



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0123701
(43) 공개일자 2010년11월24일

(51) Int. Cl.

B01J 8/38 (2006.01) *C08F 2/34* (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7018939

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년01월27일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년08월26일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/032077

(87) 국제공개번호 WO 2009/108434

국제공개일자 2009년09월03일

(30) 우선권주장

12/038,549 2008년02월27일 미국(US)

(71) 출원인

웨스트레이크 롱뷰 코퍼레이션

미국 텍사스주 77056 휴스턴 포스트 오크 불러바드 2801 스위트 600

(72) 발명자

노블 래리 알렌

미국 텍사스주 75603 롱뷰 에프엠 2204 8760

(74) 대리인

김창세, 장성구

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 유동-층 반응기의 그리드상의 중합체 응집을 방지하거나 감소시키는 방법

(57) 요약

본 발명은 올레핀 중합 유동-층 반응기의 기체 분배 그리드상의 또는 주위의 중합체 응집 및/또는 축적을 방지하거나 감소시키는 방법에 관한 것이다. 이러한 방법은 하나 이상의 스카우팅 볼을 유동-층 반응기의 기체 분배 그리드의 상부에 도입하는 단계; 및 상기 스카우팅 볼의 존재하에 올레핀 중합을 수행하는 단계를 포함한다. 본 발명은 또한 기체 분배 그리드상의 감소된 중합체 응집 및/또는 축적과 함께, 유동-층 반응기에서 올레핀을 중합하는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 스카우링 볼(scouring ball)을 유동-층 반응기의 기체 분배 그리드의 상부에 도입하는 단계; 및
상기 스카우링 볼의 존재하에 올레핀 중합을 수행하는 단계
를 포함하는, 기체 분배 그리드를 포함하는 유동-층 반응기에서 하나 이상의 올레핀을 중합하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
올레핀이 에틸렌을 포함하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
올레핀이 에틸렌 및 하나 이상의 C_3-C_{10} α -올레핀을 포함하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
스카우링 볼이 실질적으로 구형인 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
2 개 이상의 스카우링 볼을 반응기에 도입하는 단계를 포함하되, 상기 스카우링 볼이 상이한 형상, 상이한 크기, 또는 상이한 형상 및 크기를 갖는 방법.

청구항 6

하나 이상의 스카우링 볼을 유동-층 반응기의 기체 분배 그리드의 상부에 도입하는 단계; 및
상기 스카우링 볼의 존재하에 올레핀 중합을 수행하는 단계
를 포함하는, 유동-층 반응기의 기체 분배 그리드상의 또는 주위의 중합체 응집 및/또는 축적을 방지하거나 감소시키는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
스카우링 볼이 실질적으로 구형인 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,
2 개 이상의 스카우링 볼을 반응기에 도입하는 단계를 포함하되, 상기 스카우링 볼이 상이한 형상, 상이한 크기, 또는 상이한 형상 및 크기를 갖는 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,
카우링 볼이 목재, 금속, 플라스틱, 세라믹 또는 이들의 조합으로부터 제조되는 방법.

명세서

기술 분야

- [0001] 본 발명은, 일반적으로, 유동-층(fluidized-bed) 반응기의 기체 분배 그리드상의 또는 주위의 중합체 응집 및 축적을 방지하거나 감소시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 일반적으로, 기체 분배 그리드상의 또는 주위의 감소된 중합체 응집 및 축적과 함께, 유동-층 반응기에서 올레핀을 중합하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 올레핀-중합 유동-층 반응기에서, 중합체 입자는 응집하고(즉, 들러붙거나 함께 융합하여 보다 큰 덩어리를 형성하고) 반응기 내부의 기체 분배 그리드의 상부 및/또는 주위에 침착하는 경향이 있다.
- [0003] 중합체 덩어리의 이러한 응집 및 축적은 유동하는 기체의 흐름을 차단할 수 있다. 유동하는 기체 흐름이 차단되는 경우, 유동-층은 불안정하게 되거나 와해될 수 있다. 이러한 경우, 반응기는 정지되거나 청소되어야 한다. 또한, 그리드 근처의 온도 센서가 비정상적으로 거동하는 경우, 반응기는 또한 전형적으로 정지되어야 한다. 빈번한 반응기 정지가 생산을 지연시키고 반응기의 작동 비용을 증가시킬 수 있으므로, 이는 바람직하지 않다. 따라서, 유동-층 반응기의 기체 분배 그리드의 상부 및/또는 주위의 중합체 응집 및/또는 축적을 방지하거나 감소시킬 필요가 있다.
- [0004] 본 발명은 이러한 문제를 해결하기 위한 해법을 제공한다.

발명의 내용

- [0005] 한 양상에서, 본 발명은 기체 분배 그리드를 포함하는 유동-층 반응기에서 하나 이상의 올레핀을 중합하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 하나 이상의 스카우링 볼(scouring ball)을 유동-층 반응기의 기체 분배 그리드의 상부에 도입하는 단계; 및 상기 스카우링 볼의 존재하에 올레핀 중합을 수행하는 단계를 포함한다.
- [0006] 다른 양상에서, 본 발명은 유동-층 반응기의 기체 분배 그리드상의 또는 주위의 중합체 응집 및/또는 축적을 방지하거나 억제하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 하나 이상의 스카우링 볼을 유동-층 반응기의 기체 분배 그리드의 상부에 도입하는 단계; 및 상기 스카우링 볼의 존재하에 올레핀 중합을 수행하는 단계를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0007] 본 발명자는, 놀랍게도, 유동-층 올레핀 중합 반응기의 기체 분배 그리드의 상부 및/또는 주위의 소위 "와플링(waffling)"을 비롯한 중합체 응집 및/또는 축적이 반응기의 기체 분배 그리드의 상부에 위치하는 하나 이상의 스카우링 볼의 존재하에 중합을 수행함으로써 효과적으로 감소되고, 방지되고/되거나 억제될 수 있음을 발견하였다.
- [0008] 따라서, 한 양상에서, 본 발명은 기체 분배 그리드를 포함하는 유동-층 반응기에서 하나 이상의 올레핀을 중합하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 하나 이상의 스카우링 볼을 유동-층 반응기의 기체 분배 그리드의 상부에 도입하는 단계; 및 상기 스카우링 볼의 존재하에 올레핀 중합을 수행하는 단계를 포함한다.
- [0009] 다른 양상에서, 본 발명은 유동-층 반응기의 기체 분배 그리드상의 또는 주위의 중합체 응집 및/또는 축적을 방지하거나 감소시키는 방법을 제공한다. 상기 방법은 하나 이상의 스카우링 볼을 유동-층 반응기의 기체 분배 그리드의 상부에 도입하는 단계; 및 상기 스카우링 볼의 존재하에 올레핀 중합을 수행하는 단계를 포함한다.
- [0010] "스카우링 볼"은 실질적으로 불활성이고, 실질적으로 유동화가능하지 않고, 중합 조건하에 측면으로 이동가능한 물체를 의미한다. 단어 "스카우링" 및 "볼" 자체는 본 발명의 문맥에서 임의의 특정 작용 또는 형상을 필수적으로 의미하지는 않는다. 본 발명에 따라서, 스카우링 볼이 중합 조건하에 유동화되지 않고, 오히려 그리드상에 또는 약간 상부에 주로 존재하는 한, 스카우링 볼은 넓은 범위에 걸쳐 크기, 형상 및 밀도가 변할 수 있다.
- [0011] 바람직하게는, 볼은 이의 측면 이동을 용이하게 하도록 가장자리가 둥글게 되었다. 상기 볼에 대한 예시적인 형상은 구형 또는 실질적인 구형, 타원형 또는 평평한 디스크형을 포함한다. 이들은 속이 꽉 차거나 속이 빈 수 있다.

- [0012] 바람직하게는, 상기 불은 실질적으로 구형이고, 유동하는 기체가 그리드의 상부에서 상기 불을 굴리고/굴리거나 위 아래로 바운드하여 중합중에 중합체 응집체의 형성 및/또는 축적을 분쇄하고/하거나 방지할 수 있도록 하는 크기, 경도 및 밀도를 갖는다. 또한, 바람직하게는, 상기 불의 크기, 형상 및 밀도는 상기 불이 이동함에 따라, 그리드 구멍이 막히지 않게 함으로써, 유동화에 대한 최소한의 혼란을 야기하도록 하는 크기, 형상 및 밀도이다.
- [0013] 각각의 불은 서로 상이한 크기, 형상 및 밀도를 가질 수 있다. 하나의 바람직한 양태에서, 단위 시간 당 임의의 소정 구역에서 스카우링의 양을 최대화하도록 다양한 크기, 형상 및 밀도를 갖는 다수의 불이 사용된다.
- [0014] 상기 불은, 재료가 반응 조건하에 실질적으로 불활성인 한, 임의의 재료, 예컨대 목재, 금속, 플라스틱, 세라믹, 또는 이들의 조합으로 만들어질 수 있다. 한 양태에서, 상기 불은 실질적으로 구형이고, 8 내지 10 인치의 직경을 가지고, 플라스틱으로 만들어진다. 바람직한 양태에서, 상기 불은 약 0.5의 용융 지수 및 약 0.926 g/cc의 밀도를 갖는 선형 저 밀도 폴리에틸렌으로부터 제조된다. 상기 불은 바람직하게는 각각 약 9 내지 18 lb의 무게가 나간다. 이러한 불은 중합 조건하에 내구성이 있고 매우 단단하다.
- [0015] 스카우링 불은 심지어 종래 중합 작동에 의해 수득되고, 중합을 재개하기 전에 반응기에 의도적으로 위치되거나 방지되는 중합체 응집체로부터 제조될 수 있다.
- [0016] 스카우링 불은 존재하거나 신규하게 생성된 임의의 출입구를 통해 언제나 안정한 유동-층 반응기내로 도입될 수 있다. 바람직하게는, 상기 불은, 시드-층(seed-bed)을 적재하기 전에 깨끗한 기체 분배 그리드상에 상기 불을 위치시킴으로써, 중합이 시작되기 전에 반응기에 "맨-웨이(man-way)"를 통해 도입된다.
- [0017] 본 발명의 중합 공정은 임의의 기상(gas-phase) 유동-층 중합 반응기를 사용하여 수행될 수 있다. 이러한 유형의 반응기, 및 반응기를 조작하기 위한 수단은 널리 공지되어 있고, 미국특허 제3,709,853호, 제4,003,712호, 제4,011,382호, 제4,302,566호, 제4,543,399호, 제4,882,400호, 제5,436,304호 및 제5,541,270호, 캐나다특허 제991,798호 및 벨기에특허 제839,380호와 같은 문헌에 기술되어 있다. 이러한 특허는 중합 매질이 기체 단량체 및 희석제의 연속적인 흐름에 의해 유동화되는 기상 중합 방법을 개시한다. 이러한 특허의 전체 내용은 본원에 참고로서 혼입되어 있다.
- [0018] 일반적으로, 본 발명의 방법에 사용하기 위한 유동-층 반응기는 기체 분배 그리드, 반응 대역 및 소위 속도 감소 대역을 전형적으로 포함한다. 반응 대역은 성장하는 중합체 입자의 층(중합체 입자로부터 형성됨), 및 반응 대역을 통해 중합 열을 제거하기 위한 기체 단량체 및 희석제의 연속적인 흐름에 의해 유동화된 소량의 촉매 입자를 포함한다. 선택적으로, 재순환된 기체의 일부는 냉각되고 압축되어 반응 대역으로 다시 들어가는 순환하는 기체 스트림의 열 제거 용량을 증가시키는 액체를 형성할 수 있다. 적절한 기체 유속은 간단한 실험에 의해 용이하게 측정될 수 있다. 메이크-업(make-up) 기체 단량체는 미립자 중합체 생성물 및 이에 결합된 단량체가 반응기로부터 회수되는 속도와 동일한 속도로 순환하는 기체 스트림에 첨가될 수 있고, 상기 반응기를 통과하는 기체의 조성은 상기 반응 대역내에 본질적으로 안정한 상태의 기체 조성을 유지하도록 조정된다. 반응 대역을 이탈하는 기체는 비말동반된 입자가 제거되는 속도 감소 대역을 통과한다. 더욱 미세한 비말동반된 입자 및 더 스트는 사이클론 및/또는 파인 필터(fine filter)에서 제거될 수 있다. 상기 기체는 중합 열을 제거하기 위한 열 교환기를 통과하고, 압축기에서 압축되고, 이어서 반응 대역으로 돌아갈 수 있다.
- [0019] 유동-층 반응기 온도는 약 30 내지 약 150 °C의 범위일 수 있다. 일반적으로, 반응기 온도는 반응기내의 중합체 생성물의 소결 온도를 고려하여 실행가능한 가장 높은 온도에서 조작된다.
- [0020] 본 발명의 방법은 적어도 하나 이상의 올레핀의 중합에 적합하다. 올레핀은, 예를 들어 2 내지 16 개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 올레핀 단량체 단위의 단독중합체, 공중합체, 삼원공중합체 등이 본원에 포함된다. 본 발명의 방법에 의한 본원의 제조 방법에 특히 바람직한 것은 폴리에틸렌이다. 이러한 폴리에틸렌은 에틸렌의 단독중합체, 및 관련된 전체 단량체의 중량을 기준으로 에틸렌 함량이 약 50 % 이상인 에틸렌 및 하나 이상의 α -올레핀의 공중합체일 수 있다. 본원에서 이용될 수 있는 예시적인 α -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-데센, 1-도데센, 1-헥사데센 등이다. 1,3-헥사다이엔, 1,4-헥사다이엔, 1,5-헥사다이엔, 사이클로펜타다이엔, 다이사이클로펜타다이엔, 4-비닐사이클로헥스-1-엔, 1,5-사이클로옥타다이엔, 5-비닐리덴-2-노보넨, 5-비닐-2-노보넨, 및 중합 매질중에서 동일 반응계에서 형성된 올레핀과 같은 폴리엔이 또한 본원에서 이용가능하다. 올레핀이 중합 매질중에서 동일 반응계에서 형성되는 경우, 장쇄 분자를 함유하는 폴리에틸렌의 형성이 발생할 수 있다.
- [0021] 본 발명에서, 올레핀을 중합하기 위한 임의의 촉매가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 올레핀 중합 촉매는, 본

원에 정의된 바와 같이, 원소 주기율표의 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 및 13 족으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함한다. 예시적인 금속은 티타늄, 지르코늄, 바나듐, 철, 크로뮴, 니켈 및 알루미늄이다. 올레핀 중합 촉매는 중성 또는 양이온성일 수 있다.

[0022] 이러한 중합 촉매의 예는 다음과 같다:

[0023] 1. 6 족 원소를 함유하는 임의의 화합물. 크로뮴 함유 화합물이 바람직하다. 예로는 에틸렌을 넓은 분자량 분포를 갖는 고 분자량 고 밀도 폴리에틸렌(HDPE)으로 중합하는 크로뮴 산화물 촉매가 있다. 이러한 촉매는 전형적으로 Cr(6+)을 기체로 하고, 담체상에 지지된다. 추가의 예로는 유기크로뮴 촉매, 예컨대 실리카상에 지지되고 유기알루미늄 화합물에 의해 활성화되는 비스(트라이페닐실릴)크롬에이트, 및 실리카상에 지지된 비스(사이클로펜타다이엔일)크로뮴이 있다.

[0024] 2. 전이 금속 성분, 및 전형적으로 유기알루미늄 화합물인 유기금속 조촉매로 전형적으로 이루어진 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매.

[0025] 3. 올레핀을 중합하여 1 내지 2.5의 분자량 분포(MWD)를 갖는 올레핀의 혼성중합체(interpolymer)를 생성하는 올레핀 중합 촉매.

[0026] 4. 치환되거나 치환되지 않은 사이클로펜타다이엔일, 치환되거나 치환되지 않은 펜타다이엔일, 치환되거나 치환되지 않은 피롤, 치환되거나 치환되지 않은 포스폴, 치환되거나 치환되지 않은 아르솔, 치환되거나 치환되지 않은 보라타벤젠, 및 치환되거나 치환되지 않은 카보란으로부터 선택된 하나 이상의 잔기를 갖는 전이 금속 성분, 및 전형적으로 알킬알루미늄옥산, 예컨대 메틸알루미늄옥산인 유기금속 조촉매, 또는 아릴 치환된 붕소 화합물로 이루어진 메탈로센 촉매.

[0027] 5. 13 족 원소를 함유하는 임의의 화합물. 알루미늄 함유 화합물이 바람직하다. 예로는 미국특허 제5,777,120호에 기술된 유형의 촉매, 예컨대 전형적으로 알킬알루미늄옥산, 예컨대 메틸알루미늄옥산인 유기금속 조촉매, 또는 아릴 치환된 붕소 함유 화합물을 갖는 양이온성 알루미늄 알킬 아미딘에이트 착물이 있다.

[0028] 6. 10 족 원소를 함유하는 임의의 화합물. 니켈 함유 화합물이 바람직하다. 예로는 미국특허 제5,866,663호에 기술된 유형의 촉매, 예컨대 전형적으로 알킬알루미늄옥산, 예컨대 메틸알루미늄옥산인 유기금속 조촉매, 또는 아릴 치환된 붕소 함유 화합물을 갖는 양이온성 니켈 알킬 다이아민 착물이 있다. 추가의 예로는 문헌[Organometallics, 1998, Volume 17, pages 3149-3151]에 기술된 유형의 촉매, 예컨대 중성 니켈 알킬 살리실 알디미나토 착물이 있다.

[0029] 7. 8 족 원소를 함유하는 임의의 화합물. 철 함유 화합물이 바람직하다. 예로는 문헌[the Journal of the American Chemical Society, 1998, Volume 120, pages 7143-7144]에 기술된 유형의 촉매, 예컨대 전형적으로 알킬알루미늄옥산, 예컨대 메틸알루미늄옥산인 유기금속 조촉매, 또는 아릴 치환된 붕소 함유 화합물을 갖는 양이온성 철 알킬 피리딘비스이민 착물이 있다.

[0030] 8. 4 족 원소를 함유하는 임의의 화합물. 티타늄 및 지르코늄 함유 화합물이 바람직하다. 예로는 문헌[the Journal of the American Chemical Society, 1996, Volume 118, pages 10008-10009]에 기술된 유형의 촉매, 예컨대 전형적으로 알킬알루미늄옥산, 예컨대 메틸알루미늄옥산인 유기금속 조촉매, 또는 아릴 치환된 붕소 함유 화합물을 갖는 양이온성 티타늄 알킬 다이아미드 착물이 있다.

[0031] 상기 촉매는 불활성 다공성 미립자 담체상에 지지되거나, 지지될 수 있다.

[0032] 상기 올레핀 중합 촉매는 본 발명의 방법에 임의의 방식으로 도입될 수 있다. 예를 들어, 촉매 성분은 용액, 슬러리, 또는 무수 자유 유동 분말의 형태로 중합 매질에 직접 도입될 수 있다. 조촉매를 필요로 하는 경우, 상기 촉매가 예비혼합되어 중합 매질에의 첨가 전에 활성화된 촉매를 형성할 수 있거나, 상기 성분이 중합 매질에 개별적으로 첨가될 수 있거나, 또는 상기 성분이 예비혼합된 후, 하나 이상의 올레핀과 접촉하여 예비중합체를 형성하고, 이어서, 예비중합체 형태로 중합 매질에 첨가될 수 있다. 상기 촉매 성분이 반응기로의 도입 전에 예비혼합되는 경우, 임의의 전자 공여자 화합물이 촉매에 첨가되어 촉매의 활성 수준을 제어할 수 있다. 또한, 상기한 바와 같이, 올레핀 중합 촉매의 존재하에 수행되는 중합 반응 동안, 부가적인 유기금속 화합물이 첨가될 수 있다. 상기 부가적인 유기금속 화합물은 조촉매로서 사용되는 동일하거나 상이한 형태일 수 있다.

[0033] 상기 올레핀 중합 촉매의 임의의 또는 모든 성분은 담체상에 지지될 수 있다. 상기 담체는 임의의 미립자 유기 또는 무기 재료일 수 있다. 바람직하게는, 상기 담체 입자 크기는 직경이 약 200 μm 이하여야 한다. 담체 재료의 가장 바람직한 입자 크기는 실험에 의해 용이하게 확립될 수 있다. 바람직하게는, 상기 담체는 5 내지

200 μm , 더욱 바람직하게는 10 내지 150 μm , 가장 바람직하게는 20 내지 100 μm 의 직경의 평균 입자 크기를 가져야 한다,

[0034] 적합한 무기 담체의 예는 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 할로젠화물 또는 다른 금속 염, 예컨대 셀페이트, 카본에이트, 포스페이트, 나이트레이트 및 실리케이트를 포함한다. 본원에 사용하기에 적합한 무기 담체의 예로는 원소 주기율표의 1 및 2 족으로부터의 금속의 화합물, 예컨대 나트륨 또는 칼륨의 염, 및 마그네슘 또는 칼슘의 산화물 또는 염, 예를 들어 나트륨, 칼륨, 마그네슘 또는 칼슘의 클로라이드, 셀페이트, 카본에이트, 포스페이트 또는 실리케이트, 및, 예를 들어 마그네슘 또는 칼슘의 산화물 또는 수산화물이 있다. 무기 산화물, 예컨대 실리카, 티타니아, 알루미늄, 지르코니아, 크로미아, 붕소 산화물, 실란화된 실리카, 실리카 하이드로겔, 실리카 제로겔, 실리카 에어로겔, 및 혼합된 산화물, 예컨대 활석, 실리카/크로미아, 실리카/크로미아/티타니아, 실리카/알루미나, 실리카/티타니아, 실리카/마그네시아, 실리카/마그네시아/티타니아, 알루미늄 포스페이트 겔, 실리카 공겔 등이 또한 사용하기에 적합하다. 무기 산화물은 소량의 카본에이트, 나이트레이트, 셀페이트 및 산화물, 예컨대 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2O , K_2O 및 Li_2O 를 함유할 수 있다. SiO_2 , Al_2O_3 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 성분을 주요 성분으로서 함유하는 담체가 바람직하다.

[0035] 적합한 유기 담체의 예는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌 및 α -올레핀의 혼성중합체, 폴리스타이렌 및 작용화된 폴리스타이렌과 같은 중합체를 포함한다.

[0036] 본원에 이용된 지글러-나타 촉매는 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 가장 간단한 형태의 지글러-나타 촉매는 하나 이상의 전이 금속을 포함하는 성분 및 하나 이상의 유기금속 화합물을 포함하는 조촉매로 이루어진다. 전이 금속 성분의 금속은, 문헌[Chemical and Engineering News, 63(5), 27, 1985]에 공개된 바와 같이, 원소 주기율표의 4, 5, 6, 7, 8, 9 및/또는 10 족으로부터 선택된 금속이다. 이러한 형식에서, 상기 족은 1 내지 18로 번호가 매겨진다. 이러한 전이 금속의 예는 티타늄, 지르코늄, 바나듐, 크로뮴, 망간, 철, 코발트, 니켈 등 및 이들의 혼합물이다. 바람직한 양태에서, 전이 금속은 티타늄, 지르코늄, 바나듐 및 크로뮴으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 더 바람직한 양태에서, 전이 금속은 티타늄이다. 지글러-나타 촉매는 마그네슘 및/또는 염소를 선택적으로 함유할 수 있다. 이러한 마그네슘 및 염소 함유 촉매는 당해 분야에 공지된 임의의 방식으로 제조될 수 있다.

[0037] 조촉매는 올레핀의 중합에 있어서 지글러-나타 촉매중 전이 금속 성분을 활성화시킬 수 있는 임의의 유기금속 화합물 또는 이의 혼합물일 수 있다. 구체적으로, 전이 금속 성분과 반응하는 유기금속 조촉매 화합물은 상기 원소 주기율표의 1, 2, 11, 12, 13 및/또는 14 족으로부터 선택된 금속을 함유한다. 이러한 금속의 예는 리튬, 마그네슘, 구리, 아연, 붕소, 규소 등, 또는 이들의 혼합물이다.

[0038] 전형적으로, 조촉매는 유기알루미늄 화합물, 예컨대 트라이메틸알루미늄 및 트라이에틸알루미늄이다.

[0039] 또한, 임의의 내부 전자 공여자를 지글러-나타 촉매에 첨가할 수 있다. 내부 전자 공여자 화합물은 에터, 티오 에터, 에스터, 티오에스터, 아민, 아마이드, 케톤, 나이트릴, 포스핀, 실란, 산 무수물, 산 할라이드, 산 아마이드, 알데하이드 및 유기 산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 내부 전자 공여자는 또한 1 내지 50 개의 탄소 원자, 및 원소 주기율표 14, 15, 16 및 17 족으로부터 선택된 원소인 1 내지 30 개의 헤테로원자 또는 이들의 혼합물을 함유하는 화합물을 포함한다.

[0040] 본 발명의 중합 방법을 수행하는데 있어서, 외부 전자 공여자가 사용될 수 있다. 예시적인 외부 전자 공여자는 테트라하이드로푸란, 다이에틸 에터, 다이프로필 에터, 다이이소프로필 에터, 다이부틸 에터, 다이옥틸 에터, tert-부틸 메틸 에터, 트라이메틸렌 산화물 및 테트라하이드로피란을 포함한다. 외부 전자 공여자는 예비형성된 촉매, 예비중합 단계중의 예비중합체, 예비형성된 예비중합체 및/또는 중합 매질에 첨가될 수 있다. 외부 전자 공여자는 조촉매와 선택적으로 예비혼합될 수 있다. 외부 전자 공여자는 목적 폴리올레핀의 생산을 수행하기에 충분한 임의의 양으로 첨가될 수 있다. 외부 전자 공여자는 약 0.01:1 내지 약 100:1의 지글러-나타 촉매의 전이 금속 성분 대 외부 전자 공여자의 몰 비로 사용될 수 있다. 다른 양태에서, 전이 금속 성분 대 외부 전자 공여자의 몰 비는 약 0.1:1 내지 약 50:1의 범위이다.

[0041] 지글러-나타 촉매는 당해 분야에 공지된 임의의 방법으로 제조될 수 있다. 촉매는 용액, 슬러리 또는 무수 자유 유동 분말의 형태일 수 있다. 사용된 지글러-나타 촉매의 양은 폴리올레핀의 목적 양의 생산을 가능하게 하기에 충분한 양이다.

- [0042] 메탈로센 촉매는 당해 분야에 널리 공지되어 있고, 전형적으로 전이 금속 성분 및 조촉매로 이루어진다. 전이 금속 성분은 치환되거나 치환되지 않은 사이클로펜타다이엔일, 치환되거나 치환되지 않은 펜타다이엔일, 치환되거나 치환되지 않은 피롤, 치환되거나 치환되지 않은 포스폴, 치환되거나 치환되지 않은 아르솔, 치환되거나 치환되지 않은 보라타벤젠, 및 치환되거나 치환되지 않은 카보란으로부터 선택된 하나 이상의 잔기를 갖는다. 전이 금속은 원소 주기율표의 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 및 10 족으로부터 선택된다. 이러한 전이 금속의 예는 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 크로뮴, 망간, 철, 코발트, 니켈 등, 및 이들의 혼합물이다. 한 양태에서, 전이 금속은, 예를 들어 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐 및 크로뮴과 같은 4, 5 및 6 족으로부터 선택되고, 또 다른 양태에서, 전이 금속은 티타늄 또는 지르코늄, 또는 이들의 혼합물이다.
- [0043] 메탈로센 촉매의 조촉매 성분은 올레핀 중합에서 메탈로센 촉매의 전이 금속 성분을 활성화시킬 수 있는 임의의 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 전형적으로, 조촉매는 알킬알루미늄옥산, 에컨대 메틸알루미늄옥산(MAO) 및 아릴 치환된 붕소 화합물, 에컨대 트리스(피플루오로페닐)보란 및 테트라키스(피플루오로페닐)보레이트의 염이다.
- [0044] 메탈로센 촉매를 매우 상세히 기술하고 있는 많은 문헌이 존재한다. 예를 들어, 메탈로센 촉매는 미국특허 제 4,564,647호, 제4,752,597호, 제5,106,804호, 제5,132,380호, 제5,227,440호, 제5,296,565호, 제5,324,800호, 제5,331,071호, 제5,332,706호, 제5,350,723호, 제5,399,635호, 제5,466,766호, 제5,468,702호, 제5,474,962호, 제5,578,537호 및 제5,863,853호에 기술되어 있다.
- [0045] 본 발명의 중합 방법을 수행하는데 있어서, 이용되는 경우, 조촉매는 목적 폴리올레핀의 생산을 수행하기에 충분한 임의의 양으로 중합 매질에 첨가된다. 조촉매는 약 0.5:1 내지 약 10000:1의 올레핀 중합 촉매의 금속 성분에 대한 조촉매의 몰 비로 사용될 수 있다. 다른 양태에서, 금속 성분에 대한 조촉매의 몰 비는 약 0.5:1 내지 약 1000:1의 범위이다.
- [0046] 본 발명의 중합 방법을 수행하는데 있어서, 에터는 중합 매질중의 정전기 전하를 감소시키기 위해 사용될 수 있다. 예시적인 에터는 테트라하이드로푸란, 다이에틸 에터, 다이프로필 에터, 다이이소프로필 에터, 다이부틸 에터, 다이옥틸 에터, tert-부틸 메틸 에터, 트라이메틸렌 산화물 및 테트라하이드로피란을 포함한다. 에터는 예비형성된 촉매, 예비중합 단계중의 예비중합체, 예비형성된 예비중합체 및/또는 중합 매질에 첨가될 수 있다. 에터는 이용되는 경우 조촉매와 선택적으로 예비혼합될 수 있다. 에터는 중합 매질중의 정전기 전하를 에터의 부재하에 동일한 중합 방법에서 발생하는 수준보다 낮은 수준으로 감소시키기 위해 충분한 임의의 양으로 첨가된다. 에터는 약 0.001:1 내지 약 100:1의 올레핀 중합 촉매의 금속 성분에 대한 화합물의 몰 비로 사용될 수 있다. 다른 양태에서, 금속 성분에 대한 에터의 몰 비는 약 0.01:1 내지 약 50:1의 범위이다.
- [0047] 본 발명의 중합 방법을 수행하는데 있어서, 할로겐화된 탄화수소가 목적 폴리올레핀의 생산을 수행하는데 충분한 임의의 양으로 중합 매질에 첨가될 수 있다. 이러한 할로겐화된 탄화수소의 전형은 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 모노할로겐 및 폴리할로겐 치환된 포화 또는 불포화 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소이다. 본 발명의 방법에 사용하기 위한 예시적인 할로겐화된 탄화수소는 다이클로로메탄, 클로로폼, 탄소 테트라클로라이드, 클로로플루오로메탄, 클로로다이플루오로메탄, 다이클로로다이플루오로메탄, 플루오로다이클로로메탄, 클로로트라이플루오로메탄, 플루오로트라이클로로메탄 및 1,2-다이클로로에탄을 포함한다. 할로겐화된 탄화수소는 약 0.001:1 내지 약 100:1의 올레핀 중합 촉매의 금속 성분에 대한 할로겐화된 탄화수소의 몰 비로 사용될 수 있다. 다른 양태에서, 금속 성분에 대한 할로겐화된 탄화수소의 몰 비는 약 0.001:1 내지 약 10:1의 범위이다.
- [0048] 본 발명에 의해 생산된 폴리올레핀의 분자량은 임의의 공지된 방식, 예를 들어 수소를 사용함으로써 제어될 수 있다. 폴리에틸렌의 분자량 제어는, 예를 들어 중합 매질중의 에틸렌에 대한 수소의 몰 비가 증가되는 경우, 중합체의 용융 지수(I₂)의 증가에 의해 증명된다.
- [0049] 임의의 통상적인 첨가제가 본 발명에 의해 수득된 폴리올레핀에 첨가될 수 있다. 첨가제의 예는 조해제, 열 안정화제, 페놀 유형, 황 유형 및 인 유형의 산화방지제, 윤활제, 정전기방지제, 분산제, 구리 손상 억제제, 중화제, 발포제, 가소제, 발포방지제, 난연제, 가교결합제, 유동성 개선제, 에컨대 과산화물, 자외선 흡수제, 광 안정화제, 풍화 안정화제, 용접 강도 개선제, 슬립제, 차단방지제, 흐름방지제, 염료, 안료, 천연 오일, 합성 오일, 왁스, 충전제 및 고무 성분을 포함한다.
- [0050] 본 발명의 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌은 당해 분야에 공지된 임의의 기술에 의해 필름으로 제작될 수 있다. 예를 들어, 필름은 널리 공지된 캐스트 필름, 블로운 필름(blown film) 및 압출 코팅 기술에 의해 생산될 수 있다.

- [0051] 또한, 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌은 임의의 널리 공지된 기술에 의해 다른 제조 제품, 예컨대 성형된 제품으로 제작될 수 있다.
- [0052] 본 발명은 이의 바람직한 양태의 하기 실시예에 의해 추가로 설명될 수 있지만, 이러한 실시예는 단지 설명의 목적이고 본 발명의 범위를 제한하려는 의도가 아님이 이해되어야 한다.
- [0053] **실시예**
- [0054] 비교 실시예 1
- [0055] 17 일 동안, 시판중인 유동-층 에틸렌 중합 반응기를 불을 전혀 사용하지 않고 조작하였다. 작동을 모든 면에서 전형적인 중합 조건하에 수행하고, 그리드로부터 모든 물질(흩어진 분말, 응집체 등)을 제거하고 임의의 막힌 그리드 구멍을 뚫기 위하여 반응기로의 유인 진입을 먼저 수행하였다. 폴리에틸렌의 3 개의 상이한 반응기 등급을 생산하였다(용융 지수 / 밀도 - 0.5 MI / 0.9160 g/cc, 1.0 MI / 0.9190 g/cc 및 0.6 MI / 0.9250 g/cc).
- [0056] 작동은 "그리드 TI"의 매우 적은 온도 스파이킹(spiking)에 의해 특징지어지지만(그리드 수준 근처의 내부 열전대, 스파이킹은 이동하는 응집체의 신호임), 이러한 열전대가 (차가운 흡입 기체의 비정상적인 유동 패턴에 기인하여) 기대된 열전대보다 상당히 차갑게 작동되는 현상인 심각한 그리드 TI "방랑(wandering)"을 겪는다. 이러한 유형의 "방랑하는" 그리드 TI 거동은 특히 그리드의 표면 및 그리드 주변을 둘러싸는 벽 표면상의 중합체 축적과 관련되었다.
- [0057] 18 일에, 반응기를 이전에 계획된 보수를 위해 정지시켰다.
- [0058] 반응기 그리드를 19 일에 검사하고, 그리드의 약 70 %에 축적된 두꺼운 층의 중합체(1 내지 4"), 및 둘러싸는 벽 표면상의 축적물을 발견하였다. 어떠한 흩어진 응집체도 발견되지 않았다. 중합체 축적물이 반응기 표면에 단단하게 달라붙어 있으므로, 중합체 축적물은 약간의 난이도로 제거되었다.
- [0059] 실시예 1
- [0060] 16 일 동안, 비교 실시예 1과 동일한 반응기를 출발 전에 그리드상에 의도적으로 위치시킨 7 개의 응집체 및 10 개의 실질적으로 구형인 볼과 함께 조작하였다. 5 개의 8" 볼 및 5 개의 10" 볼을 사용하였고; 응집체는 유사한 크기를 가지고, 일반적으로 둥근 형상을 가졌다. 볼을 0.5의 용융 지수 및 0.926 g/cc의 밀도를 갖는 선형 저 밀도 폴리에틸렌으로부터 제조하였다. 볼은 각각 9 내지 18 lb의 무게가 나갔다.
- [0061] 이러한 작동은 비교 실시예 1의 작동과 유사하였고, 동일한 순서로 동일한 3 개의 폴리에틸렌 구조를 제조하였다. 작동은 그리드 TI의 매우 작은 온도 스파이킹(상기 볼의 존재 및 이동에 기인하는 것으로 해석됨) 및 그리드 TI 방랑의 부재에 의해 특징지어진다.
- [0062] 막힌 필터에 대한 보수를 수행하기 위하여, 반응기를 16 일에 정지시켰다.
- [0063] 17 일에 반응기에 진입 시, 10 개의 볼 및 5 개의 응집체가 손상되지 않았음을 발견하였다(2 개의 응집체는 명백히 분쇄되어 회수 시스템에 의해 배출되었다). 그리드 및 둘러싸는 벽은 어떠한 축적물도 전혀 없었고, 볼이 접촉하기에 너무 작은 구역으로서 그리드가 반응기 벽과 만나는 "균열"에서 단지 소량(1 내지 2" 너비 스트립)의 축적물이 발견되었다.
- [0064] 발명은 이의 바람직한 양태에 대한 구체적인 언급과 함께 상세히 기술되었지만, 변형 및 개질이 본 발명의 사상 및 범위내에서 수행될 수 있음이 이해되어야 한다.