(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0063488
(43) 공개일자 2011년06월10일

(51) Int. Cl.
C08F 210/16 (2006.01) *C08F 10/02* (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7006930
(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년09월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2011년03월25일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/006981
(87) 국제공개번호 WO 2010/034520
국제공개일자 2010년04월01일
(30) 우선권주장
08016861.0 2008년09월25일
유럽특허청(EPO)(EP)
61/195,128 2008년10월03일 미국(US)

(71) 출원인
바젤 폴리올레핀 게엠베하
독일 50389 베셀링 브륄러 스트라쎄 60
(72) 발명자
판티넬 파비아나
독일 60486 프랑크푸르트 옴슈트라쎄 53
만네바흐 게르트
독일 56294 뮌슈터마이펠트 크림가쎄 8
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

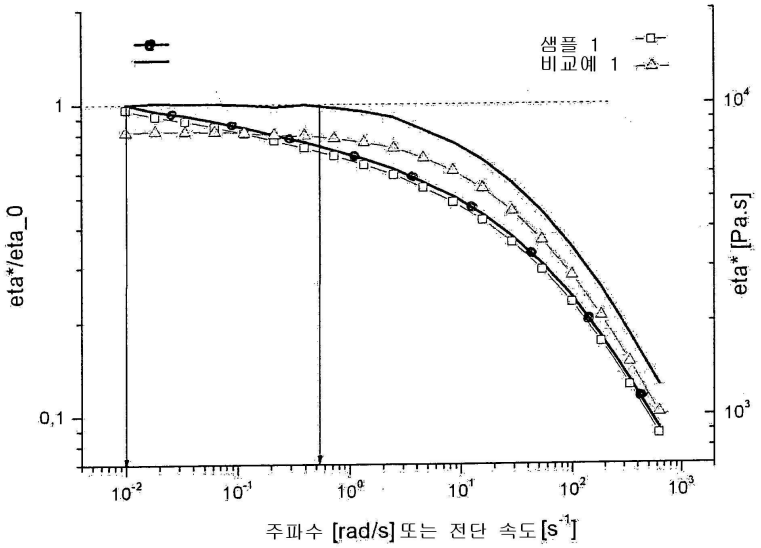
전체 청구항 수 : 총 40 항

(54) 내충격성 ＬＬＤＰＥ 조성물 및 이것으로 제조된 필름

(57) 요 약

예를 들어 필름 압출에 있어서 우수한 기계적/광학 특성 및 가공성을 나타내는 신규한 PE 재료가 고안된다. 본 발명의 폴리에틸렌은 예를 들어 하나의 단일 기상 반응기 내에서 제조된다.

도 1



(72) 발명자

미한 샤람

독일 65812 바트 조덴 쉴러슈트라쎄 25

마이어 게르하르두스

독일 60320 프랑크푸르트 암 마인 아이헨도르프슈트라쎄 3

비토리아스 라코보스

독일 55128 마인츠 홀룬더벡 31

특허청구의 범위

청구항 1

에틸렌에 중합되는 C3-C20-올레핀-공단량체를 하나 이상 포함하는 폴리에틸렌으로서, 폴리에틸렌은 밀도를 0.96 g/cm^3 미만으로 가지고, 정규화된 전단 묽어짐 지수 SHI*(0.1 rad/s) (이때, SHI*(ω)= η*(ω)/η^0)는 0.95 미만으로 가지고, 25 μm 블로운 (blown) 필름 상에서 ASTM D 1709:2005 방법 A 에 의해 측정된 다트 낙하 충격 값을 1200 g 이상으로 가지는 폴리에틸렌.

청구항 2

에틸렌에 중합되는 C3-C20-올레핀-공단량체를 하나 이상 포함하는 폴리에틸렌으로서, 폴리에틸렌은 밀도를 0.96 g/cm^3 미만으로 가지고, 정규화된 전단 묽어짐 지수 SHI*(0.1 rad/s) (이때, SHI*(ω)= η*(ω)/η^0)를 0.95 미만으로 가지고, 25 μm 블로운 필름 상에서 ASTM D 1709:2005 방법 A 에 의해 측정된 다트 낙하 충격 값을 1200 g 이상으로 가지고, 상기 폴리에틸렌이 공단량체 분포에서 적어도 이봉성 (bimodal)이고, CRYSTAF® 에 의해 분석되는 고온 피크 중량 분획 (%HT) 및 저온 피크 중량 분획 (% LT)을 포함하는 것이고, 이때 %LT 가 CDBI 를 70% 초과로 가지는 것인 폴리에틸렌.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에틸렌이 CRYSTAF® 에 의해 분석된 고온 피크 중량 분획 (%HT) 및 저온 피크 중량 분획 (% LT)을 포함하는 공단량체 분포에서 적어도 이봉성인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

청구항 4

제 3 항에 있어서, %LT 가 60% 초과의 CDBI 및 1 내지 4 의 MWD 를 가지는 폴리에틸렌.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 밀도가 0.90 내지 0.935 g/cm^3 이고/이거나, 질량 평균 분자량 Mw 이 50,000 내지 500,000 g/mol 이고/이거나, Mz/Mw 이 1.5 초과인 폴리에틸렌.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, %LT 분획이 에틸렌과, 하나 이상, 바람직하게 1 또는 2개의 상이한 공단량체를 포함하는 C3-C20-1-올레핀-공중합체와의 공중합체인 폴리에틸렌.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, % LT 분획이 밀도가 0.91 내지 0.93 g/cm^3 인 LLDPE 또는 밀도가 0.88 내지 0.91 g/cm^3 인 VLDPE 분획인 폴리에틸렌.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, %LT 분획이 메탈로센 촉매에 의해 제조되고, 3.5 미만의 좁은 MWD 를 가지고, 바람직하게 1 내지 3 의 MWD 를 가지는 폴리에틸렌.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합 반응이 단일 반응기 내 혼합 촉매 시스템에 의해 실시되는 것에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

청구항 10

제 2 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리에틸렌의 %HT 분획은 밀도가 0.94 g/cm^3 이상이고, 바람직하게 MWD 가 6 초과인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

청구항 11

제 2 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에틸렌의 %HT 분획이 에틸렌 단독중합체 하부분획을 포함하고/포함하거나 %HT 분획이 CRYSTAF®로부터의 적분 분석에 의해 결정되는 폴리에틸렌 조성물의 총량의 5 내지 30중량% 를 차지하는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

청구항 12

제 2 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, % HT 분획이 DSC 의 결정성 용융 온도 120 ℃ 내지 124.5 ℃ 에서 정점 (peak)인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

청구항 13

제 2 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, %LT 분획이 DSC 의 결정성 용융 온도 101 내지 107℃에서 정점이고, 더욱 바람직하게 %LT 분획이 결정성 용융 온도 105 내지 106℃ 에서, 가장 바람직하게 온도 200℃ 이하, 바람직하게 150℃ 이하에서 반응기로부터 수득한 폴리에틸렌의 템퍼링 후인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, GPC 에 의해 결정된 실질적으로 단봉성 (monomodal) 분자량 분포 곡선을 가지는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 분기가 메틸 기의 총 함량을 기준으로 탄소수 1000 당 CH3 수 0.01 내지 20 인 폴리에틸렌.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합 반응이 단일 반응기 내 둘 이상의 전이 금속 착물 촉매, 더욱 바람직하게 단지 두 개의 전이 금속 착물 촉매를 포함하는 촉매적 시스템에 의해 실시되는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 제 1 촉매가 메탈로센 촉매인 폴리에틸렌.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 폴리에틸렌을 포함하는 중합체 배합물.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 20 내지 99% 의 첫번째 폴리에틸렌 및 상기 첫번째 폴리에틸렌과 상이한 1 내지 80% 의 두번째 중합체를 포함하고, 중량% 가 중합체 혼합물의 총 질량을 기준으로 하는 것을 특징으로 하는 배합물.

청구항 20

중합 반응이 단일 반응기 내에 둘 이상의 전이 금속 착물 촉매를 포함하는 촉매적 시스템에 의해 실시되는 것을 특징으로 하는 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 폴리에틸렌의 고안을 위한 중합 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 촉매적 시스템이 지글러 촉매를 포함하지 않고/않거나, 제 1 촉매 A)가, %LT 중량 분획에 포함되거나 %LT 중량 분획인 첫번째 생성물 분획을 제공하게 하는 단일 부위 촉매인 중합 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 제 1 촉매가, %LT 중량 분획에 포함되거나 %LT 중량 분획인 첫번째 생성물 분획을 제공하게

하는 메탈로센 촉매 A)인 것을 특징으로 하는 중합 방법.

청구항 23

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서, 제 2 촉매 B)가 비-메탈로센, 전이 금속 착물 촉매이고, 상기 제 2 촉매가, %HT 중량 분획에 포함되거나 %HT 중량 분획인 두번째 생성물 분획을 제공하게 하는 것을 특징으로 하는 중합 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서, 제 2 촉매 B)가, 둘 이상의 아릴 라디칼을 가진 세자리 리간드를 가지는 철 착물 촉매 성분 B1)인 것을 특징으로 하는 중합 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 상기 두 아릴 라디칼이 각각 할로겐 및/또는 알킬 치환기를 오르토-위치에 가지는 것을 특징으로 하는 중합 방법.

청구항 26

필름, 섬유 또는 몰딩을 제조하기 위한, 제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 폴리에틸렌의 용도.

청구항 27

제 26 항에 있어서, 중합체 가공 첨가제를 실질적으로 포함하지 않은 필름을 추가로 제조하고/제조하거나 실질적으로 플루오로엘라스토머 가공 첨가제의 부재 하에 블로운 필름 또는 블로우 몰딩을 제조하기 위한 용도.

청구항 28

중합체 가공 첨가제의 계속된 부재 하에 상기 가공 첨가제를 포함하지 않거나 실질적으로 포함하지 않은 제 18 항에 따른 폴리에틸렌 배합물 또는 제 1 항에 따른 폴리에틸렌 조성물을 압출하는 단계를 포함하는, 필름, 섬유 또는 몰딩의 제조 방법, 바람직하게 중합체 가공 첨가제를 실질적으로 포함하지 않는 필름 또는 몰딩의 제조 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서, 필름 또는 몰딩이 그의 표면 상에 샤크스킨 거침성 또는 용융 파괴를 포함하지 않거나 실질적으로 포함하지 않는 방법.

청구항 30

제 28 항 또는 제 29 항에 있어서, 폴리에틸렌이 40 kg/h 이상의 가공 속도로 압출되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 31

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 폴리에틸렌 및 제 18 항 또는 제 19 항에 따른 배합물로부터 제조된, 필름, 섬유 또는 몰딩, 바람직하게 블로운 필름.

청구항 32

DDI 가 1200 g 초과이고, 정규화된 전단 묽어짐 지수 $SHI^{*}(0.1\ rad/s)$(이때 $SHI^{*}(\omega)=\eta^{*}(\omega)/\eta^{0}$)가 0.95 미만이고, 필름이 중합체 가공 첨가제를 포함하지 않거나 실질적으로 포함하지 않는 필름, 바람직하게 블로운 필름.

청구항 33

제 32 항에 있어서, 그의 표면 상에 샤크스킨 거침성 또는 용융 파괴를 포함하지 않거나 실질적으로 포함하지 않는 필름.

청구항 34

제 32 항에 있어서, 제 1 항에 따른 폴리에틸렌으로부터 제조되는 필름.

청구항 35

제 32 항에 있어서, 추가로 헤이즈 값이 15% 미만이고/이거나 60℃에서의 광택 값이 60% 초과인 필름.

청구항 36

제 32 항 또는 제 35 항에 있어서, DIN 53375:1998 에 따른 마찰 지수 값이 1.50 미만인 필름.

청구항 37

제 32 항 또는 제 36 항에 있어서, 필름 높이 또는 필름 두께가 50 μm 미만인 필름.

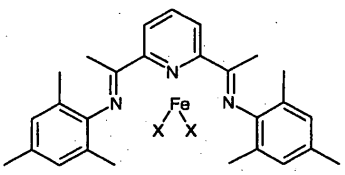
청구항 38

제 37 항에 있어서, 필름 두께가 10 내지 30 μm 인 필름.

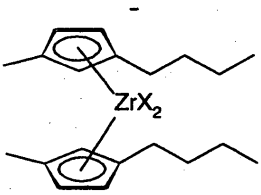
청구항 39

두 촉매 착물 A) 및 B)를 포함하는, 제 1 항에 따른 폴리에틸렌의 합성을 위한 촉매 시스템으로서, 두 촉매가 각각 식 X 및 XI 의 것인 촉매 시스템:

(X)



(XI)



[식 중, X 는 할로게노, 바람직하게 브로마이드 또는 클로라이드, 더욱 바람직하게 클로라이드이고, 촉매 시스템은 하나 이상의 지지체 D) 및 임의로 하나 이상의 활성제 C)를 임의로 추가로 포함함].

청구항 40

제 39 항에 있어서, 착물 X:XI 사이의 몰비 가 15-5:1 이고, 임의로 촉매가 공통 지지체 상에 함께 고정되고, 임의로 활성제 성분이 지지체 상에 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다봉성 (multimodal) 의 공단량체 분포를 갖는 신규한 저밀도 폴리에틸렌, 및 특히 압출 또는 블로운 (blown) 필름의 제조를 위해 상기 폴리에텔렌을 이용하여 수득된 제품에 관한 것이다. 놀랍게도, 본 발명의 LLDPE 조성물은 크게 증진된 기계적 내충격성 그리고 우수한 가공 특성을 나타내며, 필름 가공시 가공 보조제, 특히 플루오로엘라스토머의 첨가를 배제할 수 있다.

배 경 기 술

[0002] 메탈로센 유래의 LLDPE 로 제조된 폴리올레핀 필름은 이들의 양호한 광학 특성 및 밀봉 강도로 인해, 상품을 포장하는데 사용되는 필름 또는 포일을 위한 최신 기술이 되었다. 한편, 이에 반해 양호한 가공성은 LLDPE 필름의 강점이 아니다.

[0003] US 5,420,220 /Mobil Oil 에는, 약 800 g 의 양호한 다트 낙하 충격 강도 및 헤이즈 (haze) 값이 5 내지 7 로 양호한 광학 특성을 가지나, 단지 1 g/10 분의 매우 낮은 용융 유동 지수 (2.16 kg 에서) (및 용융 유동 비 MFR21/2= 17, MWD=2.6) 를 갖는, 0.918 g/cm^3 의 단봉성 (monomodal) LLDPE 중합체가 기재되어 있다. 단봉성 생성물은 유동층 반응기 내에서 비스(n-부틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드에 의한 촉매 작용에

의해 중합된다. 상기 생성물로 필름을 제조할 수는 있지만, 낮은 용융 유동 속도를 고려해볼 때, 상기 LLDPE 의 필름 압출은 높은 작업 압력을 요구하고, 용융 파괴 (melt fracture) 의 위험성의 문제를 겪게 되어, 이는 기술적으로 바람직하지 않고, 예를 들어 식품 또는 약학 포장 제품에 대한 특정 생산 요구를 무시하는 필름 가공 보조제를 반드시 첨가하게 한다. 가공 첨가제는 용이하게 추출가능하고, 건강과 환경에 유해한 것으로 여겨진다.

[0004] 때로는, 보다 폭넓게 분포된 고밀도 중합체, 예컨대 지글러 촉매에 의해 수득된 전형적인 HDPE 를 약간량 첨가함으로써 상기 재료의 가공 특성을 개선하는 것이 시도되곤 한다.

[0005] WO 2001/098409 /Univation 는, 밀도가 혼합 비율 20:80 에서 0.89 내지 0.915 g/cm^3 이고, MWD=Mw/Mn 가 2.0 내지 3.0 이고, CDBI 가 50 내지 85% 인, 메탈로센 유래의 좁은 분포의 VLDPE (이 VLDPE 은 TREF-이봉성 (bimodal) 임) 와 단독중합체성 HDPE 의 배합물로 제조된 2층 필름을 기재하고 있으며, 이 필름을 상기 성분 중 어느 하나로 제조된 유사한 미-배합된 필름과 비교하고 있다. 2층임에도, 수득된 다트 낙하 충격 강도는 단지 634 g/mil 로서, 이는 허용가능하지만 우수하지는 않은 약 10 의 헤이즈 값 및 다소 열등한 광택을 수반한다.

[0006] WO2005/061614 /Univation 에는, 또한, 메탈로센-제조된 LLDPE 와 2 내지 10%(w/w) 의 상이한 HDPE 등급물과의 배합물에 의해, 약 1.1 g/10 분의 용융 유동 지수 (2.16 kg 에서) 및 단지 166 내지 318 g 로 매우 낮은 다트 낙하 충격을 갖는, 밀도 0.921 내지 0.924 g/cm^3 의 중합체 조성물을 수득한 것이 기재되어 있으며; 사실상 HDPE 대신 HD-LDPE 로 제조된 배합물에 대해서도, 단리된 메탈로센 생성물에 비해 다트 낙하의 손실은 통상 50% 이상이었다. 적어도 일부 단리된 HDPE 등급물에서는, 10% 미만의 양호한 헤이즈가 기록되었으나, 양호한 다트 낙하와의 균형을 이루지는 않았다. 요약하면, 배합된 조성물에 있어서 메탈로센 생성물의 우수한 다트 낙하 특성을 보존하는 것은 달성되지 않았다.

[0007] EP-1333 044 B1 /Borealis 에는 고밀도 저분자량의 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제 1 및 제 2 반응기에서 우선 합성하고, 최종적으로, 전단 하에서 비교적 낮은 중량과 낮은 점도를 나타내는, 310g/10 분의 용융 유동 지수 (2.16 kg 에서) 및 0.949 g/cm^3 의 밀도를 갖는 상기 제 2 생성물을 제 3 반응기에서 합성된 높은 분자량 에틸렌-1-부텐-공중합체와 함께 배합하는 캐스케이드 (cascaded) 반응기 공정이 기재되어 있다. 반응기 캐스케이드 전반에 걸쳐 지글러-나타-촉매가 사용되었다. 생성된 VLDPE/HDPE 배합물은 총 밀도 0.923 g/cm^3 에서 매우 증가된 점도를 나타내는, 27 g/10 분의 고 부하 용융 유동 지수 (21.6 kg 에서) 및 27 의 용융 유동 속도 MFR 을 갖는다. 상기 생성물의 광학 특성은 극히 불량하나, 다트 낙하는 1700 g 초과가 되었다. 그러나, 상기 배합물로부터 제조된 필름에 의해 나타내어진 우수한 다트 낙하 내충격성으로는 고 점도 및 열등한 광학 특성을 상쇄시키지 못한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 선행 기술의 단점을 피하고, 광학 성질을 보존하는 동시에 기계적 내충격성 특성이 양호한 저밀도 에틸렌 중합체를 고안하는 것이다. 상기 목적은 놀랍게도 독립항에 따른 중합체 조성물 및 해당 제품, 특히 이로부터 수득된 블로운 또는 압출된 필름에 의해 달성된다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따르면, 에틸렌에 중합되는 C3-C20-올레핀-공단량체 하나 이상을 포함하고, 밀도가 0.960 g/cm^3 미만 또는 이하 (<=), 바람직하게 0.935 g/cm^3 미만, 가장 바람직하게 0.922 g/cm^3 미만인 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌 조성물이 고안된다.

[0010] 상기 올레핀은 공액 또는 비공액 이중 결합을 가진 알켄, 알카디엔, 알카트리엔 또는 다른 폴리엔일 수 있다. 더욱 바람직하게는, 공액 이중 결합이 없는 α-올레핀이고, 가장 바람직하게는 α-알켄이다.

[0011] 바람직하게, 본 발명의 폴리에틸렌 또는 PE 조성물은 0.85 내지 0.96 g/cm^3, 더욱 바람직하게 0.90 내지 0.935 g/cm^3, 가장 바람직하게 0.91 내지 0.925 g/cm^3 의 밀도를 단독으로 또는 이들의 조합으로 갖고, 바람직하게

ISO1133:2005 에 따라 측정된 용융 지수 (2.16 kg 에서, 190℃) 가 0.1 내지 10 g/10 분, 바람직하게 0.8 내지 5 g/10 분이다.

[0012] 바람직하게 ISO1133:2005 에 따라 측정된 고 부하 용융 지수 (21.6 kg 에서, 190℃) 는 10 내지 100 g/10 분, 바람직하게 20 내지 50 g/10 분이다.

[0013] 추가로 바람직하게, 다분산도 (polydispersity) 또는 분자 질량 분포 폭인 MWD (MWD=Mw/Mn) 는 3 < MWD < 8 이고, 바람직하게 MWD 는 3.6 < MWD < 5 이다. 추가로 바람직하게, 용융 유동 속도 MFR (FRR (유동 속도 비)로 약기되기도 함, MFR (21.6/2.16)=HLMI/MI 로 정의됨) 은 18 초과, 바람직하게 18 < MFR < 30 이다.

[0014] 추가로 바람직하게, 폴리에틸렌은 질량 평균 분자량 Mw 가 50,000 내지 500,000 g/mol, 바람직하게 100,000 내지 150,000 g/mol 이고, 바람직하게 z-평균 분자량 Mz 가 200,000 내지 800,000 g/mol 이다. z-평균 분자량은 점도 및 이로 인한 용융 유동 거동을 주로 결정하는 매우 높은 분자량 분획에 대해 보다 민감하다. 따라서, 추가의 분산 지수로서, Mz/Mw 계수를 산출할 수 있다. 바람직하게, 본 발명의 폴리에틸렌에서는 Mz/Mw >1.5, 바람직하게 >2 이다.

[0015] 더욱 바람직하게, 상기 폴리에틸렌은 TREF, CRYSTAF® 및 DSC 로 이루어진 군에서 선택된 공단량체 분포의 분석 방법 중 하나 이상에 의해 분석시, 공단량체 분포에서 적어도 이봉성이며, 이는 DSC 로 구하는 것이 바람직하다. 봉성 (modality) 및 다봉성 (multimodality) 은 각각 예를 들어 DSC 에서 수득가능한 분포 곡선에 있어서 구별가능한 별개의 최대값과 관련하여 설명할 수 있다. 바람직하게, 폴리에틸렌은, CRYSTAF® 분석, 즉 %HT 가 한계 온도 (temperature threshold) 80℃ 초과 (간단히 표현하면 T > 80℃) 의 중합체의 부분에 해당하는 CRYSTAF® 분포 곡선의 적분에 의해 결정된, 고온 피크 중량 분획 (%HT) 이 폴리에틸렌 조성물 총량의 1 내지 40 % 이고, 더욱 바람직하게 폴리에틸렌은 %HT 가 총 중량의 5 내지 30%, 또 더욱 바람직하게 조성물의 총 중량의 10% 내지 28%, 가장 바람직하게 15% 내지 25% 이고, 추가로 폴리에틸렌은 마찬가지로 한계 온도 80℃ 미만 (간단히 표현하면 T < 80℃) 의 중합체의 부분에 관한 CRYSTAF® 분석에 의해 결정된 저온 피크 중량 분획 (% LT) 이 조성물의 총 중량의 95% 내지 70% 이다.

[0016] 본 발명의 폴리에틸렌으로 제조된 배합물은 본 발명의 추가적인 목적이다. 따라서 본 발명의 폴리에틸렌 조성물로 제조된 임의 배합물에서, 배합용 성분으로서 그리고 바람직하게 반응기 배합 생성물 그자체로서 수득되는 것으로서 사용되는 본 발명의 폴리에틸렌의 %LT 및 % HT 질량 분획의 상대 비율은 95-70:5-30 이다.

[0017] 추가로 바람직하게, 상기 % LT 분획은 CDBI 값이 >60%, 바람직하게 >70%, 더욱 바람직하게 > 80% 이고, 바람직하게 MWD 가 1 내지 3.5 이고, 바람직하게 본 발명에서 정의된 바와 같은 에틸렌-C3-C20-1-올레핀-공중합체이고, 더욱 바람직하게 상기 공중합체는 1 또는 2 개의 상이한 공단량체를 포함하는 것이다.

[0018] 또 추가로 바람직하게, %LT 분획은 바람직하게 밀도 0.91 내지 0.93 g/cm^3 의 LLDPE 이거나, 또는 바람직하게 밀도 0.88 내지 0.91 g/cm^3 의 VLDPE 분획이고/이거나, 3.5 미만의 좁은 MWD, 바람직하게 1 내지 3 범위의 MWD 를 갖는 메탈로센 촉매에 의해 제조된 VLDPE 또는 LLDPE 이다.

[0019] 바람직하게, 폴리에틸렌의 %HT 분획은 밀도가 0.94 g/cm^3 이상, 바람직하게 0.94 내지 0.98 g/cm^3, 더욱 바람직하게 0.95 내지 0.97 g/cm^3 이고, 바람직하게 공단량체 중에 HT 분획 그자체를 포함하지 않거나 이를 5중량% 미만, 더욱 바람직하게 1중량% 미만, 더욱 바람직하게 0.5중량% 미만을 포함한다. 추가로 바람직하게는, 단독으로 또는 상기와 조합하여, 상기 %HT 분획은 MWD 가 >4, 바람직하게 >6, 더욱 바람직하게 >8, 가장 바람직하게 >10, 바람직하게 20 이하이다.

[0020] 또 추가로 바람직하게, 양호한 가공성과 함께 본 발명의 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌 조성물의 하나의 우수한 특성으로서, 폴리에틸렌은 필름 두께 25 μm 의 블로운 필름 상의 ASTM D 1709:2005 방법 A 에 따라 측정된 다트 낙하 충격 값이 1200 g 이상, 더욱 바람직하게 1500 g 이상이다. 상기 기계적 내충격성은 단지 25 μm 두께의 필름으로 수득되는데, 이는 주목할 만한 점이다. 부분적으로, 이러한 점은 불연속적 공단량체 분포 및 그에 따른 조성물 내의 개별 하위분획의 존재에도 불구하고, 독특한 중합체의 균질도에 의해 달성된다. 이와 관련하여, 바람직하게, 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌 조성물의 중합 반응이 한 용기에서의 반응으로 실시되었다.

[0021] 본 발명에 따르면, 공중합체는 에틸렌과 하나 이상의 공단량체와의 공중합체로 간주될 수 있고, 즉 본 발명에 따른 '공중합체'는 또한 삼원공중합체 이상의 공중합체, 다수의 공단량체 공중합물을 포함한다. 그러나 바람직한 구현예에서, '공중합체'는 실제로 에틸렌의 2성분 공중합물이고, 실질적으로 단지 1 종의 공단량체의 공중합체이다. '실질적으로 1 종'은 바람직하게 97% (w/w) 초과의 공단량체 함량이 단지 하나의 공단량체 분자 또는 종으로 된 것을 의미하고, 다르게는 상기 공단량체가 97% 이상 순수함을 의미한다.

[0022] CDBI (조성물 분포 폭 지수, composition distribution breadth index) 는 조성물 분포의 폭의 측정치이다. 이는 예를 들어 WO 93/03093 에 기재되어 있다. CDBI 는 총 평균 몰 공단량체 함량 중 ±25% 의 공단량체 함량, 즉 공단량체 함량이 평균 공단량체 함량의 50% 이내인 공단량체 분자의 부분을 가진 공중합체 분자의 질량 분획 또는 중량% 로 정의된다. 이는 TREF (승온 용리 분별) 분석에 의해 결정된다 (Wild 등 J. Poly. Sci, Poly. Phys. 편찬 20권, (1982), 441 또는 US 특허 제 5,008,204 호).

[0023] 몰 질량 분포 폭 (MWD) 또는 다분산도는 Mw/Mn 로 정의된다. Mw, Mn, Mz, MWD 의 정의는 'Handbook of PE', 편찬 A. Peacock, p.7-10, Marcel Dekker Inc. , New York/Basel 2000 에서 찾아볼 수 있다. 몰 질량 분포 및 평균 Mn, Mw 및 이로부터 유래되는 Mw/Mn 의 결정은 DIN 55672-1:1995-02 1995년 2월 발행 에 기재된 방법을 사용하여 고온 겔 투과 크로마토그래피에 의해 실시되었다. 상기 DIN 표준법과 상이한 조건은 다음과 같다: 용매 1,2,4-트리클로로벤젠 (TCB), 장치 및 용액의 온도 135℃ 및 농도 검출기로서 TCB 와 사용가능한 PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, Spain) IR-4 적외선 검출기.

[0024] 하기 프리컬럼 (precolumn) SHODEX UT-G 및 분리 컬럼 SHODEX UT 806 M (3x) 및 SHODEX UT 807 (연속하여 연결됨)이 설비되어 있는 WATERS Alliance 2000 이 사용되었다. 용매를 질소 하에 진공 증류하고, 0.025중량%의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀로 안정시켰다. 사용된 유량은 1 ml/분, 주입량은 500μl, 중합체 농도는 0.01% < 농도 < 0.05% w/w 범위 내이었다. 분자량 보정은 580g/mol 내지 11600000g/mol 범위의 Polymer Laboratories (현 Varian, Inc.,Essex Road, Church Stretton, Shropshire, SY6 6AX, UK) 의 단분산성 폴리스티렌 (PS) 표준물 및 추가로 헥사데칸을 사용함으로써 확립되었다. 이후 보정 곡선을 Universal Calibration 법 (Benoit H., Rempp P. 및 Grubisic Z., J. Polymer ScL, Phys. 편찬, 5, 753(1967)) 에 의해 폴리에틸렌 (PE) 에 맞게 조정하였다. 이에 대해 사용된 Mark-Houwing 파라미터는 PS 에 대하여 kPS= 0.000121 dl/g, αPS=0.706 이고, PE 에 대하여 kPE= 0.000406 dl/g, αPE=0.725 이다 (이는 TCB 중 135℃ 에서 유효함). 데이터 기록, 보정 및 계산은 NTGPC_Control_V6.02.03 및 NTGPC_V6.4.24 (HS-Entwicklungsgesellschaft fuer wissenschaftliche Hard-und Software mbH , Hauptstrasse 36, D-55437 Ober-Hilbersheim) 을 각각 사용하여 실시되었다. 추가로 저압에서의 순조롭고 편리한 압출 공정과 관련하여, 바람직하게 분자량 분포의 표준 결정을 위해 GPC 로 결정된 몰 질량 < 1 Mio. g/mol 인 본 발명의 폴리에틸렌의 양은 바람직하게 95.5 중량% 초과이다. 이는 회사 'HS- Entwicklungsgesellschaft fuer wissenschaftliche Hard-und Software mbH', Ober- Hilbersheim/Germany 의 WIN-GPC 소프트웨어 (상기 참조)를 사용하는 몰 질량 분포 측정의 통상의 경로로 결정된다.

[0025] 바람직하게, 본 발명의 배합물은 저장 탄성율 (storage modulus) G' (0.02 rad/s 에서 측정됨) 가 > 5 Pa, 바람직하게 > 10 Pa, 가장 바람직하게 > 15 Pa 이다. 더욱 바람직하게, 단독으로 또는 이와 함께, 0.02 rad 에서 측정된 tan δ=G''/G' 는 < 100, 바람직하게 < 50, 가장 바람직하게 < 20 이다. G' 는, 당업자에게 통상적으로 알려진 바와 같이, 동적 유량계 (rheometer) 에서 중합체 배합물의 동적 (사인곡선적) 변형시 전단대 변형율의 비로서 결정되고, 전단시 주어진 중합체 샘플의 탄성 특성을 나타낸다.

[0026] 동적 평판-콘 (plate-and-cone) 또는 이중 평판 유량계는 용이하게 상업적으로 입수가능하고, 이에 의해 자동화된 데이터 샘플링 및 데이터의 직접 비교가 가능하다. 실험적 접근법의 상세한 설명은 실험 부분에 제공된다.

[0027] 바람직하게, 성분 a) 의 고유 점도 η(vis) 값은 0.3 내지 7 Pas, 더욱 바람직하게 1 내지 1.5 Pas 또는 임의로 더욱 바람직하게 1.3 내지 2.5 Pas 이다. η (vis) 는 캐필러리 점도 측정에 의해 135℃ 의 데칼린 중에서 ISO 1628-1 및 -3 에 따라 측정된 고유 점도이다.

[0028] 본 발명의 폴리에틸렌 a) 는 바람직하게 탄소수 1000 당 비닐 기수 0.1 이상, 예를 들어 탄소수 1000 당 비닐 기수 0.6 내지 2 이다. 탄소수 1000 당 비닐 기의 함량은 ASTM D 6248-98 에 따른 IR 에 의해 결정된다.

[0029] 본 발명의 폴리에틸렌은 탄소수 1000 당 분기수 0.01 내지 20, 바람직하게 탄소수 1000 당 분기수 0.5 내지 10, 특히 바람직하게 탄소수 1000 당 분기수 1.5 내지 8 이다. 탄소수 1000 당 분기수는 James. C. Randall,

JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201- 317 (1989) 에 기재된 바와 같이 13C-NMR 에 의해 결정되고, 말단 기를 포함하는 탄소수 1000 당 CH3 기의 총 함량을 나타낸다. 전형적으로 분기화의 주된 부분이 중합체 사슬, 예를 들어 간단히 C4 또는 부틸 측쇄 또는 단쇄 분기를 생성하는 1-헥센 공단량체에 단일 공단량체를 삽입하는 것 때문에 간단하게 될지라도, 탄소수 1000 당 CH3 및 탄소수 1000 당 분기라는 표현은 따라서 동의어이다. 분기화 정도는 분명히 탄소수 1000 당 총 CH3 기의 함량이고, 공단량체 혼입율을 반영한다.

개별 중합체 질량 분획의 분기화 정도는 13C-NMR 과 결합된 Holtrup 용매-비-용매 추출 방법 (W. Holtrup, Makromol. Chem. 178, 2335 (1977)) 에 의해 결정된다. 130℃ 의 자일렌 및 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르는, 5 g 의 폴리에틸렌을 Holtrup 분류에 의해 분획 8개로 분리시키는 분류용 용매로서 사용되었다. 중합체의 13C-NMR 고온 스펙트럼을 120℃에서 푸리에 변환 모드로 100.61 MHz 에서 작동하는 Bruker DPX-400 분광계로 획득하였다. 상기 피크 Sδδ [CJ. Carman, R.A. Harrington 및 CE. Wilkes, Macromolecule, 10, 3, 536 (1977)] 탄소를 29.9 ppm 에서 내부 기준으로서 사용하였다. 상기 샘플을 120 ℃의 1,1,2,2-테트라클로로에탄-d2 중에 8% wt/v 농도로 용해시켰다. 1H-13C 커플링을 제거하는 CPD (WALTZ 16), 90° 펄스, 및 펄스 간 15 초 지연으로 하여 각 스펙트럼을 획득하였다. 약 1500-2000 과도신호를 6000 또는 9000 Hz 의 스펙트럼 창을 이용하여 32K 데이터 지점에 저장하였다. 스펙트럼은, Kakugo [M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma 및 T. Miyatake, Macromolecule, 15, 4, 1150, (1982)] 및 J.C. Randal, Macromol. Chem Phys., C29, 201 (1989) 를 참고하여 지정하였다. 1-알켄으로서의 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐과 공중합한 폴리에틸렌은 탄소수 1000 당 에틸, 부틸 또는 헥실 단쇄 분기수가 0.01 내지 20, 더욱 바람직하게 탄소수 1000 당 에틸, 부틸 또는 헥실 분기수가 1 내지 10, 특히 바람직하게 탄소수 1000 당 에틸, 부틸 또는 헥실 분기수가 2 내지 6 인 것이 특히 바람직하다. 다르게는, C2-C6 측쇄인 측면의 분기로 '단쇄 분기화' (SCB) 가 만들어질 수 있다.

[0030] 본 발명의 폴리에틸렌은 바람직하게 장쇄 분기화도 λ (람다) 가 탄소수 10,000 당 장쇄 분기수 0 내지 2, 특히 바람직하게 탄소수 10,000 당 장쇄 분기수 0.1 내지 1.5 이다. 장쇄 분기화의 정도 λ (람다) 를 예를 들어, ACS Series 521, 1993, Chromatography of Polymer, 편찬 Theodore Provder; Simon Pang 및 Alfred Rudin: Size-Exclusion Chromatographic Assessment of Long-Chain Branch (LCB) Frequency in Polyethylenes, 페이지 254- 269 에 기재된 광 산란으로 측정하였다. LCB 의 존재는 유동학적 데이터로부터 추가로 추정할 수 있고, 이에 관해서는 Trinkle 등 (Rheol. Acta 2002, 41:103-113; van Gurp-Palmen Plot - 토폴로지에 의한 장쇄 분기화된 중합체의 분류) 을 참고할 수 있다.

[0031] 매우 바람직하게는, 본 발명에 따르면, 폴리에틸렌은 소정의 중합체 사슬의 분자량과 본질적으로 독립적인 결정화도 거동/용융 온도에 기초하여 공단량체 함량을 결정하는 TREF 분석 또는 DSC 분석, 바람직하게 DSC 분석에서 실질적으로 다봉성, 바람직하게 이봉성 분포를 가진다. TREF- 또는 DSC-다봉성 분포는 TREF/DSC 분석에서 2개 이상의 상이한 분기화 및 이에 따른 중합 과정에서의 공단량체 삽입율을 나타내는 적어도 2개 이상의 별개의 최대값으로 분리되는 것을 의미한다. TREF 는 결정화 거동 (Wild, L., 승온 용리 분별, Adv. Polymer Sci. 98: 1-47, (1990), 또한 본원에 참고로 포함되어 있는 US 5,008,204 의 설명을 참조할 수 있음) 에 기초하여 분자량과는 본질적으로 독립적인 측면 단쇄 분기화 빈도를 기초로 하여 공단량체 분포를 분석한다.

[0032] 전형적으로, 본 발명의 바람직한 구현예에서, 폴리에틸렌은 바람직하게 상이한 촉매로 합성된 상이한 중합체 하위분획을 2개 이상, 바람직하게 실질적으로 단지 2개 포함하는 것이며, 즉 제 1 촉매는, 바람직하게 공단량체 함량을 보다 적게 포함하고/포함하거나 포함하지 않고, 높은 용리 온도 (%HT 질량 분획)를 가지고, 바람직하게는 보다 폭넓은 분자량 분포를 가지는 비-메탈로센 촉매이고, 제 2 촉매는, 바람직하게 보다 높은 공단량체 함량, 보다 좁은 분자량 분포, 보다 낮은 용리 온도 (%LT 질량 분획) 및 임의로, 보다 적은 비닐 기 함량을 가지는 메탈로센 촉매이다. 바람직하게 40중량% 또는 질량%, 더욱 바람직하게 20중량%의 분획의, 최고 공단량체 함량 (및 저급 결정화도) 을 가진 폴리에틸렌은 분기화도가 탄소수 1000 당 분기수 2 내지 40 이고/이거나, 40 중량% 또는 질량%, 더욱 바람직하게 20중량% 분획의, 최저 공단량체 함량 (및 고급 결정화도) 을 가진 폴리에틸렌은 분기화 정도가 탄소수 1000 당 분기수 3 미만, 더욱 바람직하게 0.01 내지 2 이다. 더욱이, 본 발명의 폴리에틸렌 중 CH3 보다 큰 측쇄의 분기의 70% 이상은 최고 몰 질량을 갖는 폴리에틸렌의 50중량%로 존재하는 것이 바람직하다. 최저 또는 최고 몰 질량을 가진 폴리에틸렌의 부분은 용매-비용매 분류 방법 (이하에는, 상기 이미 기재된 Holtrup 분류로 칭함)에 의해 결정된다. 수득하는 중합체 분획에서의 분기화도는 James. C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989) 에 의해 기재된 13C-NMR 에 의해 결정될 수 있다.

[0033] 본 발명의 폴리에틸렌은, 바람직하게 상기에서 언급한 공단량체 분포에서 이봉성이거나 또는 적어도 이봉성임에

도 불구하고, 고온 겔 투과 크로마토그래피 분석 (상기 언급한 바와 같이 특정 조건을 달리한 DIN 55672-1:1995-02 1995년 2월 발행에 기재된 방법에 따른 중합체를 위한 고온 GPC, HT-GPC 에 의한 Mw, Mn 결정에 대한 부분 참조) 에 의한 질량 분포 분석시 단봉성 또는 다봉성 폴리에틸렌일 수 있다. GPC-다봉성 중합체의 분자량 분포 곡선은 중합체 하위분획 또는 하위유형의 분자량 분포 곡선의 중첩으로서 보여질 수 있으며, 이는 따라서 각각의 분획에 대한 질량 곡선에서 발견되는 단일 피크 대신에 2 개 이상의 별개 곡선의 최대값을 나타낼 것이다. 상기 분자량 분포 곡선을 나타내는 중합체는 각각 GPC 분석과 관련하여 '이봉성' 또는 '다봉성'으로 불린다.

[0034] 본 발명의 폴리에틸렌은 당업자가 알고 있는 보조제 및/또는 첨가제, 예를 들어 가공 안정제, 빛과 열의 영향에 대한 안정제 및/또는 산화제를 0 내지 6 중량%, 바람직하게 0.1 내지 1 중량% 로 추가로 포함할 수 있다. 당업자는 상기 첨가제의 유형과 양에 대해 잘 알고 있을 것이다. 특히, 본 발명의 추가 이점으로서, 추가로 바람직한 구현예에서 본 발명의 점착성 조성물로 제조된 압출 필름은 윤활제 및/또는 중합체 가공 보조제 (PPA) 의 첨가를 추가로 요구하지 않으며, 이는 본 발명의 점착성 중합체 조성물로 제조된 필름에는 이러한 첨가제가 실질적으로 포함되지 않음을 의미한다. 특히, 상기 압출 성형, 캐스트 또는 블로운 필름에는 놀랍게도 가공 특성을 개선하기 위한 플루오로엘라스토머 가공 첨가제의 첨가가 요구되지 않고, 가장 바람직하게 본 발명의 폴리에틸렌으로 제조된 블로운 필름에는 플루오로엘라스토머 가공 첨가제 또는 보조제가 실질적으로 포함되지 않고, 가장 바람직하게는 플루오로엘라스토머 가공 첨가제 또는 보조제가 포함되지 않는다. 필름 블로운시, 압출물이 다이를 빠져나갈 때 또는 그 직후에 마찰력으로 인한 표면상의 용융 파괴가, 이로써 제조된 필름을 '샤크스킨 (shark-skin)' 외관이라고도 불리는 매우 바람직하지 않은 표면 거침성을 갖도록 돌출시킬 위험이 있다. 기술적으로, 단순히 샤크스킨 외관으로 손상된 생성물은 폐기물이다; 현대식 필름 블로운기에서 고속 가공 과정에서의 용융 파괴의 위험은 압출 속도와 상관관계가 있다. 즉, 생성물이 용융 파괴 현상으로 손상받기 더 쉬울 수록, 기계의 압출 속도 및 압력은 더 낮아야만 한다. 상기 플루오로엘라스토머는 블록킹방지제 또는 윤활제로서 기능한다. 이들은 통상적으로 당업계에 가공 보조제로서 공지되어 있고, 예를 들어, 상표명 Viton® 및 Dynamar® (또한 예를 들어, US-A-3125547 참조) 하에 시판되고; 소정의 ppm 양으로 첨가되며, 또한 이들은 필름 블로운 전에 균일한 분포를 달성하기 위해 광범위한 배합을 요구하는데, 이러한 추가적 배합 단계는 많은 시간이 걸리고, 실패의 추가적 잠재 요인이 될 수 있다. 최종적으로, 의학 또는 특히 식품 산업에서와 같은 일부 적용에서는 상기 첨가제의 부재를 매우 선호하는데, 그 이유는 이들이 포장 상품에 누출되어 부착되기 쉽기 때문이다. 특히 식품 용품에서, 급속 냉동된 필름-포장 상품을 요리할 때 형성되는, 예를 들어 퍼플루오르화되고 잠재적으로 위험한 분해 생성물에 대한 일부의 최초의 좋지 않은 보고가 공개된 바 있다.

[0035] 플루오로엘라스토머 보조제의 부재 하에 본 발명의 폴리에틸렌으로 제조된 블로운 필름은 바람직하게, 플루오로엘라스토머 등의 상기 윤활 보조제, 및 추가적 배합 단계를 피하면서 우수한 버블 안정성을 가진 확고한 공정을 가능하게 한다. 동일한 메탈로센 또는 제 1 촉매 A) 만으로 제조된 좁은 분포의, TREF 이봉성 생성물과 비교하여, 본 발명의 TREF 및/또는 DSC-이봉성 또는 다봉성 생성물은 단봉성의 비교 생성물에 비해 보다 낮은 정규화된 전단 묽어짐 지수 (SHI*) 에 의해 증명되는 바와 같은 보다 우수한 가공성을 갖는 것으로 구별된다. SHI^* 는 동적 점도 측정을 위한 임의의 소정의 방사각 ω 에 대해

[0036] $$SHI^*(\omega) = \eta^*(\omega)/\eta^0$$

[0037] 로서 정의되고, 이때 η^0 은 경험적 Cox-Merz-규칙을 통해 결정되는 190℃에서의 0 의 전단 점도이다. η^* 은 예를 들어 실험 부분에 기재된 Rheometrics RDA II Dynamic Rheometer 등의 콘-평판 동적 유량계에서 중합체 배합물의 변형 또는 동적 (사인곡선적) 전단시 측정가능한 190℃ 에서의 복합 점도이다 (G' 탄성계수 참조).

Cox-Merz-규칙에 따르면, 회전 속도 ω 가 낮은 전단 속도에서 라디안트 (Radiant) 단위로 표현되는 경우, η^* 의 수치는 낮은 전단 캐필러리 측정에 기초하는 통상의 고유 점도의 수치와 동일하다. 유변학 분야의 당업자는 이러한 방식으로 η^0 을 결정하는데 매우 정통하다.

[0038] 바람직하게, 본 발명의 폴리에틸렌은 SHI^*(0.1 rad/s 에서) < 0.98, 더욱 바람직하게 < 0.95, 또 더욱 바람직하게 < 0.9, 가장 바람직하게 0.5 < SHI^*(0.1 rad/s 에서) < 0.95 를 가진다. 바람직하게는, 단독으로 또는 이와 함께 본 발명의 폴리에틸렌은 SHI^*(2 rad/s 에서) < 0.7, 바람직하게 0.4 < SHI^*(2 rad/s 에서) < 0.7 을

가진다. 바람직하게, 본 발명의 폴리에틸렌의 SHI* 는, 메탈로센 촉매 단독으로 중합된 단봉성의 비교용 표준 재료, 즉 합성 및 가공의 그밖의 동일한 조건 하에 제 1 메탈로센 촉매 A) 의 순수한 생성물의 각각의 값과 비교하여 10% 이상이 낮은 임의의 소정의 회전 주파수 ω 에 대한 것이다.

[0039] 본 발명의 놀라운 요소는 본질적으로 메탈로센 유래의 VLDPE 또는 LLDPE 인 본 발명의 폴리에틸렌을 공단량체 분포에서 이봉성이 되게 함으로써, 두 메탈로센 생성물의 우수한 다트 낙하 특성이 실제로 보존되면서 가공성을 매우 증진시키는 것이다. 선행 기술로부터, 숙련된 기술자는 어쩔 수 없이 타협하면서 다트 낙하 특성을 희생하며 가공성만을 수득할 수 있는 것을 예상했을 수 있다; 놀랍게도, 본 발명에 의하면 폴리에틸렌 재료는 향상된 가공성에 의해 기계적 충격 특성, 즉 다트 낙하 저항성 특성을 타협하지 않고 한정되었다.

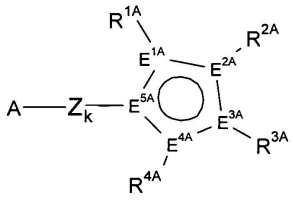
[0040] 일반적으로, 첨가제와 본 발명의 폴리에틸렌의 혼합은 모든 공지의 방법으로 실시될 수 있지만, 바람직하게 2축 압출기 등의 압출기에 의해 직접 실시될 수 있다. 본 발명의 점착성 조성물로부터 필름 압출에 의해 제조된 필름은 본 발명의 추가의 목적이다. 압출기 기술은 예를 들어 본원에 참고로서 포함되어 있는 US 3862 265, US 3953 655 및 US 4001172 에 기재되어 있다. 필름 압출 방법은 바람직하게 압력 100 내지 500 bar, 바람직하게 온도 200 내지 300℃ 에서 본 발명에 따라 바람직하게는 수행된다.

[0041] 본 발명의 폴리에틸렌은 두께 5 μm 내지 2.5 mm 의 필름을 제조하는데 사용될 수 있다. 필름은 예를 들어 두께 5 μm 내지 250 μm 의 블로운 필름 압출에 의해 또는 두께 10 μm 내지 2.5 mm 의 캐스트 필름 압출에 의해 제조될 수 있다. 특히 블로운 필름이 바람직한 구현예이다. 블로운 필름 압출 과정에서, 용융된 폴리에틸렌을 환형 다이 (annular die) 에 통과시킨다. 형성된 버블은 공기에 의해 팽창되고, 다이 출구 속도보다 높은 속도로 빠져나간다. 상기 버블을 동결선 (frost line) 의 온도가 미결정 용융점보다 낮도록 기류에 의해 철저히 냉각한다. 이 버블 크기는 본원에서 고정된다. 이후 버블을 붕괴시키고, 필요에 따라 다듬고, 적절한 권취 장치를 사용하여 롤업 (roll up) 한다. 본 발명의 폴리에틸렌은 "통상의" 또는 "롱 스토크 (long stalk)" 방법에 의해 압출될 수 있다. 평판 필름은 예를 들어 냉각 롤 라인 (chill roll line) 또는 열성형 필름 라인에서 수득될 수 있다. 더욱이 본 발명의 폴리에틸렌으로부터의 복합 필름은 코팅 및 라미네이팅 라인에서 제조될 수 있다. 종이, 알루미늄 또는 직물 기재가 복합 구조물에 혼입된 복합 필름인 것이 특히 바람직하다. 필름은 공압출에 의해 수득된 단층 또는 다층일 수 있고, 바람직하게는 단층일 수 있다. 본 발명의 폴리에틸렌이 중요한 성분으로서 존재하는 필름은 비중합성 첨가제 이외에, 50 내지 100중량%, 바람직하게 70 내지 90중량% 의 본 발명의 폴리에틸렌을 포함하고, 바람직하게는 실질적으로 플루오로엘라스토머를 포함하지 않는 것이다. 특히, 상기 층들 중 하나가 50 내지 100중량% 의 본 발명의 폴리에틸렌을 함유하는 필름이 또한 포함되어 있다.

[0042] 본 발명의 폴리에틸렌 또는 PE 조성물은 하기 기재된 촉매 시스템, 특히 이의 바람직한 구현예를 사용하여 수득 가능하다. 바람직하게, 중합 반응은 두 촉매를 포함하고, 바람직하게 둘 이상의 전이 금속 착물 촉매를 포함하고, 더욱 바람직하게 단지 두 개의 전이 금속 착물 촉매를 포함하는 촉매 조성물로, 바람직하게 실질적으로 단일의 반응기 시스템으로 실시된다. 상기 한 용기에서의 반응의 접근법은 사용된 촉매 시스템으로부터 수득된 생성물의 필적할 수 없는 균질성을 가능하게 한다. 본원에서, 적어도 가끔 그리고 두 방향으로 구역간 생성물의 흐름이 실질적으로 자유롭거나 순환을 허용하는 2구역 또는 다중구역 반응기는 본 발명에 따른 단일 반응기 또는 단일 반응기 시스템으로 간주된다.

[0043] 폴리에틸렌을 고안하기 위한 중합 방법에 있어서, 추가로 제 1 촉매는 단일 부위 촉매 또는 촉매 시스템이고, 바람직하게 단일 부위 특징을 가진 반-샌드위치 (half-sandwich) 또는 단일 샌드위치 메탈로센 촉매를 포함한 메탈로센 촉매 A) 이고, 여기서 제 1 촉매는 %LT 피크 중량 분획을 구성하는 첫번째 생성물 분획을 제공하고, 추가로 바람직하게 제 2 촉매 B) 는 비-메탈로센 촉매 또는 촉매 시스템이고, 더욱 바람직하게 상기 제 2 촉매는, 바람직하게 % HT 피크 중량 분획을 구성하는 제 2 생성물 분획을 제공하는 비-단일 부위 금속 착물 촉매이다. 더욱 바람직하게, 본 발명의 한 구현예에서는, B) 는 바람직하게 철 착물이 바람직하게 세자리 (tridentate) 리간드를 가진 하나 이상의 철 착물 성분 B1)이다.

[0044] 또 다른 바람직한 구현예에서, 비-메탈로센 중합 촉매 B) 는 원소 주기율표의 4 내지 6 족 금속, 바람직하게 Ti, V, Cr, Mo 및 W 로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 모노시클로펜타디에닐 착물 촉매 B2) 이고, 이의 시클로펜타디에닐 시스템은 미하전된 도너로 치환되고, Cp-Zk-A 부분이 하기 식으로 된 일반식 Cp-Zk-A-MA 를 가진다:



(III)

[0045]

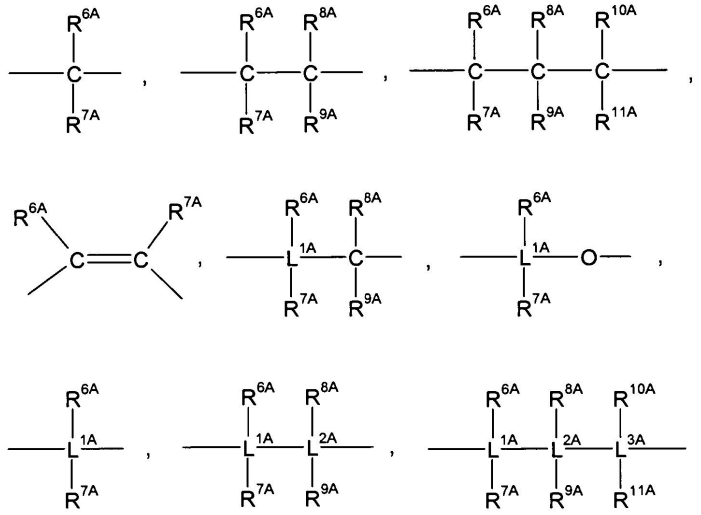
[0046] [식 중, 변수는 다음과 같은 의미를 지닌다:

[0047] E1A-E5A 는 각각 탄소이거나 하나 이하의 E1A 내지 E5A 는 인이고, 바람직하게 E1A 내지 E5A 는 탄소이고,

[0048] R1A-R4A 는 각각, 서로 독립적으로, 수소, C1-C22-알킬, C2-C22-알케닐, C6-C22-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 라디칼 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 라디칼을 가진 알킬아릴, NR5A2, N(SiR5A3)2, OR5A, OSiR5A3, SiR5A3, BR5A2 이고, 유기 라디칼 R1A-R4A 는 또한 할로겐으로 치환될 수 있고, 인접한 두 라디칼 R1A-R4A 는 또한 결합하여 하나 이상의 5-, 6- 또는 7-원 카르보시클릭 고리를 형성할 수 있고/있거나 인접한 두 라디칼 R1A-R4A 는 결합하여 N, P, O 및 S 로 이루어진 군으로부터 하나 이상의 원자를 함유한 하나 이상의 5-, 6- 또는 7-원 헤테로사이클을 형성할 수 있고, 단 상기 결합 라디칼에 의해 형성된 고리 또는 헤테로사이클이 1개 초과인 경우, 상기 고리 또는 헤테로사이클은 축합 폴리시클릭 고리 시스템을 형성하고, 바람직하게 이들은 오르토-융합된 축합 폴리시클릭 고리 시스템을 형성하고, 더욱 바람직하게는 라디칼 R1A-R4A 에 의해 형성된 폴리시클릭 고리 시스템은 1 또는 2개 이하의 5-, 6- 또는 7-원 카르보시클릭 고리 또는 헤테로사이클을 포함하고, 이때 고리 또는 헤테로사이클은 또 할로게노, NR5A2, N(SiR5A3)2, OR5A, OSiR5A3, SiR5A3, BR5A2, C1-C22-알킬 또는 C2-C22-알케닐로 추가 치환될 수 있고,

[0049] 라디칼 R5A 는 각각 서로 독립적으로, 수소, C1-C20-알킬, C2-C20-알케닐, C6-C20-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 부분을 가진 알킬아릴이고, 두 제미날 (geminal) 라디칼 R5A 는 또한 결합하여 5- 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고,

[0050] Z 는



[0051]

[0052] -BR6A-, -BNR6AR7A-, -AlR6A-, -Sn(II)- -O-, -S-, -SO-, -SO2-, -NR6A-, -CO-, -PR6A- 또는 -P(O)R6A- 로 이루어진 군으로부터 선택된 A 와 Cp 사이의 2가의 가교이고,

[0053] 이때

[0054] L1A-L3A 는 각각 서로 독립적으로, 규소 Si 또는 게르마늄 Ge 이고,

[0055] R6A-R11A 는 각각 서로 독립적으로, 수소, C1-C20-알킬, C2-C20-알케닐, C6-C20-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 부분을 가진 알킬아릴 또는 SiR12A3 이고, 유기 라디칼 R6A-R11A 는 또한 할로겐으로 치환될 수 있고, 두 제미날 또는 인접한 라디칼 R6A-R11A 는 또한 결합하여 5- 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고,

[0056] 라디칼 R12A 는 각각 서로 독립적으로, 수소, C1-C20- 알킬, C2-C20-알케닐, C6-C20-아릴 또는 탄소수 1 내지

10 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 부분을 가진 알킬아릴, C1-C10-알콕시 또는 C6-C10-아릴옥시이고, 두 라디칼 R12A 는 또한 결합하여 5- 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고,

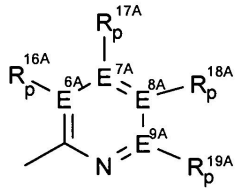
[0057] A 는 주기율표의 15 및/또는 16족 원자 하나 이상으로 이루어진 미하전된 도너 기이고, 바람직하게 A 는 고리 탄소에 더하여 산소, 황, 질소 및 인으로 이루어진 군으로부터 헤테로원자를 함유한 비치환, 치환 또는 융합된 헤테로방향족 고리 시스템이다.

[0058] MA 는 주기율표의 IV 내지 VI 족의 금속, 바람직하게 산화수 3의 티타늄, 바나듐, 크롬, 몰리브덴 및 텅스텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 주기율표의 IV 내지 VI 족의 금속이고,

[0059] k 는 0 또는 1 임].

[0060] 본 발명의 일부 바람직한 구현예에 따른, 라디칼 R1A-R4A 와 결합하여 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭, 폴리시클릭 고리 시스템을 형성하는 Cp 부분의 적절한 예시는, 예를 들어 1-인데닐, 9-플루오레닐, 1-s-(모노히드로)-인다세닐이다. 1-인데닐 및 상기 1-인데닐-부분을 포함하는 오르토-융합된, 3개 또는 그 이상의 카르보시클릭 고리 시스템이 매우 바람직하다. 1-인데닐 및 1-s-(1H)-인다세닐이 특히 바람직하다. 에틸렌을 올레핀 공단량체, 특히 C3-C20 공단량체, 가장 바람직하게 C3-C10 공단량체와 공중합한 경우의 비단일 부위, 다분산 생성물 특징을 가진 적절한 모노-시클로펜타디에닐 촉매가 EP-1572755-A 에 기재되어 있다. 비단일 부위 특징은 상기에 기재된 임의 상기 착물 B2) 에 대한 기능 기술자 (functional descriptor) 인데, 그 이유는 선택된 방향족 리간드의 특정 조합 및 연결에 매우 의존하기 때문이다.

[0061] 더 더욱 바람직하게, 상기 기재된 모노시클로펜타디에닐 촉매 착물 A1)와 조합하여, A 는 하기 식 (IV)의 기이다:



(IV)

[0062] ,

[0063] [식 중

[0064] E6A-E9A 는 각각 서로 독립적으로, 탄소 또는 질소이고,

[0065] R16A-R19A 는 각각 서로 독립적으로, 수소, C1-C20-알킬, C2-C20- 알케닐, C6-C20-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 부분을 가진 알킬아릴 또는 SiR20A3 이고, 이때 유기 라디칼 R16A-R19A 는 또한 할로겐 또는 질소 및 추가로 C1-C20-알킬, C2-C20- 알케닐, C6-C20-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 부분을 가진 알킬아릴 또는 SiR20A3 로 치환될 수 있고, 인접한 두 라디칼 R16A-R19A 또는 R16A 및 Z 는 또한 결합하여, 5- 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고,

[0066] 라디칼 R20A 는 각각 서로 독립적으로, 수소, C1-C20-알킬, C2-C20-알케닐, C6-C20-아릴 또는 탄소수 1 내지 10 의 알킬 라디칼 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 라디칼을 가진 알킬아릴이고 두 라디칼 R20A 는 또한 결합하여 5- 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고,

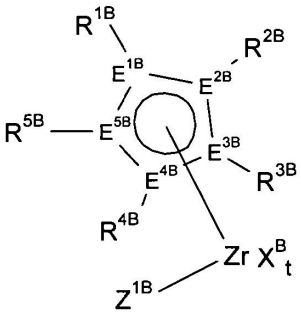
[0067] E6A-E9A 가 질소인 경우 p 는 0 이고, E6A-E9A 가 탄소인 경우 1 임].

[0068] 바람직하게, A 는 상기 식 IV 에 정의되어 있고, 이때 0 또는 1개의 E6A-E9A 은 질소이다. 촉매 A1) 의 일반적 조성물인 Cp-Zk-A-MA 과 관련하여, 특히 상기 기재된 임의 바람직한 구현예와 조합하여, MA 가 산화수 2, 3 및 4 의 크롬인 것이 추가로 매우 바람직하고, MA 가 산화수 3 의 크롬인 것이 더욱 바람직하다.

[0069] 바람직하게, 제 1 의 및/또는 메탈로센 촉매 A) 는 하나 이상의 지르코노센 촉매 또는 촉매 시스템이다. 본 발명에 따른 지르코노센 촉매는 예를 들어, 시클로펜타디에닐 착물이다. 시클로펜타디에닐 착물은 예를 들어, EP 129 368, EP 561 479, EP 545 304 및 EP 576 970 에 기재된 가교 또는 비가교의 비스시클로펜타디에닐 착물, 예를 들어 EP 416 815 에 기재된 가교의 아미도시클로펜타디에닐 착물 등의 가교 또는 비가교의 모노시클로펜타디에닐 '반-샌드위치' 착물 또는 US6,069,213, US5,026,798 에 기재된 반-샌드위치 착물일 수 있고, 추가로 EP 632 063 에 기재된 다핵 시클로펜타디에닐 착물, EP 659 758 에 기재된 pi-리간드-치환된 테트라히드로펜탈렌 또는 EP 661 300 에 기재된 pi-리간드-치환된 테트라히드로인덴일 수 있다.

[0070] 본원의 설명에 따른 메탈로센 촉매 성분의 비제한적 예시에는 예를 들어 시클로펜타디에닐지르코늄디클로라이드, 인데닐지르코늄디클로라이드, (1-메틸인데닐)지르코늄디클로라이드, (2-메틸인데닐)지르코늄디클로라이드, (1-프로필인데닐)지르코늄디클로라이드, (2-프로필인데닐)지르코늄디클로라이드, (1-부틸인데닐)지르코늄디클로라이드, (2-부틸인데닐)지르코늄디클로라이드, 메틸시클로펜타디에닐지르코늄디클로라이드, 테트라히드로인데닐지르코늄디클로라이드, 펜타메틸시클로펜타디에닐지르코늄디클로라이드, 시클로펜타디에닐지르코늄디클로라이드, 펜타메틸시클로펜타디에닐티타늄디클로라이드, 테트라메틸시클로펜틸티타늄디클로라이드, (1,2,4-트리메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드, 디메틸실릴(1,2,3,4-테트라메틸시클로펜타디에닐)(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드, 디메틸실릴(1,2,3,4-테트라메틸시클로펜타디에닐)(1,2,3-트리메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드, 디메틸실릴(1,2,3,4-테트라메틸시클로펜타디에닐)(1,2-디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드, 디메틸실릴(1,2,3,4-테트라메틸시클로펜타디에닐)(2-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드, 디메틸실릴시클로펜타디에닐인데닐지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴(2-메틸인데닐)(플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐실릴(1,2,3,4-테트라메틸시클로펜타디에닐)(3-프로필시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드가 포함된다.

[0071] 특히 적합한 지르코노센 (A) 는 하기 일반식의 지르코늄 착물이다:

[0072] 

[0073] [식 중,

[0074] 치환기 및 지수는 하기 의미를 지닌다:

[0075] XB 는 불소, 염소, 브롬, 요오드, 수소, C1-C10-알킬, C2-C10-알케닐, C6-C15-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 부분을 가진 알킬아릴, -OR6B 또는 -NR6BR7B 이거나, 두 라디칼 XB 는 치환 또는 비치환된 디엔 리간드, 특히 1,3-디엔 리간드를 형성하고, 라디칼 XB 는 동일하거나 상이하며 서로 결합할 수 있고,

[0076] E1B-E5B 는 각각 탄소이거나 1개 초과의 E1B 내지 E5B 는 인 또는 질소, 바람직하게 탄소이고,

[0077] t 는 1, 2 또는 3 이고, 일반식 (VI) 의 메탈로센 착물이 전하를 띄지 않도록 Hf 의 원자가에 따르고,

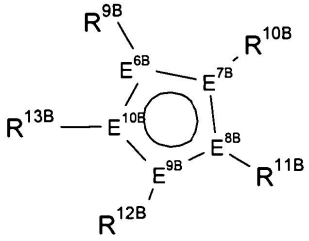
[0078] 이때

[0079] R6B 및 R7B 는 각각 C1-C10-알킬, C6-C15-아릴, 알킬아릴, 아릴알킬, 각각 탄소수 1 내지 10 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 부분을 가진 플루오로알킬 또는 플루오로아릴이고,

[0080] R1B 내지 R5B 는 각각 서로 독립적으로 수소, C1-C22-알킬, 결과적으로 치환기로서 C1-C10-알킬 기를 가질 수 있는 5- 내지 7-원 시클로알킬 또는 시클로알케닐, C2-C22-알케닐, C6-C22-아릴, 탄소수 1 내지 16 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 21 의 아릴 부분을 가진 아릴알킬, NR8B2, N(SiR8B3)2, OR8B, OSiR8B3, SiR8B3 이고, 유기 라디칼 R1B-R5B 는 또한 할로겐으로 치환될 수 있고/있거나 두 라디칼 R1B-R5B, 특히 인접한 라디칼은 또한 결합하여 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성할 수 있고/있거나 인접한 두 라디칼 R1D-R5D 는 결합하여 N, P, O 및 S 로 이루어진 군으로부터 하나 이상의 원자를 함유한 5-, 6-, 또는 7-원 헤테로사이클을 형성할 수 있고,

[0081] 이때

[0082] 라디칼 R8B 는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 C1-C10-알킬, C3-C10-시클로알킬, C6-C15-아릴, C1-C4-알콕시 또는 C6-C10-아릴옥시일 수 있고,

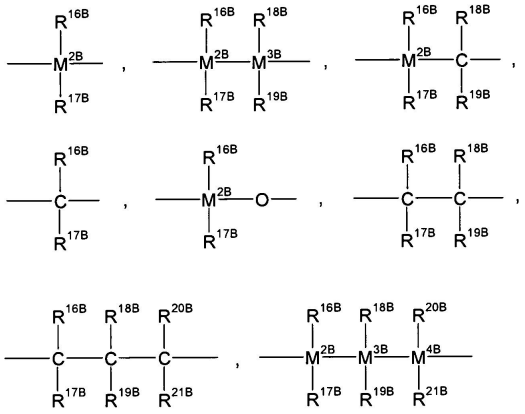
[0083] Z1B 는 XB 또는  이고,

[0084] 이때 라디칼 R9B 내지 R13B 는 각각 서로 독립적으로, 수소, C1-C22-알킬, 결과적으로 치환기로서 C1-C10-알킬 기를 가질 수 있는 5- 내지 7-원 시클로알킬 또는 시클로알케닐, C2-C22-알케닐, C6-C22-아릴, 탄소수 1 내지 16 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 21 의 아릴 부분을 가진 아릴알킬, NR14B2, N(SiR14B3)2, OR14B, OSiR14B3, SiR14B3 이고, 유기 라디칼 R9B-R13B 는 또한 할로겐으로 치환될 수 있고/있거나 두 라디칼 R9B-R13B, 특히 인접한 라디칼은 또한 결합하여 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성할 수 있고/있거나 인접한 두 라디칼 R9B-R13B 는 결합하여 N, P, O 및 S 로 이루어진 군으로부터 하나 이상의 원자를 함유한 5-, 6- 또는 7-원 헤테로사이클을 형성할 수 있고,

[0085] 이때 라디칼 R14B 는 동일하거나 상이하고, 각각 C1-C10-알킬, C3-C10-시클로알킬, C6- C15-아릴, C1-C4-알콕시 또는 C6-C10-아릴옥시이고,

[0086] E6B-E10B 는 각각 탄소이거나 1개 이하의 E6B 내지 E10B 는 인 또는 질소, 바람직하게 탄소이고,

[0087] 또는 라디칼 R4B 및 Z1B 는 함께 -R15Bv-A1B- 기를 형성하고, 이때



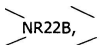
[0088] R15B 는 이거나

[0089] 또는 = BR16B,= BNR16BR17B, = AIR16B, -Ge(II)- -Sn(II)-, -O- -S-, = SO, = SO2, = NR16B, = CO, = PR16B 또는 = P(O)R16B 이고,

[0090] 이때

[0091] R16B-R21B 는 동일하거나 상이하고, 각각 수소 원자, 할로겐 원자, 트리메틸실릴 기, C1-C10-알킬 기, C1-C10-플루오로알킬 기, C6-C10-플루오로아릴 기, C6-C10-아릴 기, C1-C10-알콕시 기, C7-C15-알킬아릴옥시 기, C2-C10-알케닐 기, C7-C40-아릴알킬 기, C8-C40-아릴알케닐 기 또는 C7-C40-알킬아릴 기이거나 또는 두 인접한 라디칼은 이들과 연결된 원자와 함께 탄소수 4 내지 15 의 포화 또는 불포화 고리를 형성하고,

[0092] M2B-M4B 는 독립적으로 각각 Si, Ge 또는 Sn, 바람직하게 Si 이고,

[0093] A1B 는 -O- , -S-,  =O, =S, =NR22B, -O-R22B, -NR22B2, -PR22B2 또는 비치환, 치환 또는 융합된, 헤테로시클릭 고리 시스템이고, 이때

[0094] 라디칼 R22B 는 각각 서로 독립적으로, C1-C10-알킬, C6-C15-아릴, C3-C10- 시클로알킬, C7-C18-알킬아릴 또는 Si(R23B)3 이고,

[0095] R23B 는 수소, C1-C10-알킬, 결과적으로 치환기로서 C1-C4-알킬 기를 가질 수 있는 C6-C15-아릴 또는 C3-C10-시클로알킬이고,

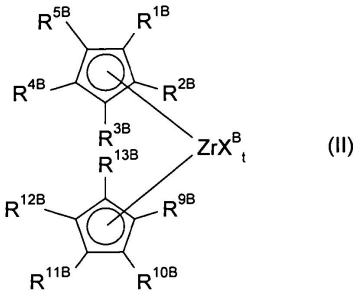
[0096] v 는 1 이고 또는 A1B 가 비치환, 치환 또는 융합된 헤테로시클릭 고리 시스템인 경우 또한 0 일 수 있고,

[0097] 또는 이때 라디칼 R4B 및 R12B 는 함께 -R15B- 기를 형성함].

[0098] A1B 는 예를 들어 가교 R15B 와 함께, 아민, 에테르, 티오에테르 또는 포스핀을 형성할 수 있다. 그러나, A1B 는 또한 고리 탄소에 더하여 산소, 황, 질소 및 인으로 이루어진 군으로부터 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환, 치환 또는 융합된 헤테로시클릭 방향족 고리 시스템일 수 있다. 탄소 원자에 더하여 고리 원으로서 하나의 황 또는 산소 원자 및/또는 1 내지 4개의 질소 원자를 함유할 수 있는 5-원 헤테로아릴 기의 예는 2-푸릴, 2-티에닐, 2-피롤릴, 3-이속사졸릴, 5-이속사졸릴, 3-이소티아졸릴, 5-이소티아졸릴, 1-피라졸릴, 2-옥사졸릴이다. 1 내지 4개의 질소 원자 및/또는 하나의 인 원자를 함유할 수 있는 6-원 헤테로아릴 기의 예는 2-피리디닐, 2- 포스파벤제닐, 3-피리다지닐, 2-피리미디닐, 4-피리미디닐, 2-피라지닐, 1,3,5-트리아진-2-일이다. 5-원 및 6-원 헤테로아릴 기는 또한 C1-C10-알킬, C6-C10-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 10 의 아릴 부분을 가진 알킬아릴, 트리알킬실릴 또는 불소, 염소 또는 브롬 등의 할로겐으로 치환될 수 있고 또는 하나 이상의 방향족 또는 헤테로방향족과 융합될 수 있다. 벤조-융합된 5-원 헤테로아릴 기의 예는 2-인돌릴, 7-인돌릴, 2-쿠마로닐이다. 벤조-융합된 6-원 헤테로아릴 기의 예는 2-퀴놀릴, 8-퀴놀릴, 3-시놀릴, 1-프탈라질, 2-퀴나졸릴 및 1-페나질이다. 헤테로사이클의 명명 및 넘버링은 L.Fieser 및 M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, 개정 3판, Verlag Chemie, Weinheim 1957 에서 참고하였다.

[0099] 일반식 (I) 의 라디칼 XB 는 바람직하게 동일하고, 바람직하게 불소, 염소, 브롬, C1-C7-알킬 또는 아르알킬, 특히 염소, 메틸 또는 벤질이다.

[0100] 일반식 (I) 의 지르코노센 중에서, 하기 식 (II)의 지르코노센이 바람직하다.



(II)

[0101]

[0102] 식 (VII)의 화합물 중에서,

[0103] XB 는 불소, 염소, 브롬, C1-C4-알킬 또는 벤질이거나, 또는 두 라디칼 XB 는 치환 또는 비치환된 부타디엔 리간드를 형성하고,

[0104] t 는 1 또는 2, 바람직하게 2 이고,

[0105] R1B 내지 R5B 는 각각 수소, C1-C8-알킬, C6-C8-아릴, NR8B2, OSiR8B3 또는 Si(R8B)3 이고,

[0106] R9B 내지 R13B 는 각각 수소, C1-C8-알킬 또는 C6-C8-아릴, NR14B2, OSiR14B3 또는 Si(R14B)3 이고

[0107] 또는 각각의 경우 두 라디칼 R1B 내지 R5B 및/또는 R9B 내지 R13B 는 C5 고리와 함께 인데닐, 플루오레닐 또는 치환된 인데닐 또는 플루오레닐 시스템을 형성하는 화합물이 바람직하다.

[0108] 시클로펜타디에닐 라디칼이 동일한 식 (II) 의 지르코노센이 특히 유용하다.

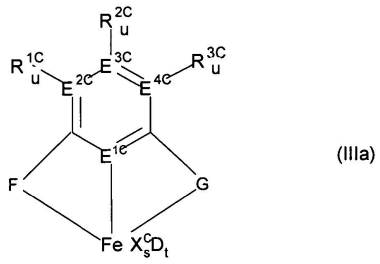
[0109] 상기 착물의 합성은 적절히 치환된 시클릭 탄화수소 음이온과 지르코늄의 할라이드와의 반응으로 바람직한 자체 공지의 방법에 의해 실시될 수 있다. 적절한 제조 방법의 예는 예를 들어, [Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370]에 기재되어 있다.

[0110] 메탈로센은 Rac 또는 슈도 (pseudo)-Rac 형태로 사용될 수 있다. 슈도-Rac 이라는 용어는 두 시클로펜타디에닐 리간드가 착물의 모든 다른 치환기가 무시되는 경우 서로에 관하여 Rac 배열인 착물을 의미한다.

[0111] 바람직하게, 제 2 촉매 또는 촉매 시스템 B) 는 둘 이상의 아릴 라디칼을 가지는 세자리 리간드를 가진 철 성분 기재의 하나 이상의 중합 촉매이고, 여기서 상기 두 아릴 라디칼이 각각 오르토-위치에 할로겐 및/또는 알킬 치환기를 가지는 것이 더욱 바람직하고, 아릴 라디칼이 각각 오르토 위치에 할로겐과 알킬 치환기를 둘다 가지는

것이 바람직하다.

[0112] 적합한 촉매 B) 는 바람직하게 하기 일반식 (IIIa) 의 철 촉매 착물이다:

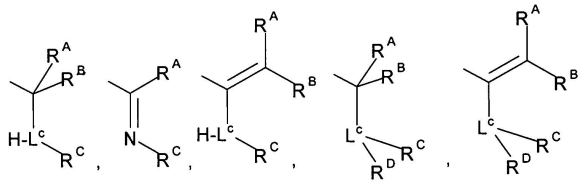


(IIIa)

[0113]

[0114] (식 중, 변수는 하기 의미를 가진다:

[0115] F 및 G 는, 서로 독립적으로,



[0116]

[0117] 로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0118] 이때 Lc 는 질소 또는 인, 바람직하게 질소이고,

[0119] 추가로 바람직하게는 F 및 G 중 하나 이상이 상기 기로부터 선택가능한 엔아민 또는 이미노 라디칼이고, 단 여기서 F 가 이미노이면 G 는 이미노이고 이때 G, F 는 각각 하나 이상의 아릴 라디칼 (각각 오르토-위치에 할로겐 또는 tert-알킬 치환기를 가짐)을 가지고 동시에 식 IIIa 의 세자리 리간드를 생성할 수 있고, 또는 G 는 엔아민이고, 더욱 바람직한 것은 F 또는 G 중 하나 이상 또는 둘다가 상기 기로부터 선택가능한 엔아민 라디칼이거나 또는 F 및 G 가 둘다 이미노인 것이고, 이때 G, F 는 각각 하나 이상, 바람직하게 정확히 하나의 아릴 라디칼을 가지고, 이 아릴 라디칼은 각각 하나 이상의 할로겐 또는 하나 이상의 C1-C22 알킬 치환기, 바람직하게 정확히 하나의 할로겐 또는 하나의 C1-C22 알킬을 오르토-위치에 가지고,

[0120] R1C-R3C 는 각각 서로 독립적으로, 수소, C1-C22-알킬, C2-C22-알케닐, C6-C22-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 부분을 가진 알킬아릴, 할로겐, NR18C2, OR18C, SiR19C3 이고, 유기 라디칼 R1C-R3C 는 또한 할로겐으로 치환될 수 있고/있거나 인접한 두 라디칼 R1C-R3C 는 또한 결합하여 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성할 수 있고/있거나, 인접한 두 라디칼 R1C-R3C 는 결합하여 N, P, O 및 S 로 이루어진 군으로부터 하나 이상의 원자를 함유한 5-, 6-, 또는 7-원 헤테로사이클을 형성하고,

[0121] RA,RB 는 서로 독립적으로 수소, C1-C20-알킬, C2-C20-알케닐, C6-C20-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 라디칼 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 라디칼을 가진 아릴알킬, 또는 SiR19C3 를 나타내고, 유기 라디칼 RA,RB 는 또한 할로겐으로 치환될 수 있고/있거나 각각의 경우 두 라디칼 RA,RB 는 또한 서로 결합하여 5- 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고,

[0122] RC,RD 는 서로 독립적으로 C1-C20-알킬, C2-C20-알케닐, C6-C20-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 라디칼 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 라디칼을 가진 아릴알킬, 또는 SiR19C3 를 나타내고, 유기 라디칼 RC,RD 는 또한 할로겐으로 치환될 수 있고/있거나, 각각의 경우 두 라디칼 RC,RD 는 또한 서로 결합하여 5- 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고,

[0123] E1C 는 질소 또는 인, 바람직하게 질소이고,

[0124] E2C-E4C 는 각각 서로 독립적으로, 탄소, 질소 또는 인이고, 단, 바람직하게 E1C 가 인이면 E2C-E4C 는 각각 탄소이고, 더욱 바람직하게 이들은 탄소 또는 질소이고, 단, 바람직하게 E2C-E4C 기로부터 선택되는 0,1 또는 2개의 원자는 질소일 수 있고, 가장 바람직하게 E2C-E4C 는 각각 탄소이다.

[0125] u 는 상응하는 E2C-E4C 가 질소 또는 인인 경우 0 이고, E2C-E4C 가 탄소인 경우 1 이고,

[0126] 라디칼 R18C, R19C, XC 는 하기 식 III 에 제시된 것과 동일하게 상기 식 IIIa 에 대해 그리고 식 IIIa 에서 정의되어 있고,

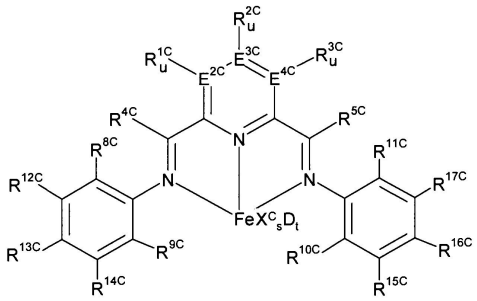
[0127] D 는 미하전된 도너이고,

[0128] s 는 1, 2, 3 또는 4 이고,

[0129] t 는 0 내지 4 이다.

[0130] 분자 내 3개의 원자 E2C 내지 E4C 는 동일하거나 상이할 수 있다. E1C 가 인이면, E2C 내지 E4C 는 각각 바람직하게 탄소이다. E1C 가 질소이면, E2C 내지 E4C 는 각각 바람직하게 질소 또는 탄소, 특히 탄소이다.

[0131] 바람직한 구현예에서 착물 (B) 는 하기 식 (IV) 의 화합물이다:

[0132] 
(IV)

[0133] [식 중,

[0134] E2C-E4C 는 각각 서로 독립적으로, 탄소, 질소 또는 인이고, 바람직하게 탄소 또는 질소이고, 더욱 바람직하게 E2C-E4C 의 원자 0,1 또는 2개는 질소이고, 단, 질소가 아닌, 잔여 라디칼 E2C-E4C 는 탄소이고, 가장 바람직하게 이들 각각은 탄소이고,

[0135] R1C-R3C 는 각각 서로 독립적으로, 수소, C1-C22-알킬, C2-C22-알케닐, C6-C22-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 부분을 가진 알킬아릴, 할로겐, NR18C2, OR18C, SiR19C3 이고, 유기 라디칼 R1C-R3C 는 또한 할로겐으로 치환될 수 있고/있거나 인접한 두 라디칼 R1C-R3C 는 또한 결합하여 5-, 6-, 또는 7-원 고리를 형성할 수 있고/있거나 인접한 두 라디칼 R1C-R3C 는 결합하여 N, P, O 및 S 로 이루어진 군으로부터 하나 이상의 원자를 함유한 5-, 6- 또는 7-원 헤테로사이클을 형성하고,

[0136] R4C-R5C 는 각각 서로 독립적으로, 수소, C1-C22-알킬, C2-C22-알케닐, C6-C22-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 부분을 가진 알킬아릴, NR18C2, SiR19C3 이고, 유기 라디칼 R4C-R5C 는 또한 할로겐으로 치환될 수 있고,

[0137] u 는 E2C-E4C 가 질소 또는 인인 경우 0 이고, E2C-E4C 가 탄소인 경우 1 이고,

[0138] R8C-R11C 는 각각 서로 독립적으로, C1-C22-알킬, C2-C22-알케닐, C6-C22-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 부분을 가진 알킬아릴, 할로겐, NR18C2, OR18C, SiR19C3 이고, 유기 라디칼 R8C-R11C 는 또한 할로겐으로 치환될 수 있고/있거나 인접한 두 라디칼 R8C-R17C 는 또한 결합하여 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성할 수 있고/있거나, 인접한 두 라디칼 R8C-R17C 는 결합하여 N, P, O 및 S 로 이루어진 군으로부터 하나 이상의 원자를 함유한 5-, 6- 또는 7-원 헤테로사이클을 형성하고, R8C-R11C 는 염소, 브롬, 불소로 이루어진 군으로부터 선택된 할로겐일 수 있고, 단, 바람직하게는 적어도 R8C 및 R10C 는 할로겐 또는 C1-C22-알킬 기이고,

[0139] R12C-R17C 는 각각 서로 독립적으로, 수소, C1-C22-알킬, C2-C22-알케닐, C6-C22-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 부분을 가진 알킬아릴, 할로겐, NR18C2, OR18C, SiR19C3 이고, 유기 라디칼 R12C-R17C 는 또한 할로겐으로 치환될 수 있고/있거나 인접한 두 라디칼 R8C-R17C 는 또한 결합하여 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성할 수 있고/있거나 인접한 두 라디칼 R8C-R17C 는 결합하여 N, P, O 또는 S 로 이루어진 군으로부터 하나 이상의 원자를 함유한 5-, 6- 또는 7-원 헤테로사이클을 형성하고,

[0140] 지수 v 는 각각 서로 독립적으로, 0 또 1 이고,

[0141] 라디칼 XC 는 각각 서로 독립적으로, 불소, 염소, 브롬, 요오드, 수소, C1-C10-알킬, C2-C10-알케닐, C6-C20-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 부분을 가지는 알킬아릴, NR18C2, OR18C,

SR18C , SO3R18C, OC(O)R18C, CN, SCN, β-디케토네이트, CO, BF_4^-, PF_6^- 또는 부피가 큰 배위되지 않은 음이온이고, 라디칼 XC 는 서로 결합할 수 있고,

[0142] 라디칼 R18C 는 각각 서로 독립적으로, 수소, C1-C20-알킬, C2-C20- 알케닐, C6-C20-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 부분을 가진 알킬아릴, SiR19C3 이고, 유기 라디칼 R18C 는 또한 할로겐 및 질소 및 산소를 함유하는 기로 치환될 수 있고, 두 라디칼 R18C 는 또한 결합하여 5- 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고,

[0143] 라디칼 R19C 는 각각 서로 독립적으로, 수소, C1-C20-알킬, C2-C20- 알케닐, C6-C20-아릴, 탄소수 1 내지 10 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 20 의 아릴 부분을 가진 알킬아릴이고, 유기 라디칼 R19C 는 또한 할로겐 및 질소 및 산소를 함유하는 기로 치환될 수 있고, 두 라디칼 R19C 는 또한 결합하여 5- 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고,

[0144] s 는 1, 2, 3 또는 4, 특히 2 또는 3 이고,

[0145] D 는 미하전된 도너이고,

[0146] t 는 0 내지 4, 특히 0, 1 또는 2 임].

[0147] 치환기 R1C-R3C 및 R8C-R17C 는 광범위하게 다양할 수 있다. 가능한 탄소유기 치환기 R1C-R3C 및 R8C-R17C 는 선형 또는 분지형일 수 있는 C1-C22-알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실 또는 n-도데실, 결과적으로 치환기로서 C1-C10-알킬 기 및/또는 C6-C10-아릴 기를 가질 수 있는 5- 내지 7-원 시클로알킬, 예를 들어 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐 또는 시클로도데실, 선형, 시클릭 또는 분지형일 수 있고 이중 결합이 중간에 있거나 끝에 있을 수 있는 C2-C22-알케닐, 예를 들어 비닐, 1-알릴, 2-알릴, 3-알릴, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 시클로펜테닐, 시클로헥세닐, 시클로옥테닐 또는 시클로옥타디에닐), 추가의 알킬 기로 치환될 수 있는 C6-C22-아릴, 예를 들어 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트라닐, o-, m-, p-메틸페닐, 2,3-, 2,4-, 2,5- 또는 2,6-디메틸페닐, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- 또는 3,4,5-트리메틸페닐, 또는 추가의 알킬 기로 치환될 수 있는 아릴알킬, 예를 들어 벤질, o-, m-, p-메틸벤질, 1- 또는 2-에틸페닐이고, 여기서 두 라디칼 R1C - R3C 및/또는 인접한 두 라디칼 R8C-R17C 는 또한 결합하여 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성할 수 있고/있거나 2개의 인접한 라디칼 R1C-R3C 및/또는 2개의 인접한 라디칼 R8C-R17C 는 결합하여 N, P, O 및 S 로 이루어진 군으로부터 하나 이상의 원자를 함유한 5-, 6- 또는 7-원 헤테로사이클을 형성할 수 있고/있거나 유기 라디칼 R1C-R3C 및/또는 R8C-R17C 는 또한 불소, 염소 또는 브롬 등의 할로겐으로 치환될 수 있다. 더욱이, R1C-R3C 및 R8C-R17C 는 또한 라디칼 -NR18C2 또는 -N(SiR19C3)2, -OR18C 또는 - OSiR19C3 일 수 있다.

예로서 디메틸아미노, N-피롤리디닐, 피콜리닐, 메톡시, 에톡시 또는 이소프로폭시 또는 불소, 염소 또는 브롬 등의 할로겐을 들 수 있다.

[0148] 상기 실릴 치환기의 적합한 라디칼 R19C 는 마찬가지로 R1C-R3C 에 대해 상기 제시된 라디칼 설명을 따른다.

예로서는 트리메틸실릴, 트리-tert-부틸실릴, 트리알릴실릴, 트리페닐실릴 또는 디메틸페닐실릴을 들 수 있다.

[0149] 특히 바람직한 실릴 치환기는 탄소수 1 내지 10 의 알킬 라디칼을 가지는 트리알킬실릴 기, 특히 트리메틸실릴 기이다.

[0150] 가능한 탄소유기 치환기 R18C 는 선형 또는 분지형일 수 있는 C1-C20-알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실 또는 n-도데실, 결과적으로 C6-C10-아릴 기를 치환기로서 가질 수 있는 5- 내지 7-원 시클로알킬, 예를 들어 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐 또는 시클로도데실, 선형, 시클릭 또는 분지형일 수 있고 이중 결합이 중간에 있거나 끝에 있을 수 있는 C2-C20-알케닐, 예를 들어 비닐, 1-알릴, 2-알릴, 3-알릴, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 시클로펜테닐, 시클로헥세닐, 시클로옥테닐 또는 시클로옥타디에닐, 추가의 알킬 기 및/또는 N 또는 O 를 함유하는 라디칼로 치환될 수 있는 C6-C20-아릴, 예를 들어 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트라닐, o-, m-, p-메틸페닐, 2,3-, 2,4-, 2,5- 또는 2,6-디메틸페닐, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- 또는 3,4,5-트리메틸페닐, 2-메톡시페닐, 2-N,N-디메틸아미노페닐, 또는 추가의 알킬 기로 치환될 수 있는 아릴알킬, 예를 들어 벤질, o-, m-, p-메틸벤질, 1- 또는 2-에틸페닐이고, 두 라디칼 R18C 는 또한 결합하여 5- 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고, 유기 라디칼 R18C 는 또한 불소, 염소 또는 브롬 등의 할로겐으로 치환될 수 있다. C1-C10-알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, tert- 부틸, n-펜틸, n-

헥실, n-헵틸, n-옥틸, 및 또한 비닐 알릴, 벤질 및 페닐을 라디칼 R18C 로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0151] 바람직한 라디칼 R1C-R3C 는 수소, 메틸, 트리플루오로메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 비닐, 알릴, 벤질, 페닐, 오르토-디알킬- 또는 -디클로로-치환된 페닐, 트리알킬- 또는 트리클로로-치환된 페닐, 나프틸, 비페닐 및 안트라닐이다.

[0152] 바람직한 라디칼 R12C-R17C 는 수소, 메틸, 트리플루오로메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 비닐, 알릴, 벤질, 페닐, 불소, 염소 및 브롬, 특히 수소이다. 특히, R13C 및 R16C 는 각각 메틸, 트리플루오로메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 비닐, 알릴, 벤질, 페닐, 불소, 염소 또는 브롬이고, R12C, R14C, R15C 및 R17C 는 각각 수소이다.

[0153] 치환기 R4C-R5C 는 광범위하게 다양할 수 있다. 가능한 탄소유기 치환기 R4C-R5C 는 예를 들어, 수소, 선형 또는 분지형일 수 있는 C1-C22-알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, n- 헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실 또는 n-도데실, 결과적으로 C1-C10-알킬 기 및/또는 C6-C10-아릴 기를 치환기로서 가질 수 있는 5- 내지 7-원 시클로알킬, 예를 들어 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐 또는 시클로도데실, 선형, 시클릭 또는 분지형일 수 있고 이중 결합이 중간에 있거나 끝에 있을 수 있는 C2-C22-알케닐, 예를 들어 비닐, 1-알릴, 2-알릴, 3-알릴, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 시클로펜테닐, 시클로헥세닐, 시클로옥테닐 또는 시클로옥타디에닐, 추가의 알킬 기로 치환될 수 있는 C6-C22-아릴, 예를 들어 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트라닐, o-, m-, p-메틸페닐, 2,3-, 2,4-, 2,5- 또는 2,6-디메틸페닐, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- 또는 3,4,5-트리메틸페닐, 또는 추가의 알킬 기로 치환될 수 있는 아릴알킬, 예를 들어 벤질, o-, m-, p-메틸벤질, 1- 또는 2-에틸페닐이고, 유기 라디칼 R4C-R5C 는 또한 불소, 염소 또는 브롬 등의 할로겐으로 치환될 수 있다. 더욱이, R4C-R5C 는 치환된 아미노 기 NR18C2 또는 N(SiR19C3)2, 예를 들어 디메틸아미노, N-피롤리디닐 또는 피콜리닐일 수 있다. 바람직한 라디칼 R4C-R5C 는 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸 또는 벤질, 특히 메틸이다.

[0154] 바람직한 라디칼 R9C 및 R11C 는 수소, 메틸, 트리플루오로메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 비닐, 알릴, 벤질, 페닐, 불소, 염소 및 브롬이다.

[0155] 특히, R8C 및 R10C 는 바람직하게 할로겐, 예컨대 불소, 염소 또는 브롬, 특히 염소이고, R9C 및 R11C 는 각각 또한 할로겐으로 치환될 수 있는 C1-C22-알킬, 특히 또한 할로겐으로 치환될 수 있는 C1-C22-n-알킬, 예를 들어 메틸, 트리플루오로메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 비닐, 또는 불소, 염소 또는 브롬 등의 할로겐이다. 또 다른 바람직한 조합으로, R8C 및 R10C 는 C1- C22-알킬 라디칼이고, R9C 및 R11C 는 각각 수소 또는 불소, 염소 또는 브롬 등의 할로겐이다.

[0156] 특히, R12C, R14C, R15C 및 R17C 는 동일하고, R13C 및 R16C 는 동일하고, R9C 및 R11C 는 동일하고, R8C 및 R10C 는 동일하다. 이는 또한 상기 기재된 바람직한 구현예에서 바람직하다.

[0157] 리간드 XC 는 예를 들어, 철 착물의 합성을 위해 사용되는 적절한 출발 금속 화합물을 선택함으로써 생성되나, 또한 이후 변화될 수 있다. 가능한 리간드 XC 는 특히, 할로겐, 예컨대 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 특히 염소이다. 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 비닐, 알릴, 페닐 또는 벤질 등의 알킬 라디칼은 또한 유용한 리간드 XC 이다. 아미드, 알콕시드, 설포네이트, 카르복실레이트 및 디케토네이트는 또한 특히 유용한 리간드 XC 이다. 추가의 리간드 XC로서, 전부는 아닌 단지 예시로서 트리플루오로아세테이트, BF_4^-, PF_6^- 및 약하게 배위되거나 또는 배위되지 않은 음이온 (예를 들어, S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942 참고), 예를 들어 $B(C_6F_5)_4^-$ 를 언급할 수 있다. 따라서, 특히 바람직한 구현예는 XC 가 디메틸아미드, 메톡시드, 에톡시드, 이소프로폭시드, 페녹시드, 나프톡시드, 트리플레이트, p-톨루엔설포네이트, 아세테이트 또는 아세틸아세토네이트인 것이다.

[0158] 리간드 XC 의 숫자 s 는 철의 산화수에 의존한다. 따라서 이 숫자 s 는 일반적으로 제시될 수 없다. 촉매적으로 활성인 착물 중 철의 산화수는 보통 당업자에게 알려져 있다. 그러나, 또한 산화수가 활성 촉매의 산화수에 상응하지 않는 착물을 사용할 수 있다. 상기 착물은 이후 적합한 활성제에 의해 적절히 환원 또는 산화될 수 있다. 산화수 +3 또는 +2 의 철 착물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0159] D 는 미하전된 도너, 특히 미하전된 루이스 염기 또는 루이스 산, 예를 들어 아민, 알코올, 에테르, 케톤, 알데

히드, 에스테르, 설파이드 또는 포스핀이고, 이는 철 중심에 결합될 수 있고, 그밖에 철 착물의 제조로부터의 잔여 용매로서 존재할 수 있다. 리간드 D 의 숫자 t 는 0 내지 4 일 수 있고, 종종 철 착물이 제조된 용매 및 생성된 착물이 건조된 시간에 의존하고, 따라서 또한 비진정수 (nonintegral number), 예컨대 0.5 또는 1.5 일 수 있다. 특히, t 는 0, 1 내지 2 이다.

[0160] 화합물 B) 의 제조는 예를 들어, [J. Am. Chem. Soc. 120, p. 4049 ff. (1998), J. Chem. Soc, Chem. Commun. 1998, 849], 및 WO 98/27124 에 기재되어 있다. 바람직한 착물 B) 는 2,6-비스[1-(2-tert.부틸페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 디클로라이드, 2,6-비스[1-(2-tert.부틸-6-클로로페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 디클로라이드, 2,6-비스[1-(2-클로로-6-메틸-페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 디클로라이드, 2,6-비스[1-(2,4-디클로로페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 디클로라이드, 2,6-비스[1-(2,6-디클로로페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 디클로라이드, 2,6-비스[1- (2,4-디클로로페닐이미노)메틸]피리딘 철(II) 디클로라이드, 2,6-비스[1-(2,4-디클로로-6-메틸- 페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 디클로라이드, 2,6-비스[1-(2,4-디플루오로페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 디클로라이드, 2,6-비스[1-(2,4-디브로모페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 디클로라이드 또는 각각의 트리클로라이드, 디브로마이드 또는 트리브로마이드이다.

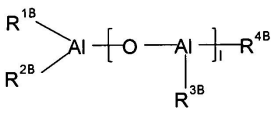
[0161] MWD 분포가 좁은 단일 부위 촉매인 전이 금속 착물 A) 대 MWD 분포가 폭넓은 중합 촉매 B) 의 몰비는 통상 100-1:1, 바람직하게 20-5:1, 특히 바람직하게 1:1 내지 5:1 이다.

[0162] 전이 금속 착물 (A) 및/또는 철 착물 (B)는 때때로 매우 낮은 중합 활성을 가져, 양호한 중합 활성을 나타낼 수 있도록 하기 위해서는 이후 하나 이상의 활성제 (C) 와 접촉된다. 따라서 촉매 시스템은 임의로 성분 (C) 로서 하나 이상의 활성 화합물, 바람직하게 1 또는 2개의 활성 화합물 (C) 를 추가로 포함한다.

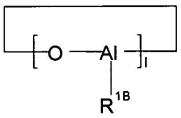
[0163] 활성제 또는 활성제 (C) 는 바람직하게 각각의 경우 활성화되는 착물 (A) 또는 (B) 를 기준으로 과량으로 또는 화학량론적 양으로 사용된다. 활성 화합물(들)의 사용량은 활성제 (C) 의 유형에 의존한다. 일반적으로, 전이 금속 착물 (A) 또는 철 또는 다른 착물 B) 대 활성 화합물 (C)의 몰비는 1:0.1 내지 1:10000, 바람직하게 1:1 내지 1:2000 일 수 있다.

[0164] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 촉매 시스템은 하나 이상의 활성 화합물 (C) 를 포함한다. 이들은 바람직하게 활성화되는 촉매를 기준으로 과량으로 또는 화학량론적 양으로 사용된다. 일반적으로, 촉매 대 활성 화합물 (C) 의 몰비는 1:0.1 내지 1:10000 일 수 있다. 상기 활성제 화합물은 미하전된, 강한 루이스 산, 루이스산 양이온을 가진 이온성 화합물 또는 일반적으로 양이온으로서 브뢴스테드 산을 함유하는 이온성 화합물이다. 본 발명의 중합 촉매의 적합한 활성제, 특히 강한, 미하전된 루이스 산 및 루이스 산 양이온의 정의 및 상기 활성제의 바람직한 구현예에 대한 추가의 세부 사항, 이들의 제조 방식 뿐만아니라 이용된 이들의 특징 및 화학량론이 출원인이 동일한 WO05/103096 에서 이미 상세히 제시되었다. 예시로서는 알루미녹산, 히드록시알루미녹산, 보란, 보록신, 보론산 및 보린산을 들 수 있다. 활성 화합물로서 사용되는 미하전된 강한 루이스 산의 추가의 예는 본원에 참고로 포함되어 있는 WO 03/31090 및 WO05/103096 에 제시된다.

[0165] 적합한 활성 화합물 (C) 는 예시 그리고 매우 바람직한 구현예 둘다로서, 화합물, 예컨대 알루미녹산, 강한, 미하전된 루이스 산, 루이스산 양이온을 가진 이온성 화합물 또는 브뢴스테드 산 유래의 양이온성 화합물이다. 알루미녹산으로서, 예를 들어, 본원에 참고로 포함되어 있는 WO 00/31090 에 기재된 화합물을 사용할 수 있다. 특히 유용한 알루미녹산은 하기 일반식 (III) 또는 (IV) 의 열린 사슬 또는 시클릭 알루미녹산 화합물이다:



(III)



(IV)

[0166]

[0167] [식 중, R1B-R4B 는 각각 서로 독립적으로, C1-C6-알킬 기, 바람직하게 메틸, 에틸, 부틸 또는 이소부틸기이고, I 는 1 내지 40, 바람직하게 4 내지 25 의 정수임].

[0168] 특히 유용한 알루미녹산 화합물은 메틸 알루미녹산 (MAO)이다.

[0169] 더욱이 탄화수소 라디칼 중 일부가 수소 원자로 대체된 개질된 알루미녹산, 또는 알콕시, 아릴옥시, 실록시 또는 아미드 라디칼은 또한 활성 화합물 (C) 로서 식 (III) 또는 (IV) 의 알루미녹산 화합물을 대신하여 사용될 수 있다.

[0170] 트리알킬보란, 트리아릴보란 또는 트리메틸보록신 등의 보란 및 보록신은 활성 화합물 (C) 로서 특히 유용하다. 둘 이상의 퍼플루오르화된 아릴 라디칼을 가지는 보란을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 더욱 바람직하게, 트리페닐보란, 트리스(4-플루오로페닐)보란, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보란, 트리스(4-플루오로메틸페닐)보란, 트리스(펜타플루오로페닐)보란, 트리스(톨릴)보란, 트리스(3,5-디메틸페닐)보란, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보란 또는 트리스(3,4,5-트리플루오로페닐)보란으로 이루어진 항목으로부터 선택된 화합물이 사용되고, 가장 바람직하게 활성 화합물은 트리스(펜타플루오로페닐)보란이다. 또한 퍼플루오르화된 아릴 라디칼을 가진 보린산, 예를 들어 (C6F5)2BOH 가 특히 언급된다. 활성 화합물 (C) 로서 사용될 수 있는 적합한 Bor-기재의 루이스 산 화합물의 더욱 일반적인 정의는 상기한 바와 같이 본원에 참고로 포함되어 있는 WO05/103096 에 제시된다.

[0171] 본원에 참고로 포함되어 있는 WO 9736937 에 기재된 음이온성 붕소 헤테로사이클을 함유한 화합물, 예컨대 예를 들어 디메틸 아닐리노 보레이토 벤젠 또는 트리틸 보레이토 벤젠이, 또한 활성 화합물 (C) 로서 적합하게 사용될 수 있다. 바람직한 이온성 활성 화합물 (C) 는 둘 이상의 퍼플루오르화된 아릴 라디칼을 가진 보레이트를 함유할 수 있다. N,N-디메틸 아닐리노 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 특히 N,N-디메틸시클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸벤질- 암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 트리틸 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트가 바람직하다. 또한 둘 이상의 보레이트 음이온은 2 가 음이온 [(C6F5)2B- C6F4-B(C6F5)2]2- 로서 서로 결합시키는 것이 가능하거나, 또는 보레이트 음이온은 가교를 통해 지지체 표면 상의 적합한 관능 기에 결합할 수 있다. 추가의 적합한 활성 화합물 (C) 는 본원에 참고로 포함되어 있는 WO 00/31090 에 나열되어 있다.

[0172] 추가의 특히 바람직한 활성 화합물 (C) 는 바람직하게 디[비스(펜타플루오로페닐보록시)]메틸알란 등의 붕소-알루미늄 화합물을 포함한다. 상기 붕소-알루미늄 화합물의 예는 본원에 참고로 포함되어 있는 WO 99/06414 에 개시된 것이다. 또한 모든 상기한 활성 화합물 (C) 의 혼합물을 사용할 수 있다. 바람직한 혼합물은 알루미녹산, 특히 메틸알루미녹산, 및 이온성 화합물, 특히 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 음이온을 함유하는 것, 및/또는 강한, 미하전된 루이스 산, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란 또는 보록신을 포함한다.

[0173] 촉매 시스템은 추가 성분 (K)로서, 일반식, 그의 이용 방식 및 화학량론 및 본원에 참고로 포함되어 있는 WO 05/103096 의 구체예를 통해 정의된 금속 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 금속 화합물 (K) 는 마찬가지로 촉매 (A) 및 (B), 임의로 활성 화합물 (C) 및 지지체 (D) 와 임의 순서로 반응할 수 있다.

[0174] 또한, 동시에 지지체 (D) 로서도 사용될 수 있는 활성 화합물 (C) 를 사용하는 것이 가능하다. 예를 들어 상기 시스템은 지르코늄 알콕시드 및 예를 들어 사염화탄소에 의한 후속적인 염소화 처리된 무기 산화물로부터 수득된다. 상기 시스템의 제조는 예를 들어, WO 01/41920 에 기재되어 있다.

[0175] (C) 의 바람직한 구현예와 메탈로센 (A) 및/또는 전이 금속 착물 (B) 의 바람직한 구현예와의 조합이 특히 바람직하다. 촉매 성분 (A) 및 (B) 에 대한 결합 활성제 (C) 로서는 알루미녹산을 이용하는 것이 바람직하다.

또한 지르코노센 (A) 에 대한 활성제 (C) 로서는 일반식 (XIII) 의 양이온의 유사 염 화합물, 특히 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸시클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸벤질암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 트리틸 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트를, 특히 철 착물 (B) 에 대한 활성제 (C) 로서 알루미녹산과 함께 조합하는 것이 바람직하다.

[0176] 메탈로센 (A) 및 철 또는 다른 금속 착물 (B) 를 기상 또는 현탁 중합 공정에 사용가능하게 하기 위해서는, 고체 형태의 착물을 사용하는 것, 즉 착물이 고체 지지체 (D) 에 적용되는 것이 종종 유리하다. 더욱이, 지지된 착물은 높은 생산성을 가진다. 따라서 메탈로센 (A) 및/또는 철 착물 (B) 는 또한 임의로 유기 또는 무기 지지체 (D) 에 고정될 수 있고, 중합시 지지된 형태로 사용될 수 있다. 이는 예를 들어, 반응기의 침전 방지 및 중합체 형태의 조절을 가능하게 한다. 지지체 재료로서, 실리카 겔, 염화 마그네슘, 산화 알루미늄, 메조포러스 (mesoporous) 재료, 알루미노실리케이트, 히드로탈시트 및 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 유기 중합체 또는 극성 관능기를 가진 중합체, 예를 들어 에텐 및 아크릴산 에스테르, 아크롤레인 또는 비닐 아세테이트의 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0177] 하나 이상의 전이 금속 착물 (A), 하나 이상의 철 착물 (B), 하나 이상의 활성 화합물 (C) 및 하나 이상의 지지

체 성분 (D) 를 포함하는 촉매 시스템이 특히 바람직하고, 이는 유기 또는 무기, 바람직하게 다공성 고체일 수 있다. (A) 및 (B) 는 더 더욱 바람직하게 공통 또는 결합 지지체에 적용되어, 상이한 촉매 중심의 비교적 가까운 공간적 근접성을 확보함에 따라, 형성된 상이한 중합체의 양호한 혼합을 확보할 수 있다.

[0178] 메탈로센 (A), 철 또는 다른 전이 금속 착물 (B) 및 활성 화합물 (C) 는 서로 독립적으로, 예를 들어 잇달아 또는 동시에 고정 (immobilization) 될 수 있다. 따라서, 지지체 성분 (D) 는 우선 활성 화합물 또는 화합물 (C) 와 접촉될 수 있거나, 또는 지지체 성분 (D) 는 우선 전이 금속 착물 (A) 및/또는 착물 (B) 에 접촉될 수 있다. 지지체 (D) 와 혼합하기 전 하나 이상의 활성 화합물 (C) 에 의한 전이 금속 착물 A) 의 예비활성화가 또한 가능하다. 철 성분은 예를 들어, 전이 금속 착물과 활성 화합물 (C)와 동시에 반응할 수 있거나, 또는 활성 화합물 (C) 에 의해 개별적으로 예비활성화될 수 있다. 예비활성화된 착물 (B) 는 메탈로센 착물 (A) 의 예비활성화 이전 또는 이후에 상기 지지체에 적용할 수 있다. 하나의 가능한 구현예에서, 착물 (A) 및/또는 착물 (B) 는 또한 지지체 재료의 존재 하에 제조될 수 있다. 추가적인 고정화 방법으로는 지지체에 미리 적용하거나 적용하지 않은 촉매 시스템의 예비중합이 있다.

[0179] 고정화는 일반적으로 고정화 후의 여과 또는 증발에 의해 제거될 수 있는 비활성 용매 중에서 실시된다. 각각의 공정 단계 후, 고체는 지방족 또는 방향족 탄화수소 등의 적합한 비활성 용매로 세정되고, 건조될 수 있다. 그러나, 여전히 습윤의 지지된 촉매를 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0180] 지지된 촉매 시스템을 제조하는 바람직한 방법에서, 하나 이상의 착물 (B) 를 활성화된 화합물 (C) 와 접촉시킨 후, 탈수 또는 부동태화 지지체 재료 (D) 와 혼합한다. 마찬가지로 메탈로센 착물 (A) 를 적합한 용매 중의 하나 이상의 활성 화합물 (C) 와 접촉시켜 바람직하게 가용성의 반응 생성물, 부가물 또는 혼합물을 생성한다. 이 방법으로 수득된 제제를 이후 예를 들어 고정화된 철 착물 (B) 과 혼합하고 (이를 바로 사용하거나 용매를 분리제거한 이후 사용), 용매를 완전히 또는 부분적으로 제거한다. 바람직하게는, 모든 또는 대부분의 용매가 확실히 지지체 재료의 기공에서 제거되도록 생성된 지지된 촉매 시스템을 건조한다. 바람직하게 지지된 촉매는 자유 유동 (free-flowing) 분말로서 수득된다. 상기 공정의 공업적 실행의 예는 WO 96/00243, WO 98/40419 또는 WO 00/05277 에 기재되어 있다. 추가의 바람직한 구현예는 우선 지지체 성분 (D) 상의 활성 화합물 (C) 를 생성한 다음, 이 지지된 화합물을 전이 금속 착물 (A) 및 철 또는 다른 전이 금속 착물 (B) 와 접촉시키는 것을 포함한다.

[0181] 사용된 지지체 재료는 바람직하게 10 내지 1000 m2/g 범위의 비표면적, 0.1 내지 5 ml/g 범위의 기공 부피 및 1 내지 500 μm 의 평균 입자 크기를 가진다. 50 내지 700 m2/g 범위의 비표면적, 0.4 내지 3.5 ml/g 범위의 기공 부피 및 5 내지 350 μm 범위의 평균 입자 크기를 가진 지지체가 바람직하다. 200 내지 550 m2/g 범위의 비표면적, 0.5 내지 3.0 ml/g 범위의 기공 부피 및 10 내지 150 μm 의 평균 입자 크기를 가진 지지체가 특히 바람직하다.

[0182] 바람직하게, 메탈로센 착물 (A) 는 최종 촉매 시스템에서 전이 금속 착물 (A) 의 전이 금속 농도가 지지체 (D) 1 g 당 1 내지 200 μmol, 바람직하게 5 내지 100 μmol, 특히 바람직하게 10 내지 70 μmol 이도록 하는 양으로 적용된다. 예를 들어 철 착물 (B)는 바람직하게 최종 촉매 시스템에서 철 착물 (B) 의 철 농도가 지지체 (D) 1 g 당 1 내지 200 μmol, 바람직하게 5 내지 100 μmol, 특히 바람직하게 10 내지 70 μmol 이도록 하는 양으로 적용된다.

[0183] 무기 지지체에 예를 들어 흡수된 물을 제거하기 위해 열 처리를 실시할 수 있다. 상기 건조 처리는 일반적으로 50 내지 1000℃, 바람직하게 100 내지 600℃ 범위의 온도에서 실시되고, 이때 100 내지 200℃ 에서 건조하는 것은 바람직하게 감압 하 및/또는 비활성 기체 (예를 들어 질소)로 뒤덮힌 상황 하에 실시될 수 있고, 또는 무기 지지체를 200 내지 1000℃의 온도에서 소성시켜, 목적하는 구조의 고체를 생성하고/하거나 그 표면 상의 목적하는 OH 농도를 설정할 수 있다. 상기 지지체는 또한 통상의 건조제, 예컨대 금속 알킬, 바람직하게 알루미늄 알킬, 클로로실란 또는 SiCl4, 그밖의 메틸알루미녹산을 사용하여 화학적으로 처리될 수 있다. 적절한 처리 방법이 예를 들어, WO 00/31090 에 기재되어 있다.

[0184] 또한 무기 지지체 재료는 화학적으로 개질될 수 있다. 예를 들어, 실리카 겔을 NH4SiF6 또는 다른 플루오르화제로 처리하면 실리카 겔 표면이 플루오르화되거나, 또는 실리카 겔을 질소-, 불소 또는 황-함유 기를 함유한 실란으로 처리하면, 그에 상응하는 개질된 실리카 겔 표면이 생성된다.

[0185] 유기 지지체 재료, 예컨대 미분된 폴리올레핀 분말 (예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리스티렌) 이 또한 사용될 수 있고, 바람직하게 마찬가지로 사용전에 적절한 정제 및 건조 작업에 의해서, 부착되어 있는 수

분, 용매 잔여물 또는 다른 불순물을 포함하지 않게 된다. 또한 관능화된 중합체 지지체, 예를 들어 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리부틸렌 기재의 것을 사용할 수 있고, 이의 관능기, 예를 들어 암모늄 또는 히드록시 기를 통하여, 촉매 성분 중 하나 이상을 고정할 수 있다. 또한 중합체 배합물을 사용할 수 있다.

[0186] 지지체 성분 (D) 로서 적합한 무기 산화물은 원소 주기율표 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 및 16 족의 원소 산화물 중에서 찾을 수 있다. 지지체로서 바람직한 산화물의 예는 실리콘, 이산화물, 산화 알루미늄 및 원소 칼슘, 알루미늄, 규소, 마그네슘 또는 티타늄의 혼합된 산화물 및 또한 상응하는 산화물 혼합물을 포함한다. 단독으로 또는 상기한 바람직한 산화 지지체와 조합하여 사용될 수 있는 다른 무기 산화물은 예를 들어, MgO, CaO, AlPO4, ZrO2, TiO2, B2O3 또는 이의 혼합물이다.

[0187] 추가의 바람직한 무기 지지체 재료는 무기 할라이드, 예컨대 MgCl2 또는 카르보네이트, 예컨대 Na2CO3, K2CO3, CaCO3, MgCO3, 설페이트, 예컨대 Na2SO4, Al2(SO4)3, BaSO4, 나이트레이트, 예컨대 KNO3, Mg(NO3)2 또는 Al(NO3)3 이다.

[0188] 올레핀 중합용 촉매에 대한 고체 지지체 재료 (D) 로서는 실리카 겔을 사용하는 것이 바람직한데, 그 이유는 크기와 구조가 올레핀 중합용 지지체로서 적합하게 된 입자가 이 재료로부터 생성될 수 있기 때문이다. 비교적 작은 과립 입자, 즉 1차 입자의 구형 응집체인 분무 건조된 실리카 겔이 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 이 실리카 겔은 사용 전 건조 및/또는 소성될 수 있다. 추가로 바람직한 지지체 (D) 는 히드로탈시트 및 소성된 히드로탈시트이다. 광물학에서, 히드로탈시트는 하기 이상적인 식을 가진 천연 광물이고:

[0189] $Mg6Al2(OH)16CO3 \cdot 4\ H2O$,

[0190] 이의 구조는 브루사이트 Mg(OH)2 구조에서 유래된다. 브루사이트는 두 층의 가깝게 패킹된 (packed) 히드록실 이온 사이의 8면체 구멍 내에 금속 이온을 가진 판상 구조로 결정화되고, 이때 모든 두번째 층의 8면체 구멍만을 채운다. 히드로탈시트에서, 일부 마그네슘 이온은 알루미늄 이온으로 대체되고, 이로 인해 층 묶음은 양전하를 얻는다. 이는 중간의 층에 물 결정과 함께 위치한 음이온에 의해 균형화된다.

[0191] 상기 판상 구조는 마그네슘-알루미늄-히드록시드 뿐만아니라, 일반적으로 하기 일반식의 혼합된 금속 히드록시드 (판상 구조를 가질 수 있음)에서도 발견된다:

[0192] $M(II)2x2+M(III)23+(OH)4x+4 \cdot A2/nn- \cdot z\ H2O$

[0193] [식 중, M(II)은 2가 금속, 예컨대 Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ca 및/또는 Fe 이고, M(III)은 3가 금속, 예컨대 Al, Fe, Co, Mn, La, Ce 및/또는 Cr 이고, x 는 0.5 단계로의 0.5 내지 10 의 수이고, A 는 격자간 음이온이고, n 은 1 내지 8, 통상적으로 1 내지 4 일 수 있는 격자 간 음이온 상의 전하이고, z 는 1 내지 6, 특히 2 내지 4 의 정수임]. 가능한 격자간 음이온은 유기 음이온, 예컨대 알콕시드 음이온, 알킬 에테르 설페이트, 아릴 에테르 설페이트 또는 글리콜 에테르 설페이트, 무기 음이온, 예컨대 특히, 카르보네이트, 수소카르보네이트, 나이트레이트, 클로라이드, 설페이트 또는 B(OH)4- 또는 폴리옥소금속 음이온, 예컨대 Mo7O246- 또는 V10O286- 이다. 그러나, 다수의 상기 음이온의 혼합물이 또한 가능하다.

[0194] 따라서, 판상 구조를 가진 모든 상기 혼합된 금속 히드록시드는 본 발명의 목적을 위해 히드로탈시트로 여겨져야 한다.

[0195] 소성된 히드로탈시트는 소성, 즉 가열에 의해 히드로탈시트로부터 제조되고, 이로써 특히, 목적하는 히드록시드기 함량이 설정될 수 있다. 추가로, 결정 구조는 또한 변한다. 본 발명에 따라 사용되는 소성된 히드로탈시트의 제조는 통상적으로 180℃ 초과의 온도에서 실시된다. 3 내지 24 시간 동안 250℃ 내지 1000℃, 특히 400℃ 내지 700℃의 온도에서 소성되는 것이 바람직하다. 공기 또는 비활성 기체가 고체를 지나갈 수 있거나 동시에 진공이 적용될 수 있다. 가열시, 천연 또는 합성 히드로탈시트는 우선 물을 방출하고, 즉 건조가 일어난다. 추가로 가열시, 실제 소성 시, 금속 히드록시드는 히드록실 기 및 격자간 음이온을 제거함으로써 금속 산화물로 전환된다; 카르보네이트와 같은 OH 기 또는 격자간 음이온은 또한 소성된 히드로탈시트 중에 여전히 존재할 수 있다. 이의 측정치는 점화시 손실된 양이다. 이는 두 단계로, 우선 건조 오븐 내에서 30 분 동안 200℃로, 이후 머플로 내에서 1 시간 동안 950℃로 가열되는 샘플이 겪는 중량 손실이다.

[0196] 따라서 성분 (D) 로서 사용되는 소성된 히드로탈시트는 M(II) 대 M(III) 의 몰비가 일반적으로 0.5 내지 10, 바람직하게 0.75 내지 8, 특히 1 내지 4 의 범위내인 2가 및 3가 금속 M(II) 및 M(III)의 혼합 산화물이다.

더욱이, 통상적인 양의 불순물, 예를 들어 Si, Fe, Na, Ca 또는 Ti 및 또한 클로라이드 및 설페이트가 또한 존재할 수 있다. 바람직한 소성된 히드로탈시트 (D) 는 M(II) 이 마그네슘이고, M(III) 이 알루미늄인 혼합 산화물이다. 상기 알루미늄-마그네슘 혼합된 산화물은 Condea Chemie GmbH (현재 Sasol Chemie), Hamburg 에서 상표명 Puralox Mg 으로 입수가능하다. 또한 소성된 히드로탈시트가 바람직하고, 여기서 구조 변형이 완전하거나 또는 사실상 완전하다. 소성, 즉 구조의 변형은 예를 들어, X-선 회절 패턴에 의해 확인될 수 있다. 히드로탈시트, 소성된 히드로탈시트 또는 사용된 실리카 겔은 일반적으로 평균 입자 직경 D50 5 내지 200 μm 의 미분된 분말로서 사용되고, 통상적으로 0.1 내지 10 cm^3/g 의 기공 부피 및 30 내지 1000 m2/g 의 비표면적을 가진다. 바람직하게는 상기 메탈로센 착물 (A) 이 최종 촉매 시스템의 전이 금속 착물 (A) 중 전이 금속의 농도가 지지체 (D) 1 g 당 1 내지 100 μmol 이 되도록 하는 양으로 적용된다.

[0197] 또한 촉매 시스템을 우선 올레핀, 바람직하게 C2-C10-1-알켄, 특히 에틸렌과 예비중합한 후, 생성된 예비중합된 촉매 고체를 실제 중합에서 사용하는 것이 가능하다. 예비 중합에서 사용된 촉매 고체 대 이에 중합된 단량체의 질량비는 통상적으로 1:0.1 내지 1:1000, 바람직하게 1:1 내지 1:200 의 범위 내이다. 더욱이, 소량의 올레핀, 바람직하게 1-올레핀, 예를 들어 비닐시클로헥산, 스티렌 또는 페닐디메틸비닐실란, 개질 성분으로서, 왁스 또는 오일 등의 정전기방지 또는 적합한 비활성 화합물이 촉매 시스템의 제조 중 또는 제조 후 첨가제로서 첨가될 수 있다. 첨가제 대 전이 금속 화합물 (A) 와 철 착물 (B) 의 합의 몰비는 통상적으로 1:1000 내지 1000:1, 바람직하게 1:5 내지 20:1 이다.

[0198] 본 발명의 폴리에틸렌을 제조하기 위해, 에틸렌은 탄소수 3 내지 20, 바람직하게 탄소수 3 내지 10 의 올레핀, 바람직하게 1-알켄 또는 1-올레핀과 상기 기재된 바와 같이 중합된다. 바람직한 1-알켄은 선형 또는 분지형 C3-C10-1-알켄, 특히 선형 1-알켄, 예컨대 에텐, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐 또는 분지형 1-알켄, 예컨대 4-메틸-1-펜텐이다. C4-C10-1-알켄, 특히 선형 C6-C10-1-알켄이 특히 바람직하다. 또한 다양한 1-알켄의 혼합물을 중합하는 것이 가능하다. 에텐, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐 및 1-데센으로 이루어진 군으로부터 선택된 1-알켄 하나 이상을 중합하는 것이 바람직하다. 하나 초과의 공단량체를 사용하는 경우, 바람직하게 하나의 공단량체는 1-부텐이고, 두번째 공단량체는 C5-C10-알켄, 바람직하게 1-헥센, 1-펜텐 또는 4-메틸-1-펜텐이고; 에틸렌-1-부텐-C5-C10-1-알켄 삼원공중합체는 하나의 바람직한 구현예이다. 바람직하게 폴리에틸렌 중 상기 공단량체의 중량비는 바로 그 %LT 피크 분획 또는 하나의 %LT 피크 분획 (the or one % LT peak fraction)에 해당하고 전이 금속 촉매 A) 에 의해 합성된 첫번째 생성물 분획 중에서 0.1 내지 20중량%, 전형적으로 적어도 약 5-15% 의 범위 내이다.

[0199] 에틸렌을 1-알켄과 중합하는 본 발명의 공정이 -60 내지 350℃, 바람직하게 0 내지 200℃, 특히 바람직하게 25 내지 150℃ 범위의 온도에서, 0.5 내지 4000 bar, 바람직하게 1 내지 100 bar, 특히 바람직하게 3 내지 40 bar 의 압력 하에서 통상적으로 공지된 공업적 중합 방법을 사용하여 실시될 수 있다. 이 중합은 대량으로, 현탁액으로, 기상으로 또는 초임계 매질 중에서 공지된 방식으로 올레핀의 중합에 사용되는 통상의 반응기 내에서 실시될 수 있다. 이는 배치식 또는 바람직하게 연속식으로 하나 이상의 단계에서 실시될 수 있다. 튜브 반응기 또는 오토클레이브 내의 고압 중합 공정, 용액 공정, 현탁 공정, 교반 기상 공정 및 기상 유동층 공정이 모두 가능하다.

[0200] 상기 중합은 배치식으로, 예를 들어 교반 오토클레이브에서, 또는 연속식으로, 예를 들어 튜브 반응기, 바람직하게 루프 반응기에서 실시될 수 있다.

[0201] 상기한 중합 공정 중에서, 특히 기상 유동층 반응기에서의 기상 중합, 특히 루프 반응기 및 교반 탱크 반응기에서의 용액 중합 및 현탁 중합이 바람직하다. 기상 중합은 일반적으로 30 내지 125℃의 범위 내에 압력 1 내지 50 bar 에서 실시된다.

[0202] 기상 중합은 또한 축합 또는 고도의 축합된 방식으로 실시될 수 있으며, 이때 순환 기체의 일부는 이슬점 미만으로 냉각되고, 2상 혼합물로서 반응기로 재순환된다. 더욱이, 다구역 반응기를 사용하는 것이 가능하며, 이때 두 중합 구역은 서로 연결되고, 중합체는 이들 두 구역을 교대로 여러번 통과한다. 상기 두 구역은 또한 상이한 중합 조건을 가질 수 있다. 상기 반응기는 예를 들어, WO 97/04015 에 기재되어 있다. 더욱이, 몰 질량 조절제, 예를 들어 수소, 또는 통상의 첨가제, 예컨대 정전기방지제가 또한 중합시 사용될 수 있다. 수소 및 온도 증가로 인해 통상적으로 z-평균 몰 질량이 더 낮아짐으로써, 본 발명에 따라 수소에 반응성이고 그 활성이 수소에 의해 조절되고 조절가능한 단일 부위 전이 금속 착물 촉매 A) 만이 유일하게 바람직하다.

[0203] 바람직하게 단일 반응기 내의 본 발명의 폴리에틸렌의 제조는 에너지 소모를 줄이고, 후속적 배합 공정을 필요

로 하지 않으며, 각종 중합체의 분자 중량비 및 분자량 분포의 간단한 조절을 가능하게 한다. 추가로 폴리에틸렌의 양호한 혼합이 달성된다. 바람직하게, 본 발명에 따라, 본 발명의 폴리에틸렌은 예를 들어 2축 압출기 (예를 들어, 압출기 ZSK 240, Werner & Pfleiderer; 전단변형을 낮게 유지하기 위해 8-12 t/h에서 최대 227 회전/분 - 체판을 통한 수조로의 실제 펌프질은 압출기에 연결된 기어형 펌프에 의해 달성됨) 로 60-70℃ 에서 200-250℃ 로 점차적으로 느리게 가열시켜 분말화된 반응 생성물의 추가의 템퍼링 (tempering) 단계 이후 최적으로 달성되고, 이 방법으로써 점진적인 가열에 의해 5개의 구역에서 분말을 용융시키고; 후속하는 6-14개의 구역을 47 bar 에서 수증기에 의해 가열한다. 더욱 바람직하게, 템퍼링 처리는 온도 또는 피크 온도 범위 60-150℃ 에서, 바람직하게는 DSC 프로파일의 피크 온도가 안정되고 더 이상 변동하지 않을 때까지 실시된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0204] 하기 실시예는 본 발명을 예시하지만 본 발명의 범위를 제한하지는 않는다.

[0205] **실시예**

[0206] 대부분의 특정 방법은 상기에서 이미 설명하였거나 언급한 바 있다. NMR 샘플을 비활성 기체 하의 튜브에 넣고, 적절한 경우 용융시켰다. 용매 신호는 1H- 및 13C-NMR 스펙트럼에서 내부 기준 역할을 하였고, 이들의 화학적 이동을 TMS 에 대한 값으로 전환시켰다.

[0207] 탄소수 1000 당 분기수를, [James. C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989)] 에 의해 기재된 바와 같이, 13C-NMR 에 의해 구하고, 탄소수 1000 당 CH3 기수의 총 함량을 기준으로 한다. CH3 보다 큰 측쇄, 특히 에틸, 부틸 및 헥실의 측쇄의 탄소수 1000 당 분기수를 마찬가지로 이 방식으로 구한다. 개별 중합체 질량 분획의 분기화도는 13C-NMR 과 함께 Holtrup 방법 (W. Holtrup, Makromol. Chem. 178, 2335 (1977)) 에 의해 결정된다. 중합체의 13C-NMR 고온 스펙트럼을 120 ℃에서 푸리에 변환 모드로 100.61 MHz 에서 작동하는 Bruker DPX-400 분광계에서 획득하였다. 피크 Sδδ [CJ. Carman, R.A. Harrington 및 CE. Wilkes, Macromolecules, 10, 3, 536 (1977)] 탄소를 내부 기준으로서 29.9 ppm 에서 사용하였다. 샘플을 120 ℃에서 8% wt/v 농도로 1,1,2,2-테트라클로로에탄-d2 에 용해시켰다. 1H-13C 커플링을 제거하기 위해 CPD (WALTZ 16), 90° 펄스, 펄스 간 15초 지연으로 하여 각 스펙트럼을 획득하였다. 약 1500-2000 과도신호를 스펙트럼 창 6000 또는 9000 Hz 를 사용하여 32K 데이터 지점에 저장하였다. 스펙트럼은 Kakugo [M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma 및 T. Miyatake, Macromolecule, 15, 4, 1150, (1982)] 및 J. C. Randal, Macromol. Chem Phys., C29, 201 (1989) 를 참고하여 지정하였다.

[0208] 중합체의 용융 엔탈피 (ΔHf) 를 표준 방법 (ISO 11357-3 (1999)) 에 따른 열흐름 DSC (TA-Instruments Q2000) 에서 시차 주사 열량법 (DSC) 에 의해 측정하였다. 샘플 홀더인 알루미늄 팬에 5 내지 6 mg 의 표본을 적재하여 밀봉한다. 이후 샘플을 20 K/분의 가열 속도로 주변 온도에서 200℃ 까지 가열한다 (첫번째 가열). 미결정이 완전히 용융되도록 200℃ 에서 5 분 동안 유지한 다음, 샘플을 20 K/분의 냉각 속도로 -10℃ 로 냉각시키고, 거기서 2분 동안 유지한다. 최종적으로 샘플을 20 K/분의 가열 속도로 -10℃ 에서 200℃ 로 가열한다 (두번째 가열). 기준선을 그린 후, 두번째 실시된 가열의 피크 하의 면적을 측정하고, 융합 엔탈피 (ΔHf) (J/g) 를 상응하는 ISO (11357-3 (1999)) 에 따라 계산한다.

[0209] Crystaf® 측정을 Polymer Char (P.O. Box 176, E-46980 Paterna, Spain) 로부터의 기기에서 1,2-디클로로벤젠을 용매로 사용하여 실시하였고, 데이터를 관련 소프트웨어를 사용하여 처리하였다. Crystaf® 온도-시간 곡선은 특히 적분시 개별 피크 분획의 수량화를 가능하게 한다. 시차 Crystaf® 곡선은 단쇄 분기화 분포의 봉성을 나타낸다. 또한 사용된 공단량체의 유형에 따라 적합한 보정 곡선을 이용함으로써, 수득된 Crystaf® 곡선을 탄소수 1000 당 CH3 기 수로 전환하는 것이 가능하지만 여기서는 수행하지 않았다.

[0210] 밀도 [g/cm^3] 를 ISO 1183 따라 구하였다. 비닐 기 함량은 ASTM D 6248-98 에 따라 IR 에 의해 구한다. 비닐리덴 기의 함량도 마찬가지로, 개별적으로 측정하였다. 필름의 다트 낙하 충격 값을 필름 두께가 25 μm 인 필름인, 기재된 바와 같은 블로운 필름 상에서 ASTM D 1709:2005 방법 A 에 의해 결정하였다. 마찰 계수, 또는 미끄럼 마찰 계수를 DIN 53375 A (1986) 를 따라 결정하였다.

[0211] 적어도 5 장의 10x10 cm 의 필름의 헤이즈 (haze) 를 BYK Gardener Haze Guard Plus Device 에서 ASTM D 1003-00 에 따라 결정하였다. 필름의 투명도 (clarity) 는 적어도 5 장의 10x10 cm 의 필름에 대해 BYK

Gardener Haze Guard Plus Device 상에서 ASTM D 1746 - 03 을 따라 구하고, 보정 셀 77.5 로 보정하였다. 상이한 각도에서의 광택을 적어도 5 장의 필름에 대해 필름 고정용 진공 판을 가진 광택계에서 ASTM D 2457 -03 을 따라 구하였다.

[0212] 몰 질량 분포 및 평균 Mn, Mw, Mz 및 이로부터 유래된 Mw/Mn 의 결정을 DIN 55672-1:1995-02 1995 년 2 월 발행에 기재된 방법을 사용하여 고온 겔 투과 크로마토그래피에 의해 실시하였다. 상기 DIN 표준법과 상이한 조건은 다음과 같다: 용매 1,2,4-트리클로로벤젠 (TCB), 장치 및 용액의 온도 135℃ 및 농도 검출기로서 TCB 와 함께 사용하기에 적합한 PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, Spain) IR-4 적외선 검출기. 상기 방법의 추가 세부 사항에 대해서는 본문에서 상기 추가로 더욱 상세히 제시된 방법 설명을 참조할 수 있고; 소정의 Mark-Houwink 상수에 기초하는 만능 보정법을 적용함으로써, 보정 후 크로마토그래피 실시 중에 소정의 샘플을 첨가하기 위한 부가적인 내부 기준-PE 를 사용하는 것에 관한 추가적 설명과 함께, ASTM-6474-99 로부터 상세하게 잘 이해할 수 있게 추가로 추론할 수 있다.

[0213] 동적 점도 측정은 복합 점도 η^* 와 함께 저장 탄성율 (G') 및 손실 탄성율 (G'') 을 결정하기 위해 실시된다.

Rheometrics RDA II 동적 유량계 등의 콘-평판 유량계 또는 Anton-Paar MCR 300 (Anton Paar GmbH, Graz/Austria) 등의 유사한 이중 평판 유량계에서 중합체 배합물의 동적 (사인곡선적) 변형으로 측정한다. 하기 제시하는 측정을 위해서는 Anton-Paar 유량계 모델이 사용되었다: 우선, 샘플 (과립 또는 분말 형태)을 다음과 같은 측정을 위해 제조한다: 2.2 g 의 재료를 측량하고, 이를 사용해 70x40x1mm 의 성형판 (moulding plate) 을 충전시킨다. 그 판을 프레스에 배치하고, 1 분 동안 20-30bar 의 압력 하에 200 ℃까지 가열하였다. 200 ℃의 온도에 도달시킨 후, 샘플을 100 bar 에서 4 분 동안 가압한다. 가압 시간의 종료 후, 재료를 실온으로 냉각시키고, 플레이트를 그 형틀로부터 제거한다. 가능한 크랙 (crack), 불순물 또는 불균일성에 대한 육안 품질 제어 테스트를 가압시킨 플레이트에서 수행한다. 25mm 직경 및 0.8-1mm 두께의 중합체 디스크를 가압시킨 형틀로부터 잘라내고, 동적 기계적 분석 (또는 주파수 쓸기 (frequency sweep)) 측정을 위해 유량계에 도입한다.

[0214] 주파수의 함수로서 탄성율 (G')/ 점성 (G") 탄성율 및 복합 점도의 측정은 Anton Paar MCR300 응력 조절 회전 유량계에서 수행된다. 상기 장치는 플레이트-플레이트 기하학적 구조, 즉 두 평행 디스크 사이의 표준 갭이 각각 1.000 mm 인 24.975 mm 반경의 두 평행 디스크를 갖추고 있다. 상기 갭에 샘플 ~0.5ml 을 적재하고, 측정 온도 (PE 에 대한 표준: T = 190℃) 에서 가열한다. 용융된 샘플을 테스트 온도에서 5분 동안 유지하여 균질한 용융을 달성한다. 이후 대수적으로 0.01 내지 628 rad/s 의 지점을 취하는 기기를 이용하여 주파수 쓸기를 시작한다.

[0215] 변형 진폭이 0.05 (또는 5%) 인 선형 범위의 주기적 변형이 적용된다. 주파수는 628.3 rad/s (또는 ~100 Hz) 에서 시작하여 8.55 rad/s 까지 다양하고, 저 주파수 범위에서 더 많은 지점이 취해지도록, 4.631 rad/s 내지 0.01 rad/s (또는 0.00159 Hz) 에서 연속되는 극저 주파수 지역에서의 샘플링 속도를 증가시킨다. 변형을 가함으로써 생성된 전단 응력 진폭 및 위상 지연을 획득하고 이를 사용하여 탄성율 및 복합 점도를 주파수의 함수로서 계산한다. 대수적으로 고 주파수에서 저 주파수로 감소하는 주파수 범위에서 지점이 선택되고, 안정된 측정값을 가진 적어도 2-3 개의 진폭이 획득된 이후에 각 주파수 지점에서의 결과를 표시한다.

[0216] 하기 표의 약어:

[0217]

Cat.	촉매
T(poly)	중합 온도
Mw	질량 평균 몰 질량
Mn	수 평균 몰 질량
Mz	z-평균 몰 질량
Mc	얽힘 (entanglement)의 임계 중량
밀도	중합체 밀도
Prod.	1시간 당 사용된 촉매 1 g 당 수득된 중합체로서의 촉매의 생산성 (g)
총-CH3 는 말단 기를 포함한 탄소수 1000 당 CH3-기의 수량이다	
LT%	적분 곡선에서 T< 80℃의 분획으로서 결정된, CRYSTAF®에서 결정된 저온 중량 분획 (도 4 참고)
HT%	적분 곡선에서 T> 80℃의 분획으로서 결정된, CRYSTAF®에서 결정된 고온 중량 분획 (도 4 참고)

[0218] 촉매 시스템의 개별 성분의 제조

[0219] 비스(1-n-부틸-3-메틸-시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드는 Chemtura Corporation 에서 시판된다.

[0220] 2,6-비스[1-(2,4,6-트리메틸페닐이미노)에틸]피리딘을 WO 98/27124 의 실시예 1 과 같이 제조하였고, 염화철(II)과 유사한 방식으로 반응시켜, 2,6-비스[1-(2,4,6-트리메틸페닐이미노)에틸]피리딘 염화철(II)을 WO 98/27124 에 개시된 것과 유사하게 수득하였다.

[0221] 고체 지지체 과립 상 혼합 촉매 시스템의 제조 및 소규모 중합:

[0222] a) 지지체 전처리

[0223] Grace 의 Sylopol XPO-2326 A 인 분무 건조된 실리카 겔을 600℃에서 6 시간 동안 소성함

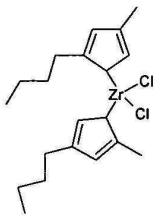
[0224] b) 혼합 촉매 시스템의 제조 및 배치식 중합:

[0225] b.1 혼합 촉매 1

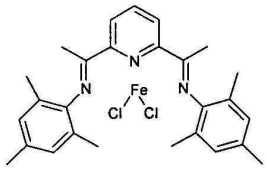
[0226] 2608 mg 의 착물 1 및 211mg 의 착물 2 를 122ml MAO 에 용해시켰다.

[0227] 그 용액을 0℃ 에서 상기 XPO2326 지지체 100.6g 에 첨가하였다 (적재량: 60:4 μmol/g).

[0228] 이후, 촉매 용액을 RT 까지 서서히 가열하고, 2 시간 동안 교반하였다. 196g 의 촉매를 수득하였다. 분말의 색은 아이보리색이었다. 착물 1 의 적재량은 60 micromol/g 이고, 착물 2 의 적재량은 4 micromol/g 이고, Al/(착물 1 + 착물 2) 비는 90:1 mol:mol 이다.

[0229] 

착물 1



착물 2

[0230] 1.7l 오토클레이브 내의 중합:

[0231] 1.7-l-스틸오토클레이브에 입자 크기 > 1mm 의 100g PE-분말 (이를 이미 80℃에서 8 시간 동안 진공 중 건조시키고, 아르곤 분위기 하에 저장하였음) 을 70℃에서 아르곤 하에 충전하였다. 125mg 트리이소부틸알루미늄 (헵탄 중 TiBAl 50 mg/ml), 2 ml 헵탄 그리고 50 mg Costelan AS 100 (헵탄 중 Costelan 50mg/ml) 을 첨가하였다. 5분 교반한 후 촉매를 첨가하고, 촉매 투여 유닛을 2 ml 헵탄으로 헹구었다. 우선, 압력을 70℃에서 질소로 10 bar 까지 증가시킨 후, 20 bar 의 압력을 에틸렌 및 에틸렌에 대해 일정한 비율 0.1 ml/g 으로 공급된 헥센을 이용하여 조정하였다. 70℃에서 20 bar 의 압력을, 중합 동안 에틸렌 및 에틸렌에 대해 일정한 비율 0.1 ml/g 으로 공급된 헥센을 추가로 첨가함으로써 1 시간 동안 일정하게 유지하였다. 한 시간 후에 압력을 풀어주었다. 그 중합체를 오토클레이브에서 제거하고, 체질하여 중합체 층을 제거하였다.

[0232]

중합 실시	Cat.	Cat. [mg]	헥센 [ml]	PE 중합체 수율 [g]	Prod. [g/g]	IV [dl/g]	IR: 비닐기 [1/1000C]	IR: 헥센 [%]
1	1	168	18	155	923	3.06	0.2	4.8

[0233] - b.2 혼합 촉매 2

[0234] 2620 mg 의 메탈로센 착물 1 및 265 mg 의 착물 2 를 138ml MAO 에 용해시켰다.

[0235] 그 용액을 상기 XPO2326 지지체 101 g 에 0℃에서 첨가하였다 (적재량: 60:5 μmol/g).

[0236] 이후, 촉매 용액을 RT 까지 서서히 가열하고 2 시간 동안 교반하였다.

[0237] 196 g 의 촉매를 수득하였다. 분말의 색은 아이보리색이었다. 착물 1 의 적재량은 60 micromol/g 이고, 착물 2 의 적재량은 4 micromol/g 이고, Al/(착물 1 + 착물 2) 비는 90:1 mo/mol 이다.

[0238] 1.7l 오토클레이브 내의 중합:

[0239] 1.7-l-스틸오토클레이브에 입자 크기 > 1mm 의 100g PE-분말 (이를 이미 80℃에서 8 시간 동안 진공 중 건조하고, 아르곤 분위기 하에 저장하였음) 을 아르곤 하에 70℃에서 충전하였다. 125mg 트리이소부틸알루미늄 (헵탄 중 TiBAl 50 mg/ml), 2 ml 헵탄 그리고 50 mg Costelan AS 100 (헵탄 중 Costelan 50mg/ml) 을 첨가하였다. 5 분 교반 후, 촉매를 첨가하고, 촉매 투여 유닛을 2 ml 헵탄으로 헹구었다. 우선, 압력을 70℃에서 질소로 10 bar까지 증가시킨 후, 20 bar 의 압력을 에틸렌 및 에틸렌에 대해 일정한 비율 0.1 ml/g 으로 공급된 헥센을 이용하여 조정하였다. 70℃에서의 20 bar 의 압력을, 중합 중에 에틸렌 및 에틸렌에 대해 일정한 비율 0.1 ml/g 으로 공급된 헥센을 추가로 첨가함으로써 1 시간 동안 일정하게 유지하였다. 한 시간 후, 압력을 풀어주었다. 그 중합체를 오토클레이브에서 제거하고, 체질하여 중합체 층을 제거하였다.

[0240]

중합 실시	Cat.	Cat. [mg]	헥센 [ml]	PE 중합체 수율 [g]	Prod. [g/g]	IV [dl/g]	IR: 비닐기 [1/1000C]	IR: 헥센 [%]
2	2	126	36	298	2365	2.9	0.16	4.3

[0241] - b.3 혼합 촉매 3

[0242] 398.9 mg 의 착물 1 (1, 6mg 25 wt% 용액 톨루엔) 을 유리 플라스크 내의 N2 분위기 하에 충전한 후, 29.8 mg 의 착물 2 를 첨가하고, 두 착물을 17.5 ml MAO 에 용해시켰다.

[0243] 그 용액을 상기 XPO2326 지지체 101 g 에 0℃에서 첨가하였다 (적재량: 65:4 μmol/g).

[0244] 이후, 촉매 용액을 RT 까지 서서히 가열하고, 2 시간 동안 교반하였다.

[0245] 29.5 g 의 촉매를 수득하였다. 분말의 색은 아이보리색이었다. 착물 1 의 적재량은 65 micromol/g, 착물 2 의 적재량은 4 micromol/g 이고, Al/(착물 1 + 착물 2) 비는 85:1 mol/mol 이다.

[0246] 1.7l 기상 오토클레이브 내의 중합:

[0247] A 1.7-l-스틸오토클레이브에 입자 크기 > 1mm 의 100g PE-분말 (80℃에서 8 시간 동안 진공 중 이미 건조하고 아르곤 분위기 하에 저장하였음) 을 아르곤 하에 70℃ 에서 충전하였다. 200mg 이소프레닐알루미늄 (헵탄 중 IPRA 50mg/ml) 그리고 50mg Costelan AS 100 (헵탄 중 Costelan 50mg/ml) 을 첨가하였다. 5 분 교반 후, 촉매를 첨가하고, 촉매 투여 단위를 7 ml 헵탄으로 헹구었다. 우선 아르곤 압력을 70℃에서 10 bar 까지 증가시킨 후, 20 bar 의 압력을 에틸렌 및 에틸렌에 대해 일정한 비율 0.1 ml/g 으로 공급된 헥센을 이용하여 조정하였다. 70℃에서 20 bar 의 압력을, 중합 동안 에틸렌 및 에틸렌에 대해 일정한 비율 0.1 ml/g 으로 공급된 헥센을 추가로 첨가함으로써 1 시간 동안 일정하게 유지하였다. 한 시간 후 압력을 풀어주었다. 그 중합체를 오토클레이브에서 제거하고, 체질하여 중합체 층을 제거하였다.

[0248]

중합 실시	Cat.	Cat. [mg]	헥센 [ml]	PE 중합체 수율 [g]	Prod. [g/g]	IV [dl/g]	IR: 비닐기 [1/1000C]	IR: 헥센 [%]
3	3	148	22	191	1291	2.8	0.12	4.0

[0249] 3개의 혼합 촉매 배치에 의해 제조된 3개의 중합체 b.1, b.2, b.3 은 모두 DSC 에 의한 공단량체 분포에서 이봉성으로 보여질 수 있다.

[0250] 파일럿 규모의 기상 중합

[0251] 중합체를 단일 기상 반응기에서 제조하였고, 상기 기재된 혼합 촉매 1 및 2 를 시험 A) 및 B) 에서 각각 사용하였다. 사용된 공단량체는 1-헥센이다. 질소/프로판은 두 시험에서 비활성 기체로서 사용되었다. 수소를 몰 질량 조절제로서 사용하였다.

[0252] A) 촉매 1 을 안정한 실시를 위해 직경 508mm 의 연속 기상 유동층 반응기에서 실시하였다. 생성물인 표지된 샘플 1 을 제조하였다. 촉매 수율이 > 5 Kg/g (촉매 1 g 당 중합체의 kg) 이었다. 재 (Ash)는 약 0.008 g/100g 이었다.

[0253] B) 촉매 2 를 연속 기상 유동층의 안정한 실시를 위해 직경 219mm 의 연속 기상 유동층 반응기에서 실시하였다. 생성물인 표지된 샘플 2 를 제조하였다. 촉매 수율이 > 5 Kg/g (촉매 1 g 당 중합체의 kg)이었다.

재는 약 0.009 g/100g 이었다.

[0254] 이하, 가공 파라미터를 기록한다:

[0255]

실시	A	B
샘플	1	2
T [°C]	85	85
P [bar]	24	24
C2H4 [Vol%]	57	64
비활성 물질 [Vol%]	40	35
프로판 [Vol%]	35	22
C6/C2 공급량 [Kg/Kg]	0.11	0.095
수소 공급 속도 [L/h]	~15	~1.6
반응기 산출량 [kg/h]	39	5

[0256] 과립화 및 필름 압출

[0257] 중합체 샘플을 스크루 결합 E1H 을 갖는 Kobe LCM50 압출기 상에서 과립화하였다. 원료 처리량은 57 kg/h 이었다. Kobe 의 게이트 위치를 게이트 앞의 융융 온도가 220℃이도록 조정하였다. 기어 펌프의 흡입 압력을 2.5 bar 로 유지하였다. 로터 (rotor)의 회전을 500 rpm.# 으로 유지하였다.

[0258] 2000 ppm Hostanox PAR 24 FF, 1000 ppm Irganox 1010 및 1000 ppm Zn-Stearat 를 폴리에틸렌을 안정화시키기 위해 첨가하였다. 재료 특성을 표 1 및 2 에 나타낸다. 표 2 에는 가공 거동과 관련하여 유동학적 거동 (전단 묽어짐)이 기재되어 있다.

[0259] 필름 취입

[0260] 상기 중합체를 Alpine HS 50S 필름 라인 (Hosokawa Alpine AG, Augsburg/Germany) 상의 블로운 필름 압출에 의해 필름으로 압출하였다.

[0261] 환형 다이의 직경이 120 mm 이고, 갭 너비가 2 mm 이었다. Carlotte-혼합 섹션을 가진 직경 50 mm 의 장벽 스크루 (barrier screw)를 산출량 40 kg/h 과 동등한 스크루 속도로 사용하였다. 190℃ 내지 210℃ 의 온도 프로파일을 사용하였다. HK300 더블 립 쿨러 (double-lip cooler)로 냉각시켰다. 블로우-업 (blow-up) 비는 1:2.5 정도였다. 동결선의 높이는 약 250 mm 였다. 두께 25 μm 의 필름을 수득하였다. 필름의 광학 및 기계적 특성이 표 3 에 요약되어 있다. 플루오로엘라스토머 첨가제는 본 발명의 폴리에틸렌 조성물로 제조된 필름에는 포함되어 있지 않았다. 대조적으로, 비교예에서 사용된 재료로 제조된 필름은 플루오로엘라스토머 (예를 들어 Dyneon GmbH, Kelsterbach/Germany 의 Dynamar™ FX 5920A PPA 와 유사한, 600-800 ppm 의 플루오로엘라스토머-PPA) 와 관례적으로 배합되었다.

[0262] 중합체 생성물의 특성

[0263] 이로써 수득된 재료의 특성이 하기 표 1-3 에 표로서 제시된다. 비교 표준물 (비교예 1) 로서, 시판되는 Luflexen® 18P FAX m- LLDPE (Basell Polyolefine GmbH, Wesseling, Germany 으로부터 시판됨; 이하에, 약어로 18P FAX 로 지칭됨) 는 본 발명에 따른 폴리에틸렌 재료를 제조하기 위해 상기 사용된 것과 동일한 메탈로센 촉매 1 을 단일 촉매로서 단독으로 사용하는 기본적으로 유사한 기상 공정으로 제조되고, 본 출원의 출원인에 의해 판매되는 단봉성 mLLDPE 제품이다.

[0264] 표 1

[0265] 적분 곡선에서 T> 80℃ 에서 분획으로서, wt.-% HDPE 또는 % HT 를 Crystaf® 에 의해 수득하였다 (도 4 참조).

샘플	1	2	비교예 1
IV [dl/g]	2.01	1.95	2.09
GPC Mw [g/mol]	117306	113220	124093
GPC Mn [g/mol]	26942	32252	32027
GPC Mw/Mn	4.35	3.51	3.87
GPC Mz [g/mol]	464421	252789	258945
DSC Tm2 [°C]	121.94	123.04	118.54
DSC 두번째 피크 [°C]	106	105.5	없음
비닐 이중 결합 IR [1/1000C]	0.27	0.2	0.14
부틸 분기 - C6 IR [wt%]	7.7	7.4	6.7
MFR 2.16kg [g/10분]	1.1	1.1	1.0
MFR 5kg [g/10분]	2.9	3.1	2.5
MFR 10kg [g/10분]	6.7	7.3	5.7
MFR 21.6kg [g/10분]	20.0	21.7	16.1
밀도 [g/cm³]	0.9186	0.9202	0.9189
(% HDPE=) % HT (Crystaf >80°C)	15.4	20.1	-

[0266]

[0267] 표 2

[0268]

샘플 1
주파수

[rad/s]	G' [Pa]	G'' [Pa]	|Eta*| [Pas]	d [°]	|G*| [Pa]	Eta*/Eta0
0.01	(13.4)	95.8	9590		95.871	1
0.01847	15.6	168	9120	84.7	168.53	0.950991
0.03413	30.1	300	8830	84.3	301.34	0.920751
0.06305	60.4	529	8440	83.5	531.98	0.880083
0.1165	120	931	8060	82.7	938.76	0.840459
0.2152	229	1630	7640	82	1643.1	0.796663
0.3975	450	2850	7250	81	2883	0.755996
0.7344	870	4930	6820	80	5009.8	0.711157
1.357	1700	8500	6390	78.7	8672.9	0.666319
2.507	3390	14500	5940	76.8	14892	0.619395
4.631	6730	24000	5390	74.3	24946	0.562044
8.555	13500	39200	4840	71	41437	0.504692
15.8	26300	61700	4240	66.9	67037	0.442127
29.2	49200	92700	3590	62	104930	0.374348
53.94	86800	132000	2930	56.7	158120	0.305527
99.65	144000	178000	2300	51.1	228700	0.239833
184.1	223000	226000	1720	45.5	317410	0.179353
340.1	324000	272000	1250	40	423510	0.130344
628.3	452000	312000	874	34.6	549070	0.091137

비교예 1
주파수

[rad/s]	G' [Pa]	G'' [Pa]	|Eta*| [Pas]	d [°]	|G*| [Pa]	Eta*/Eta0
0.01	0.322	72.1	7210	89.7	72.147	1
0.01847	1.43	134	7250	89.4	133.85	1.00554785
0.03413	0.0677	248	7280	90	248.37	1.00970874
0.06305	3.14	459	7290	89.6	459.42	1.0110957
0.1165	17.9	840	7210	88.8	840.38	1
0.2152	54.3	1550	7200	88	1549.6	0.99861304
0.3975	135	2830	7120	87.3	2831	0.98751734
0.7344	381	5150	7030	85.8	5163.8	0.97503467
1.357	1030	9240	6850	83.7	9297.7	0.95006935
2.507	2600	16300	6590	80.9	16520	0.91400832
4.631	6160	27700	6130	77.5	28408	0.85020804
8.555	14100	45900	5610	73	48032	0.77808599
15.8	29700	72500	4960	67.7	78334	0.68793343
29.2	57800	108000	4200	61.9	122640	0.58252427
53.94	103000	152000	3410	55.8	183690	0.47295423
99.65	170000	200000	2640	49.6	262890	0.36615811
184.1	260000	249000	1960	43.7	360060	0.27184466
340.1	373000	292000	1390	38.1	473680	0.19278779
628.3	510000	327000	965	32.7	606010	0.13384189

[0269]

[0270] 본 발명의 중합체는 일반적으로 m-LLDPE 의 가공에서 요구되는 (비교예 1), 가공 보조제인 플루오로엘라스토머

없이 가공될 수 있다. 이 특징은 배합물 중 HDPE (%HT) 성분 때문에 달성된다.

[0271] 개선된 가공성은 비교예 1 과 비교하여 본 발명의 중합체의 유동학적 거동으로 설명될 수 있고, 표 2 및 상응하는 도 1 을 참조할 수 있다. 도 1 은 한 회분의 본 발명의 재료, 및 비교 표준물 (단봉성 m-LLDPE 단독, 본 발명에서 사용된 것과 동일한 지르코노센 촉매) 에 대한 SHI* 값을 곡선으로 그린 것이다. 본 발명의 생성물은 보다 양호한 가공성을 보여준다. 주파수=0.01rad 에서의 점도에 대한 소정의 회전 주파수에서의 SHI*는 항상 비교 중합체의 것보다 적다. 이는 가공 상의 이점을 제공한다. 이 특징은 LCB 의 존재로 인한 것이 아닌데, 그 이유는 도 2 에서 하기 추가로 나타낸 Van Gurp-Palmen Plot (상기 Trinket 등, 2002) 에서 꼬인 부분이 관찰되지 않았기 때문이다. 양호한 가공 특성은 표의 낮은 회전 주파수, 특히 5 rad/s 미만, 더욱 더 1 rad/s 미만에서의 본 발명의 중합체 조성물의 훨씬 더 큰 저장 탄성율 G'(ω) 로부터 특히 명백하고 - 이는 여기서 5 배 증가된 탄성을 가지면서, 표준물의 우수한 다트 낙하 값을 보존하는 본 발명의 폴리에틸렌인 상기 재료의 탄성 특성을 나타낸다.

[0272] 도 3 은 작업 예시에서 사용된 본 발명의 과립화된 폴리에틸렌 재료의 투과전자현미경 (TEM) 사진을 나타내고; 모든 사진에서 하부의 좌측 코너의 스케일링 바 (scaling bar)에 의해 나타내지는 바와 같이 해상도가 좌에서 우로 증가한다. 좌측 사진은 2 내지 3 μm 범위 내에 있는 물체를 구별할 수 있게 하고, 우측 사진은 수십 nm (~50 nm 범위) 차이 나는 물체를 구별할 수 있게 하는 최고 해상도의 사진이다. 구결정 조직은 관찰되지 않는다 (좌측 사진). 보다 고배율에서는 결정성 라멜라 (lamellae) 가 분명하다 (우측 사진). 본 발명의 생성물의 우수한 혼합 특성 (mixing quality)이 분명하다.

[0273] 도 4 는 동일한 샘플의 Crystaf® 도표를 나타내고; 한편 두 개의 상이한 고온 및 저온 피크 분획의 구별은 미분 등고선 그래프 (contour plot) 에서 분명하지만, 피크 모양 뿐만아니라 결정화 온도는 용매 효과로 인해 DSC 분석과 상이할 수 있다. 두번째 그래프 (볼 온 스틱 플롯, ball-on-stick plot) 는 본 발명에 따라 계산된 고온 및 저온 분획의 질량 분획을 기준으로 적분된 형태이고; 임의로, 80℃에서의 움푹 꺼진 부분에 의해 저온 분획으로부터 고온 분획의 한계범위를 정하였다. 따라서 고온 분획에서 주어진 모든 수치는 임의 온도 >80 ℃의 Crystaf 곡선의 적분으로부터 계산되고, 그 반대도 가능하다.

[0274] 표 3 은 폴리에틸렌 샘플 1b 로 제조된 블로운 필름 상에서 수행된 기계적 및 광학 테스트의 테스트 결과를 비교예의 단봉성 재료와 비교하여 나타낸다.

표 3

필름 특성:	1	비교예 1 (LF 18P Fax)
두께 [μm]	25	25
헤이즈[%]	11.1	20.5
광택 60° [%]	80	52
마찰 계수 μ (DIN 53375 A (1986) 에 따른 내부/내부, 차원이 없음)	0.82	2.05
블록킹 개수 70℃ (내부/내부) [N]	77	70
다트 낙하 충격 값 (DDI) [g] ASTM D1709-A	>1680	>1680
파단시 인장 변형률 기계/가로 방향 [%] ISO 527 R-D	499/524	869/933
Elmendorf 인열 강도 기계/가로 방향 [g/Layer] ISO 6383-2	480/760	339/461

[0275]

[0276] 본 발명에 따른 폴리에틸렌 조성물로 제조된 필름은 DIN 53375 에 따른 마찰 계수를 1.90 미만, 바람직하게 1.60 미만, 더욱 바람직하게 1.30 미만, 가장 바람직하게 1.00 미만 및/또는 1.00 내지 0.30 범위 내로 가진다.

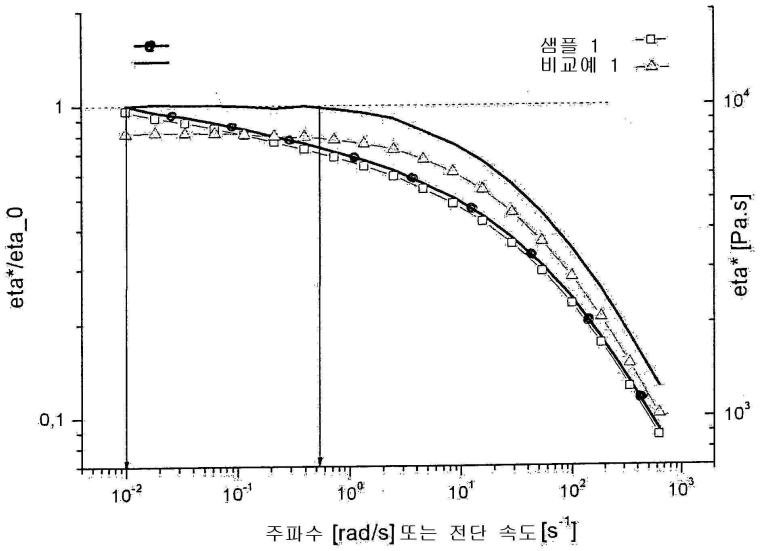
특히 바람직하게, 본 발명의 재료는 플루오로엘라스토머의 부재 하에 제조된 필름의 마찰 계수에 대해 상당히 낮고 현저한 수치를 달성하게 한다. 폴리에틸렌 재료 및/또는 이들로 제조된 필름은 마찰 감소 또는 블록킹방지제를 실질적으로 포함하지 않고, 특히 플루오로엘라스토머 첨가제를 포함하지 않거나 실질적으로 포함하지 않는다. 본 발명의 개념 내의 마찰 감소제 (다르게는 폴리올레핀 가공 보조제 (PPA)라고도 불림)는 블로운 필름의 마찰 계수 감소시킬 수 있는 첨가제를 의미한다. 상기 제조된 비교용 샘플은 항상 특히 필름 가공 속도 ≥40 kg/h 에서 비교용 샘플의 기계적 및 광학 특성을 추가로 악화시킬 수 있는 그밖에 불가피한 용

융 파괴 현상을 방지하기 위한 상기 첨가제를 포함하였다. 특정 규제 조직이 적어도 일부 식료품, 생활/미용 및 약학 용도에 있어서 상기 첨가제의 존재를 선호하지 않는다는 점에서, 이는 우수한 성과이다. 추가로 특히 식료품용 용품에 대한 관심과 공청회가 증가하고 있다.

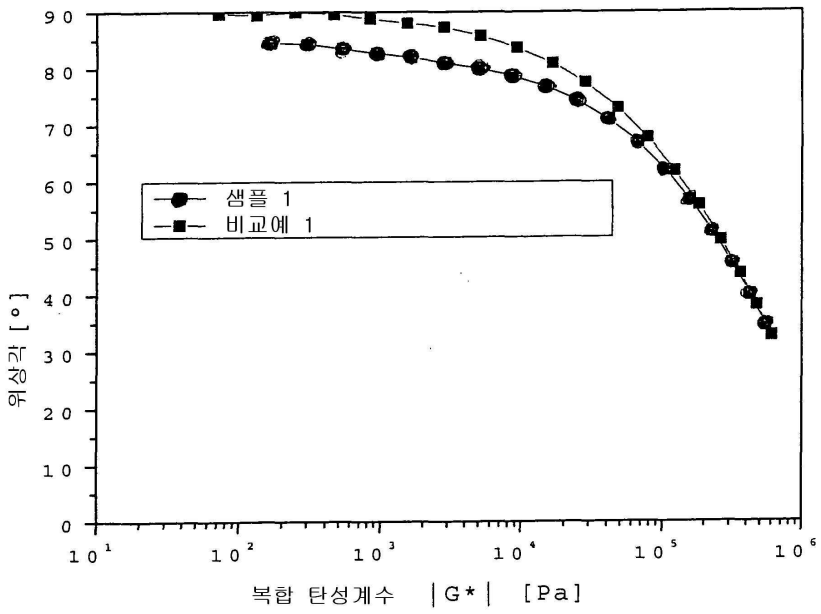
[0277] 또한, 우수한 기계적 내충격성을 유지하면서 가공 특성이 매우 개선된 본 발명의 폴리에틸렌의 추가로 첨가된 이점은 플루오로엘라스토머 첨가제가 대부분의 다른 종류의 폴리올레핀 첨가제와 상용가능한 한편, 안료 또는 블록킹방지제 등의 특정 재료는 중합체 중의 플루오로탄소-엘라스토머 가공 첨가제와 부정적으로 상호작용하는 것으로 알려져 있다는 점이다 (Rudin 등, 1985, J. Plast. Film Sheet I (3): 189, Fluorocarbon Elastomer Proceeing Aid in Film Extusion of LLDPEs; B. Johnson and J. Kunde, SPE ANTEC 88 Conference Proceedings XXXIV :1425 (1988), The Influence of Polyolefin Additives on the Performance of Fluorocarbon Elastomer Process Aids). 따라서, 플루오로엘라스토머 첨가제에 대한 요구 없이 재료의 가공 거동의 개선은, 타협하지 않고도 요구되는 기타 첨가제를 자유롭게 선택할 수 있게 한다.

도면

도면1

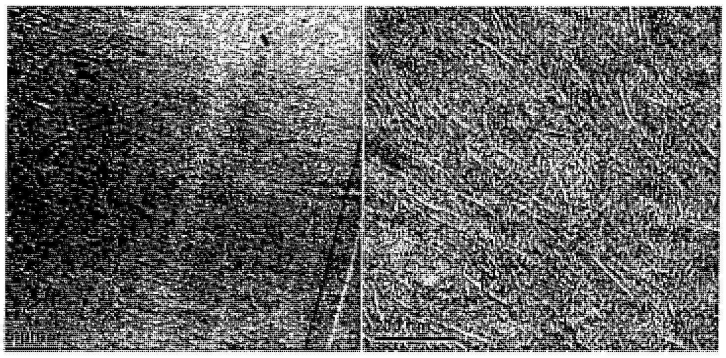


도면2



도면3

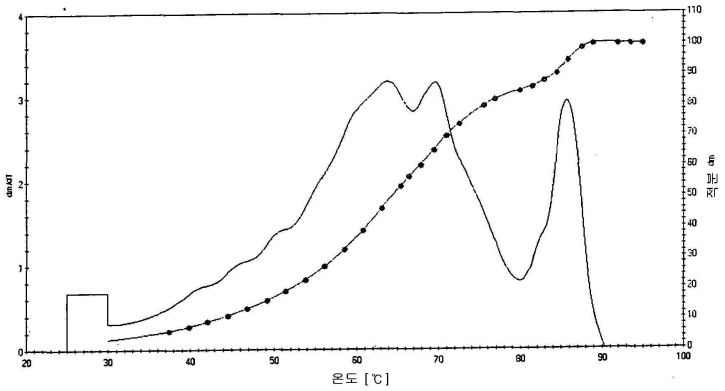
TEM: 샘플 2



좌측 : 5 μm 스케일 바　　우측 : 200 nm 스케일 바

도면4

샘플 1 :

—— 미분 CRYSTAF® 분포 dm/dT

•—•—• 적분 CRYSTAF® 분포 ∫ dm