



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년12월22일
(11) 등록번호 10-0875385
(24) 등록일자 2008년12월16일

(51) Int. Cl.
C08L 23/08 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7025610
(22) 출원일자 2007년11월05일
심사청구일자 2007년11월05일
번역문제출일자 2007년11월05일
(65) 공개번호 10-2008-0005258
(43) 공개일자 2008년01월10일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/003945
국제출원일자 2006년04월27일
(87) 국제공개번호 WO 2006/119875
국제공개일자 2006년11월16일
(30) 우선권주장
05009984.5 2005년05월06일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US6185349 B1
US5326835 A
EP0778289 A

(73) 특허권자
보레알리스 테크놀로지 오와이.
핀란드 핀-06101 포르부. 피.오.박스 330
(72) 발명자
반 마리온 렘코
오스트리아 비엔 힌츠치그가쎄 1
구스타프슨 빌
스웨덴 스텐운그스운드 드라콘바겐
(뒤틀면에 계속)
(74) 대리인
이기성

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 김종섭

(54) 좁은 입자 크기 분포를 갖는 폴리에틸렌 수지

(57) 요약

본 발명은 A) 제1 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머 분획물, 및 B) 제2 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머 분획물을 포함하는 폴리에틸렌 수지, 및 또한 하기 공정 (i) 내지 (iii)를 포함하는 폴리머 조성물의 제조 방법에 관한 것이며,

상기 분획물 (A)의 분자량은 분획물 (B)의 분자량 보다 적으며, 최종 중합 공정 직 후에 수득되는 폴리머 수지 분말의 입자 크기 분포 PSD_{95/5}는 12 이하인 것이 특징이며, (i) 에틸렌 모노머, 또는 에틸렌 모노머와 추가의 알파-올레핀-코모노머를 중합 공정 촉매의 존재하에 액체상에서 중합시키는 공정; (ii) 에틸렌 모노머, 또는 에틸렌 모노머와 추가의 알파-올레핀-코모노머는 중합 공정 촉매의 존재하에 가스상에서 중합시키는 공정, 및 (iii) 분말의 입자 크기 분포 PSD_{95/5}가 12 이하인 최종 중합 공정 후의 폴리머 수지를 수득하는 공정인 것이 특징이다.

(72) 발명자
백만 멧츠
스웨덴 고테보르그 폴스텐아가탄 4에이치

반 프라에트 에릭
벨기에 홀스베크 레밍 103

특허청구의 범위

청구항 1

폴리에틸렌 수지로서,

하기 분획물 A) 및 B)를 포함하며, 분획물 (A)의 분자량은 분획물 (B) 보다 작으며, 최종 중합 공정 직 후에 수득되는 폴리머 수지 분말의 입자 크기 분포 PSD_{95/5}는 21 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지:

A) 제1 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머 분획물; 및

B) 제2 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머 분획물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

분말 입자의 최대 입자 크기 MPS₉₅는 2000 마이크로미터 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

최종 중합 공정 직 후에 수득되는 폴리머 수지 분말의 입자 크기 분포 PSD_{95/5}는 10 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

최종 중합 공정 직 후에 수득되는 폴리머 수지 분말의 입자 크기 분포 PSD_{95/5}는 9 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

폴리머 수지 분말 입자의 최대 입자 크기 MPS₉₅는 1500 마이크로미터 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

분획물 (A)의 MFR₂ 대 수지의 MFR₅의 비율은 10 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

분획물 (A)의 MFR₂는 10 g/10 분 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

수지에 존재하는 분획물 (A)의 양은 20 중량% 내지 80 중량%인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

수지에 존재하는 분획물 (B)의 양은 20 중량% 내지 80 중량%인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

수지는 15 중량% 이하의 양으로 프리폴리머 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머 분획물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

조성물의 MFR₅는 0.01 g/10 분 내지 10 g/10 분인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

분획물 (B)의 MFR₅는 1 g/10 분 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

분획물 (A) 및 분획물 (B)는 다단계 공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

다단계 공정은 1개 이상의 가스상 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 15

폴리머를 제조하는 방법으로서,

하기 공정 (i), (ii) 및 (iii)를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

(i) 에틸렌 모노머, 또는 에틸렌 모노머와 추가의 알파-올레핀-코모노머를 중합 공정 촉매의 존재하에 액체상에서 중합시키는 공정;

(ii) 에틸렌 모노머, 또는 에틸렌 모노머와 추가의 알파-올레핀 코모노머를 중합 공정 촉매의 존재하에 가스상에서 중합시키는 공정; 및

(iii) 분말의 입자 크기 분포 PSD_{95/5}가 12 이하인 최종 중합 공정 후의 폴리머 수지 분말을 수득하는 공정.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

중합 공정 (i)는 슬러리 상으로 실행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서,

공정 (i) 내지 공정 (iii)는 예비 중합 공정을 선행시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서,

공정 (i)/공정 (ii)에서 제조된 생성물의 중량비는 20/80 내지 80/20인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서,
중합 공정 촉매는 지글러-나타-촉매인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제 15 항 또는 제 16 항에 따른 방법으로 수득가능한 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지.

청구항 21

제 16 항에 있어서,
중합 공정 (i)는 루프 반응기에서 실행하는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 최종 중합 공정 후에 반응기에서 직접 취하는 경우 좁은 입자 크기 분포를 갖는, 상이한 분자량의 2 개의 폴리에틸렌 분획물을 포함하는 멀티모달 폴리에틸렌 수지(multimodal polyethylene resin)에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 폴리에틸렌 수지를 제조하는 방법 및 상기 방법으로 수득가능한 폴리에틸렌 수지에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 특히 바이모달(bimodal) 또는 멀티모달 조성물을 제조하며, 반응기에서 폴리머 입자의 입자 크기가 가장 중요한 특징인 중합 공정은 폴리오레핀 제조 분야에 공지되어 있다. 일반적으로 미립자라고 하는 아주 작은 폴리머 입자는 압축기 및 기타 장비에서 충돌할 수 있으며, (유동층의) 가스상 반응기에서의 유동화에 부정적인 영향을 주고, 소결 효과를 야기시켜 큰 덩어리를 형성할 수 있다. 또한 제품을 운반하는데도 나쁜 영향을 준다.
- <3> 상기 문제점의 해결 방법은 EP 778 289에서 제안하고 있으며, 입자 크기 분포를 더 큰 입자로 방향을 바꿔 작은 입자 형성을 피해야 한다고 기재하고 있다. 그러나 입자 크기 분포를 더 큰 값으로 간단하게 변경하는 것으로는 분포의 광역성(broadness)은 변화되지 않는다. 입자 크기의 넓이 변화 정도가 넓으면 유동화에 영향을 주며, 평균 크기에서 크게 벗어난 크기를 갖는 입자는 유동층에서 서로 아주 다른 특성을 가지기 때문이다. 이러한 비교적 큰 (또는 작은) 크기를 갖는 입자의 단점으로는 상이한 반응성, 상이한 냉각 능력, 상이한 소결 가능성이 있다. 결과적으로 입자는 화학적 불균질성으로 공지되어 있는 상이한 폴리머 특성을 갖게 된다. 또한 상이한 용융 특성때문에 예를 들어 최종 생성물에서의 겔 형성과 같은 물리적 불균질성이 나타날 수 있다.

<4>

발명의 상세한 설명

- <5> 따라서 본 발명의 목적은 폴리머 입자가 좁은 크기 분포를 가져 (평균 크기와 비교해서) 작은 폴리머 및 큰 폴리머 둘 다의 존재를 가능한 피할 수 있는 폴리에틸렌의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- <6> 따라서 본 발명은 하기 분획물 A) 및 B)를 포함하는 폴리에틸렌 수지를 제공하며, 분획물 A)는 분획물 B) 보다 분자량이 작으며, 최종 중합 공정 직후에 수득되는 폴리머 수지 분말의 입자 크기 분포 PSD_{95/5}는 12 이하이다:
- <7> A) 제1 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머 분획물; 및
- <8> B) 제2 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머 분획물.
- <9> 입자 크기 분포 PSD_{95/5}는 MPS₉₅ 및 MPS₅ 두개의 크기 비율로 규정하며, 상기 크기를 측정하면 MPS₉₅는 분말 중 가장 작은 입자 크기를 갖는 입자 중 95.0 부피(vol)%가 최대량의 입자 크기, 즉 분말 입자의 95.0 부피%는 MPS₉₅ 이하인 입자 크기를 가지며, MPS₅는 분말 중 가장 작은 입자 크기를 갖는 입자 중 5.0 부피(%)가 최대량의 입자 크기, 즉 분말 입자 중 5.0 부피%는 MPS₅ 보다 작다.

- <10> 따라서 PSD_{95/5}는 마지막 중합 공정 후에 수득되는 수지 입자의 입자 크기 분포의 광역성의 측정값이다. PSD_{95/5}의 값이 작아지면 수득되는 폴리머 분말의 입자 크기 분포는 좁아진다. 본 발명은 작은 PSD_{95/5} 값으로 나타내는 좁은 입자 크기 분포를 획득하는 것이다. 상기는 바람직하지 않은 너무 작거나 너무 큰 입자가 덜 수득된다는 것을 의미한다. 따라서 반응기에서의 폴리머 분말의 유동화 및 최종 수지의 균질성이 개선된다. 반응기에서 수득되는 개선된 좁은 입자 크기를 갖는 생성물은 입자에 적용시키는 임의의 분리 분획 공정이 필요없다는 것이 강점이다.
- <11> 바람직하게 최종 중합 공정 직 후에 수득되는 폴리머 수지 분말의 입자 크기 분포 PSD_{95/5}는 10 이하이며, 보다 바람직하게 입자 크기 분포 PSD_{95/5}는 9 이하이며, 보다 더 바람직하게 입자 크기 분포 PSD_{95/5}는 8 이하이며, 가장 바람직하게 입자 크기 분포 PSD_{95/5}는 7 이하이다.
- <12> 추가의 바람직한 실시양태에서 수지 분말 입자의 MPS₉₅는 2000 마이크로미터 이하, 보다 바람직하게는 1500 마이크로미터 이하, 보다 더 바람직하게는 1000 마이크로미터 이하, 가장 바람직하게는 600 마이크로미터 이하이다.
- <13> 또한 수지 분말 입자의 MPS₅는 바람직하게는 49 마이크로미터 이상, 보다 바람직하게는 54 마이크로미터 이상이다.
- <14> 일반적으로 분획물에 있어서 상이한 (중량 평균) 분자량이 수득되는 상이한 중합 조건하에서 제조되는 2개 이상의 폴리에틸렌 분획물을 포함하는 폴리에틸렌 수지를 "멀티모달(multimodal)"이라고 한다. 접두어인 "멀티(multi)"는 조성물을 구성하는 상이한 폴리머 분획물의 수를 나타낸다. 따라서 예를 들어 2개의 분획물만으로 구성되는 조성물은 "바이모달(bimodal)"이라고 한다.
- <15> 상기 멀티모달 폴리에틸렌의 분자량 분포 곡선의 형태, 즉 이의 분자량의 함수로서 폴리머 중량 분획물의 그래프 모양은 2개 이상의 최대값이 있으며, 적어도 개개의 분획물에 있어서의 곡선과 비교해서 명백하게 넓다.
- <16> 예를 들면 폴리머가 각 반응기에서 상이한 조건을 사용하고 일렬로 연결된 반응기를 사용하여 연속 다단계 공정으로 제조되는 경우에 상이한 반응기에서 생성되는 폴리머 분획물은 각각 이들 자신의 분자량 분포와 중량 평균 분자량을 가질 것이다. 상기 폴리머의 분자량 분포 곡선을 확인하면 이러한 분획물로부터의 각각의 곡선들은 일반적으로 2개 이상의 별개의 최대값을 갖는 곡선이 되는 총 수득되는 폴리머 생성물의 분자량 분포 곡선과 포개진다.
- <17> 본 발명의 수지의 분획물 (A) 및/또는 (B)의 특성을 여기에 나타내며 상기 값들은 분획물을 다단계 공정의 첫번째 공정에서 제조하거나 또는 분리해서 제조하는 경우에 각각의 분획물에서 직접 측정할 수 있는 경우에 유용한 것이 일반적이다.
- <18> 그러나 베이스 수지는 분획물 (A) 및 (B)가 연속 공정으로 제조되는 다단계 공정으로 제조될 수 있으며, 제조되는 것이 바람직하다. 이러한 경우에 다단계 공정의 두번째 및 세번째 공정 (또는 추가의 공정)으로 제조되는 분획물의 특성은 이전에 생성된 폴리머가 존재하지 않는 촉매를 사용하고, 분획물이 제조된 다단계 공정의 단계와 관련된 동일한 중합 조건(예를 들면 동일한 온도, 동일한 반응물/희석제의 부분압력, 동일한 현탁 매질, 동일한 반응 시간)을 사용하여 단일 공정으로 분리하여 제조된 폴리머로 추정할 수 있다. 대안적으로 다단계 공정의 높은 단계에서 생성되는 분획물의 특성은 예를 들어 B. Hagstrom, Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, August 19 to 21, 1997, 4:13에 따라 계산할 수도 있다.
- <19> 따라서 다단계 공정의 생성물로 직접 측정가능하지 않더라도 이러한 다단계 공정의 높은 단계에서 생성되는 분획물의 특성은 상기 방법 중 하나 또는 둘 다를 사용하여 측정할 수 있다. 당업에 통상의 지식을 가진 자들은 적당한 방법을 선택할 수 있을 것이다.
- <20> 본 발명의 폴리에틸렌 수지에서 바람직하게 분획물 (A)의 MFR₂ 대 수지의 MFR₅는 10 이상이며, 보다 바람직하게는 100 이상이고, 가장 바람직하게는 500 이상이다.
- <21> 바람직하게 폴리에틸렌 수지의 분획물 (A)의 MFR₂는 10 g/10 분 이상이며, 보다 바람직하게는 50 g/10 분 이상이고, 가장 바람직하게는 100 g/10 분 이상이다.
- <22> 폴리에틸렌 수지에서 분획물 (A)의 양은 바람직하게는 20 중량% 이상, 보다 바람직하게는 30 중량% 이상으로 존

재한다.

- <23> 또한 분획물 (A)의 양은 바람직하게 80 중량% 이하, 보다 바람직하게는 70 중량% 이하로 수지에 존재한다.
- <24> 분획물 (B)의 양은 바람직하게는 20 중량% 이상, 보다 바람직하게는 30 중량% 이상으로 수지에 존재한다.
- <25> 또한 분획물 (B)의 양은 바람직하게는 80 중량% 이하, 보다 바람직하게는 70 중량% 이하로 수지에 존재한다.
- <26> 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서 폴리에틸렌 수지는 15 중량% 이하, 보다 바람직하게는 10 중량% 이하, 가장 바람직하게는 5 중량% 이하의 양으로 프리폴리머 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머 분획물을 포함한다.
- <27> 상기 실시양태에서 바람직하게 프리폴리머의 양은 총 폴리에틸렌 수지 중 0.01 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이상을 구성한다.
- <28> 프리폴리머 분획물은 분획물 (A) 및 (B)가 제조되는 공정에 진행되는 중합 공정으로 제조된다. 입자 크기 분포 PSD_{95/5}는 여전히 더 좁으므로 폴리에틸렌 수지가 프리폴리머 분획물을 포함한다면 목적하지 않는 너무 작은 및 너무 큰 입자가 덜 수득된다. 특히 작은 입자(미립자)의 양은 추가로 감소될 수 있으므로 더 높은 MPS₅ 값이 수득될 수 있다.
- <29> 폴리에틸렌 수지의 분획물 (A)는 에틸렌 호모폴리머인 것이 바람직하다.
- <30> 분획물 (A)의 밀도는 915 kg/m³ 내지 980 kg/m³가 바람직하며, 보다 바람직하게는 940 kg/m³ 내지 980 kg/m³이다.
- <31> 분획물 (B)는 1개 이상의 α-올레핀-코모노머와 에틸렌의 코폴리머인 것이 바람직하다.
- <32> 분획물 (B)의 알파-올레핀 코모노머 및 베이스 수지는 4개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하며, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 가장 바람직하다.
- <33> 분획물 (B)의 밀도는 890 kg/m³ 내지 970 kg/m³이 바람직하며, 보다 바람직하게는 890 kg/m³ 내지 950 kg/m³이다.
- <34> 폴리에틸렌 수지의 밀도는 바람직하게 915 kg/m³ 내지 970 kg/m³, 보다 바람직하게는 920 kg/m³ 내지 960 kg/m³이다.
- <35> 또한 수지의 MFR₅는 바람직하게는 0.01 g/10 분 이상, 보다 바람직하게는 0.05 g/10 분 이상이다.
- <36> 또한 수지의 MFR₅는 바람직하게는 10 g/10 분 이하, 보다 바람직하게는 5 g/10 분 이하, 보다 더 바람직하게는 2 g/10 분 이하, 가장 바람직하게는 1 g/10 분 이하이다.
- <37> 바람직한 실시양태에서 폴리에틸렌 수지의 전단 뭉어짐 지수 SHI_(2.7/210)은 5 이상, 보다 바람직하게는 50 이상, 가장 바람직하게는 75 이상이다.
- <38> 또한 수지의 전단 뭉어짐 지수 SHI_(2.7/210)은 300 이하인 것이 바람직하다.
- <39> SHI는 상이한 전단 응력에서 폴리에틸렌 조성물의 점도 비율이다. 본 발명에서 2.7 kPa 및 210 kPa에서의 전단 응력은 분자량 분포의 광역성을 측정함으로써 제공될 수 있는 SHI_(2.7/210)를 계산하기 위해 사용한다.
- <40> 또한 폴리에틸렌 수지의 점도는 2.7 kPa η_(2.7) 전단 응력에서 10,000 Pas 내지 500,000 Pas인 것이 바람직하다.
- <41> 본 발명에 따른 폴리에틸렌 수지를 제조하면 분획물 (A) 및 (B) 중 1개 이상, 바람직하게는 (B)가 가스상 반응으로 제조된다.
- <42> 또한 바람직하게는 폴리에틸렌 수지의 분획물 (A) 및 (B) 중 1개, 바람직하게는 분획물 (A)는 슬러리 반응으로 제조되며, 바람직하게는 루프 반응기에서 제조되고, 분획물 (A) 및 (B) 중 1개, 바람직하게는 분획물 (B)는 가스상 반응으로 제조된다.
- <43> 또한 폴리에틸렌 수지는 다단계 공정으로 제조되는 것이 바람직하다. 상기 공정으로 제조된 폴리머 수지는 또한 "인-시츄(in-situ)"-블렌드로서 계획될 수도 있다.

- <44> 다단계 공정은 2개 이상의 분획물을 포함하는 폴리머가 중합 촉매를 포함하는 이전 단계의 반응 생성물의 존재 시, 각 단계에서 일반적으로 상이한 반응 조건으로 분리 반응 공정으로 2개 이상의 폴리머 분획물(들) 또는 각각을 제조함으로써 제조되는 중합 공정이라고 규정한다.
- <45> 따라서 폴리에틸렌 조성물의 분획물 (A) 및 (B)는 다단계 공정의 상이한 단계에서 제조되는 것이 바람직하다.
- <46> 다단계 공정은 바람직하게는 분획물 (B)가 생성되는 1개 이상의 가스상 단계를 포함하는 것이 바람직하다.
- <47> 또한 바람직한 것은 분획물 (B)는 이전 단계에서 제조된 분획물 (A)의 존재하에 이후 단계에서 제조한다.
- <48> 일렬로 연결된 2개 이상의 반응기를 포함하는 다단계 공정으로 멀티모달 폴리에틸렌과 같은 멀티모달, 특히 바이모달 올레핀 폴리머를 제조하는 것으로 이전에 공지되어 있다. 상기 종래 문헌을 예로 들면 EP 517 868을 들 수 있다.
- <49> 바람직하게 다단계 공정의 주요 중합 공정은 예컨대 EP 517 868에 기재되어 있으며, 즉 분획물 (A) 및 (B)의 제조는 분획물 (A)를 위한 슬러리 중합/분획물 (B)를 위한 가스상 중합을 결합시켜 실행한다. 슬러리 중합 공정은 소위 루프 반응기에서 실행하는 것이 바람직하다. 또한 바람직한 것은 슬러리 중합 단계는 가스상 단계 보다 먼저 선행된다.
- <50> 선택적으로 및 유리하게 주요 중합 단계는 예비 중합 공정이 선행될 수 있으며, 이러한 경우 수지 중 15 중량% 이하, 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 5 중량%가 생성된다.
- <51> 프리폴리머는 에틸렌 호모폴리머(HDPE)인 것이 바람직하다.
- <52> 예비 중합 공정에서 모든 촉매가 반응기에 충전되는 것이 바람직하며, 예비 중합 공정은 슬러리 중합 공정으로서 실행하는 것이 바람직하다. 상기 예비 중합 공정으로 하기 반응기에서 생성되는 미세 입자가 덜 생기며 최종적으로 수득되는 생성물은 보다 더 균질한 생성물이 된다.
- <53> 중합 공정 촉매는 전이 금속의 배위 촉매, 예컨대 지글러-나타(ZN), 메탈로센, 비-메탈로센, Cr-촉매 등을 포함한다. 상기 촉매는 예를 들면 실리카, Al-함유 보조제 및 마그네슘 디클로라이드계 보조제를 포함하는 종래의 보조제로 지원될 수 있다. 바람직하게 촉매는 ZN 촉매, 보다 바람직하게 촉매는 비-실리카 보조 ZN 촉매, 가장 바람직하게는 MgCl₂계 ZN 촉매이다.
- <54> 지글러-나타 촉매는 또한 4족(새로운 IUPAC 시스템에 따른 번호 방식 족) 금속 화합물, 바람직하게는 티타늄, 마그네슘 디클로라이드 및 알루미늄을 포함하는 것이 바람직하다.
- <55> 특히 바람직한 것은 EP 0 810 235에 기재된 지글러-나타 촉매이다.
- <56> 최종적으로 수득된 생성물은 2개의 반응기로부터의 폴리머의 인티메이트 혼합물로 구성되며, 상기 폴리머의 상이한 분자량 분포 곡선은 함께 1개의 넓은 최대값 또는 2개의 최대값을 갖는 분자량 분포 곡선을 형성하며, 즉 최종 생성물은 바이모달 폴리머 혼합물이다.
- <57> 본 발명에 따른 멀티모달 수지는 상기에 기재된 양으로 작은 예비 중합 분획물을 추가로 선택적 포함하는, 분획물 (A) 및 (B)로 구성되는 바이모달 폴리에틸렌 혼합물인 것이 바람직하다.
- <58> 상기 바이모달 폴리머 혼합물은 일렬로 연결된 2개 이상의 중합 반응기에서 상이한 중합 조건 하에서 상기에서 기재된 중합 공정으로 생성되는 것이 또한 바람직하다. 따라서 수득된 반응 조건에 관한 유연성 때문에 중합 공정은 루프 반응기/가스상 반응기의 결합으로 실행하는 것이 가장 바람직하다.
- <59> 바람직하게 바람직한 2-단계 방법의 중합 공정 조건을 선택하면 바람직하게 코모노머 함량이 없는 비교적 낮은 분자의 폴리머는 높은 함량의 연쇄 전달제(수소가스) 때문에 바람직하게는 첫번째 단계인 한 단계로 생성되며, 반면에 바람직하게 코모노머 함량을 갖는 고분자 폴리머는 바람직하게 두번째 단계인 또 다른 단계에서 생성된다. 그러나 상기 단계의 순서는 바뀔 수 있다.
- <60> 이후에 가스상 반응기가 오는 루프 반응기에서의 중합 공정의 바람직한 실시양태에서 루프 반응기의 중합 공정 온도는 75 °C 내지 115 °C, 보다 바람직하게는 80 °C 내지 105 °C이며, 가스상 반응기에서의 온도는 바람직하게 70 °C 내지 105 °C, 보다 바람직하게는 75 °C 내지 100 °C, 가장 바람직하게는 82 °C 내지 97 °C이다.
- <61> 연쇄 전달제, 바람직하게 수소는 반응기에 필요에 따라 첨가되며, LMW 분획물을 상기 반응기에서 생성하는 경우 바람직하게는 에틸렌 1 kmole 당 H₂ 200 몰 내지 800 몰을 반응기에 첨가하며, 상기 반응기에서 HMW 분획물이

생성되는 경우에는 에틸렌 1 kmole 당 H₂ 0 몰 내지 50 몰이 가스상 반응기에 첨가된다.

- <62> 본 발명은 또한 하기 공정 (i), (ii) 및 (iii)을 포함하는 폴리머 조성물의 제조 방법을 제공한다:
- <63> (i) 에틸렌 모노머, 및 선택적으로는 추가의 알파-올레핀 코모노머는 중합 공정 효소의 존재하에 액체상에서 중합되는 공정;
- <64> (ii) 에틸렌 모노머, 및 선택적으로는 추가의 알파-올레핀 코모노머는 중합 공정 효소의 존재하에 가스상에서 중합되는 공정; 및
- <65> (iii) 최종 중합 공정 후 폴리머 수지를 수득하는 공정(상기 분말의 입자 크기 분포 PSD_{95/5}는 12와 같거나 더 작음).
- <66> 중합 공정 (i)는 바람직하게는 루프 반응기에서 슬러리 상으로 실행되는 것이 바람직하다.
- <67> 공정 (i) 내지 (iii)는 예비 중합 공정이 선행되는 것이 보다 바람직하다.
- <68> 공정 (i)에서 생성되는 에틸렌 폴리머는 에틸렌 호모폴리머인 것이 바람직하다.
- <69> 공정 (ii)에서 생성되는 에틸렌 폴리머는 에틸렌/알파-올레핀 코폴리머인 것이 바람직하다.
- <70> 공정 (i)/(ii)에서 생성되는 생성물의 중량 비율은 20/80 내지 80/20인 것이 바람직하다.
- <71> 중합 공정 촉매는 지글러-나타-촉매인 것이 바람직하다.
- <72> 또한 본 발명의 폴리머 분말 제조에 있어서 상기에서 기재된 모든 실시양태는 또한 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태이다.
- <73> 예를 들면 분획물 (A)는 본 발명의 방법의 공정 (i)에서 제조되며, 분획물 (B)는 본 발명의 방법의 공정 (ii)에서 제조되는 것이 바람직하다.

<74>

실시예

<75> 본 발명은 실시예의 방법으로 하기에 추가로 설명할 것이다.

실시예

<77> 1. 정의 및 측정 방법

<78> a) 분자량

<79> 중량 평균 분자량 M_w 및 분자량 분포(MWD=M_w/M_n, 여기서 M_n은 수 평균 분자량이며, M_w는 중량 평균 분자량임)는 ISO 16014-4:2003을 기본으로 하는 방법으로 측정하였다. 워터스 150CV 플러스 인스트루먼트(Waters 150CV plus instrument)는 140 °C에서 용매로 트리클로로벤젠(TCB) 및 워터스(디비닐벤젠)로부터의 컬럼 3 × HT&E 스티라겔을 사용하였다. 상기 컬럼 셋트는 좁은 MWD PS 스탠다드[PS에 있어서 마크 하우잉 상수(Mark Howings constant) K: 9.54*10⁻⁵ 및 a: 0.725, 및 PE에 있어서 K:3.92*10⁻⁴ 및 a: 0.725]로 보편적인 보정을 사용하여 보정하였다. M_w 및 M_n의 비율은 분포의 광역성의 측정이며, 각각은 "모집단(population)"의 반대쪽 끝에 의해 영향을 받기 때문이다.

<80> b) 밀도

<81> 밀도는 ISO 1872, Annex A에 따라서 측정하였다.

<82> c) 용융 흐름 속도/흐름 속도 비율

<83> 용융 흐름 속도(MFR)는 ISO 1133에 따라 측정하였으며, 10 분 당 g 수로 나타내었다. MFR은 폴리머의 흐름도(flowability)와 이에 따른 처리도(processability)를 나타낸다. 용융 흐름 속도가 높아지면 폴리머의 점도가 낮아진다. MFR은 190 °C에서 측정하며, 2.16 kg(MFR₂), 5 kg(MFR₅) 또는 21.6 kg(MFR₂₁)과 같은 상이한 로딩양에서 측정할 수 있다.

<84> FRR(흐름 속도 비율) 양은 분자량 분포를 나타내며, 상이한 로딩양에서의 흐름 속도 비율을 표시한다. 따라서

FRR_{21/5}는 MFR₂₁/MFR₅의 값을 나타낸다.

- <85> d) 유변학적 변수
- <86> 유변학적 변수, 예컨대 전단 얇아짐 지수인 SHI 및 점도는 레오미터, 바람직하게는 Rheometrics Physica MCR 300 레오미터를 사용하여 측정한다. 규정 및 측정 조건은 WO 00/22040 8 페이지 29 줄 내지 11 페이지 25 줄에 상세하게 기재되어 있다.
- <87> e) 입자 크기 분포 측정
- <88> 입자 크기는 Beckman Coulter LS 200 Laser Diffraction Particle Size Analyser를 사용하여 측정하였다.
- <89> 샘플은 폴리머 분말과 이소프로필 알콜을 페이스트로 혼합하고 20 초 내지 30 초 동안 초음파 배스(ultra sound bath)에서 추가 혼합하여 제조하였다.
- <90> 상기 페이스트를 이소프로필 알콜이 담겨진 Coulter 기구의 샘플 장치에 넣었다. 추천하는 분말 농도는 8 % 내지 12 %이다. 샘플 장치의 크기는 125 ml이다.
- <91> 분석은 기구의 소프트웨어 LS32, 버전 3.10.2002인 컴퓨터 프로그램에 따라 실행하였다. 진행 시간은 60 초이다. 결과의 계산은 상기 소프트웨어로 실행하였다.
- <92> 2. 폴리에틸렌 수지
- <93> 폴리에틸렌 수지의 제조는 50 dm³ 루프 반응기에서 슬러리의 제1 중합 단계와 이후에 500 dm³ 루프 반응기에 상기 슬러리를 옮기는 다단계 반응으로 실행하였으며, 중합 공정은 슬러리로 연속 진행하여 저분자량 성분[분획물(A)]을 제조하고, 제2 루프 반응기로부터의 생성물의 존재하에 가스상 반응기에서의 제2 중합 공정으로 고분자량 성분[분획물(B)]이 제조된다. 코모노머로서 부텐-1 및 헥센-1을 사용하였다.
- <94> 모든 실시예 1 내지 8에서의 촉매로서 Engelhard Corporation Pasadena, U.S.A.에서 시판되는 *Lynx 200*을 본 발명에 따른 모든 실시예에 사용하였다.
- <95> 비교 실시예 1 내지 2에서는 EP 0 688 794의 실시예 1에 따라 제조된 촉매를 사용하였다.
- <96> 사용한 중합 공정 조건과 수득된 폴리머의 특성을 표 1에 나열하였다.

표 1

실시예1 실시예2 실시예3 실시예4 실시예5 실시예6 실시예7 실시예8 비교 실시예1 비교 실시예2

PREPOLYMERIZER

온도, °C	40	40	40	40	40	40	40	70	70
압력, bar	58	63	61	60	61	62	65	65	65
C2 feed, kg/h	0.2	1.0	0.6	0.6	0.6	0.6	2.0	2.0	2.0
H2 feed, g/h	1.1	3.1	3.0	3.0	2.3	3.0	5.0	5.0	5.0
Split, wt %	0.2	1.0	0.6	0.6	0.6	0.6	2.0	2.0	2.0

LOOP

온도, °C	85	85	95	95	95	95	95	95	95
압력, bar	58	57	56	56	56	56	56	60	60
H2/C2 ratio, mol/mol	620	578	491	503	482	475	500	420	420
MFR, g/10 min	600	210	300	350	450	440	440	480	480
Split, wt %	39.8	39.5	50.8	50.7	48.6	48.5	46.0	42.0	42.0

GPR

온도, °C	85	85	85	85	85	85	85	85	85
압력, bar	20	20	20	20	20	20	20	20	20
H2/C2 ratio, mol/mol	5	6	1	1	16	22	10	12	12
C4/C2 ratio, mol/mol	90	74	108	31	32	29	64	46	46
Split, wt %	60.0	53.4	49.2	48.7	48.3	50.9	52.0	56.0	56.0

코모노머

FINAC PRODUCT

PSD 95/5	6.5	6.4	5.9	6.7	6.0	6.7	5.5	13.3	13.3
MP ₅₀ , μm	63.37	66.69	68.23	58.1	54.29	55.64	67.41	41.54	53.52
MP ₅₀₀ , μm	414	438.8	400.8	398.1	326	372.3	372	686.9	710.1
MFR ₅ , g/10 min	0.10	0.07	0.32	0.26	0.27	0.22	0.22	0.30	0.23
MFR ₁₀ , g/10 min	2.4	2.0	10.0	9.3	9.6	8.3	7.7	9.3	6.5
FRR ₁₀	24.5	28.6	31.3	35.8	35.6	37.7	35.0	31.0	28.3
밀도, g/cm ³	943	944	945	946	947	947	948	949	944
M _w , g/mol			315000	325000	370000		355000		
M _n , g/mol			7700	6800	6700		7300		
MWD			41	48	56		48		
eta (2.7 MPa)			280	456	411		411		
SHI (2.72*10)			97.6	175	220		124		
MFR ₂₁ /MFR ₅ 수치	600	3000	938	1346	1667	2045	2045	1467	2087