질소 원자와 함께 고리, 예컨대 5 내지 6원 고리를 형성할 수 있고,
- [0062] R은 1 내지 7개의 원자를 갖는 가교, 예컨대 1 내지 4개의 탄소 원자 및 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 가교이고, 이때 헤테로원자는 예컨대 Si, Ge 및/또는 0 원자일 수 있고, 이들 가교 원자 각각은 독립적으로 치환기, 예컨대 C₁-C₂₀-알킬, 트라이(C₁-C₂₀-알킬)실릴, 트라이(C₁-C₂₀-알킬)실록시 또는 C₆-C₂₀-아릴 치환기를 함유할 수 있고; 또는 1 내지 3개, 예컨대 1 또는 2개의 헤테로원자, 예컨대 Si, Ge 및/또는 0 원자를 갖는 가교, 예컨대 SiR¹₂-이고, 이때 각각의 R¹은 독립적으로 C₁-C₂₀-알킬, C₆-C₂₀-아릴 또는 트라이(C₁-C₂₀-알킬)실릴-잔기, 예컨대 트라이메틸실릴이고,
- [0063] M은 3 내지 10족, 바람직하게는 4 내지 6족, 예컨대 4족의 전이 금속, 예컨대 Ti, Zr 또는 Hf, 특히 Hf이고,
- [0064] 각각의 X는 독립적으로 시그마-리간드, 예컨대 H, 할로젠, C₁-C₂₀-알킬, C₁-C₂₀-알콕시, C₂-C₂₀-알켄일, C₂-C₂₀-알킨일, C₃-C₁₂-사이클로알킬, C₆-C₂₀-아릴, C₆-C₂₀-아릴옥시, C₇-C₂₀-아릴알킬, C₇-C₂₀-아릴알켄일, -SRⁿ, -PRⁿ₃, -SiRⁿ₃, -OSiRⁿ₃, -NRⁿ₂ 또는 -CH₂-Y이고, 이때 Y는 C₆-C₂₀-아릴, C₆-C₂₀-헤테로아릴, C₁-C₂₀-알콕시, C₆-C₂₀-아릴옥시, NRⁿ₂, -SRⁿ, -PRⁿ₃, -SiRⁿ₃ 또는 -OSiRⁿ₃이고,
- [0065] Cp, X, Rⁿ 또는 R¹에 대한 치환기로서 상기 언급한 고리 잔기 각각은 단독으로 또는 다른 잔기의 부분으로서 예컨대 Si 및/또는 0 원자를 함유할 수 있는 C₁-C₂₀-알킬로 추가로 치환될 수 있고,
- [0066] n은 0, 1 또는 2, 예컨대 0 또는 1이고,
- [0067] m은 1, 2 또는 3, 예컨대 1 또는 2이고,
- [0068] q는 1, 2 또는 3, 예컨대 2 또는 3이고,
- [0069] m+q는 M의 원자수와 동일하다.
- [0070] 적합하게는, 각각의 X에서 -CH₂-Y로서 각각의 Y는 C₆-C₂₀-아릴, NRⁿ₂, -SiRⁿ₃ 및 -OSiRⁿ₃으로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택된다. 가장 바람직하게는, -CH₂-Y로서 X는 벤질이다. -CH₂-Y 이외의 다른 각각의 X는 독립적으로 할로젠, C₁-C₂₀-알킬, C₁-C₂₀-알콕시, C₆-C₂₀-아릴, C₇-C₂₀-아릴알켄일 또는 상기 정의된 -NRⁿ₂, 예컨대 -N(C₁-C₂₀-알킬)₂이다.
- [0071] 바람직하게는, q는 2이고, 각각의 X는 할로젠 또는 -CH₂-Y이고, 각각의 Y는 독립적으로 상기 정의된 바와 같다.
- [0072] Cp는 바람직하게는 사이클로펜타다이엔일, 인덴일, 테트라하이드로인덴일 또는 플루오렌일이며, 상기 정의된 바와 같이 선택적으로 치환된다.
- [0073] 화학식 II의 화합물의 적합한 서브 그룹에서, 각각의 Cp는 독립적으로 상기 정의된 바와 같은 1, 2, 3 또는 4개의 치환기, 바람직하게는 1, 2 또는 3개, 예컨대 1 또는 2개의 치환기를 함유하며, 이들은 바람직하게는 C₁-C₂₀-

알킬, C₆-C₂₀-아릴, C₇-C₂₀-아릴알킬(이때, 아릴 고리는 단독으로 또는 추가의 잔기의 부분으로서 상기 나타낸 바와 같이 추가로 치환될 수 있다) 및 -OSiR"₃(이때, R"는 상기 나타낸 바와 같다)으로 이루어진 군 중에서 선택되고, 바람직하게는 C₁-C₂₀-알킬이다.

[0074] 존재하는 경우 R은 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌 또는 실릴 가교이고, 이때 실릴은 상기 정의된 바와 같이 치환될 수 있고(예컨대, (다이메틸)Si=, (메틸페닐)Si= 또는 (트라이메틸실릴메틸)Si=), n은 0 또는 1이고, m은 2이고, q는 2이다. 바람직하게는, R"는 수소 이외의 것이다.

[0075] 특정 서브 그룹은 예컨대 실록시 또는 상기 정의된 바와 같은 알킬(예컨대, C₁₋₆-알킬)로 선택적으로 치환된 가교되거나 비가교된 사이클로펜타다이엔일 리간드일 수 있는 두 개의 η-5-리간드, 또는 임의의 고리 잔기 내에서 예컨대 2-, 3-, 4- 및/또는 7-위치에서 실록시 또는 상기 정의된 바와 같은 알킬로 선택적으로 치환된 두 개의 가교되거나 비가교된 인텐일 리간드를 갖는 Zr, Hf 및 Ti의 공지된 메탈로센을 포함한다. 바람직한 가교는 에틸렌 또는 -SiMe₂이다.

[0076] 메탈로센의 제조는 문헌에 공지된 방법에 따라 또는 유사하게 수행될 수 있고, 이는 당해 분야의 숙련자의 기술 범위에 속한다. 따라서, 제조를 위해, 예컨대, 유럽 특허 제 EP A 129 368 호의 금속 원자가 -NR"₂ 리간드를 함유하는 화합물들의 예를 참고하며, 국제 특허 출원 공개 제 WO A 9856831 호 및 제 WO A 0034341 호를 참고한다. 또한, 제조를 위해 예컨대 유럽 특허 제 EP A 260 130 호, 국제 특허 출원 공개 제 WO A 9728170 호, 제 WO A 9846616 호, 제 WO A 9849208 호, 제 WO A 9912981 호, 제 WO A 9919335 호, 제 WO A 9856831 호, 제 WO A 00/34341 호, 유럽 특허 제 EP A 423 101 호 및 제 EP A 537 130 호를 참고한다.

[0077] 다르게는, 메탈로센 화합물의 추가의 서브 그룹에서, 금속은 상기 정의된 바와 같은 Cp 기 및 추가로 η¹ 또는 η² 리간드를 함유하고, 이때 상기 리간드는 서로 가교되거나 가교되지 않을 수 있다. 이러한 화합물은 예컨대 국제 특허 출원 공개 제 WO A 9613529 호에 기재되어 있으며, 이의 내용은 본원에서 참고로서 인용된다.

[0078] 추가의 바람직한 메탈로센은 하기 화학식 I의 화합물을 포함한다:

[0079] [화학식 I]

[0080] Cp'₂HfX'₂

[0081] 상기 식에서,

[0082] 각각의 X'는 할로젠, C₁-C₆-알킬, 벤질 또는 수소이고,

[0083] Cp'는 C₁₋₁₀ 하이드로카빌 기에 의해 선택적으로 치환되고, 예컨대 에틸렌 또는 다이메틸실릴 연결기를 통해 선택적으로 가교된 사이클로펜타다이엔일 또는 인텐일 기이다.

[0084] 특히 바람직한 촉매는 비스-(n-부틸 사이클로펜타다이엔일)하프늄 다이클로라이드, 비스-(n-부틸 사이클로펜타다이엔일) 지르코늄 다이클로라이드 및 비스-(n-부틸 사이클로펜타다이엔일)하프늄 다이벤질이고, 이 중 비스-(n-부틸 사이클로펜타다이엔일)하프늄 다이벤질이 특히 바람직하다.

[0085] 메탈로센 전촉매는 일반적으로 또한 이른바 공촉매로서 불리우는 촉매 활성화제를 포함하는 촉매 시스템의 일부로서 사용된다. 특히, 유용한 활성화제는 알루미늄 알콕시 화합물과 같은 알루미늄 화합물이다. 예를 들면, 적합한 알루미늄 알콕시 활성화제는 메틸알루미늄옥산(MAO), 헥사아이소부틸알루미늄옥산 및 테트라아이소부틸알루미늄옥산이다. 또한, 보론 화합물(예를 들면, 플루오로보론 화합물, 예컨대 트라이페닐펜타플루오로보론 또는 트라이펜틸카베늄 테트라페닐펜타플루오로보레이트((C₆H₅)₃B+(C₆F₅)₄))이 활성화제로서 사용될 수 있다. 공촉매 및 활성화제 및 이들 촉매 시스템의 제조는 당해 분야에 공지되어 있다. 예를 들면, 알루미늄 알콕시 화합물이 활성화제로서 사용되는 경우, 촉매 시스템의 Al/M 몰 비(Al은 활성화제로부터의 알루미늄이고, M은 전이 금속 착체로부터의 전이 금속이다)는 50 내지 500mol/mol, 바람직하게는 100 내지 400mol/mol이 적합하다. 상기 범위보다 낮거나 높은 비율이 또한 가능하지만, 상기 범위가 종종 가장 유용하다.

[0086] 필요한 경우, 전촉매, 전촉매/공촉매 혼합물 또는 전촉매/공촉매 반응 생성물은 지지된 형태(예컨대, 실리카 또는 알루미늄이나 캐리어 상) 또는 비지지된 형태로 사용될 수 있거나, 침전될 수 있거나 그 자체로 사용될 수 있다. 촉매 시스템을 생성하는 한 가지 가능한 방식은 예멸전 기법을 기반으로 하고, 이때 어떠한 외부 지지체도 사용되지 않지만, 고체 촉매가 연속 상에 분산된 촉매 액적의 응고에 의해 형성된다. 응고 방법 및 추가의 가능한

메탈로센은 본원에서 참고로서 인용되는 국제 특허 출원 공개 제 WO 03/051934 호에 기재되어 있다.

- [0087] 또한, 상이한 활성화제와 전촉매의 조합물을 사용하는 것이 가능하다. 또한, 당해 분야에 공지된 첨가제 및 개질제 등이 사용될 수 있다.
- [0088] 전촉매, 예컨대 메탈로센 착체를 비롯한 임의의 촉매적으로 활성인 촉매 시스템은 본원에서 단일 부위 또는 메탈로센 촉매(시스템)로서 지칭된다.
- [0089] 동일한 단일 부위 촉매가 본 발명의 에틸렌 중합체의 제조의 각 단계에서 사용되는 경우가 바람직하다. 따라서, 공정의 제 1 단계에서 첨가된 촉매가 제 2 중합 단계로 옮겨지는 경우가 바람직하다. 이는 물론 체류 시간을 최대화하고 회분 및 수율을 개선시킨다.
- [0090] **가교결합가능한 중합체의 제조**
- [0091] 본 발명의 에틸렌 중합체의 제조를 위해, 당해 분야의 숙련자에게 공지된 중합 방법이 사용될 수 있다. 중합 공정 동안 동일계에서 성분 각각을 블렌딩하거나(소위 동일계 공정), 다르게는 당해 분야에 공지된 방식으로 별도로 생성된 두 개 이상의 성분들을 기계적으로 블렌딩함으로써 생성되는 다중모드, 예컨대 적어도 이중모드 중합체가 본 발명의 범위에 속한다. 본 발명에 유용한 다중모드 폴리에틸렌은 바람직하게는 단단계 중합 공정에서 동일계 블렌딩에 의해 획득된다. 따라서, 중합체는 용액, 슬러리 및 기상 공정을 비롯한 단단계, 즉 두 개 이상의 단계의 중합 공정에서 임의의 순서로 동일계 블렌딩되어 획득된다. 공정의 각 단계에서 상이한 단일 부위 촉매를 사용하는 것이 가능하지만, 사용된 촉매가 두 단계에서 동일한 경우가 바람직하다.
- [0092] 따라서, 이상적으로 본 발명의 폴리에틸렌 중합체는 동일한 단일 부위 촉매를 사용하여 적어도 두 단계 중합으로 생성된다. 따라서, 예를 들면 두 개의 슬러리 반응기 또는 두 개의 기상 반응기 또는 이들의 임의의 조합을 임의의 순서로 사용할 수 있다. 그러나, 바람직하게는 폴리에틸렌은 루프 반응기에서 슬러리 중합을 사용한 후 기상 반응기에서 기상 중합을 사용하여 제조된다.
- [0093] 루프 반응기-기상 반응기 시스템은 보레알리스(Borealis) 기법으로서, 즉 보스타(BORSTAR, 상표명) 반응기 시스템으로서 공지되어 있다. 이러한 단단계 공정은 예컨대 유럽 특허 제 EP 517868 호에 개시되어 있다.
- [0094] 이러한 공정에서 사용된 조건은 널리 알려져 있다. 슬러리 반응기에서, 반응 온도는 일반적으로 60 내지 110℃, 예컨대 85 내지 110℃이고, 반응기 압력은 일반적으로 5 내지 80bar, 예컨대 50 내지 65bar이고, 체류 시간은 일반적으로 0.3 내지 5시간, 예컨대 0.5 내지 2시간이다. 사용된 희석제는 일반적으로 -70 내지 +100℃의 비등점을 갖는 지방족 탄화수소, 예컨대 프로페인이다. 이러한 반응기에서, 필요한 경우 중합은 초임계 조건하에 수행될 수 있다. 슬러리 중합은 또한 반응 매질이 중합되는 단량체로부터 형성되는 경우 벌크로 수행될 수 있다.
- [0095] 기상 반응기에서, 사용되는 반응 온도는 일반적으로 60 내지 115℃, 예컨대 70 내지 110℃이고, 반응기 압력은 일반적으로 10 내지 25bar이고, 체류 시간은 일반적으로 1 내지 8시간이다. 사용되는 기체는 통상적으로 비반응성 기체, 예컨대 질소 또는 저 비등점 탄화수소, 예를 들면 단량체, 예컨대 에틸렌과 함께 프로페인이다.
- [0096] 쇠 전달제, 바람직하게는 수소는 반응기에 필요한 경우 첨가될 수 있다. 제 1 성분의 제조시에 사용되는 수소의 양이 매우 낮은 경우가 바람직하다. 따라서, 바람직하게는 상기 양은 1 미만, 바람직하게는 0.5 미만이고, 예컨대 0.05 내지 0.5mol의 H₂/에틸렌 kmol이 제 1 반응기, 예컨대 루프 반응기에 첨가될 수 있다.
- [0097] 또한, 제 2 반응기, 전형적으로 기상 반응기에 첨가되는 수소의 양은 낮다. 이 값은 0.01 내지 1, 예컨대 0.05 내지 0.5mol의 H₂/에틸렌 kmol에 이를 수 있다.
- [0098] 바람직하게는, 제 1 중합체 단편은 연속적 작동 루프 반응기에서 생성되고, 여기서 에틸렌은 상기 제시된 바와 같은 중합 촉매 및 쇠 전달제, 예컨대 수소의 존재하에 중합된다. 희석제는 전형적으로 불활성 지방족 탄화수소, 바람직하게는 아이소부테인 또는 프로페인이다. 그 후, 반응 생성물은 바람직하게는 연속 작동 기상 반응기로 옮겨진다. 그 후, 반응 성분은 바람직하게는 동일 촉매를 사용하여 기상 반응기에서 형성될 수 있다.
- [0099] 예비중합 단계가 실제 중합 공정에 선행할 수 있다.
- [0100] 루프 반응기 내의 에틸렌 분압은 바람직하게는 10 내지 15몰%이다. 기상에서, 이는 바람직하게는 50몰% 초과이다.
- [0101] 본 발명의 에틸렌 중합체는 관심있는 임의의 다른 중합체와 블렌딩되거나, 제품에서 단지 올레핀 물질로서 그

자체로 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 에틸렌 중합체는 공지된 HDPE, MDPE, LDPE 또는 LLDPE 중합체 또는 사용될 수 있는 본 발명의 에틸렌 중합체의 혼합물과 블렌딩될 수 있다. 그러나, 이상적으로 에틸렌 중합체로서부터 제조된 임의의 제품에서 본 발명은 본질적으로 중합체로 이루어진다, 즉 오직 표준 중합체 첨가제와 함께 에틸렌 중합체를 함유한다.

- [0102] 본 발명의 에틸렌 중합체는 당해 분야에 공지된 표준 첨가제, 충전제 및 보조제와 블렌딩될 수 있다. 또한, 첨가제 마스터배치의 캐리어 중합체와 같은 추가의 중합체를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌 중합체는 조성물의 총 중량을 기준으로, 에틸렌 중합체를 함유하는 임의의 중합체 조성물의 50중량% 이상, 바람직하게는 80 내지 100중량%, 보다 바람직하게는 85 내지 100중량%를 차지한다.
- [0103] 예를 들면, 적합한 항산화제 및 안정화제는 입체 장애 페놀, 포스페이트 또는 포스포나이트, 황-함유 황산화제, 알킬 라디칼 소거제, 방향족 아민, 장애 아민 안정화제, 및 둘 이상의 상기 언급한 기로부터의 화합물을 함유하는 블렌드이다.
- [0104] 특히, 입체 장애 페놀의 예는 2,6-다이-3급-뷰틸-4-메틸 페놀(예컨대, 상표명 아이오놀(Ionol) CP 하에 데구사(Degussa)에 의해 시판됨), 펜타에리트리틸-테트라키스(3-(3',5'-다이-3급-뷰틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트(예컨대, 상표명 이르가녹스(Irganox) 1010 하에 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)에 의해 시판됨), 옥타데실-3-3(3'5'-다이-3급-뷰틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트(예컨대, 상표명 이르가녹스 1076 하에 시바 스페셜티 케미칼스에 의해 시판됨) 및 2,5,7,8-테트라메틸-2(4',8',12'-트라이메틸트라이데실)크로만-6-올(예컨대, 상표명 알파-토코페롤하에 BASF에 의해 시판됨)이다.
- [0105] 포스페이트 및 포스포나이트의 예는 트리스(2,4-다이-3급-뷰틸페닐) 포스파이트(예컨대, 상표명 이르가포스(Irgafos) 168 하에 시바 스페셜티 케미칼스에 의해 시판됨), 테트라키스-(2,4-다이-3급-뷰틸페닐)-4,4'-바이페닐렌-다이-포스포나이트(예컨대, 상표명 이르가포스 P-EPQ 하에 시바 스페셜티 케미칼스에 의해 시판됨) 및 트리스-(노닐페닐)포스페이트(예컨대, 상표명 도버포스 하이퓨어(Doverphos HiPure 4) 하에 도버 케미칼스(Dover Chemicals)에 의해 시판됨)이다.
- [0106] 황-함유 황산화제의 예는 디라우틸티오다이프로피오네이트(예컨대, 이르가녹스 PS 800 하에 시바 스페셜티 케미칼스에 의해 시판됨) 및 다이스테아릴티오다이프로피오네이트(예컨대, 상표명 루비녹스(Lowinox) DSTDB 하에 켐투라(Chemtura)에 의해 시판됨)이다.
- [0107] 질소-함유 황산화제의 예는 4,4'-비스(1,1'-다이메틸벤질)다이페닐아민(예컨대, 상표명 나우가드(Naugard) 445 하에 켐투라에 의해 시판됨), 2,2,4-트라이메틸-1,2-다이하이드로퀴놀린의 중합체(예컨대, 상표명 나우가드 EL-17 하에 켐투라에 의해 시판됨), p-(p-톨루엔-설펜올아마이드)-다이페닐아민(예컨대, 상표명 나우가드 SA 하에 켐투라에 의해 시판됨) 및 N,N'-다이페닐-p-페닐렌-디아민(예컨대, 상표명 나우가드 J 하에 켐투라에 의해 시판됨)이다.
- [0108] 시바 스페셜티 케미칼스에서 판매되는 이르가녹스 B225, 이르가녹스 B215 및 이르가녹스 B561과 같은 시판되는 항산화제 및 공정 안정화제의 블렌드도 또한 가능하다.
- [0109] 적절한 산 소거제는, 예를 들면 금속 스테아레이트, 예컨대 칼슘 스테아레이트 및 아연 스테아레이트이다. 이들은 전형적으로 500 내지 10000ppm, 바람직하게는 500 내지 5000ppm의 양으로 사용된다.
- [0110] 카본 블랙은 일반적으로 사용되는 안료이고, 또한 자외선 차단제로서 작용한다. 전형적으로, 카본 블랙은 0.5 내지 5중량%, 바람직하게는 1.5 내지 3.0중량%의 양으로 사용된다. 바람직하게는, 카본 블랙은 마스터배치로서 첨가되고, 여기서 카본 블랙은 특정한 양의 중합체, 바람직하게는 고 밀도 폴리에틸렌(HDPE)과 예비혼합된다. 적합한 마스터배치는, 특히 캐봇 코포레이션(Cabot Corporation)에 의해 판매되는 HD4394, 및 폴리 플라스트 멀러(Poly Plast Muller)에 의해 판매되는 PPM1805가 있다. 또한, 이산화티탄은 자외선 차단제로 사용될 수 있다.
- [0111] **적용**
- [0112] 본 발명의 중합체는 가교결합될 수 있고, 가교결합된 파이프의 형성에서 사용되기에 이상적이다. 중합체/파이프의 가교결합은, 예컨대 퍼옥사이드, 조사 또는 실란 가교결합제를 사용하여 통상적인 방식으로 달성될 수 있다. 퍼옥사이드 가교결합시에, 가교결합은 유리 라디칼을 형성하는 퍼옥사이드 화합물, 예컨대 다이큐밀 퍼옥사이드를 첨가하여 발생된다. 또한, 조사에 의해 또는 실란을 사용하여 가교결합이 달성될 수 있다.
- [0113] 소정량의 퍼옥사이드 또는 조사에서, 종래 기술에서의 것보다 낮은 분자량(보다 높은 MFR)의 중합체가 사용될

수 있다. 본 발명에 따라, 단일 부위 촉매 중합체에서 매우 낮은 분자량 꼬리의 부재는 가교결합성을 향상시킨다.

- [0114] 저 분자량 중합체는 효과적인 망상 구조를 달성하기 위해 높은 양의 피옥사이드를 요구한다.
- [0115] 피옥사이드 가교결합이 바람직하다. 예를 들면, 첨가되는 피옥사이드의 양은 0.3 내지 1중량%, 바람직하게는 0.4 내지 0.8중량%일 수 있다.
- [0116] 본 발명의 중합체는 50중량% 이상, 바람직하게는 60중량% 이상, 보다 바람직하게는 70중량% 이상, 예컨대 75중량% 이상(1% 피옥사이드 용액을 갖는 예에서는 78.4%)의 가교결합도를 나타낼 수 있다. 특히, 본 발명의 에틸렌 중합체는 하기 프로토콜에 따라 0.4% 트라이고녹스(Trigonox) 145 E85를 사용하여 측정할 경우 50% 이상의 가교결합도를 가질 수 있다. 트라이고녹스 145E 85는 85중량% 피옥사이드(2,5-다이메틸-2,5-다이3급뷰틸퍼옥시헥신)를 함유하는 오일 용액이다. 피옥사이드는 오일에서 희석되어 보다 안전하고 취급하기 용이하게 만든다.
- [0117] 본 발명에 따른 파이프는 당해 분야에 공지된 방법에 따라 제조된다. 따라서, 하나의 바람직한 방법에 따라, 중합체 조성물은 환상 다이를 통해 목적하는 내부 직경으로 압출된 후, 중합체 조성물은 냉각된다.
- [0118] 15 이상, 바람직하게는 20 이상, 특히 25 이상의 높은 길이 대 직경 비 L/D를 갖는 압출기가 바람직하다. 최신 압출기는 전형적으로 약 30 내지 35의 L/D 비를 가진다.
- [0119] 중합체 용융물은 환상 다이를 통해 압출되고, 이는 중단 공급(end-fed) 또는 측면-공급(side-fed) 배열로서 정렬될 수 있다. 측면-공급 다이는 종종 압출기의 축과 평행한 축에 설치되고, 이는 압출기로의 연결시에 직각 회전을 요구한다. 측면-공급의 장점은 주축이 다이를 통해 연장될 수 있고, 이는 예를 들면 냉각수의 주축으로의 파이프를 통한 전달을 용이하게 한다.
- [0120] 플라스틱 용융물이 다이를 떠난 후, 정확한 직경으로 보정된다. 한 방법에서, 압출물은 금속관(보정 슬리브)을 향한다. 압출물의 내부는 플라스틱이 금속관의 벽으로 압축되도록 가압된다. 금속관은 자켓(jacket)을 사용하거나 냉각수를 그 위로 통과시켜 냉각된다.
- [0121] 또 다른 방법에 따라, 수냉각된 연장부는 다이 주축의 말단에 부착된다. 연장부는 열적으로 다이 주축로부터 절연되고, 다이 주축을 통해 순환되는 물에 의해 냉각된다. 압출물은 파이프의 형태를 결정하고 냉각 동안 그 형태를 유지하는 주축을 거쳐 인출된다. 냉각을 위해 파이프 외부 표면에 냉각수가 흐른다.
- [0122] 또 다른 방법에 따라, 다이를 떠나는 압출물은 중앙에 천공된 부분을 갖는 관으로 향한다. 약간의 진공이 천공을 통해 인출되어 사이징(sizing) 챔버의 벽에 대해 파이프를 유지한다.
- [0123] 사이징 후 파이프는 전형적으로 약 5미터 이상의 길이를 갖는 수욕에서 냉각된다.
- [0124] 본 발명에 따른 파이프는 EN 12201 및 EN 1555, 다르게는 ISO 9080에 따라 평가된 ISO 4427 및 ISO 4437에서 정의된 바와 같은 PE80 표준 요건을 충족한다. 특히 바람직하게는, 파이프는 EN ISO 15875를 만족한다.
- [0125] 본 발명의 에틸렌 중합체는 하기 나타낸 바와 같은 0.4% 트라이고녹스 145 E85를 사용하여 몬산토(Monsanto) 장치에 의해 측정될 때 5dNM 이상의 최대 토크에 상응하는 가교결합도를 갖는 경우가 바람직하다.
- [0126] 일반적으로, 따라서 중합체 파이프는 압출에 의해 제조된다. PEX 중합체 파이프의 스크류 압출에 통상적인 설비는 단일 또는 이중 스크류 압출기, 노즐, 보정 장치, 가교결합 유닛, 냉각 장비, 인상 장치, 및 파이프의 절단 또는 코일 감기용 장치를 포함한다. 적당량의 피옥사이드에 의해 미리 소킹(soak)된 중합체는 압출기로부터 파이프로 압출되고, 그 후 파이프는 가교결합 유닛에서 가교결합된다. 이러한 공정 단계는 비가교결합된 파이프가 가교결합 유닛에서 생성되기 전에 붕괴되지 않도록 파이프가 충분한 용융 강도를 가질 것을 요구한다. 스크류 압출 기법은 당해 분야의 숙련자에게 공지되어 있으며, 따라서 추가의 사항은 본원에서 필요하지 않다. 본 발명의 에틸렌 중합체는 스크류 압출에 특히 적합하다. 본 발명의 파이프는, 바람직하게는 PEX 파이프, 특히 수 파이프, 보다 특히 온수 파이프이다.
- [0127] 중합체 파이프의 또 다른 유형의 압출은 피옥사이드 소킹된 중합체 분말이 압출 실린더로 배치 방식으로 충전되고 압출 실린더의 가열 대역에서 램에 의해 압축되는 이른바 램 압출이다. 중합체의 용융 및 가교결합은 동시에 일어난다. 충전물이 가압된 후 램이 상승되고, 가교결합된 파이프가 방출되고, 또 다른 중합체의 충전물이 압출 실린더로 충전된다.
- [0128] 본 발명의 파이프는 압출, 보다 특히 스크류 압출에 의해 제조된다.

[0129] 상술한 바와 같이, 부닥칠 수 있는 문제는 특히 보다 높은 MFR을 갖는 중합체를 사용함으로써 산출량을 증가시키는 경우, 중합체 파이프를 압출하고 이를 별도의 하류 가교결합 유닛에서 가교결합하는 경우, 압출기를 떠나는 중합체 페리슨이 불충분한 용융 강도를 갖는다는 것이다. 이는 페리슨 붕괴를 일으킬 수 있다.

[0130] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 이러한 불충분한 용융 강도 문제는 소량의 피옥사이드를 중합체에 첨가한 후 압출하여 압출 동안 피옥사이드를 분해시키고, 중합체 내에 장쇄 분지를 도입함으로써 극복된다. 압출 동안 도입된 장쇄 분지는 향상된 용융 강도와 함께 압출기를 떠나는 중합체를 제공하여, 파이프 페리슨이 붕괴되지 않고, 최종 가교결합도로 가교결합되는 하류 가교결합 유닛에 도달할 때까지 그 형태를 유지한다. 장쇄 분지를 도입하기 위해 첨가된 피옥사이드는 압출 동안 즉시 분해되기 위해 약 150℃ 미만의 분해 온도를 가져야 한다. 첨가되는 상기 피옥사이드의 양은 목적하는 양의 장쇄 분지를 도입시키기에 충분해야 하며, 바람직하게는 500ppm 미만, 보다 바람직하게는 50 내지 500ppm 미만, 훨씬 더 바람직하게는 100 내지 500ppm이어야 한다. 하류 가교결합 유닛에서 파이프의 가교결합에 사용되는 피옥사이드는 보다 높은 분해 온도, 예컨대 150℃ 이상, 바람직하게는 160℃ 이상, 보다 바람직하게는 160 내지 200℃를 가져야 한다.

[0131] 이러한 제 2 피옥사이드의 보다 높은 분해 온도는 중합체의 압출 동안 조기에 분해되지 않음을 보장해야 한다.

[0132] 본원에 기재된 본 발명의 중합체의 바람직한 특징들은 전부 임의의 방식으로 서로 조합될 수 있음이 이해될 것이다.

[0133] 이제, 본 발명은 하기 비제한적인 실시예를 참고로 하여 기재될 것이다.

[0134] **분석 시험**

[0135] 용융 흐름 속도

[0136] 용융 흐름 속도(MFR)는 ISO 1133에 따라 측정되며 g/10분으로 표시된다. MFR은 중합체의 용융 점도의 지표이다. MFR은 PE의 경우 190℃에서 측정된다. 용융 흐름 속도가 측정되는 하중은 일반적으로 첨자로 표시된다, 예를 들면, MFR₂는 2.16kg 하중(조건 D)에서, MFR₅는 5kg 하중(조건 T)에서, MFR₂₁는 21.6kg 하중(조건 G)에서 측정된다.

[0137] FRR 양(흐름 속도 비율)은 분자량 분포의 지표이고, 상이한 하중에서의 흐름 속도의 비율을 의미한다. 따라서, FRR_{21/2}는 MFR₂₁/MFR₂의 값을 의미한다.

[0138] 밀도

[0139] 중합체의 밀도는 ISO 1183/1872-2B에 따라 측정된다.

[0140] 본 발명의 목적을 위해, 블렌드의 밀도는 하기 수학적 식 1에 따라 성분들의 밀도로부터 계산될 수 있다:

수학적 식 1

$$\rho_b = \sum_i w_i \cdot \rho_i$$

[0141]

[0142] 상기 식에서,

[0143] ρ_b 는 블렌드의 밀도이고,

[0144] w_i 는 블렌드 내의 성분 "i"의 중량 비율이고,

[0145] ρ_i 는 성분 "i"의 밀도이다.

[0146] 분자량

[0147] M_w , M_n 및 MWD는 하기 방법에 따라 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된다.

[0148] 중량 평균 분자량 M_w 및 분자량 분포(MWD = M_w/M_n , 여기서 M_n 은 수 평균 분자량이고 M_w 는 중량 평균 분자량이다)는 ISO 16014-4:2003 및 ASTM D 6474-99에 따라 측정된다. 굴절률 검출기 및 온라인 점도계를 갖춘 워터스

(Waters) GPCV2000 기기를 140℃ 및 1mL/분의 일정한 유속에서 토소 바이오사이언스(Tosoh Bioscience)로부터의 2 x GMHXL-HT 및 1 x G7000HXL-HT-TSK-겔 컬럼, 및 용매로서 1,2,4-트라이클로로벤젠(TCB, 250mg/L의 2,6-다이-3급-부틸-4-메틸-페놀로 안정화됨)과 함께 사용하였다. 209.5 μL의 샘플 용액을 분석 마다 주입하였다. 컬럼 세팅은 1kg/mol 내지 12,000kg/mol의 범위에서 적어도 15 좁은 MWD 폴리스타이렌(PS) 표준으로 종합 보정(universal calibration, ISO 16014-2:2003에 따름)을 사용하여 보정하였다. 마크 하우윅크(Mark Houwink) 상수는 ASTM D 6474-99에 주어진 것을 사용하였다. 모든 샘플은 4mL(140℃에서)의 안정화된 TCB(이동상과 동일함) 내에 0.5 내지 4.0mg의 중합체를 용해시키고, 160℃의 최대 온도에서 최대 3시간 동안 온화한 진탕을 계속 유지함으로써 준비한 후, GPC 기기로 샘플링하였다.

[0149] 당해 분야에 공지된 바와 같이, 블랜드의 중량 평균 분자량은 블랜드의 성분들의 분자량을 알고 있는 경우 하기 수학적 식 2에 따라 계산될 수 있다:

수학적 식 2

$$Mw_b = \sum_i w_i \cdot Mw_i$$

[0150]

[0151] 상기 식에서,

[0152] Mw_b 는 블랜드의 중량 평균 분자량이고,

[0153] w_i 는 블랜드 내의 성분 "i"의 중량 분율이고,

[0154] Mw_i 는 성분 "i"의 중량 평균 분자량이다.

[0155] 수 평균 분자량은 하기 공지된 혼합 규칙을 사용하여 계산될 수 있다:

수학적 식 3

$$\frac{1}{Mn_b} = \sum_i \frac{w_i}{Mn_i}$$

[0156]

[0157] 상기 식에서,

[0158] Mn_b 는 블랜드의 중량 평균 분자량이고,

[0159] w_i 는 블랜드 내의 성분 "i"의 중량 분율이고,

[0160] Mn_i 는 성분 "i"의 중량 평균 분자량이다.

유동학

[0162] 전단 박화 지수(SHI) 및 점도와 같은 유동 파라미터는 ASTM 1440-95에 따라 25mm 직경 플레이트 및 1.8mm의 갭(gap)을 갖는 플레이트와 플레이트 구조를 사용하여, 190℃에서 질소 분위기하에서 압축 성형된 샘플에 대해 유량계, 바람직하게는 앤톤 파르 피지카(Anton Paar Physica) MCR 300 유량계를 사용하여 측정되었다. 진동 전단 실험은 0.05 내지 300rad/s의 진동수(ISO 6721-1)에서 스트레인(strain)의 선형의 점도 범위 내에서 수행되었다. 10회 당 5개의 측정점이 만들어졌다. 상기 방법은 국제 특허 출원 공개 제 WO 00/22040 호에 상세히 기재되어 있다.

[0163] 저장 모듈러스(G'), 손실 모듈러스(G''), 복합 모듈러스(G^*) 및 복합 점도(η^*)의 값은 진동수(ω)의 함수로서 얻었다. η_{100} 은 100 rad/s의 진동수에서의 복합 점도에 대한 약어로 사용된다.

[0164] MWD와 상관 관계가 있고 Mw에 독립적인 전단 박화 지수(SHI)는 헤이노(Heino)에 따라 계산되었다(문헌 ["Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J.,

Seppala, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11th (1992), 1, 360-362] 및 ["The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995]).

[0165] SHI 값은 주어진 복합 모듈러스 값에서 복합 점도를 계산하고 두 점도의 비를 계산함으로써 얻어진다. 예를 들면, 2.7kPa와 210kPa의 복합 모듈러스 값을 사용함으로써, $\eta_{2.7kPa}^*$ 및 η_{210kPa}^* 를 각각 2.7kPa 및 210kPa의 일정한 복합 모듈러스 값에서 얻는다. 전단 박화 지수 $SHI_{2.7/210}$ 은 두 점도 $\eta_{2.7}^*$ 및 η_{210}^* 의 비, 즉 $\eta_{2.7}^*/\eta_{210}^*$ 으로서 정의된다.

[0166] 저 진동수 값에서 직접적으로 복합 점도를 측정하는 것은 항상 실용적이지 않다. 그 값은 0.126rad/s의 진동수 미만에서 측정을 수행하고, 로그 스케일(logarithmic scale)로 복합 점도 대 진동수의 플롯을 그리고, 최저 진동수 값에 상응하는 5개의 지점을 통해 최적 적합 선을 만들고, 상기 선으로부터 점도 값을 판독함으로써 외삽될 수 있다.

[0167] 황변 지수

[0168] 투명하거나 백색으로부터 황색으로의 시험 샘플의 색 변화를 기술하는 황변 지수(YI)는 분광 데이터로부터 계산된 수이다. 이 시험은 실제 또는 모의 실험된 옥외 노출에 의해 유발된 물질의 색 변화를 평가하는데 가장 통상적으로 사용된다. 분광 기기는 ASTM E313에 따라 황변 지수 E313을 계산하는 칼라툴스(ColorTools) 소프트웨어를 겸비한 스펙트라플래시(Spectraflash) SF600이다. 샘플 홀더 상에서 파이프 샘플을 시험하였다.

[0169] 황변 지수는 다음과 같이 등급이 정해진다:

| | 등급 1 | 등급 2 | 등급 3 | 등급 4 |
|------------------|---------|--------------|-----------|------|
| ASTM E313에 따른 YI | <(-0.9) | (-0.9) - 1.5 | 1.5 - 6.5 | >6.5 |

[0170]

[0171] 회분

[0172] 1000ppm 미만의 회분의 경우 소위 "소성 방법"이 사용된다.

[0173] - 2개의 깨끗한 백금 컵을 15분 동안 870°C에서 가열 상승시킨 후 이들을 데시케이터에서 실온으로 냉각시킨다.

[0174] - 데시케이터로부터 즉시 컵의 중량을 0.1mg으로 측정한다.

[0175] - 중합체 분말 15g을 백금 컵(0.1mg)으로 칭량한다(후에 분말을 체질한다).

[0176] - 이 분말을 모든 물질이 소성될 때까지(즉, 화염이 사라질때까지) 소성 장치에서 연소시킨다.

[0177] - 컵을 45분 동안 870°C에서 소성 오븐에 놓는다.

[0178] - 데시케이터에서 컵을 실온으로 냉각시키고 컵의 중량을 0.1mg으로 측정한다.

[0179] - 회분의 중량은 회분을 갖는 컵의 중량에서 빈 컵의 중량을 뺀 값이다.

[0180] - 회분은 다음과 같이 계산된다: 회(g)/초기 분말(g) × 100 = 회분 중량%.

[0181] 토크

[0182] 중합체를 분말로서 수용하였고, 사용전에 체질하였다. 직경이 2.0mm 미만인 입자만을 포함시켰다. 폴리에틸렌 99.3중량% 및 황산화제, 이르가녹스 B225(시바로부터 입수) 0.3중량%를 유리병에 가하여 각각의 샘플을 준비하였다. 병을 흔들고 각각의 샘플에 아크조 노벨(Akzo Nobel)로부터 입수한 트라이고녹스 145 E85 0.4중량%를 적가하였다. 총 샘플 중량은 100g이었다. 고 농도의 퍼옥사이드를 사용하는 경우 중합체 양은 그에 따라 감소하였다.

[0183] 실온에서 헤라우스(Heraeus) 기기 회전 오븐에서 20시간 동안 샘플을 회전시켜 소킹(soakwing)을 수행하였다.

[0184] 소킹 후에, 중합체 분말을 스펙라카(Specac) 압축 성형 기계에서 원형 접시(Ca: 3mm 두께, 직경: 40mm)로 압축 성형시켰다.

- [0185] 이를 2분 동안 5kPa의 압력하에 122℃의 온도에서 수행한 후 동일한 압력하에 2분 동안 냉각시켰다. 몬산토 유량계(MDR 2000 E)에서 가교결합을 수행하였고, 이 기기는 진동 움직임(0.5 도, 공기 대기에서 분당 50회의 움직임 진동수)에 의해 토크(Nm 또는 dNm) 대 시간을 측정하고, 따라서 가교 결합의 시작 시간 및 달성되는 정도를 연구하는 것이 가능하다. 각각의 물질로부터 두 개의 샘플에 대해 200℃에서 5분 동안 측정을 수행하였다. 파라미터 t90은 완전 측정 시간 후(이 경우 5분) 달성된 최종 토크 값의 90%에 도달하는데 걸린 시간이다.
- [0186] 가교결합도(XL, %)
- [0187] 가교결합도는 유량계 시험에 가해진 가교결합된 물질에 대해 데칼린 추출(ASTM D 2765-01, 방법 A에 따라 측정됨)을 사용하여 측정하였다.
- [0188] **제조예 1**
- [0189] 촉매의 제조
- [0190] 촉매 시스템은 착체 비스(n-부틸사이클로펜타다이엔일)하프늄 다이벤질 (n-BuCp)₂HfBz₂를 기반으로 한다. 촉매 시스템은 다음과 같이 국제 특허 출원 공개 제 WO 03/051934 호에 개시된 원리에 따라 제조하였다:
- [0191] 자켓식 90dm³ 유리-라이닝된 스테인레스 스틸 반응기에서, -5℃에서 24.5중량% PEPO ((2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헵타데카플루오로노닐)옥시란)/톨루엔 용액 1.26kg을 30중량% 메틸알루미늄옥사노/톨루엔 용액 20kg에 매우 서서히(3.4ml/분) 첨가하여 착체 용액을 제조하였다. 온도를 25℃로 상승시키고, 용액을 60분 동안 교반하였다. 착체 253g(톨루엔 중 Hf-함량 78.8중량%)의 첨가 후, 용액을 추가로 2시간 동안 교반하였다. 그 혼합물을 회전자 고정자 쌍 4M을 갖는 회전자 고정자로 5 l /시간에서 펌핑하였다. 4m/s의 팁 속도의 회전자 고정자에서, 혼합물을 PEC (헥사데카플루오로-1,3-다이메틸사이클로헥세인) 32 l /시간의 흐름으로 혼합함으로써 에멀전을 형성하였다. 에멀전의 액적을 테플론(Teflon) 호스에서 60℃의 온도로 450 l /시간 PFC의 과도한 흐름에 의해 응고시켰다. 호스를 나선 혼합 소자가 장착된 자켓식 160dm³ 스테인레스 스틸 반응기에 연결하였다. 이 반응기에서, 촉매 입자를 밀도차에 의해 PFC로부터 분리하였다. 착체 용액을 사용한 후, 촉매 입자를 70℃ 온도 및 5kg/시간의 질소 흐름에서 4시간 동안 160dm³ 반응기에서 건조하였다.
- [0192] 수득된 촉매는 300의 Al/Mt 비율; 0.7중량%의 Hf-함량; 및 34.4중량%의 Al-함량을 가졌다.
- [0193] **중합 실시예**
- [0194] 두 단계 중합
- [0195] 500dm³의 부피를 갖는 루프 반응기를 80℃ 및 58bar 압력에서 작동하였다. 반응기로 프로페인 희석제, 수소 및 에틸렌을 도입시켰다. 또한, 상기 기재에 따라 제조된 중합 촉매를 중합 속도가 표 1에 나타난 바와 같도록 반응기로 연속적으로 도입시켰다.
- [0196] 중합체 슬러리를 루프 반응기로부터 회수하고 3bar 압력 및 70℃ 온도에서 작동되는 플래쉬 관으로 옮겼고, 여기에서 탄화수소는 중합체로부터 실질적으로 제거된다. 그 후, 중합체를 80℃ 온도 및 20bar 압력에서 작동되는 기상 반응기로 도입시켰다. 또한, 에틸렌, 헥센 및 수소를 반응기로 도입시켰다. 조건을 표 1에 나타내었다.

표 1

| 특징 | 단위 | 중합체 1 |
|---------------------------------------|-------------------|-------|
| 루프 예비중합 | | |
| 온도 | °C | 80 |
| 압력 | Bar | 63 |
| 축매 공급물 | g/h | 15 |
| C ₂ 공급물 | kg/h | 2.0 |
| H ₂ 공급물 | g/h | 1.5 |
| C ₄ 공급물 | g/h | 33.2 |
| C ₃ 공급물 | kg/h | 50 |
| 생성 속도 | kg/h | 1.9 |
| 루프 | | |
| 온도 | °C | 80 |
| 압력 | Bar | 58 |
| C ₂ 공급물 | kg/h | 42 |
| H ₂ 공급물 (포미어 25 %) | g/h | 12.7 |
| C ₃ 공급물 | kg/h | 97 |
| C ₂ 농도 | mol-% | 12.2 |
| H ₂ /C ₂ 비율 | mol/kmol | 0.17 |
| 생성 속도 | kg/h | 33.2 |
| 분열 | wt-% | 48 |
| MFR ₂ | g/10 분 | 13 |
| M _w | | 68400 |
| M _n | | 17000 |
| 밀도 | kg/m ³ | 961 |
| 회분 | ppm | 320 |
| GPR | | |
| 온도 | °C | 80 |
| 압력 | bar | 20 |
| C ₂ 공급물 | kg/h | 115.2 |
| H ₂ 공급물 (포미어 25 %) | g/h | 0.1 |
| C ₆ 공급물 | kg/h | 0.9 |
| C ₂ 농도 | mol-% | 57 |
| H ₂ /C ₂ 비율 | mol/kmol | 0.08 |
| C ₆ /C ₂ 비율 | mol/kmol | 2.4 |
| C ₆ /C ₂ 공급물 비율 | g/kg | 7.8 |
| 생성 속도 | kg/h | 37 |
| 분열 (질량 균형) | wt-% | 48.9 |
| 회분 | ppm | 180 |

포미어 기체는 질소 혼합물 중 25 몰% 수소이다.

[0197]

[0198] 중합체를 분말로서 수용하였다. 형성된 중합체의 특징을 표 2에 기록하였다.

표 2

| 명칭 | 중합체 1 |
|--------------------------------|--------|
| 밀도 (kg/m ³) | 945 |
| $\eta^{*}_{0.05}$ | 45900 |
| $\eta^{*}_{2.7kPa}$ | 45200 |
| η^{*}_{5kPa} | 41900 |
| MFR ₂₁ | 7,4 |
| MFR ₅ | 0,65 |
| SHI _{2.7/210} | 6,7 |
| M _n | 38800 |
| M _w | 193000 |
| M _w /M _n | 5 |
| 최대 토크(dNm) | 6 |
| t ₉₀ (분) | 3,6 |
| XL% (0.60% 퍼옥사이드) | 70% |
| XL% (0.85% 퍼옥사이드) | 78.4% |

[0199]

[0200]

저 촉매 활성은 중합체 내의 고 회분을 초래하기 때문에 공정의 경제적인 면에서나 생성물의 품질 면에서나 명백히 바람직하지 않다. 고 회분은 황변, 겔 등과 같은 바람직하지 않은 특징을 초래한다. 표 3은 250 내지 500ppm의 범위 아래로 회분이 유지되어야 함을 나타낸다.

표 3

파이프 형태에서 SSC 수지에 대한 황변 지수 대 회분

| 황변 지수 | 회분(ppm) |
|-------|---------|
| 1 | <250 |
| 3 | 540 |
| 4 | 710 |
| 4 | 1680 |
| 4 | 2765 |

[0201]