(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 2/40
C08F 2/40

(45) 공고일자 2004년03월30일
(11) 등록번호 10-0389180
(24) 등록일자 2003년06월16일

(21) 출원번호	10-1996-0705340	(65) 공개번호	10-1997-0702299
(22) 출원일자	1996년09월24일	(43) 공개일자	1997년05월13일
번역문제출일자	1996년09월24일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1995/003348	(87) 국제공개번호	WO 1995/26370
(86) 국제출원일자	1995년03월24일	(87) 국제공개일자	1995년10월05일
(81) 지정국	국내특허 : 캐나다 중국 일본 대한민국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 08/218,277 1994년03월25일 미국(US)

(73) 특허권자 엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드
미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200
(72) 발명자 아가피오 아가피오스 카이리아코스
미국 텍사스주 77346 험블 17번 그린 코트 19911
머흘 마이클 엘로이
미국 텍사스주 77345 킹우드 리피 아스펜 코트 5902
레놀라 가리 토마스
미국 텍사스주 77586 씨부르크 싸프 드라이브 4530
(74) 대리인 김창세, 장성구

심사관 : 손창호

(54) 비상용성 중합 촉매들간의 전이방법

요약

본 발명은 비상용성 중합 촉매 시스템간의 전이 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 전형적인 지글러-나타 촉매 시스템을 이용한 올레핀 중합 반응으로부터 메탈로센-올레핀 중합 반응으로 전이시키는 방법에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명은 비상용성 중합 촉매 시스템간의 전이방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 전형적인 지글러-나타 촉매 시스템을 이용한 올레핀 중합 반응을 부피가 큰 리간드 전이 금속 메탈로센 촉매 시스템을 이용한 올레핀 중합 반응으로 전이시키는 방법 및 그 역의 방법에 관한 것이다.

배경기술

상업적인 반응기에서의 올레핀 중합체 제조 공정중, 종종 특정한 성질 및 특징을 갖는 중합체를 제조하는 한가지 유형의 촉매 시스템을 다른 화학적 및/또는 물리적 속성을 갖는 중합체를 제조할 수 있는 다른 촉매 시스템으로 전이시키는 것이 필요하다. 유사한 전형적인 지글러-나타 유형의 촉매간의 전이 또는 상용성이 있는 촉매간의 전이는 일반적으로 쉽게 일어난다. 그러나, 촉매가 상용성이 없거나 또는 다른 유형이면 공정은 전형적으로 복잡하다. 예를 들면, 2가지의 비상용성 촉매인 전형적인 지글러-나타 유형 촉매 및 크롬계 촉매간의 전이에서, 전형적인 지글러 촉매의 일부 성분 또는 조촉매/활성화제는 크롬계 촉매에 해롭게 작용하는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 이들 독성은 크롬 촉매가 중합 반응을 촉진할 수 없게 방해한다.

과거에는, 비상용성 촉매들을 효과적으로 전이시키기 위해, 먼저 촉매화된 올레핀 중합 반응이 당분야에 공지된 다양한 기술로 중단된다. 그런 다음, 반응기를 비우고, 재충전하고, 제 2의 촉매를 반응기에 도입하였다. 이런 촉매 전이는 전이하는 연장된 기간동안 반응기가 중단되어야만 하므로 시간이 걸리고 비용이 든다.

'촉매 파괴' 또는 '촉매 파괴제'란 용어는 촉매의 비활성화를 의미하고, 이는 중합 반응을 부분적으로 또는 완전히 억제할 수 있다. 전형적인 지글러-나타 촉매 시스템을 '파괴'하기 위해서는 저분자량 극성 기체 또는 극성 용액을 사용함이 공지되어 있다. 예를 들면, 유럽 특허원 제 116,917 호는 지글러-나타 촉매 파괴제로서 이산화 탄소 및 알콜의 사용을 개시한다. 미국 특허 제 4,701,489 호는 전형적인 지글러-

나타 촉매 중합 반응을 억제하기위한 물의 사용을 개시한다. 전형적인 지글러-나타 촉매를 파괴하기위해 물 담체, 또는 계면 활성화제로서 폴리글리콜, 에폭사이드, 에틸렌 공중합체, 유기 티탄 화합물, 알콕시 실란, 과산화물, 제올라이트와 같은 고분자량 제품을 사용함이 또한 공지되어있다. 미국 특허 제 4,460,755 호는 지글러-유형의 촉매에 의한 중합 반응을 크롬계 촉매에 의해 촉매되는 중합 반응으로 전이시키는 방법을 개시한다. 이 특정한 전이 방법은 물리적 또는 화학적 수단에 의해 지글러-유형 촉매와 상호작용하는 하이드록실 함유 화합물을 이용한다.

최근에, 전형적인 지글러-나타 촉매 방법에 의한 제품이 갖는 우수한 물리적 및 화학적 특징을 갖는 폴리올레핀을 제조하기위한 중합 반응에 메탈로센 형 촉매 시스템이 사용되고 있다.

다양한 공지된 메탈로센 촉매 파괴제가 있다. 예를 들면, 메탈로센/알룸옥산계 촉매 시스템에 대한 촉매 파괴제는 메탄올 및 n-부탄올을 포함한다. 1992년 9월 3일자로 공개된 PCT 공개 공보 제 WO 92/14766 호는 고압 중합 반응에서 메탈로센계 촉매에 대한 휘발성 및/또는 비휘발성 파괴제의 사용을 개시한다.

중합 반응을 중지하고 원래의 촉매 시스템을 제거하기위해 반응기를 비우고 다른 촉매 시스템으로 중합 반응을 다시 개시할 필요가 없는, 비상용성 촉매간의 전이 방법은 매우 이로울 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 중합 반응에서 2개이상의 비상용성 촉매 및/또는 촉매 시스템간의 전이 방법에 대한 것이다. 한가지 양태에서, 본 발명의 방법은 a) 비상용성 촉매 또는 촉매 시스템중의 하나를 반응기에 도입함을 중단하는 단계; b) 비가역적 촉매 파괴제를 도입하는 단계; 및 c) 반응기에 제 1 촉매 시스템과 상용성이 없는 제 2 촉매 또는 촉매 시스템을 도입하는 단계들을 포함한다.

바람직한 양태에서, 본 발명의 방법은 가역적 촉매 파괴제를 도입하는 단계를 추가로 포함한다.

본 발명의 한가지 양태에서 전형적인 지글러-나타 유형 촉매 시스템에 의해 촉매되는 중합 반응과 메탈로센 유형 촉매 시스템에 의해 촉매되는 중합 반응간의 전이 방법이 제공된다. 바람직한 양태에서, 본 발명의 방법은 연속적이다.

본 발명은 반응기 정지 시간을 최소화하면서 한가지 유형의 생성물의 제조에서 다른 유형의 제조로 반응기를 전이시키기 위한 비상용성 촉매 및/또는 촉매 시스템간의 전이 방법에 관한 것이다.

구체적으로, 전이 방법은 전형적인 지글러-나타 촉매/촉매 시스템과 메탈로센 촉매/촉매 시스템을 전이하는 바람직한 양태에서 기술된다. 본 발명의 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서, '촉매' 및 '촉매 시스템'은 상호 교환가능하게 사용된다.

본 발명의 방법은 기상, 용액상, 슬러리 또는 벌크상 중합 반응에서 사용될 수 있다. 유동화 베드 반응기에서의 기상 중합 반응이 바람직하다.

단량체로부터 중합체를 제조하기위한 종래의 연속 기체 유동화 베드 중합 공정에서, 단량체를 포함하는 기상 스트림은 반응 조건하에서 촉매의 존재하에 유동화된 베드 반응기로 통과한다. 중합체 생성물을 배출시킨다. 또한 순환 기체 스트림이 배출되고, 이는 연속적으로 순환되고 일반적으로 냉각되고, 중합될 단량체를 치환하기에 충분한 추가의 단량체와 함께 반응기로 돌아간다. 한가지 양태에서 순환 기체 스트림이 냉각되어 기체를 형성한 다음 액상 혼합물이 반응기에 도입된다. 기상 방법의 자세한 설명은 본 발명이 응용되는 제한되지 않은 기상 공정을 설명할 목적으로 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 4,543,399 호, 제 4,588,790 호, 제 5,352,749 호, 제 5,028,670 호, 제 5,382,638 호 및 PCT 공개공보 제 WO 94/25497 호 및 제 WO 94/28032 호를 참조하시오.

상용성이 있는 촉매들을 전이할 때에는 수소 및 공단량체에 대한 성능에서 오직 소량의 차이가 존재하지만, 비상용성 촉매로 전이할 때에는, 명확하지 않다. 예를 들면 수소 및 공단량체와 같은 분자량 조절제에 대해 전형적인 지글러-나타 촉매 및 메탈로센 촉매가 극단적으로 상이하게 반응하므로 이들 촉매가 비상용성이 된다. 흔적량의 활성 지글러-나타 촉매는 메탈로센 촉매 반응기 조건하에서는 매우 고분자인 생성물을 생성할 것이다. 또한, 특히 연속 전이 공정에서, 2개의 비상용성 촉매간의 상호작용은 미세입자로 언급되는 약 100 미크론 이하의 작은 입자를 다량 생성할 것이다. 이들 미세입자는 오염 및 시이팅과 같은 반응기의 작동 문제를 일으킬 수 있다. 본 출원인은 상기 언급된 문제를 경감시키거나 감소시키는 특히 연속 기상 중합 공정에 유용한 2개이상의 비상용성 촉매간의 전이 방법을 발견하였다.

특히 연속 공정중에서 제 1 촉매를 제 2 촉매로 전이시키는 공정중에, 2개의 촉매간의 상호작용 또는 접촉이 일어날 것을 예상할 수 있다. 상용성 촉매의 경우, 전이는 일반적으로 제 2 촉매의 공급량을 도입하면서 제 1 촉매의 공급을 방해하여 일어난다. 전형적으로 제 1 촉매가 완전히 소비될 때까지는 여러시간이 걸린다. 따라서, 오랜 시간동안 제조되는 수지는 제 1 및 제 2 촉매 둘모두로부터의 혼합물이다.

촉매 상용성

전술한 바와 같이, 상용성 촉매는 단량체 및 공단량체(들)의 종결 및 삽입의 역학이 유사하고/하거나 서로 해로운 상호작용을 하지 않는 촉매이다.

본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서 '비상용성 촉매들'은 하기중 하나이상을 만족시키는 촉매들이다: 1) 서로의 존재가 촉매 중의 하나이상의 활성을 50%이상 감소시키는 촉매들, 2) 동일한 조건하에서 촉매 중의 하나가 시스템중의 임의의 다른 촉매보다 2배이상의 분자량을 갖는 중합체를 생성하는 촉매들; 및 3) 동일한 조건하에서 공단량체의 혼입 또는 반응성 비율이 약 30% 이상 다른 촉매들.

바람직한 양태에서 본 발명의 방법은 특히 전형적인 지글러-나타 촉매와 메탈로센 촉매간의 전이에 관한 것이지만, 본 발명의 공정이 비상용성 촉매들간의 임의의 전이에 응용되는 것이 본 발명의 범위내에 있다. 예를 들면, 전형적인 지글러-나타 촉매 및 크롬 촉매간의 전이 또는 크롬 촉매와 메탈로셀 촉매의 전이 또는 심지어 전형적인 지글러-나타 티탄 촉매에서 지글러-나타 바나듐 촉매로의 전이이다. 본 발명에서는 비상용성 촉매들간의 전이 방향은 제한되지 않지만, 메탈로센 촉매와 비상용성인 임의의 다른 촉

매로부터의 전이가 바람직하다.

당분야의 전형적인 지글러-나타 촉매는 티탄 또는 바나듐 할라이드와 같은 전이 금속 할라이드, 및 전이 금속 할라이드의 활성화제로 사용되는 1족, 2족 또는 3족 금속의 오가노메탈 화합물, 전형적으로 트리알킬알루미늄 화합물을 포함한다. 일부 지글러-나타 촉매 시스템은 알킬 알루미늄 또는 전이 금속과 착물을 형성하는 내부 전자 공여체를 혼입한다. 전이 금속 할라이드는 마그네슘 할라이드에 지지되거나 착물을 형성할 수 있다. 이 활성 지글러-나타 촉매는 실리카 또는 알루미나와 같은 무기 지지체상에 함침될 수 있다. 예를 들면 참고로 본원에 인용된 미국 특허 제 4,460,755 호에 개시된 크로모센 촉매는 본 특허 명세서에서 또한 전형적인 지글러-나타 촉매로 간주된다. 전형적인 지글러-나타 촉매에 대한 보다 상세한 설명은 예를 들면 미국 특허 제 3,687,920 호, 제 4,086,408 호, 제 4,376,191 호, 제 5,019,633 호, 제 4,482,687 호, 제 4,101,445 호, 제 4,560,671 호, 제 4,719,193 호, 제 4,755,495 호, 제 5,070,055 호를 참조하고, 이들 모두는 참고로 본원에 인용되어 있다.

예를 들면 메탈로센 촉매는 전형적으로 하기 일반식에서 유도되는 부피가 큰 리간드 전이 금속 착물이다:

$$\{[(L^{p})_{m}M(A^{q})_{n}]^{+k}\}h[B'^{-j}]_{i}$$

상기 식에서, L은 M에 결합한 부피가 큰 리간드이고, p는 L의 음전하이고, m은 L의 리간드 수이고, m은 1, 2 또는 3이고; A는 M에 결합하고 M-A 결합사이에 올레핀을 삽입할 수 있는 리간드이고, q는 A의 음전하이고 n은 A의 리간드수이고 n은 1, 2, 3 또는 4이고, M은 금속, 바람직하게는 전이 금속이고, (p x m) + (q x n) + k는 금속 중심의 화학적 산화 상태에 상응하고; k는 탄소상의 전하이고 k는 1, 2, 3 또는 4이고, B'는 바람직하게는 4Å이상의 분자량 직경을 갖는 화학적으로 안정하고 비친핵성인 음이온 착물, j는 B'상의 음전하이고, h는 전하 k의 양이온의 수이고, i는 전하 j의 음이온 수이고, h x k = j x i이다.

임의의 2개의 L 및/또는 A 리간드는 서로 가교 결합될 수 있다. 촉매 화합물은 사이클로펜타디에닐 리간드 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 리간드일 수 있는 2개이상의 리간드 L을 갖는 완전히 샌드위치된 화합물, 또는 사이클로펜타디에닐 리간드 또는 이종 원자로 치환된 사이클로펜타디에닐 리간드, 또는 인데닐 리간드, 벤진데닐 리간드 또는 플루오레닐 리간드 등과 같은 하이드로카빌 치환된 사이클로펜타디에닐 리간드, 또는 전이 금속 원자에 n-5 결합할 수 있는 임의의 다른 리간드인 하나의 리간드 L을 갖는 절반이 샌드위치화된 화합물일 수 있다. 하나이상의 이들 부피가 큰 리간드는 전이 금속 원자에 π-결합되어 있다. 각각의 L은 동일하거나 상이할 수 있는 치환체들의 조합으로 치환될 수 있다. 치환체의 비한정 예는 수소, 또는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환상 알킬, 알케닐 또는 아릴 라디칼 또는 이의 혼합물을 포함한다. 치환체는 수소, 또는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환상 알킬, 알케닐 또는 아릴 라디칼로 또한 치환될 수 있다. L은 부피가 큰 아미드, 포스파이드, 알콕사이드, 아릴옥사이드, 아미드, 카볼리드, 보롤리드, 포르피린, 프탈로시아닌, 코린 및 다른 폴리아조마크로사이클을 포함하지만 이에 한정되지않는 부피가 큰 리간드의 다른 유형일 수 있다. 금속 원자는 4족, 5족 또는 6족 전이 금속, 또는 란탄계 또는 악틴계의 금속이고, 바람직하게는 4족의 전이 금속이다. 아민, 포스핀, 에테르 등과 같은 약한 염기인(이에 한정되지 않는다) 이탈기와 같은 다른 리간드가 전이 금속에 결합할 수 있다. 전이 금속에 추가하여, 이들 리간드는 선택적으로 A 또는 L에 결합한다. 촉매 성분 및 촉매 시스템의 비한정 예는 예를 들면 미국 특허 제 4,530,914 호, 제 4,871,705 호, 제 4,937,299 호, 제 5,124,418 호, 제 5,017,714 호, 제 5,120,867 호, 제 5,278,264 호,제 5,278,119 호, 제 5,304,614 호, 제 5,324,800 호, 제 5,347,025 호, 제 5,350,723 호, 제 5,391,790 호 및 제 5,391,789 호에 개시되어 있고, 이들 모두는 참고로 본원에 인용되어있다. 또한 유럽 특허원 제 0 591 756 호, 유럽 특허원 제 0 520 732 호, 유럽 특허원 제 0 420 436 호, 제 WO 91/04257 호, 제 WO 92/00333 호, 제 WO 93/08221 호, 제 WO 93/08199 호 및 제 WO 94/01471 호는 본원에 참고로 인용되어 있다.

한 양태에서, 본 발명의 활성화된 메탈로센 촉매는 하기 일반식으로 나타나는 촉매 화합물 및 알루미늄 알킬, 알룸옥산, 개질된 알룸옥산 또는 임의의 다른 옥시 함유 오가노메탈 화합물 또는 비 배위 이온 활성화제 또는 그의 혼합물로부터 형성된다:

$$(L^{p})_{m}M(A^{q})_{n}(E^{r})_{o}$$

상기식에서, L, M, A 및 p, m, q 및 n은 상기 정의된 바와 같고, E는 하이드로카빌, 수소, 할라이드 또는 임의의 다른 음이온 리간드와 같은(이에 한정되지 않는) 음이온성 이탈기이고, r은 E의 음전하이고, o는 E 리간드의 수이고 (p x m) + (q x n) + (r x o)가 금속 중심의 화학적 산화 상태와 같게 되도록 o는 1, 2, 3 또는 4이다.

또한, 본 발명의 촉매 성분은 모노사이클로펜타디에닐 이종원자 함유 화합물을 포함한다. 이 이종원자는 알룸옥산, 개질된 알룸옥산, 비배위 이온 활성화제, 루이스산 또는 그의 혼합물중 하나로 활성화되어 활성 중합 촉매 시스템을 형성한다. 이들 촉매 시스템의 유형은 예를 들면 PCT 공개 공보 제 WO 92/00333 호, 제 WO 94/07928 호 및 제 WO 91/04257 호, 제 WO 94/03506 호, 미국 특허 제 5,057,475 호, 제 5,096,867 호, 제 5,055,438 호, 제 5,198,401 호, 제 5,227,440 호 및 제 5,264,405 호 및 유럽 특허원 제 0 420 436 호에 개시되어있고, 이들 모두는 본원에 참고로 인용되어 있다. 또한 모두가 본원에 참고로 인용되어있는 미국 특허 제 5,604,802 호, 제 5,145,819 호, 제 5,149,819 호, 제 5,243,011 호, 제 5,239,022 호, 제 5,276,208 호, 제 5,296,434 호, 제 5,321,106 호, 제 5,329,031 호 및 제 5,304,614 호, PCT 공개 공보 제 WO 93/08221 호, 제 WO 93/08199 호, 제 WO 95/07140 호 및 유럽 특허원 제 0 578 838 호, 유럽 특허원 제 0 638 595 호에 개시되어 있는 메탈로센 촉매 및 촉매 시스템은 본 발명의 범위에 포함된다.

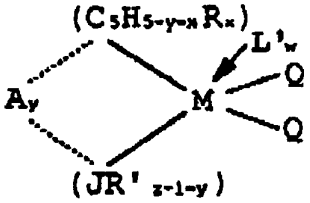
본 발명의 촉매의 바람직한 전이 금속 성분은 4족, 특히 티탄, 지르콘 및 하프이다. 전이 금속은 임의의 화학적 산화 상태일 수 있고, 바람직하게는 +2, +3 또는 +4 또는 그의 혼합이고, 바람직하게는 +4이다.

다른 양태에서, 촉매 성분은 하기 일반식 (I) 중 하나이다:

$(C_5H_{5-d-f}R''_d)_eR'''_fMQ_{g-e}$

상기식에서, M은 4, 5, 6 족 전이 금속이고, 하나이상의 ($C_5H_{5-d-f}R'_d$)는 M에 결합된 치환되지 않거나 치환된 사이클로펜타디에닐 리간드이고, 동일하거나 상이할 수 있는 각각의 R'은 수소 또는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 비치환된 하이드로카빌 또는 그의 혼합물, 또는 2개이상의 탄소 원자가 서로 연결되어 4 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 비치환된 고리 또는 고리 시스템의 일부를 형성하고, R''는 M에 두 개의 ($C_5H_{5-d-f}R'_d$) 고리를 가교결합하거나 하나의 ($C_5H_{5-d-f}R'_d$)를 가교결합하는 탄소, 게르마늄, 규소, 인 또는 질소 원자를 함유하는 하나이상의 라디칼 또는 이의 혼합물이고, 동일하거나 상이할 수 있는 각각의 Q는 하이드라이드, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 비치환되는 하이드로카빌, 할로겐, 알콕사이드, 아릴옥사이드, 아미드, 포스피드 또는 임의의 다른 1가 음이온 리간드 또는 그의 혼합물일 수 있고; 2개의 Q는 알킬리덴 리간드 또는 사이클로 메탈화된 하이드로카빌 리간드 또는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 다른 2가 음이온 킬레이트 리간드일 수 있고,이때 g는 M의 화학적 산화 상태에 상응하는 정수이고, d는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이고, f는 0 또는 1이고, e는 1, 2 또는 3이다.

본 발명의 다른 바람직한 양태에서 촉매 성분은 하기 일반식 (II)이다:



상기 식에서 M은 Ti, Zr 또는 Hf이고, ($C_5H_{5-y-x}R_x$)는 0 내지 5개의 치환체 기 R로 치환된 사이클로펜타디에닐 고리이고, 'x'는 치환도를 나타내는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이고, 각각의 치환체 기 R은 독립적으로 C_1-C_{20} 하이드로카빌 라디칼, 하나이상의 수소 원자가 할로겐 원자로 치환되는 치환된 C_1-C_{20} 하이드로카빌 라디칼, 메탈로이드가 주기율표의 14족에서 선택되는 C_1-C_{20} 하이드로카빌 치환된 메탈로이드 라디칼, 및 할로겐 라디칼이고, 또는 ($C_5H_{5-y-x}R_x$)은 사이클로펜타디에닐 고리이고, 이때 2개의 인접한 R-기는 연결되어 C_4-C_{20} 고리를 형성하여 인데닐, 테트라하이드로인데닐, 플루오레닐 또는 옥타하이드로플루오레닐과 같은 포화 또는 포화되지않은 폴리사이클릭 사이클로펜타디에닐 리간드가 된다.

(JR'_{z-1-y})은 15족에서 배위수가 3인 원자 또는 주기율표의 16족에서 배위수가 2인 원자이고, 바람직하게는 질소, 인, 산소 또는 황이고, 질소가 바람직하고, 각각의 R'은 독립적으로 하나이상의 수소 원자가 할로겐 원자로 치환된 C_1-C_{20} 하이드로카빌 라디칼로 구성된 군에서 선택된 라디칼이고, y는 0 또는 1이고, 'z'는 원자 J의 배위수이다.

각각의 Q는 독립적으로 할로겐, 하이드라이드 또는 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{30} 하이드로카빌, 알콕사이드, 아릴옥사이드, 아미드 또는 포스피드와 같은 임의의 1가 음이온 리간드이고, 단 2개의 Q는 알킬리덴, 사이클로메탈화된 하이드로카빌 또는 임의의 다른 2가 음이온 킬레이팅 리간드일 수 있다.

A는 디알킬, 알킬아릴 또는 디아릴 규소 또는 게르마늄 라디칼, 알킬 또는 아릴 포스핀 또는 아민 라디칼, 또는 메틸렌, 에틸렌 등과 같은 하이드로카빌 라디칼과 같은 (이에 한정되지 않는다) 공유결합 가교되는 기를 함유하는 15족 또는 14족 원소이고;

L'은 디에틸에테르, 테트라에틸암모늄 클로라이드, 테트라하이드로푸란, 디메틸아닐린, 아닐린, 트리메틸포스핀, n-부틸아민 등과 같은 루이스 염기이고, w는 0 내지 3의 수이다. 또한, L'은 R, R' 또는 Q중 임의에 결합될 수 있다.

본 명세서에서, '조촉매' 및 '활성화제'란 용어는 상호교환가능하게 사용되고 상기 정의된 바와 같이 전이 금속 화합물들중 임의의 화합물 또는 메탈로센 화합물을 활성화시킬 수 있는 임의의 화합물 또는 성분으로 정의되고, 예를 들면 루이스 산 또는 비배위 이온 활성화제 또는 이온화 활성화제 또는 중성 메탈로센 촉매 성분을 메탈로센 양이온으로 전이시킬 수 있는 다른 화합물이다. 활성화제로서 알룸옥산을 사용하고/하거나 또한 중성 메탈로센 화합물을 이온화시키는 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보란 또는 트리스퍼플루오로페닐 보란 메탈로이드 전구체와 같은 중성 또는 이온성의 이온화된 활성화제를 이용하는 것은 본 발명의 범위에 포함된다.

알룸옥산 및 개질된 알룸옥산을 제조하는 다양한 방법이 있고, 이의 예는 미국 특허 제 4,665,208 호, 제 4,952,540 호,제 5,091,352 호, 제 5,206,199 호, 제 5,204,419 호, 제 4,874,734 호, 제 4,924,018 호, 제 4,908,463 호, 제 4,968,827 호, 제 5,308,815 호, 제 5,329,032 호, 제 5,248,801 호, 제 5,235,081 호, 제 5,157,137 호, 제 5,103,031 호, 제 5,391,793 호, 제 5,391,529 호 및 유럽 특허원 제 0 561 476 호, 유럽 제 B1-0 279 586 호, 유럽 특허원 제 0 594 218 호 및 제 WO 94/10180 호에 개시되어있고, 이들 모두는 본원에 참고로 인용되어 있다.

이온화된 화합물은 활성 양성자, 또는 이온화된 화합물의 나머지 이온에 배위되어 있지 않거나 단지 느슨하게 배위되게 연결된 일부 다른 양이온을 함유할 수 있다. 상기 화합물 등은 유럽 특허원 제 0 570 982 호, 제 0 520 732 호, 제 0 495 375 호, 제 0 426 637 호, 제 500 944 호, 제 0 277 003 호 및 제 0 277 004 호 및 미국 특허 제 5,153,157 호, 제 5,198,401 호, 제 5,066,741 호, 제 5,206,197 호, 제 5,241,025 호, 제 5,387,568 호 및 제 5,384,299 호 및 1994년 8월 3일자로 출원된 미국 특허원 제 08/285, 380 호에 개시되어있고, 모두는 참고로 본원에 인용되어있다. 예를 들면, 알룸옥산 및 이온화 활

성화제의 혼합과 같은 활성화제의 혼합은 또한 발명에서 예상되고, 예를 들면 제 WO 94/07928 호, 1993년 11월 19일자로 출원된 미국 특허 제 08/155,313 호 및 미국 특허 제 5,153,157 호를 참고하고, 이들 모두는 본원에 참고로 인용되어있다.

본 발명의 양태에서 상기 개시된 2개이상의 메탈로센은 혼합되어 본 발명에 유용한 촉매 시스템을 형성한다. 예를 들면, 이들 혼합된 촉매는 본원에 참고로 인용되어 있는 미국 특허 제 5,281,679 호 및 1993년 10월 14일자로 출원된 미국 특허 제 138,818 호에 개시되어 있다. 본 발명의 촉매 시스템의 다른 양태에서, 일반식 (I) 및/또는 (II)의 하나이상의 촉매 성분의 혼합물을 생각할 수 있다. 한 양태에서, 본원에 참고로 인용된 1990년 4월 5일자로 공개된 PCT 공개공보 제 WO 90/03414 호에서 개시된 바와 같이 메탈로센 촉매 성분은 혼합되어 블렌드 조성물을 형성할 수 있다. 둘 모두 참고로 본원에 인용된 미국 특허 제 4,937,299 호 및 제 4,935,474 호에 개시된 바와 같이, 다른 양태에서는 혼합된 메탈로센을 광범위한 분자량 분포 및/또는 다중양식 분자량 분포를 갖는 중합체를 제조하는데 사용할 수 있다.

본 발명의 다른 양태에서, 하나이상의 메탈로센 촉매는 비-메탈로센 또는 전형적인 지글러-나타 촉매 또는 촉매 시스템과 혼합될 수 있고, 그의 비한정 예는 모두 본원에 참고로 인용되어 있는 미국 특허 제 4,701,432 호, 제 5,124,418 호, 제 5,077,255 호, 제 5,183,867 호, 제 5,391,660 호 및 제 5,395,810 호에 개시되어 있다.

본 명세서에서 '담체' 또는 '지지체'는 상호교환가능하게 사용되고, 임의의 지지체 물질일 수 있고, 바람직하게는 활석, 무기성 산화물, 염화 마그네슘과 같은 무기성 클로라이드, 및 폴리스티렌 또는 폴리스티렌 디비닐 벤젠 폴리올레핀 또는 중합성 화합물과 같은 수지성 지지체 물질이거나 임의의 다른 유기 또는 무기성 지지체 물질 등 또는 이의 혼합물이다.

바람직한 지지체 물질은 무기성 산화물 물질이고, 이는 2, 3, 4, 5, 13 또는 14족 금속 산화물을 포함한다. 바람직한 양태에서, 촉매 지지체 물질은 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나 및 그의 혼합물을 포함한다. 다른 무기성 산화물은 단독으로, 또는 실리카, 알루미나 또는 실리카-알루미나 및 마그네시아, 티타니아, 지르코니아 등과 함께 사용될 수 있다.

본 발명의 촉매의 담체는 약 10 내지 약 700㎡/g의 범위의 표면적, 약 0.1 내지 약 4.0cc/g 범위의 공극 부피, 및 약 10 내지 약 500㎛ 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 보다 바람직하게는 약 50 내지 약 500㎡/g의 범위의 표면적, 약 0.5 내지 약 3.5cc/g 범위의 공극 부피, 및 약 20 내지 약 200㎛ 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 가장 바람직하게는 약 100 내지 약 400㎡/g의 범위의 표면적, 약 0.8 내지 약 3.0cc/g 범위의 공극 부피, 및 약 20 내지 약 100㎛ 범위의 평균 입자 크기를 갖는다.

본 발명의 담체의 평균 공극 크기는 전형적으로 10 내지 1000Å, 바람직하게는 50 내지 약 500Å, 및 가장 바람직하게는 75 내지 약 350Å의 범위의 공극 크기를 갖는다.

본 발명의 촉매 시스템은 상기 개시된 바와 같이 다양한 상이한 방법으로 제조될 수 있다. 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 5,317,036 호 및 유럽 특허 제 0 593 083 호를 참조하면, 한 양태에서 촉매는 지지되지않는다. 바람직한 양태에서, 본 발명의 촉매 시스템은 지지된다. 본 발명에 사용된 지지되는 촉매 시스템의 예는 미국 특허 제 4,937,217 호, 제 4,912,075 호, 제 4,935,397 호, 제 4,937,301 호, 제 4,914,253 호, 제 5,008,228 호, 제 5,086,025 호, 제 5,147,949 호, 제 4,808,561 호, 제 4,897,455 호, 제 4,701,432 호, 제 5,238,892 호, 제 5,240,894 호, 제 5,332,706 호, 제 5,346,925 호 및 1993년 10월 14일자로 출원한 미국 특허원 제 138,818 호, 1993년 12월 20일자로 출원한 미국 특허원 제 170,108 호, 1994년 1월 14일자로 출원한 미국 특허원 제 182,244 호, 1994년 4월 26일자로 출원한 미국 특허원 제 233,668 호, 1994년 6월 24일자로 출원한 미국 특허원 제 265,533 호, 1994년 6월 24일자로 출원한 미국 특허원 제 265,532 호, 1994년 7월 7일자로 출원한 미국 특허원 제 271,598 호, 1994년 8월 8일자로 출원한 미국 특허원 제 287,327 호에 개시되어 있고 이들 모두는 참고로 본원에 인용되어 있다.

본 발명의 메탈로센 촉매는 단일 지지체에서 지지될 수 있거나, 하나의 지지체상에서는 메탈로센을, 다른 지지체상에는 사용되는 활성화제를 별개로 지지할 수 있음을 또한 생각할 수 있다.

중합 및 촉매 억제제

제 1 비상용성 촉매의 중합을 억제하기위해, 촉매를 반응기에 주입하는 것을 방해함이 필요하다. 유동화된 베드가 연장된 기간동안 여전히 중합할 수 있는 촉매 입자를 함유하기 때문에, 제 1 촉매의 반응기로의 주입을 중단하는 것은 반응기내에서 일어나는 중합 반응을 신속하게 중단시키지는 않는다. 반응기 내에서의 중합 반응이 일정한 기간동안 지속되더라도, 반응기내의 촉매는 상당한 기간동안은 완전히 비활성화되지않을 것이다.

따라서, 반응기내에서 이들 중합 반응을 실질적으로 종결하기위해서, 중합 억제제 또는 '촉매 파괴제'가 사용된다. 본 명세서에서의 촉매 파괴제는 통상의 중합 상태동안 단량체 또는 공단량체 주입 흐름에 포함될 수 있는 소량의 촉매 파괴제(예를 들면 내부 올레핀)를 포함하지 않는다.

2가지의 일반적인 유형의 중합 억제제가 있다. 먼저, 본 발명에 유용한 가역적인 촉매 파괴제는 예를 들면, 일산화 탄소(CO), 이산화 탄소(CO_2), 내부 올레핀, 2-부텐 등, 내부 디엔, 2-4 헥사디엔 등, 알켄 및 부타디엔 등이지만 이에 한정되지는 않는다. 가역적 촉매 파괴제는 전형적으로 초기에는 일정한 시간동안 촉매 활성 및 중합 반응을 억제하지만 촉매를 비가역적으로 비활성화시키지는 않는다. 실제로, 통상의 중합 조건하에서 일정한 시간후에는 촉매는 재활성화되고 중합이 계속될 것이다. 이들 가역적 촉매 파괴제는 본 발명의 공정에서 임의의 혼합 또는 도입 순서로 사용될 수 있다.

두번째로, 올레핀을 중합하는 촉매의 능력을 비가역적으로 비활성화시키는 비가역적 촉매 파괴제가 있다. 본 발명의 비가역적 촉매 파괴제는 예를 들면, 산소, 물(H_2O), 알콜, 글리콜, 페놀, 에테르, 카보닐 화합물(예를 들면, 케톤, 알데히드, 카복실산, 에스테르, 지방산), 아세틸렌과 같은 알킨, 아민, 니트릴, 질산 화합물, 피리딘, 피롤, 카보닐설파이드(COS) 및 머캅탄을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 이들 비가역적 촉매 파괴제는 본 반응의 공정에서 임의의 혼합 또는 도입 순서로 사용될 수 있다.

하나이상의 이들 가역적 및 비가역적 촉매 파괴제의 혼합물을 반응기에 도입하기전에 혼합할 수 있음은 본 발명의 범주에 들지만, 당분야에 숙련된 이들은 이들 파괴제의 일부가 서로 반응하므로 각각 도입하는 것이 더 낫다는 것을 인식할 것이다. 본 발명의 공정의 바람직한 양태에서, 일단 제 1 비상용성 촉매 주입이 방해되고, 반응기중에서 촉매를 실질적으로 비활성화시키기에 충분한 시간동안 가역적 촉매 파괴제를 도입하고 따라서, 실질적으로 더 이상의 중합이 일어나는 것이 억제된다. 가역적 촉매 파괴제의 사용은 제 1 촉매에 의해 중합이 발생하는 본 발명의 공정이 일어나는 반응기에서 시이팅 및/또는 오염이 발생할 가능성을 감소시킨다. 다른 양태에서는 비가역적 촉매 파괴제를 도입하기전에, 제 1 촉매가 실질적으로 비활성하게 되거나, 다르게 말하면 실질적으로 중합할 수 없게 된다. 본 발명의 바람직한 가역적 촉매 파괴제는 CO 및/또는 CO_2이다. 사용되는 가역적 촉매 파괴제의 양은 반응기의 크기 및 반응기 내의 촉매 및 조촉매의 양 및 유형에 의존한다. 바람직하게는, 본 발명의 가역적 촉매 파괴제는 촉매 전이 금속 화합물의 총 그람 원자수에 기준한 양으로 사용된다. 그러나, 임의의 활성화제 또는 조촉매가 제 1 촉매와 함께 사용되는 경우, 및 상기 활성화제 또는 조촉매가 제 2 촉매와 함께 반응할 수 있는 경우, 가역적 촉매 파괴제는 촉매 전이 금속 성분 및 임의의 활성화제의 총 그램 원자수에 기준한 양으로 사용된다. 한 양태에서 가역적 파괴제는 반응기의 촉매의 전이 금 속의 총 그램 원자수를 기준으로 1 몰 당량 이상, 바람직하게는 2 몰 당량 이상으로 사용된다.

다른 양태에서는, 일단 가역성 촉매 파괴제가 반응기에 도입되면, 약 5 분 내지 24 시간, 바람직하게는 1 내지 12 시간, 보다 바람직하게는 1 내지 6 시간 및 가장 바람직하게는 1 내지 2시간이 지난후 비가역적 촉매 파괴제를 도입한다. 지연 시간은 촉매의 성질 및 양 및 반응기의 부피에 의존한다. 기상 반응기에는 전형적으로 매우 크기가 크고 중합체의 양이 많은 시드 베드가 있다. 따라서, 가역적 촉매 파괴제가 반응기, 특히 반응기 내의 임의의 중합체 제품을 통해 분산되기 위해서는 충분한 시간이 필요하다.

일단 가역적 촉매 파괴제가 반응기내로 도입되면, 바람직한 양태에서는, 비가역적 촉매 파괴제가 반응기로 도입된다. 바람직한 비가역적 촉매 파괴제는 물이다.

사용되는 비가역적 촉매 파괴제의 양이 중요하다. 제 2의 비상용성 촉매를 도입하기전에, 제 1 촉매가 실질적으로 비활성화되어 그자신을 재활성화시키지 못하는 것이 필요하다. 반응기내에 남아있는 과량의 비가역적 파괴제가 반응기로 주입되는 제 2의 비상용성 촉매를 부분적으로 또는 완전히 비활성화시킬 수 있으므로 사용되는 양이 또한 중요하다.

따라서, 바람직한 양태에서, 반응기로 도입되는 비가역적 촉매 파괴제의 양은 비가역적 촉매 파괴제 대 반응기 내에 있는 총 금속 촉매 및 임의의 활성화제의 0.1 내지 1000 몰 비, 바람직하게는 0.1 내지 100, 보다 바람직하게는 약 1 내지 약 10, 보다 더 바람직하게는 약 1 내지 약 5 및 가장 바람직하게는 약 1이상 내지 약 2 미만의 범위이다. 그러나, 임의의 활성화제 또는 조촉매가 제 1 촉매와 함께 사용되는 경우, 및 활성화제 또는 조촉매가 제 2 촉매와 반응할 수 있는 경우, 비가역적 촉매 파괴제는 촉매 전이 금속 성분 및 임의의 활성화제의 총 그램 원자수를 기준으로 한 양으로 사용된다. 다른 양태에서는, 비가역적 촉매 파괴제는 활성 제 1 촉매 전부를 완전히 비활성화시키기에 충분한 100% 내지 125%의 범위의 양으로 사용된다.

다른 양태에서는, 일단 비가역적 촉매 파괴제가 반응기에 약 5 분 내지 약 24 시간, 바람직하게는 약 1 시간 내지 약 12 시간, 보다 바람직하게는 약 1 시간 내지 6 시간 및 보다 바람직하게는 약 1 시간 내지 약 2 시간동안 도입된 후, 전이 공정이 계속된다. 다시 한 번, 노출 기간은 가역적 촉매 파괴제에 대해 언급한 동일한 이유이다.

전형적으로, 본 발명의 공정에서는 반응기에 도입되는 제 2 촉매를 비활성화시키는 불순물, 특히 비가역적 촉매 파괴제가 실질적으로 반응기에 존재하지 않게 하는 것이 중요하다. 따라서, 본 발명의 바람직한 양태에서, 오가노메탈 화합물이 반응기에 도입된다. 오가노메탈 화합물은 비가역적 촉매 파괴제의 일부와 반응하여 파괴제를 반응기에서 쉽게 퍼징되거나 제거될 수 있는 화합물로 전이시킨다. 상기 오가노메탈 화합물은 예를 들면 BX_3(이때, X는 할로겐이다), R_1R_2Mg, 에틸 마그네슘, R_4CORMg, RCNR, ZnR_2, CdR_2, LiR, SnR_4(이때, R은 동일하거나 상이할 수 있는 탄화수소 기이다)를 포함할 수 있다.

유용한 오가노메탈 화합물은 1, 2, 3 및 4족의 오가노메탈 알킬, 알콕사이드 및 할라이드의 화합물들이다. 바람직한 오가노메탈 화합물은 리튬 알킬, 마그네슘 또는 아연 알킬, 마그네슘 알킬 할라이드, 알루미늄 알킬, 규소 알킬, 규소 알콕사이드 및 규소 알킬 할라이드이다. 보다 바람직한 오가노메탈 화합물은 알루미늄 알킬 및 마그네슘 알킬이다. 가장 바람직한 오가노메탈 화합물은 알루미늄 알킬, 예를 들면, 트리에틸알루미늄(TEAL), 트리메틸알루미늄(TMAL), 트리-이소부틸알루미늄(TIBAL) 및 트리-n-헥실알루미늄(TNHAL) 등이다.

한 바람직한 양태에서 오가노메탈은 일반식 $AlR_{(3-a)}X_a$(이때, R은 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 하이드라이드 라디칼이다)의 탄화수소 알루미늄이다. 각각의 알킬 라디칼은 1 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지쇄이다. X는 할로겐이고, 예를 들면, 염소, 브롬 또는 요드이고, 염소가 바람직하고, a는 0, 1 또는 2이다.

만약 TMAL을 사용하고 물이 비가역적 촉매 파괴제로 사용되면, 메틸알룸옥산이 형성되고, 이는 일부 메탈로센 촉매에 대한 바람직한 활성화제이다. 그러나, 보다 바람직하게는 TEAL이 사용된다.

개시 공정

제 1 비상용성 촉매로 중합하는 공정중, 기체가 반응기내에 축적되고, 이는 제 1 촉매가 특히 지글러-나타 촉매일 때 전자 공여체로부터 발생한다. 이들 기체는 전형적으로 제 1 촉매, 특히 제 2 비상용성 촉매에 유해하다. 전형적인 지글러-나타 촉매에 대한 이들 기체는 예를 들면, 테트라하이드로푸란(THF), 에탄올, 에틸 벤조에이트 등을 포함한다. 또한, 가역적 및 비가역적 촉매 파괴제의 도입은 임의의 중합 반응에 유해할 수 있는 부산물을 또한 생성한다.

따라서, 제 2 비상용성 촉매를 도입하기전에, 반응기 내용물은 가압 퍼징으로 당분야에 공지된 과정을 거

친다. 전형적으로 이 방법은 본 발명의 공정중에서 임의의 공기/습도에 민감한 물질을 제거, 퍼징 또는 감소시키는데, 예를 들면 촉매 파괴제 및 그의 부산물 및 반응물의 농도를 낮추는데 사용된다.

일단 이 공정이 종료되면, 제 1 촉매의 직접적인 결과인 반응기 시스템 내의 기체 조성물이 제 2 촉매에 대해 조절된다. 일반적으로 촉매가 공단량체를 얼마나 잘 혼입하였는가에 의존하는, 일정한 밀도 및 용융 지수를 갖는 주어진 제품을 생성하기 위한 주어진 촉매에 대해서, 일정한 기체 조성물이 반응기내에 존재해야만 한다.

일반적으로 기체는 2 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 15개의 탄소원자를 갖는 하나이상의 알파-올레핀(예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 4-메틸펜텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 데센-1의 알파-올레핀) 및 스티렌와 같은 환상 올레핀을 함유한다. 다른 단량체는 극성 비닐, 디엔, 노르보렌, 아세틸렌 및 알데히드 단량체를 포함할 수 있다. 바람직한 양태에서, 기체 조성물은 에틸렌 및 3 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 하나이상의 알파-올레핀을 함유한다.

전형적으로, 기체 조성물은 또한 제조되는 중합체의 용융 지수를 조절하기위해 일정량의 수소를 함유한다. 전형적인 환경에서, 기체는 또한 이슬점 증가 성분을 일정량 포함하고, 기체 조성물의 나머지는 비-압축성 불활성 물질, 예를 들면 질소로 구성된다.

반응기에 도입되는 제 2 촉매에 따라, 공단량체 및 수소 기체 농도와 같은 기체 조성물은 증가되거나 감소될 수 있다. 바람직한 양태에서, 특히 메탈로센 촉매가 본 발명의 공정에서 제 2 촉매로 사용될 때 기체 조성물은 감소된다.

전형적으로 반응물 기체 조성물은 당 분야에 잘 공지된 가압 퍼징 또는 유동 퍼징 공정중의 하나에 의해 상기와 같이 희석된다. 이들 단계동안, 상기 토의된 바와 같이 촉매로부터의 전자 공여자와 같은 불순물이 또한 제거된다. 일단 반응물 농도가 제 2 촉매를 수용하기에 충분히 희석되고 실질적으로 모든 독성물질이 제거되면, 본 발명의 다음 단계에서 제 2 촉매가 도입된다.

바람직한 양태에서, 유동화된 베드는 본 발명의 공정중에 유동화된 조건으로 유지된다.

본 발명의 다른 양태에서, 제 2 촉매를 도입하기전에, 상기 개시된 바와같은 동일하거나 상이한 오가노메탈 화합물을 반응기에 도입한다. 본 명세서에서, 본 발명의 이 단계는 '적정 단계'로 언급된다. 표면 안정화로 언급되는 이 공정의 세부 사항은 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 5,106,926 호에 개시되어있다. 바람직한 양태에서 TEAL 또는 TIBAL 또는 그의 혼합을 사용한다.

일단 베드가 유동화되고 새로운 기체 조성물을 반응기내로 도입하면, 제 2 촉매를 반응 조건하의 반응기로 도입한다.

도면의 간단한 설명

본 발명의 전술한 양태, 특징 및 잇점은 하기 개시된 명세서를 첨부된 도면과 함께 읽을 때 보다 명확해지고 보다 완전히 이해가 될 것이고, 첨부된 도면은:

도 1은 실시예 1에 대한 제조 속도, 촉매 주입 속도 및 TEAL 주입 속도 대 시간의 전이 프로필을 나타낸다.

도 2는 실시예 3에 대한 제조 속도, 촉매 주입 속도 및 TEAL 주입 속도 대 시간의 전이 프로필을 나타낸다.

도 3은 실시예 5에 대한 제조 속도, 촉매 주입 속도 및 TEAL 주입 속도 대 시간의 전이 프로필을 나타낸다.

도 4는 실시예 6에 대한 제조 속도, 촉매 주입 속도 및 TEAL 주입 속도 대 시간의 전이 프로필을 나타낸다.

실시예

본 발명의 더욱 잘 이해하게하기 위해서 본 발명의 실예를 수행하기위한 실제의 시험과 연관하여 하기 실시예가 제공된다.

실시예 1

지글러-나타에서 메탈로센 촉매로의 전이가 본 실시예에 개시되어있다. 이 실시예는 지글러-나타 촉매가 재-개시되는 것을 방해하는 충분한 양의 비가역성 촉매 파괴제를 예시한다. 또한 이들 실시예는 TMAL을 반응기에 첨가함이 본 실시예에서 비가역적 촉매 파괴제인 물을 소거하는 효과적인 방법임을 예시한다. 이는 반응기내에서 메틸 알룸옥산의 형성에 기인한다.

촉매 제조

메탈로센 촉매는 3중량%의 수함량을 갖는 200℃ 실리카에서 제조되었다. 상기 촉매를 135 파운드(61kg)의 실리카와 198.4 파운드(90kg)의 30중량%의 메틸 알룸옥산의 톨루엔 용액을 혼합하여 제조하였다. 추가의 326 파운드(148kg)의 톨루엔을 첨가하고 혼합물을 146° F(63℃)에서 2시간동안 유지시킨 후, 3.65 파운드(1.7kg)의 비스-(n-부틸 사이클로펜타디엔) 지르콘 이염화물 메탈로센을 첨가하고 1시간동안 혼합하였다. 촉매를 따라내고 용매를 헥산과 여러번 교환하였다. 그런다음 135° F(57℃)에서 건조시켜 자유롭게 흐르는 분말로 건조시켰다. 최종 촉매 증량은 200 파운드(91kg)이었다. 최종 촉매는 0.35%의 지르콘 부하량 및 13.2%의 알루미늄 부하량을 가졌다.

지글러-나타 촉매는 염화 티탄, 염화 마그네슘 및 테트라하이드로푸란(THF) 착물을 THF용액으로부터 실리카 지지체에 함침시켜 제조되었다. 실리카는 먼저 600℃에서 탈수시켜 물을 제거하고 트리-에틸 알루미늄으로 화학적으로 처리하여 남은 물을 더욱 제거하였다. 촉매는 이소펜탄 용액중의 트리-n-헥실알루미늄

(TNHAL) 및 디-에틸알루미늄 클로라이드(DEAC)가 첨가되고 건조처리되어 최종 지글러-나타 촉매가 된다. 최종 촉매는 1%의 티탄 함량 및 0.25의 DEAC/THF 몰 비 및 0.30의 TNHAL/THF 비를 가졌다.

[표 1]

중합 조건

	지글러-나타 촉매	메탈로센 촉매
반응기	2.1 ℓ 가압멸균기	2.1 ℓ 가압멸균기
시드 베드	NaCl 150g	NaCl 150g
활성화제	TEAL 1.30 cc(1.98 mmoles)	TEAL 0.4 cc(0.61 mmoles)
촉매	상기 제조된 바와 같은 Ti(지글러-나타) 100㎎ Al/Ti = 100 (몰)	상기 제조된 바와 같은 실리카상의 메탈로센 100㎎
수소	0	0
공단량체	1-헥센	1-헥센
온도	85℃	85℃
시간	60 분	60 분
에틸렌 압력	140psig(965kPa)	75psig(517kPa)
N_2 압력	60psig(413kPa)	75psig(517kPa)
총 반응기 압력	200psig(1380kPa)	150psig(1034kPa)

반응기를 N_2로 1/2시간동안 퍼징하였다. 150g의 탈수된 NaCl을 시드 베드로서 반응기에 도입하였다. 그런 다음, 반응기의 내용물을 헥센-1을 첨가하면서 서서히 교반한 후, TEAL 조촉매를 반응기에 도입하였다. 온도가 83℃일 때, 60psig (413kPa)의 N_2 압력에서 상기와 같이 제조된 지글러-나타 촉매를 에틸렌과 동시에 첨가하였다. 반응기 압력을 에틸렌으로 200psig(1380kPa)으로 조절하였다. 교반기 속도가 400 rpm이 되고, 반응을 진행하였다.

중합후 약 1시간후에, 반응기에서 촉매 및 조촉매를 중합하기에 적절한 양(반응기내에서 Ti 및 Al을 기준으로 2 몰 당량)으로 물을 반응기에 주입하였다. 중합 속도는 곧 0으로 떨어졌고, 이는 지글러-나타 촉매 활성이 억제됨을 나타낸다. 반응이 가역성이 없음을 확인하기 위해 10분간 기다린 후, 0.4cc의 TMAL을 반응기에 첨가하고, 반응기 내부의 H_2O로 전이시켜 MAO를 형성하였다. TMAL과 반응한지 5분 후에, 상기와 같은 메탈로센 촉매를 반응기에 첨가하였다. 상기 표 1에서 개시된 바와 같은 메탈로센 조건하에서 반응기에 메탈로센 촉매를 도입하자 곧 중합이 개시되었다. 전이 공정은 오염없이 매끄러웠다.

실시예 2

지글러-나타에서 메탈로센 촉매로의 전이, 즉, 비스 (n-부틸 사이클로펜타디에닐) 지그콘 이염화물이 본 실시예에서 개시된다. 지글러-나타 촉매를 비활성화시키기위한 임의의 방법을 사용하지 않고 생성물 성질에 미친 악영향 및 오랜 전이 시간을 나타낸다.

촉매 제조

메탈로센 촉매는 실시예 1과 동일하였다. 지글러-나타 촉매 또한 실시예 1과 동일하였다.

유동 베드 중합

중합은 연속 기상 유동화된 베드 반응기에서 수행되었다. 유동화된 베드는 중합체 과립으로 제조된다. 액상 공단량체와 함께 에틸렌 및 수소의 기상 주입 흐름은 티(tee) 배열에서 함께 혼합되고 반응기 베드 하에서 재순환 기체 라인으로 도입된다. 부텐 및 헥센 둘 모두 공단량체로 사용되었다. 트리-에틸 알루미늄(TEAL)이 이소펜탄 담체 용매중의 1중량% 용액으로 이 흐름에 혼합되었다. 에틸렌, 수소 및 공단량체의 각각의 유속은 고정된 조성물 목표를 유지하도록 제어되었다. 에틸렌 농도는 일정한 에틸렌 부분압을 유지하도록 제어되었다. 수소는 일정한 수소 대 에틸렌 몰 비를 유지하도록 제어되었다. 모든 기체의 농도는 재순환 기체 흐름에서 상대적으로 일정한 조성물을 유지하기위해 온-라인 기체 크로마토그래피에 의해 측정되었다.

고형물인 지글러-나타 촉매는 담체로서 정제된 질소를 이용하여 유동화된 베드로 직접적으로 주입되었다. 그의 속도는 일정한 제조 속도를 유지하기위해 조절되었다. 성장하는 중합체 입자의 반응 베드는 제조 주입량의 연속적 흐름 및 반응 영역을 통과하는 재순환 기체에 의해 유동화된 상태에서 유지되었다. 이를 달성하기 위해 1 내지 2ft/sec(0.3m/s 내지 0.6m/s)의 표면적인 기체 속도를 사용하였다. 반응기는 총 300 psig(2049 kPa)의 압력으로 작동되었다. 일정한 반응기 온도를 유지시키기위해, 재순환 기체의 온도

는 중합에 의한 열 발생 속도의 변화를 수용할 수 있도록 연속적으로 조정되었다.

유동화된 베드는 특정한 제품의 제조 속도와 동일한 속도로 상의 일부를 무너뜨려 일정한 높이로 유지되었다. 제품은 일련의 밸브를 통해 고정된 부피의 샴버로 반-연속적으로 제거되고, 이는 동시에 반응기로 돌아온다. 이에 의해 제품이 높은 효율로 제거되고, 동시에 반응하지 않은 기체 대부분이 반응기로 돌아온다. 이 제품을 퍼징해서 증기화된 탄화수소를 제거하고 소량의 습기가 있는 질소 흐름으로 처리하여 잔류한 촉매의 흔적량을 비활성화시킨다.

중합체의 성질은 하기 시험 방법으로 결정된다:

용융 지수: ASTM D-1238 조건 E

밀도: ASTM D-1505

부피 밀도: 수지는 7/8인치 직경의 퓨넬을 통해 400cc의 고정된 부피를 갖는 실린더에 붓는다. 수지의 중량을 400cc로 나누어 측정된 부피 밀도는 g/cc의 단위의 값을 갖는다.

입자 크기: 입자 크기는 일련의 U.S. 표준 시브상에 수득된 물질의 중량을 결정하고 사용한 시브를 기준으로 중량 평균 입자 크기를 결정하여 측정된다.

미세 입자는 120 메쉬 표준 시브를 통과시킨 총 분포의 %로서 정의된다. 이는 120 미크론의 입자 크기 당량을 갖는다. 다량의 미세 입자는 반응 순환 기체 시스템의 시이팅 및 오염을 일으키므로 중요하다. 이는 열 교환 분배기 플레이트를 오염시켜 반응기를 청소하기 위해 중단시키게 한다.

실험 결과

반응기는 정상 상태에서 종래의 지글러-나타 촉매를 사용하여 17의 용융 지수 및 0.9234의 밀도를 갖는 부텐 공중합체를 제조하였다. 작동 조건은 하기와 같고, 표 2를 참조하시오.

[표 2]

작동 조건

촉매	티탄 지글러-나타
Ti(중량%)	0.98
온도(℃)	85
압력(바)	21.7
에틸렌(몰%)	35.1
수소(몰%)	19.0
부텐(몰%)	14.0
TEAL 농도(ppm)	247
베드 중량(kg)	139
생성 속도(kg/Hr)	33
촉매 생산성(kg/kg)	4900
부피 밀도(g/cc)	0.40
평균 입자 크기(미크론)	652
미세 입자(120 미크론 이하의 %)	0.55

전이는 TEAL 농도를 200ppm으로 감소시켜 시작되었다. 2시간후에, 촉매 주입이 중단되고 2중량%의 TEAL 용액의 주입 속도는 100cc/hr로 감소되었다. 일단 반응이 5kg/hr이하로 감소되면, 반응기는 높은 농도의 수소를 제거하기 위해 감압되었다. 그런 다음 반응기 조성물은 신선한 기체가 공급되어 하기 목표로 조절되었다:

에틸렌(몰%) 28

수소(몰%) 0.070(700 ppm)

부텐(몰%) 1.6

그런 다음 촉매를 5g/hr에서 개시하였다. 촉매 공급량은 반응속도를 증가시키기 위해 1g/hr 증가량으로 증가되었다. 초기에는, 반응 속도는 매우 낮았다. 그러나, 일정한 기간 후, 서서히 증가되기 시작했다. 제조 속도 및 촉매 주입 속도는 하기 표 1의 플롯에서 나타난다. 플롯은 촉매 주입 시점부터 반응이 진행됨을 나타낸다. 반응은 초기에 증가되고 약 8시간동안 약 30kg/hr의 정상 상태값에 이른후, 다시 65kg/hr의 속도로 증가되었다. 속도의 급격한 증가는 메탈로센의 지연 반응의 특징이다. 0에서 약 8시간동안의 속도의 초기 요동은 잔류 지글러-나타 촉매에 의한 것이다.

초기 반응이 지글러-나타 촉매에 의한 것이란 사실은 4시간 30분이 경과한 시점에서 생성물의 용융 지수가 0.44dg/10분으로 급격하게 강하됨으로써 확인되었다. 이 강하는 17 MI의 초기 값에서 발생하였고, 매우 높은 분자량의 폴리에틸렌 형성을 나타낸다.

이는 지글러-나타 반응에서 사용된 조건에서 예상되었다. 18시간이 경과한 시점에서 용융 지수는 22에 이르렀다. 메탈로센 촉매의 최종 작동 조건은 46시간후, 용융 지수가 24dg/분 및 밀도가 0.924g/cc에 이른 시점에서 달성되었다. 상응하는 작동 조건은 하기와 같고 하기 표 3을 참고하시오.

[표 3]

작동 조건

촉매	메탈로센
Zr(중량%)	0.35
온도(℃)	86
압력(바)	21.7
에틸렌(몰%)	32.8
수소(몰%)	0.050(502ppm)
부텐(몰%)	2.1
TEAL 농도(ppm)	110
베드 중량(kg)	135
생성 속도(kg/Hr)	37
촉매 생산성(kg/kg)	3500
부피 밀도(g/cc)	0.35
평균 입자 크기(미크론)	590
미세 입자(120 미크론 이하의 %)	3.28

비록 미세 입자가 3.28%의 정상 상태 값에 이르렀지만, 이들은 전이의 초기상태에서의 값보다 훨씬 더 높았다. 13.3% 만큼의 미세입자가 기록되었다. 미세입자는 전이가 시작된 후 24시간에 피크를 이루었고, 이는 제조 속도에서의 증가가 정상 상태 값에 이른 것에 상응한다.

이들 결과는 가역적 또는 비가역적 촉매 파괴제를 사용하지 않고 진행된 전이의 유해한 효과를 나타낸다. 낮은 용융 지수 값은 생성물에서 겔이 과다하게 형성되게 하였다. 많은 미세 입자는 반응기 순환 기체를 오염시켰다.

실시예 3

지글러-나타에서 메탈로센 촉매로의 전이, 즉 비스-(메틸 n-부틸 사이클로펜타디에틸) 지르콘 이염화물이 본 실시예에서 개시된다. 지글러-나타 촉매 파괴제를 비활성화시키기위한 가역적 촉매 파괴제 및 비가역적 촉매 파괴제를 사용하고 더 짧은 전이 시간 및 생성물 성질에 대한 이로운 효과를 나타낸다.

촉매 제조

메탈로센 촉매는 2.8중량%의 수함량을 갖는 200℃ 실리카로부터 제조되었다. 상기 촉매는 52kg의 실리카를 69kg의 30중량%의 메틸 알룸옥산의 톨루엔 용액과 혼합하여 제조되었다. 추가로 98kg의 톨루엔을 추가하고 혼합물을 27℃에서 유지시킨후, 1.5kg의 비스-(메틸 n-부틸 사이클로펜타디엔) 지르콘 이염화물 메탈로센을 첨가하고 1시간동안 혼합하였다. 그런다음 56℃에서 자유롭게 유동하는 분말이 되게 건조시켰다. 최종 촉매 중량은 55kg이었다. 최종 촉매는 0.45%의 지르톤 부하량 및 12.4%의 알루미늄 부하량을 가졌다.

지글러-나타 촉매는 염화 티탄, 염화 마그네슘 및 테트라하이드로푸란(THF) 착물을 THF용액으로부터 실리카 지지체에 함침시켜 제조되었다. 실리카는 먼저 600℃에서 탈수시켜 물을 제거하고 트리-에틸 알루미늄으로 화학적으로 처리하여 남은 물을 더욱 제거하였다. 촉매는 이소펜탄 용액중에 트리-n-헥실알루미늄(TNHAL) 및 디-에틸알루미늄 클로라이드(DEAC)가 첨가되고 건조처리되어 최종 지글러-나타 촉매가 되었다. 최종 촉매는 1%의 티탄 함량 및 0.42의 DEAC/THF 몰 비 및 0.28의 TNHAL/THF 비를 가졌다.

유동화된 베드 중합

반응기 부피가 더 큰 점을 제외하고는 실시예 2에서와 동일한 연속 반응기에서 중합이 수행되었다.

실험 결과

반응기는 종래의 지글러-나타 촉매를 사용한 정상 상태에서 0.7의 용융 지수 및 0.927의 밀도를 갖는 헥센 공중합체를 생성하였다. 작동 조건은 하기와 같고, 하기 표 4를 참조하시오.

[표 4]

작동 조건

촉매	티탄 지글러-나타
Ti(중량%)	1.0
온도(℃)	82
압력(바)	21.7
에틸렌(몰%)	35.0
수소(몰%)	7.34
부텐(몰%)	3.83
TEAL 농도(ppm)	230
베드 중량(kg)	202
생성 속도(kg/Hr)	62
촉매 생산성(kg/kg)	4300
부피 밀도(g/cc)	0.42
평균 입자 크기(미크론)	693
미세 입자(120 미크론 이하의 %)	1.99

전이는 TEAL 농도를 150 ppm으로 감소시켜서 반응기 베드내의 잔류 알킬을 감소시켜서 시작되었다. 2시간 후에, 촉매 주입을 중단하고 반응은 가역적 촉매 파괴제인 일산화 탄소를 800 ppm 주입하여 파괴되었다. 일단 반응이 파괴되면, 비가역적 촉매 파괴제인 물 46그램을 분배기 플레이트 하부의 순환 기체 파이프에 주입하고 30분동안 순환시켰다. 결과적으로 물은 반응기내에서 225 ppm 중량이고 알루미늄 알킬을 포함하는 지글러-나타 활성 촉매 성분 대 물의 1:2의 몰 비에 상응하게 되었다. 일련의 반응기를 감압시켜 반응기에서 수소 농도를 감소시켰다. 그런 다음, 반응기 조성물은 신선한 기체를 도입하여 하기 대상으로 조절되었다:

에틸렌(몰%) 50

수소(몰%) 0.008(80 ppm)

헥센(몰%) 1.1

그런 다음 촉매는 9g/hr에서 시작되었다. 촉매주입량은 반응 속도를 증가시키기 위해 다음 2시간동안 4.5g/hr 증가되었다. 초기에는, 반응 속도가 매우 느렸다. 알루미늄 알킬은 촉매의 베드 내에서의 농도가 350ppm에 이른 4시간 후까지 출발하지않았다. 이 시점에서 베드 중량을 기준으로 50ppm의 TEAL의 '스파이크 (spike)'가 첨가되었다. 반응이 곧 개시되었다. 반응은 촉매 주입후 약 12시간후에 정상 상태에 이르도록 연속되었다. 하기 도 2의 플롯은 촉매 주입 시점부터의 반응의 진행을 나타낸다.

이런 경우에, 용융 지수의 급격한 강하가 없으므로 지글러-나타 촉매에 의한 효과는 없었다. 생성물의 용융 지수는 그의 초기값인 0.61부터 12시간 경과후의 0.75의 최종 값까지 점진적으로 증가되었다. 메탈로센 촉매의 최종 작동 조건은 용융 지수가 0.75dg/분에 이르고 밀도가 0.9238g/cc에 이른 12시간후에 수득되었다. 상응하는 작동 조건은 하기와 같고 표 5를 참조하시오.

[표 5]

작동 조건

촉매	메탈로센
Zr(중량%)	0.45
온도(℃)	79
압력(바)	21.7
에틸렌(몰%)	49.9
수소(몰%)	0.0078(78ppm)
헥센(몰%)	1.05
TEAL 농도(ppm)	55
베드 중량(kg)	192
생성 속도(kg/Hr)	33
촉매 생산성(kg/kg)	1940
부피 밀도(g/cc)	0.422
평균 입자 크기(미크론)	870
미세 입자(120 미크론 이하의 %)	0.45

미세 입자는 실제로 전이하는 동안 평균 1.8에서 0.45%로 감소되었고 이는 증가된 미세 입자 생성이 없음을 나타낸다.

이들 결과는 가역적 및 비가역적 촉매 파괴제를 사용하여 진행된 전이의 이로운 효과를 나타낸다. 낮은 용융 지수 또는 높은 미세입자 둘 모두 형성되지 않았다.

실시예 4

지글러-나타에서 메탈로센 촉매로의 전이, 즉, 비스 (메틸 n-부틸 사이클로펜타디에닐) 지르콘 이염화물이 본 실시예에서 개시된다. 지글러-나타 촉매를 비활성화시키기위해 비가역적 촉매 파괴제로서 물을 사용하고 사용된 물의 양이 중요함을 나타낸다. 너무 소량의 물은 지글러-나타 촉매가 재활성화되게 하여, 결과적으로 다량의 미세 입자 및 매우 높은 분자량을 갖는 중합체(낮은 용융 지수)를 생성시킨다.

촉매 제조

메탈로센 촉매는 실시예 3의 촉매와 동일하였다. 지글러-나타 촉매는 또한 실시예 3과 동일하였다.

유동베드 중합

중합은 실시예 3과 동일한 연속 반응기에서 수행되었다.

실험 결과

반응기는 전형적인 지글러-나타 촉매를 사용한 정상 상태에서 0.5의 용융 지수 및 0.927의 밀도를 갖는 헥센 공증합체를 생성하였다. 작동 조건은 하기와 같고, 하기 표 6를 참조하시오.

[표 6]

작동 조건

촉매	티탄 지글러-나타
Ti(중량%)	1.0
온도(℃)	82
압력(바)	21.7
에틸렌(몰%)	34.8
수소(몰%)	7.31
헥센(몰%)	3.40
TEAL 농도(ppm)	200
베드 중량(kg)	200
생성 속도(kg/Hr)	53
촉매 생산성(kg/kg)	3820
부피 밀도(g/cc)	0.42
평균 입자 크기(미크론)	604
미세 입자(120 미크론 이하의 %)	1.45

전이는 TEAL 농도를 150 ppm으로 감소시켜서 반응기 베드내의 잔류 알킬을 감소시켜서 시작되었다. 9시간 후에, 촉매 주입을 중단하고 반응은 일산화 탄소를 800 ppm 주입하여 파괴되었다. 일단 반응이 파괴되면, 물 20그램을 분배기 플레이트 하부의 순환 기체 파이프에 주입하고 30분동안 순환시켰다. 결과적으로 물은 반응기내에서 100 ppm 중량이고 알루미늄 알킬을 포함하는 지글러-나타 활성 촉매 성분대 물의 1:0.9의 몰 비에 상응하게 되었다. 일련의 반응기를 감압시켜 반응기에서 수소 농도를 감소시켰다. 그런 다음, 반응기 조성물은 신선한 기체를 도입하여 하기 목표로 조절되었다:

에틸렌(몰%) 50

수소(몰%) 0.008(80 ppm)

헥센(몰%) 1.1

에틸렌을 반응기에 도입한 즉시 약간의 반응이 나타났다. 수소 및 헥센의 연속적인 첨가는 축합 반응이 21kg/hr에서 즉시 피크를 이루게 하였다. 메탈로센 촉매를 첨가하지 않고 증가되었다. 동시에 융점은 0.2dg/분으로 감소된 것으로 관찰되었다. 미세 입자는 0.15%로 감소되었다. 그런 다음 반응기는 일산화 탄소로 '파괴'되고 두 번째의 물 21g의 주입을 종료하였다. 농도를 재측정하고 메탈로센 촉매가 개시되었다. 그후 곧 반응기 시이트의 형성으로 반응기를 중단하였다.

이 실시예는 비가역적 촉매 파괴제의 양이 지글러-나타 촉매를 메탈로센 촉매로 효과적으로 전이시키는데 중요함을 나타낸다. 이런 경우와 같이, 비가역적 촉매 파괴제의 양이 너무 낮다면, 지글러-나타 반응은 다시 시작될 것이고 낮은 용융 지수 중합체 뿐만 아니라 반응기의 작동 문제를 일으킬 것이다.

실시예 5

지글러-나타에서 메탈로센 촉매로의 전이, 즉, 비스 (1,3-메틸 n-부틸 사이클로펜타디에닐) 지르콘 이염화물이 본 실시예에서 개시된다. 지글러-나타 촉매를 비활성화시키기위해 물을 사용하고 사용된 물의 양이 중요함을 나타낸다. 이 실시예는 더 높은 농도의 물을 사용하여 실시예 3을 반복한다.

촉매 제조

메탈로센 촉매는 3중량%의 수함량을 갖는 200℃ 실리카에서 제조되었다. 상기 촉매는 3.9kg의 실리카와 4.9kg의 30중량%의 메틸 알룸옥산의 톨루엔 용액을 혼합하여 제조하였다. 추가의 10kg의 톨루엔을 첨가하고 혼합물을 29℃에서 유지시킨후, 113그램의 비스-(1,3-메틸 n-부틸 사이클로펜타디엔) 지르콘 이염화물 메탈로센 성분을 첨가하고 1시간동안 혼합하였다. 촉매를 따라내고 용매를 헥산과 여러번 교환하였다. 그런다음 57℃에서 자유롭게 흐르는 분말로 건조시켰다. 최종 촉매 중량은 5kg이었다. 최종 촉매는 0.42%의 지르콘 부하량 및 10.1%의 알루미늄 부하량을 가졌다.

지글러-나타 촉매는 실시예 3과 동일하였다.

유동화 베드 중합

중합은 실시예 3에서와 동일한 연속 반응기에서 수행되었다.

실험 결과

반응기는 지글러-나타 촉매를 사용한 정상 상태에서 2.1의 용융 지수 및 0.930의 밀도를 갖는 헥센 공중합체를 생성하였다. 작동 조건은 하기와 같고, 하기 표 7을 참조하시오.

[표 7]

작동 조건

촉매	티탄 지글러-나타
Ti(중량%)	1.0
온도(℃)	82
압력(바)	21.7
에틸렌(몰%)	35.2
수소(몰%)	14.1
헥센(몰%)	3.15
TEAL 농도(ppm)	265
베드 중량(kg)	204
생성 속도(kg/Hr)	43
촉매 생산성(kg/kg)	2620
부피 밀도(g/cc)	0.42
평균 입자 크기(미크론)	587
미세 입자(120 미크론 이하의 %)	1.55

전이는 TEAL 농도를 150 ppm으로 감소시켜서 반응기 베드내의 잔류 알킬을 감소시켜서 시작되었다. 10시간후에, 촉매 주입을 중단하고 반응은 일산화 탄소를 800 ppm 주입하여 파괴되었다. 일단 반응이 파괴되면, 물 50그램을 분배기 플레이트 하부의 순환 기체 파이프에 주입하고 30분동안 순환시켰다. 결과적으로 물은 반응기내에서 230 ppm 중량이고 알루미늄 알킬을 포함하는 지글러-나타 활성 촉매 성분대 물의 1:2.2의 몰 비에 상응하게되었다. 일련의 반응기를 감압시켜 반응기에서 수소 농도를 감소시켰다. 그런 다음, 반응기 조성물은 신선한 기체를 도입하여 하기 목표로 조절되었다:

에틸렌(몰%) 50

수소(몰%) 0.008(80 ppm)

헥센(몰%) 0.8

전체 시간동안 아무런 반응도 나타나지 않았고, 지글러-나타 반응이 전체적으로 없음을 나타내었다. 불순물의 소거를 돕고 반응을 보다 쉽게 확립시키기위해 1.2g/hr의 속도로 반응기 주입량의 도입하는 동안 알루미늄 알킬이 또한 개시되었다. 그런 다음 촉매를 20g/hr에서 개시하여, 증가하고 후속적으로 감소될 때까지 여러시간동안 일정하게 유지시켰다. 4시간후에 베드 중량을 기준으로 50ppm의 TEAL의 스파이크가 첨가되었다. 반응이 곧 개시되었다. 반응은 촉매 주입후 약 14시간후에 정상 상태에 이르도록 연속되었다. 하기 도 3의 플롯은 촉매 주입 시점부터의 반응의 진행을 나타낸다.

이 경우에, 용융 지수의 급격한 감소가 없으므로 지글러-나타 촉매에 의한 반응이 없음이 확인되었다. 생성물의 용융지수는 초기값인 2.1에서 점점 감소되어 29시간이 경과한 후에는 최종 대상 값 0.7로 감소되었다. 메탈로센 촉매의 최종 작동 조건은 하기와 같고 표 8을 참고하시오.

[표 8]

작동 조건

촉매	메탈로센
Zr(중량%)	0.42
온도(℃)	79
압력(바)	21.7
에틸렌(몰%)	50.1
수소(몰%)	0.0083(83ppm)
헥센(몰%)	0.91
TEAL 농도(ppm)	125
베드 중량(kg)	203
생성 속도(kg/Hr)	55
촉매 생산성(kg/kg)	3000
부피 밀도(g/cc)	0.44
평균 입자 크기(미크론)	584
미세 입자(120 미크론 이하의 %)	1.44

미세 입자는 전이 공정중에 평균 1.5에서 1.4%로 약간 감소되었고, 이는 미세 입자 생성이 없음을 나타낸다. 이런 결과는 충분한 양의 비가역적 촉매 파괴제로 진행된 전이의 유익한 효과를 확신한다. 낮은 용융 지수 및 다량의 미세 입자는 둘 모두 형성되지 않았다.

실시예 6

지글러-나타에서 메탈로센 촉매로의 전이, 즉, 비스 (1,3-메틸 n-부틸 사이클로펜타디에닐) 지그콘 이염화물이 본 실시예에서 개시된다. TEAL 표면안정화 단계와 함께 반응기 외부의 지글러-나타 촉매를 비활성화시키기위해 물을 사용한다. 본 실시예는 소량의 물이 공기 비활성화와 함께 지글러-나타 촉매를 비활성화시키기위해 사용될 수 있음을 나타낸다.

촉매 제조

메탈로센 촉매는 4.1중량%의 수함량을 갖는 200℃ 실리카에서 제조되었다. 상기 촉매를 104kg의 실리카와 40.8kg의 29중량%의 메틸 알룸옥산의 톨루엔 용액을 혼합하여 제조하였다. 추가의 195kg의 톨루엔을 첨가하고 혼합물을 27℃에서 유지시킨후, 2.8kg의 비스-(메틸 n-부틸 사이클로펜타디엔) 지르콘 이염화물 메탈로센을 첨가하고 1시간동안 혼합하였다. 촉매를 따라내고 용매를 헥산과 여러번 교환하였다. 그런다음 65℃에서 자유롭게 흐르는 분말로 건조시켰다. 최종 촉매 중량은 84kg이었다. 최종 촉매는 0.35%의 지르콘 부하량 및 12.75%의 알루미늄 부하량을 가졌다.

지글러-나타 촉매는 실시예 5와 동일하였다.

유동베드 중합

중합은 실시예 2와 동일한 연속 반응기에서 수행되었다.

실험 결과

반응기는 먼저 145kg의 지글러-나타 중합체의 '시드 베드', 즉 1dg/분의 용융 지수 및 0.918g/cc의 밀도를 갖는 선형 저밀도 폴리에틸렌을 부하하여 준비되었다. 27,000 kg/hr의 제조 속도에서 작동하는 상업적인 규모의 반응기에서 제조되었다. 1.59kg/hr의 양의 증기로 각각의 용기에서 반응기 생성물을 퍼징하여 비활성화시켰다. 이는 58 ppm 중량의 물 함량에 이른다. 이동 기체로서 공기를 사용하여 이동 라인 컨베이어에서 산소 및 물을 함유한 공기에 의해 더욱 비활성화된다. 따라서 알루미늄 알킬 및 활성 지글러-나타 활성 촉매 성분 대 물의 몰비는 1:3.5이다.

전이는 반응기 중합체 베드를 잔류 습도율이 18 ppm 중량으로 건조시켜 개시되었다. 그런 다음, 반응기를 에틸렌으로 부하한 후 250c/hr의 속도로 이소펜탄중의 TEAL 용액 11중량%로 부하하였다. 이는 290 ppm 중량의 총 TEAL 농도에 상응한다. 그런 다음 반응기를 6시간동안 0.5m/초의 속도로 순환시키면서 79℃로 유지시켰다. 이 단계는 알킬 '표면 안정화'로 불린다. 반응기에서 정적 및 반응기 벽에 미세입자가 점착되는 것을 감소시키기위해 사용된다. 온도 프로브를 반응기의 벽에 매우 밀접하게(0.5cm) 부착하여 모니터링될 수 있다. 5℃ 또는 그이하의 반응기 온도인 '냉대'의 형성은 미세 입자가 벽에 점착되었음을 나타낸다. TEAL 표면안정화 단계는 이들 미세입자를 제거하고 이는 냉대가 없어짐에 의해 확인된다.

미세 입자 점착의 추가의 측정은 정적 프로브에 의해 제공된다. 이는 반응기 베드에서 정적을 측정한다.

판독하면 +/- 몇 천 볼트로 매우 다양할 수 있다. 상기 개시된 '냉대'의 형성은 일반적으로 매우 높은 - 정적 판독과 일치한다. TEAL 표면 안정화는 이 정적 판독을 거의 0에 가까운 값으로 감소시킨다.

6시간의 유지 시간후에, 반응기 농도를 하기와 같이 조절하였다:

에틸렌(몰%) 55

수소(몰%) 0.0095(95 ppm)

헥센(몰%) 1.2

5 내지 6g/hr의 촉매와 함께 250cc/hr의 속도로 1중량%의 TEAL 용액을 개시하였다. 촉매 주입을 개시한 지 약 4시간 후에 반응이 나타났다. 반응은 촉매 주입을 개시한지 약 24시간후에 정적 상태에 이를 때까지 계속되었다. 2개의 별개의 추가 TEAL의 주입, 소위 TEAL '스파이크'를 사용하여 반응 속도를 촉진시켰다. 하기 플롯, 도 4는 촉매 주입시점부터 반응의 진행을 나타낸다.

이 경우에 또한 지글러-나타 촉매에 의한 반응이 없었고, 이는 용융 지수의 급격한 감소가 없음에 의해 확인되었다. 생성물의 용융 지수는 초기값인 1.1에서 점점 감소되어 53시간이 경과한 후에는 최종 목표값 0.85로 감소되었다. 메탈로센의 최종 작동 조건은 하기와 같고 표 9를 참고하시오.

[표 9]

작동 조건

촉매	메탈로센
Zr(중량%)	0.35
온도(℃)	79
압력(바)	21.7
에틸렌(몰%)	54.5
수소(몰%)	0.0094(94ppm)
헥센(몰%)	1.19
TEAL 농도(ppm)	186
베드 중량(kg)	145
생성 속도(kg/Hr)	40
촉매 생산성(kg/kg)	3630
부피 밀도(g/cc)	0.44
평균 입자 크기(미크론)	824
미세 입자(120 미크론 이하의 %)	1.44

미세 입자는 전이동안 0.35에서 1.4%로 약간 증가하였고, 정상 상태를 수득하였다. 이들 결과는 다른 방법을 통해 지글러-나타 반응을 영구적으로 '파괴'하여 진행되는 전이의 유익한 효과를 확인한다. 또한 시이팅 및 오염의 개시를 제거하는 TEAL 표면 안정화의 이점을 나타낸다.

본 발명은 특정한 양태를 참고로하여 개시되고 예시되지만, 당분야에 숙련된 이들에게는 본 발명의 본원에 예시되지않은 다양한 방식으로 개실될 수 있음이 인식된다.

예를 들면, 하나이상의 혼합된 촉매에서 하나이상의 비상용성 혼합 촉매로의 전이 및 그 반대의 전이가 본 발명의 범위에 포함된다. 또한 제 1 반응기이내 또는 제 2 반응기 이내 또는 제 1 반응기에 들어가기 전(하나의 반응기가 사용될 때)또는 제 2 반응기(2개이상의 반응기가 일렬로 또는 다르게 사용될 때)에 들어가기 전의 중간 위치에서 본 발명의 공정이 일어나는 하나이상의 반응기를 사용할 수 있음이 또한 예상된다. 이런 이유로 본 발명의 진정한 범위를 결정하기위해서는 첨부된 청구의 범위만을 참고로 해야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 제 1 촉매를 반응기에 도입함을 중단하는 단계;

b) 반응기중의 제 1 촉매의 금속의 총 그램 원자수를 기준으로 약 1몰 당량 이상의 양으로 비가역적 촉매 파괴제를 반응기에 도입하는 단계; 및

c) 제 2 촉매를 반응기에 도입하는 단계를 포함하는,

제 1 촉매에 의해 촉매되는 중합 반응을 제 1 촉매와 비상용성인, 메탈로센 촉매를 포함하는 제 2 촉매에

의해 촉매되는 중합 반응으로 전이시키는 방법.

청구항 2

a) 제 1 촉매를 반응기에 도입함을 중단하는 단계;

b) 가역적 촉매 파괴제를 도입하는 단계;

c) 비가역적 촉매 파괴제를 도입하는 단계; 및

d) 제 2 촉매를 반응기에 도입하는 단계를 포함하는,

제 1 촉매에 의해 촉매되는 중합 반응을 제 1 촉매와 비상용성인 제 2 촉매에 의해 촉매되는 중합 반응으로 전이시키는 방법.

청구항 3

a) 제 1 촉매의 도입을 중단하는 단계;

b) 유동화된 베드와 가역적 촉매 파괴제를 접촉시키는 단계;

c) 유동화된 베드와 비가역적인 촉매 파괴제를 접촉시키는 단계;

d) 유동화된 베드를 오가노메탈 화합물로 적정하는 단계;

e) 제 2 촉매를 반응기에 도입하는 단계를 포함하는,

유동화된 베드를 갖는 하나이상의 반응기에서 일어나는 기상 중합 공정에서 2개이상의 비상용성 촉매로부터 전이시키는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

제 1 촉매가 전형적인 지글러-나타 촉매를 포함하는 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

제 2 촉매가 메탈로센 촉매를 포함하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

비가역적 촉매 파괴제의 양이 반응기증의 제 1 촉매의 금속의 총 그램 원자수를 기준으로 약 2 몰 당량 이상인 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

가역적 촉매 파괴제를 도입함을 추가로 포함하는 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

비가역적 촉매 파괴제의 양이 반응기중의 제 1 촉매의 금속의 총 그램 원자수를 기준으로 약 2 몰 당량 이상인 방법.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

가역적 촉매 파괴제가 CO 및 CO_2로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

단계 (c) 이전에 오가노금속 화합물을 도입함을 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

제 2 항에 있어서,

단계 (b) 및 (c) 가 반응기의 외부에서 수행되고, 단계가 (a), (b), (c) 및 (d) 의 순서로 수행되는 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

제 1 촉매 및 제 2 촉매의 서로의 존재가 제 1 촉매 및 제 2 촉매중 하나의 활성을 50%이상 감소시키는

방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

제 1 촉매 및 제 2 촉매중 하나가 유사한 조건하에서 다른 촉매보다 30%이상 공단량체를 혼입하는 방법.

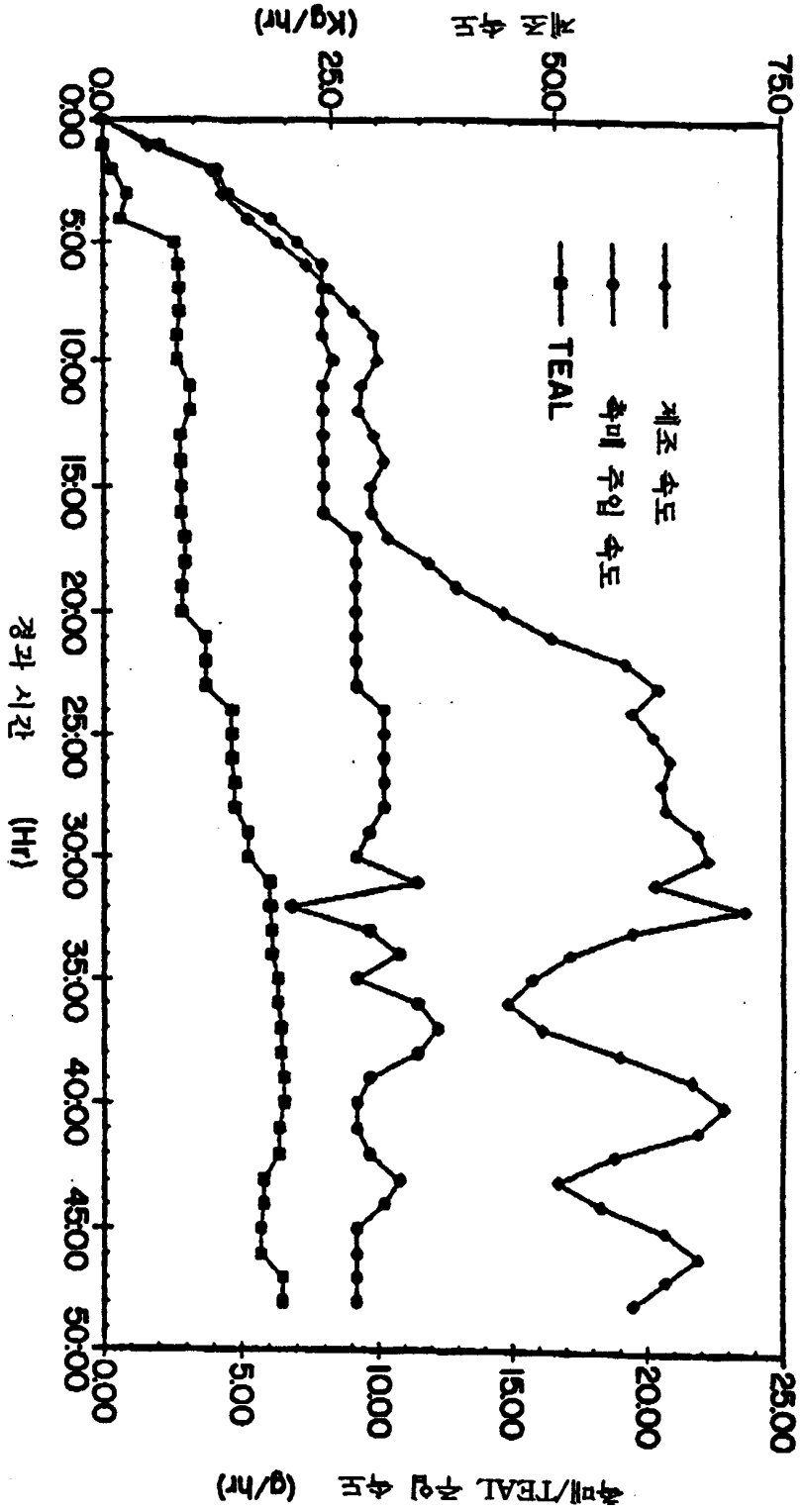
청구항 14

제 3 항에 있어서,

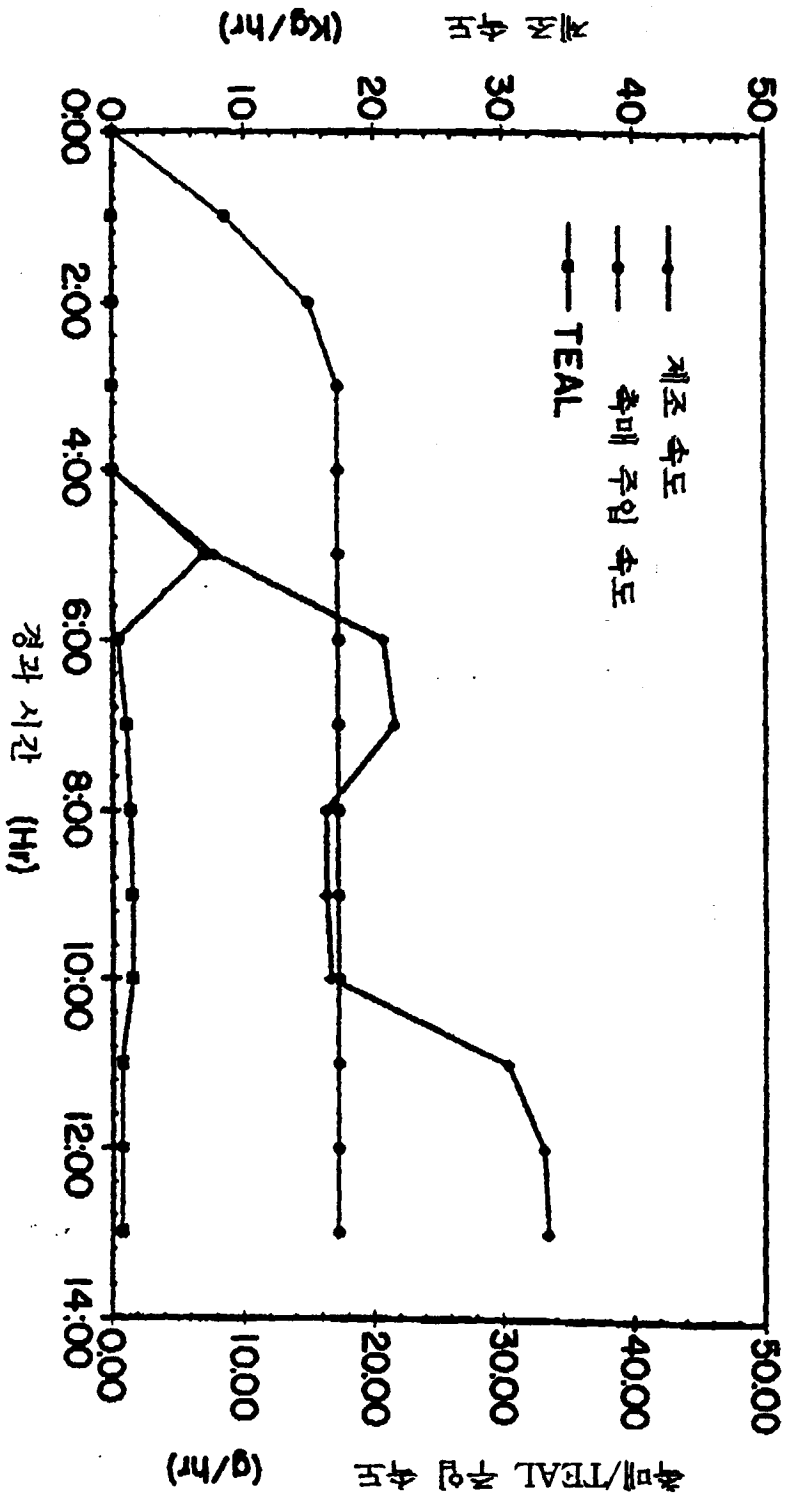
유동화 베드를 전이과정중 유동화된 상태로 유지시키는 방법.

도면

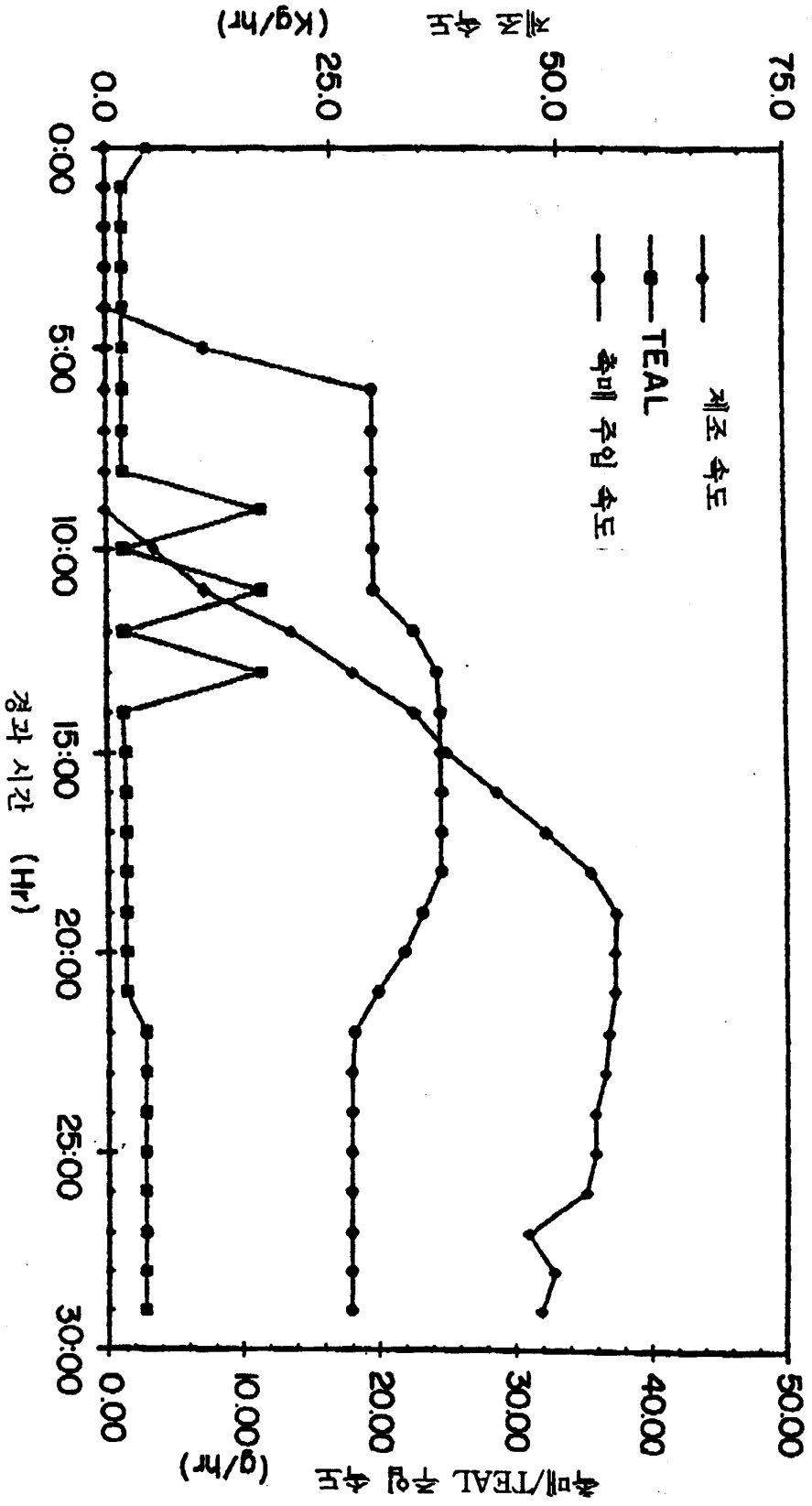
도면1


제조 속도 (Kg/hr)
촉매/TEAL 주입 속도 (g/hr)
경과 시간 (Hr)
제조 속도
촉매 주입 속도
TEAL
0.0
250
500
750
0.00
5.00
10.00
15.00
20.00
25.00
0:00
5:00
10:00
15:00
20:00
25:00
30:00
35:00
40:00
45:00
50:00

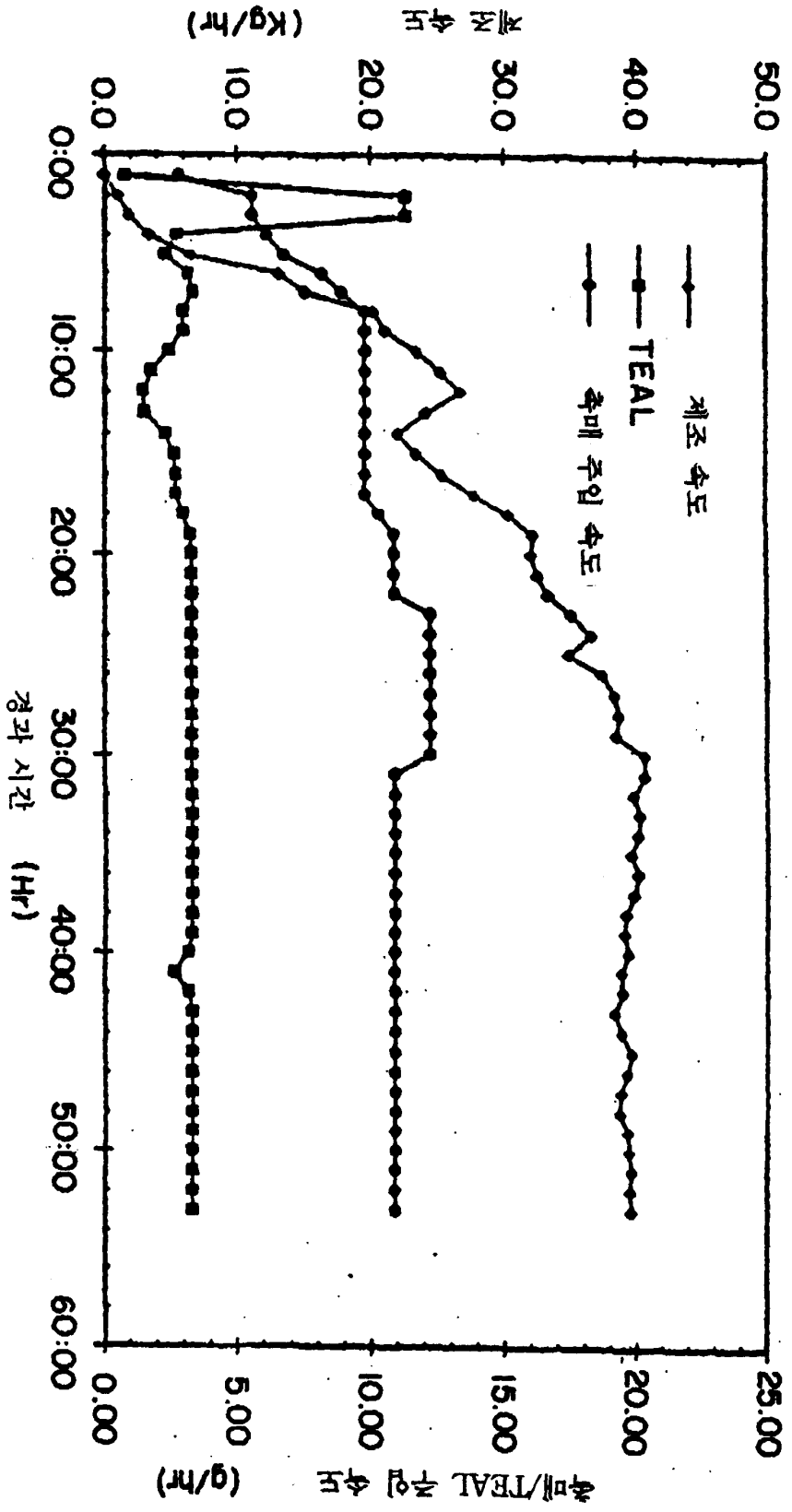
도면2


제조 속도 (Kg/Hr)
0
10
20
30
40
50
0:00
2:00
4:00
6:00
8:00
10:00
12:00
14:00
경과 시간 (Hr)
제조 속도
촉매 주입 속도
TEAL
촉매/TEAL 주입 속도 (g/Hr)
0.00
10.00
20.00
30.00
40.00
50.00

도면3


제조 속도
TEAL
촉매 주입 속도
(Kg/hr)
0.0
25.0
50.0
75.0
0:00
5:00
10:00
15:00
20:00
25:00
30:00
경과 시간 (Hr)
0.00
10.000
20.00
30.00
40.00
50.00
(g/hr)
촉매/TEAL 주입 속도

도면4


제조 속도 (Kg/Hr)
0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
TEAL
촉매 주입 속도
0:00
10:00
20:00
30:00
40:00
50:00
60:00
경과 시간 (Hr)
촉매/TEAL 주입 속도 (g/Hr)
0.00
5.00
10.00
15.00
20.00
25.00