

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08F 10/02
C08F 2/42

(45) 공고일자 1993년11월10일
(11) 공고번호 특1993-0010739

(21) 출원번호	특1986-0000464	(65) 공개번호	특1986-0005838
(22) 출원일자	1986년01월24일	(43) 공개일자	1986년08월13일
(30) 우선권주장	02066 1985년01월28일 영국(GB)		
(71) 출원인			

캐나다국 온테리오주 엘 5웨이 2 웨이취 3(L5M 2H3) 미시소가 스트리이트
빌 함 2200듀우판 캐나다 인코포레이티드 원본미기재

(72) 발명자 배클라브 조오지 조보릴
캐나다국 온테리오주 케이 7웨이 5티이 7(K7M 5T7) 킹스턴시 필리코 푸레
이스 613
(74) 대리인 차윤근, 차순영

심사관 : 황여현 (특자공보 제3460호)

(54) 촉매의 탈활성화로 알파(α)-올레핀을 용액중합하는 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

촉매의 탈활성화로 알파(α)-올레핀을 용액중합하는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 α -올레핀의 중합방법에 관한 것이며, 특히 α -올레핀을, 특히 에틸렌이나 에틸렌과 고급 α -올레핀의 혼합물을 용액중합하는 공정에서 중합촉매의 탈활성에 관한 것이다. 특히 본 발명은 탈활성화된 촉매가 중합체로부터 분리되지 않는 공정에서의 탈활성에 관한 것이다.

에틸렌 중합체, 예를들어 에틸렌의 단일 중합체와 에틸렌과 고급 α -올레핀과의 공중합체들은 필름의 형태나, 섬유, 성형이나 열성형 물품, 파이프, 코팅(coatings)등의 형태로 다양한 최종용도에 다량으로 사용된다.

에틸렌의 단일중합체와 에틸렌과 고급 α -올레핀의 공중합체를 제조하는 방법은 공지되어 있다. 이 공정은 배위촉매, 예컨대 주기율표 IVB-VIB 족에 속하는 전이금속 화합물과 I-III A 족에 속하는 금속의 유기금속 화합물로 구성되는 촉매의 존재하에서 단량체를 중합시키는 공정을 포함한다.

α -올레핀을 중합하는 특히 바람직한 공정은 고온 또는 "용액(solution)" 중합공정이며, 이의 한 예는 1962년 4월 9일 특허된 캐나다 특허 제 660,869호(A.W.And erson, E.L.Fallwell 및 J.M.Bruc e)에 공지되어 있다. 용액공정에 있어서, 공정변수는 단량체와 중합체가 반응촉매내에 용해할 수 있는 방법내에서 선택된다. 이러한 조건하에서 중합도의 정확한 조절과 얻어지는 중합체의 분자량의 조절은 예를들어 반응온도를 조절함으로써 달성될 수 있다. 용액중합법은 또한 1984년 7월 17일 특허된 캐나다 특허 제 1,171,065호(V.O.Zboril, M.A.Hamilton 및 R.W.Rees)와 제 1,171,066호(V.O.Zboril, M.A.Hamilton), 그리고 1984년 7월 3일 출원된 캐나다 특허 제 458,019호 (M.A.Hamilton, D.A.Harbourne, C.G.Russell, V.G.Zboril 및 R.Mulhaupt)에 공지되어 있다.

용액중합법에서 중합반응은 소위 "탈활성제(deactivator)"를 첨가시킴으로써 통상종료된다. 여러 가지 다양한 화합물은 배위촉매를 특히 용액중합법에 사용되는 고온에서 탈활성시킬수 있다.

그러나, 탈활성제는 상업용으로 사용할 수 있기 위하여 보다 엄격한 기준을 만족해야 한다. 예를들어, 소위촉매 제거공정이 사용된다면, 탈활성 촉매 잔류량과 탈활성제가 이 제거 공정에서 반응혼합물로부터 제거될 수 있어야 한다. 탈활성촉매가 중합체내에 잔류하게 된다면, 탈활성제와 탈활성촉매 잔류량을 얻어진 중합체 가공시와 결과 생성된 제조물품에서, 용매와 미반응 단량체로부터 중합체를 분리시키는 문제를 야기시켜서는 안된다. 어떠한 경우에도, 중합체는 상업적으로 허용되는 색상, 향기 및 독성을 가져야 한다. 용액중합법의 고온에서 잠재적 탈활성제의 가능한 효과, 특히 공 단량체의 이성화, 탈활성제의 분해, 착색종의 발생, 산화억제제 및 기타 안정제와의 반응등에 대하여 평가하기란 특히 어려운 일이다. 나아가서, 탈활성제의 거동은 용액공정의 조작변화에 상당한 민감하다.

용액중합법의 탈활성제로서 잘 알려진 것으로는 지방산 또는 알코올이었다. 지방산은 탄화수소 용매, 통상중합공정의 용매와 혼합하여 그 혼합물이 반응기로 부터 나온 직후 중합 혼합물속으로 공

급해준다. 탈활성제로 처리된 중합혼합물은, 혼합물을 흡수제(예, 알루미나)와 접촉시킴으로써 제거될 수 있는 촉매 잔류물을 함유한다. 이러한 탈활성화와 촉매제거 방법은 1966년 4월 12일 특허된 캐나다 특허 제 732,279호(B.B.Baker, K.M.Brauner 및 A.N.Oemler)에 공지되어 있다. 탈활성제로서 일반식이 $(RO)_nSiR'_{4-n}$ 인 유기규소 화합물을 사용하는 것은 1984년 4월 26일 공개된 일본 특허 출원 제 59/74,105호(아사히 케미칼 인더스트리)에 공지되어 있으며, 상기식에서 R은 C_{1-20} 알킬기, R'은 H 또는 C_{1-20} 탄화수소 및 n은 1-4이다.

바나듐을 함유하는 배위 촉매는, 중합공정에서 사용한 탄화수소 용매내에 용해된 지방족 모노카르복실산과 알칼리토금속 또는 아연의 염 용액과 중합 혼합물을 접촉시킴으로써 편리하게 탈활성될 수 있다. 바나듐을 함유하는 배위촉매와 이러한 탈활성화는 색상이 개선된 중합체를 초래하는 경향이 있고, 이는 1984년 4월 10일 특허된 캐나다 특허 제 1,165,499호(V.G.Zboril)에 공지되어 있다. 1984년 8월 28일 특허된 캐나다 특허 제 1,173,599호(M.A.Hamilton, D.A.Harbourne 및 V.G.Zboril)에 공지된 바와같이, 용액 중합법에 사용된 티타늄-기체 배위촉매는, 중합 혼합물을 소량의 물과 접촉시키고 연속하여 탄화수소용매 바람직하게는 중합공정에 사용된 용매에 용해시킨 모노카르복실산과 알칼리토금속 또는 아연의 염 용액과 접촉시킴으로써 색상이 개선된 중합체를 제공할 수 있도록 탈활성된다. 배위촉매는 또한 중합 혼합물을 임의로 수용액 형태인 질소함유 염기, 이산화탄소, 일산화탄소, 디알킬카보네이트 또는 디옥솔론과 접촉시킨 다음 탄화수소 용매내에 용해된 지방족 모노카르복실산과 알칼리토금속 또는 아연의 용액과 연속적으로 접촉시킴으로써 탈활성될 수 있고, 이는 1985년 1월 25일 출원된 영구 특허 출원 제 85/001864호(D.J.Mitchell 및 V.G.Zboril)와 1985년 1월 28일 출원된 영국특허 출원 제 85/002067호(V.G.Zboril 및 R.A.Zelonka)에 공지되어 있다.

이제, 얻어진 중합체의 색상은, 탈활성화된 중합 혼합물이 탄화수소 용매내에 용해된 지방족 모노카르복실산과 알칼리토금속이나 아연의 염용액외에도 유기규소 화합물과 접촉되면 개선될 수 있음이 밝혀졌다.

따라서 본 발명은 에틸렌의 단일중합체 및 에틸렌과 C_3-C_{12} 고급 α -올레핀의 공중합체로 구성되는 군으로부터 선택된 α -올레핀의 고분자량의 중합체를 제조하는 용액중합법을 제공하며, 상기 공정은 에틸렌과 에틸렌 및 최소한 하나의 C_3-C_{12} 고급 α -올레핀의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 단량체, 티타늄-기체 및/또는 바나듐-기체 배위촉매 및 불활성 탄화수소 용매를 반응기에 공급하고, 상기 단량체를 320°C까지의 온도와 25MPa 이하의 압력에서 중합하고, 그렇게 얻어진 용액내의 촉매를(a)물, 일반식 $NR^1R^2R^3$ (여기서 R^1, R^2, R^3 는 H, 탄소원자 1-20개를 갖는 포화알킬 및 $-SiR^4R^5R^6$ 으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 이때 R^4, R^5 및 R^6 각각은 탄소원자 1-20개를 갖는 포화 알킬들로부터 독립적으로 선택되며, 단, 질소함유 염기는 $-SiR^4R^5R^6$ 기를 두개이상 함유하지 않음)의 질소함유 염기, 이산화탄소, 일산화탄소, C_3-C_{20} 의 디알킬카보네이트 및 C_3-C_{20} 의 디옥솔론, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 탈활성제 소량, (b)탄화수소 용매내에 용해된 지방족 모노카르복실산과 알칼리토금속이나 아연의 염용액, 및 (c)일반식 $SiR'^n(OR'')_{1-n}$ (여기서 R' 및 R'' 는 탄소원자 1-20개를 갖는 알킬 및 시클로알킬로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되고 n은 0-3임)의 유기규소 화합물과 연속적으로 혼합함으로써 탈활성화하고(이때 탈활성제의 양은 배위촉매내의 할로겐과 알킬라디칼의 몰당 탈활성제 2.5몰 이하이어야함), 얻어진 용액으로부터 탄화수소 용매와 기타 휘발성 물질을 분리하고, 그리고 상기 고분자량의 중합체로 구성되는 조성물을 회수하는 것으로 구성된다.

본 발명 공정의 바람직한 구체예에 있어서, 질소함유 염기는 질소함유염기의 수용액이고 물과 질소함유염기의 양은 배위촉매내의 할로겐과 알킬 라디칼을 합한 몰당 2.5몰 이하이다.

다른 구체예에 있어서, 유기규소 화합물의 R'' 기는 메틸이나 에틸이다.

또 다른 구체예에 있어서는 (c) 단계의 유기규소 화합물이 (b) 단계의 용액과, 혼합된 후 함께 첨가된다.

본 발명의 공정의 또 다른 구체예에 있어, 카르복실산은 C_8-C_{10} 카르복실산이고 알칼리토금속은 칼슘이다.

본 발명은 α -올레핀의 고분자량 중합체를 제조하기 위한 용액 중합법에 관한 것이다. 특히 α -올레핀의 중합체는 에틸렌의 단일중합체이거나 또는 고급 α -올레핀과 에틸렌의 공중합체인데, 특히 이러한 고급 α -올레핀은 3-12개의 탄소원자, 즉 C_3-C_{12} 를 가지며, 특히 C_4-C_{12} 인 α -올레핀인데 이는 이환식(二環式) α -올레핀을 포함하며 그 예로는 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1 옥텐-1 및 비시클로-(2,2,1)-2-헵텐이 있다. 또한 환상 엔도메틸렌게디엔이 에틸렌이나 에틸렌과 C_3-C_{12} α -올레핀의 혼합물과 함께 공정에 공급될 수 있는데, 이는 1975년 12월 23일 특허된 캐나다 특허 제 980,498호(C.T.Elston)에 공지되어 있다.

본 발명 단량체를 용액중합하는 공정에 있어서, 배위촉매와 불활성 탄화수소 용매를 반응기에 공급한다. 용액중합공정용의 배위촉매는 공지되어 있는데, 그 예들은 상기 언급한 캐나다 특허 제 660,869호, 제1,171,065호 및 제 1,171,066호, 1982년 3월 2일에 특허된 캐나다 특허 제 1,119,154호(A.N.Mollison 및 V.G.Zboril) 및 상기 언급한 캐나다 특허 출원 제 458,019호에 설명되어 있다. 이러한 배위촉매는 티타늄-기체 및/또는 바나듐-기체 촉매, 특히 전이금속의 20-100%가 티타늄인 티타늄-기체 또는 티타늄/바나듐-기체 촉매가 좋다. 단량체는 에틸렌이나 에틸렌과 고급 α -올레핀의 하나 또는 그 이상의 혼합물이다.

용액중합공정은 용액중합공정 분야에서 숙련된 자에게 잘 이해되듯이, 320°C까지의 온도, 특히 105-310°C의 범위에서 조작되며, 이때 최저온도는 중합체의 최저 가용화 온도보다 높아야 한다. 본 발명

의 공정에서 사용된 압력은 용액중합공정에 공지된 것으로서 25MPa 이하, 특히 약 4-25MPa 범위이다. 압력과 온도는 미반응 단량체와 형성된 중합체가 모두 용액내에 남아있도록 조절해야 한다.

중합공정에서 사용된 탄화수소 용매는 배위촉매에 관하여 불활성인 탄화수소 용매이다. 이러한 용매는 공지되어 있고, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 및 수소화 나프탈을 포함한다. 중합공정에서 사용된 용매는 배위촉매의 제조시에도 바람직하게 사용된다. 탄화수소 용매는 반응기에 공급되는 중합혼합물의 주요한 성분으로서 이는 통상 반응혼합물의 최소한 60중량%를 구성한다. 이 공정에 있어서 단량체는 용매내에 용해된다.

중합반응기로부터 배출되는 혼합물을 중합제, 미반응 단량체, 일부가 활성상태로 남아있는 배위촉매 및 탄화수소 용매로 구성된다. 탈활성제는 중합공정을 종료하기 위하여 혼합물에 첨가된다. 본 발명의 공정에서 중합반응기로부터 나온 혼합물은 3단계로 처리되는데, 구체예에서 그들 단계중 두 단계가 한 단계로 결합될 수 있다.

제1단계에서, 탈활성제는 반응기로부터 나온 혼합물에 첨가된다. 탈활성제는 소량의 물이거나 소량의 질소 함유 염기이다. 질소 함유 염기는 일반식 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 로서, 여기서 R^1 , R^2 및 R^3 는 H, 탄소원자 1-20개를 갖는 포화알킬 및 $-\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며, 이때 R^4 , R^5 및 R^6 각각이 탄소원자 1-20개를 갖는 포화알킬로부터 독립적으로 선택되며, 단 질소 함유 염기는 $-\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 기를 2개 이상 함유하지 않는다. 바람직하게는, R^1 , R^2 및 R^3 의 각각은 H로써, 즉 질소 함유 염기는 암모니아이다. 바람직한 구체예에 있어서, 질소 함유 염기는 질소 함유 염기에 대한 물의 비율이 5이하인 수용액 형태이다. 구체예에 있어, R^1 , R^2 및 R^3 중 최소한 하나는 메틸 또는 에틸이다. 선택적으로 탈활성제는 이산화탄소, 일산화탄소, 탄소원자 3-20개를 갖는 디알킬카보네이트, 특히 디메틸카보네이트나 디에틸카보네이트, 또는 탄소원자 3-20개를 갖는 디옥솔론일 수 있다. 바람직한 디옥솔론은 1,3-디옥솔란-2-온이다. 탈활성제의 혼합물로 사용될 수 있다.

첨가되는 탈활성제의 양은 배위촉매내의 할로겐과 알킬라디칼 합한 탈활성제 2.5몰 이하이어야 한다. 촉매 제조시 사용되는 바와같은 디에틸알루미늄 클로라이드와 같은 촉매 성분 1몰은 2당량의 에틸기와 1당량의 염소를 함유하는 것으로 간주되고, 이때 그와같은 당량들의 합을 " 할로겐과 알킬기를 합한 몰수 " 라고 칭하며, 탈활성제의 양은 그러한 기준은 토대로 계산된 것이다. 바람직하게는 촉매내의 할로겐과 알킬라디칼 합한 몰당 0.25-1.5몰을 첨가시킨다.

제2단계에서, 탈활성제는 탄화수소 용매내에 용해한 지방족 모노카르복실산과 알카리토금속이나 아연의 비양론적(非量論的)인 염의 용액이나, 특히 용해를 용이하게 하기 위하여 과량의 산을 가진 염의 용액이다. 특히 탈활성제로 사용된 탄화수소 용매는 중합공정에서 사용된 용매와 같다. 다른 용매가 사용된다면, 그것은 중합공정에서 사용된 용매와 양립해야 하고, 중합혼합물의 어느 성분도 침전시키지 않아야 하며, 그리고 중합공정에 관련된 용매 회수기에 나쁜 영향을 일으키지 않아야 한다.

탈활성제와 제1단계 탈활성제와 촉매와의 반응생성물 사이에 친밀한 접촉을 얻기 위하여, 그리고 중합체 전반에 걸쳐 탈활성제와 촉매 잔류물, 즉 탈활성후의 촉매 형태를 균일하게 분산시키기 위하여 제2의 탈활성제 용액에 염은 용매내에 용해되어야 하며 그럼으로써 균일한 성질을 갖는 중합체의 제조를 용이하게 한다.

탈활성제 용액의 염에서, 금속은 알카리토금속이나 아연, 특히 마그네슘이나 칼슘이다. 나머지 염은 최소한 하나의 지방족 카르복실산, 특히 6-20개의 탄소원자를 갖는 이러한 산으로부터 유도된다. 바람직한 구체예에 있어서는 산은 8-12개의 탄소원자를 갖는다. 산은 직쇄 지방족산과 치환족산이 사용될 수 있을 지라도 측쇄 지방족산이 바람직하다.

더우기, 산은 포화 또는 불포화산일 수 있다.

그러나, 산은 본 발명의 공정에서 사용되는 이들의 염이 여기에 사용된 탄화수소 용매내에 용해될 수 있어야 한다.

바람직한 구체예에 있어서, 염은 칼슘 2-에틸 헥사노에이트, 칼슘 나프테네이트, 칼슘 이소-스테아레이트 등이다.

제3단계에 있어서, 첨가되는 시약은 일반식 $\text{SiR}'_n(\text{OR}'')_{4-n}$ 의 유기규소 화합물이며, 여기서 R' 과 R'' 는 탄소원자 1-20개를 갖는 알킬 또는 시클로알킬로 구성된 군으로부터 각각 독립적으로 선택된다. 바람직하게는 R'' 는 메틸 또는 에틸이다. 바람직한 구체예에 있어서 n 은 0 또는 1이다. 유기규소 화합물은 탈활성제로서 보다는 다음에 얻어지는 중합체의 색상을 개선하는 시약으로서 작용한다고 생각된다. 제2단계에서의 카르복실산염 용액의 첨가와 제3단계에서의 유기규소 화합물의 첨가는 단일 단계로서 결합시킬 수 있다. 그러나, 유기규소 화합물은 제1단계에서 탈활성제 부분으로서 첨가시킬 수 없는데, 특히 이 첨가는 고급 α -올레핀 및 또는 색상이 나쁜 중합체의 이성화 반응을 초래할 수 있기 때문이다.

카르복실산염의 양에 대한 유기규소 화합물의 양의 비율은 2이하(몰기준)이어야 하며 바람직하게는 0.2-1.5범위이다.

본 발명의 공정에서 탈활성되고 처리된 중합혼합물은 분리기에 공급되고, 이것은 미반응 단량체, 탄화수소 용매 및 기타 휘발성 물질들을 중합체로부터 분리하기 위한 다단분리기이다. 용액공정에서의 통상의 실행과는 달리, 흡수제나 기타 기술을 이용하여 중합체로부터 촉매 잔류물 및/또는 유기규소 화합물을 제거하기 위한 단계는 없다. 용매와 미반응 단량체로부터 분리한 후에, 중합체는 물속으로 압출되고 펠릿이나 기타 적절한 분쇄 형태로 절단된다.

회수된 중합체는 휘발성 물질의 양을 감소시키고 중합체 색상을 개선하기 위하여 대기압에서, 임의로 공기와 혼합시킨 포화증기로 처리할 수 있다. 이 처리는 약 1-16시간동안 실행하며, 그 다음에 중합체를 1-4시간동안 공기흐름을 사용하여 건조 및 냉각시킨다. 중합체가 최초로 펠릿이나 기타 분쇄 형태로 형성되기 전이나 또는 후에, 안료, 산화억제제 및 기타 첨가제를 중합체에 첨가시킨다.

구체예에 있어서, 본 발명의 공정으로 부터 얻어진 중합체 속으로 함입되는 산화억제제는 단일의 산화억제제(예, 힌더드 페놀 산화억제제) 또는 산화억제제들의 혼합물(예, 아인산염과 같은 2차 산화억제제와 함께 결합한 힌더드 페놀 산화억제제)일 수 있다. 이 두 형태의 산화억제제는 이 분야에 공지되어 있다. 예를들어 페놀 산화억제제와 2차 산화억제제의 비는 0.25 : 1- 1 : 1범위로서 전체 산화억제제의 양은 400-2000ppm이다.

본 발명의 공정에 의해서 제조된 중합체는 다양한 물품을 제조하는데 사용될 수 있고, 이는 에틸렌의 단일 중합체와 에틸렌과 고급 α -올레핀과의 공중합체에 대해 알려진 바와 같다.

실시예에서 사용한 절차는 하기와 같다.

반응기 직경이 66.7mm 인 6-날(bladed)교반기, 가열 재킷, 압력 및 온도조절기, 두개의 공급라인 및 하나의 출구라인을 갖춘 95ml 압력용기(깊이=15.1mm, 직경=88.9mm)이다. 공급라인은 교반기 날의 끝에 인접하여 위치하며, 출구라인은 교반기의 중앙에 인접해 있다. 촉매 전구물질과 기타 성분들은, 실리카겔 베드(silica gel bed)를 통과하고 질소로써 스트림핑하고 다른 실리카겔 베드와 다음에 알루미나와 4X 분자체(molecular sieve)를 통과함으로써 정제한 시클로헥산내 용액으로서 제조된다.

단량체(들)은 계량하여 직접 반응기에 주입된다.

촉매의 제1성분과 제2성분의 공급속도는 반응기내에서 바람직한 조건을 만들 수 있도록 조절한다.

반응기 유출은 제1차 탈활성제를 주입하기 전에 296℃까지 가열된 4.57mm 내부직경의 튜브를 통해 통과시킨다. 튜브내의 정체 시간은 약 0.2분이다.

제1차 탈활성제를 주입한후에, 결과 생성된 흐름을 더 긴 4.57mm 내경 튜브를 통해서 통과시키는 데, 이 튜브는 320℃까지 가열되고 통과정체시간은 약 2.8분이다.

제2차 탈활성제를 다시 흐름속으로 주입한다.

이렇게 얻어진 탈활성된 중합체 흐름은 320℃에서 약 15초 동안 유지시키고 다시 220℃까지 가열된 램(ram) 압출기의 통속으로 급송시키고, 얻어진 기체 물질은 압출기로부터 제거한다. 얻어진 용융 중합체를 주기적으로 1mm 깊이와 40mm 직경을 가진 몰드(mould)속으로 압출시키고 다시 급격히 주위온도까지 냉각시킨다. 이렇게 얻어진 플라크를 대기압하에서 포화증기와 공기의 혼합물(부피비로 7 : 1)로써 8시간 동안 스트림핑시키고 다시 100℃의 공기를 사용하여 4시간동안 건조시킨다. 플라크의 색상을 Hunter® L,a,b 색차계로 측정하고, 측정은 흑색배경을 가진 홀더(holder)에 겹쳐 놓은 4개의 플라크에 대하여 행해진다.

본 발명은 하기의 실시예에 의해서 예증된다. 실시예에서 사용된 용매는 시클로헥산이다.

[실시예 1]

촉매는 (i) 시클로헥산내의 티타늄 테트라클로라이드(0.5 밀리몰/1)와 바나듐 옥시트리클로라이드(0.5 밀리몰/1)의 용액과 (ii) 시클로헥산내의 디에틸알루미늄 클로라이드 1.9 밀리몰/1 용액을 알루미늄 : 티타늄+바나듐의 원자비가 1.67 : 10이 되게 안라인(in-line) 혼합함으로써 제조된다. 약 30초 후에, 고온의 시클로헥산 흐름을 촉매 혼합물속으로 주입시키며, 결과 생성된 흐름은 210℃의 온도를 갖는다. 이 흐름은 이온도에서 1분간 유지시킨다.

상기 절차를 사용하여 얻어진 촉매는 반응기속으로 공급된다. 트리에틸 디메틸 실록살란의 조-촉매도 또한 반응기속으로 공급시킨다. 조-촉매는 시클로헥산내의 4 밀리몰/1 용액으로서 사용되고 그리고 반응기로의 공급속도는 상기 (i)의 전이금속 혼합물 용액속도와 같다. 반응기 유출은 전술한 바와 같이 처리된다.

제1차 탈활성제는 시클로헥산내의 40 밀리몰/1 용액으로서 주입되는 이산화탄소이다. 주입속도는 촉매내의 염소와 알킬 라디칼에 대한 이산화탄소의 몰비가 1.56 : 10이 되도록 한다. 제2차 탈활성제는 시클로헥산내의 6 밀리몰/1 용액으로서 주입된 칼슘 카프릴레이트/카프레이트의 비양론적인 혼합물이며, 촉매내의 염소와 알킬라디칼에 대한 칼슘의 비는 0.35 : 10이다.

테트라에톡시 실리케이트(즉, R'과 R"가 에틸이고 n=0인 유기규소 화합물)는 용액을 반응기 유출물속으로 주입하기 바로 직전에 칼슘 카르릴레이트/카프레이트 용액과 혼합시킨다. 얻어진 보다 상세한 결과는 표 1에 나와 있다. 시행은 표 1에 나타난 순서와 같으며, 시행 3회는 비교용이다.

[표 1]

시행 번호	테트라에톡시 실리케이트 비*	색상	
		L값	b값
1	0.35	73.7	-1.33
2	0.12	74.2	-1.25
3	0	74.3	-0.80
4	0.23	74.1	-1.38

* 촉매의 염소와 알킬 라디칼의 합한 몰당 몰수.

표 1의 결과는 "b" 값에 의해 측정된 바와 같이, 황색도가 감소된 중합체는 본 발명의 공정을 사용함으로써 얻어짐을 나타낸다.

[실시예 2]

물 : 암모니아의 몰비가 1 : 2인 시클로hex산내의 물과 암모니아의 혼합물이 제1차 탈활성제인 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복한다. 제1차 탈활성제의 주입속도는 촉매내의 염소와 알킬 라디칼에 대한 혼합물의 몰비가 0.23 : 1이 되도록 한다. 실시예 1의 절차는 촉매의 염소와 알킬 라디칼에 대한 칼슘의 비율이 다르게 사용된다는 점에 있어서 또한 변화된다.

보다 상세한 결과는 표 2에 나와 있다. 시행들은 표 2에 나타난 순서와 같으며, 시행 5회와 8회는 비교용이다.

[표 2]

제 2 차 탈활성제			색 상	
시행 번호	칼슘염*	테트라에톡시 실리케이트*	L값	b값
5	0.16	0	75.3	-1.66
6	0.16	0.16	75.2	-1.93
7	0.16	0.33	75.3	-1.93
8	0.049	0	75.3	-1.52
9	0.049	0.049	74.9	-1.77
10	0.049	0.097	73.9	-2.00

* 촉매의 염소와 알킬 라디칼의 합한 몰당 몰수.

표 2의 결과는 "b" 값에 의해 측정된 바와 같이, 황색도가 감소된 중합체는 본 발명의 공정을 사용함으로써 얻어짐을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

에틸렌과 에틸렌 및 최소한 하나의 C_3-C_{12} 고급 알파-올레핀의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 단량체, 티타늄-기제 및/또는 바나듐-기제 배위촉매 및 불활성 탄화수소 용매를 반응기에 공급하고, 상기 단량체를 320°C까지의 온도와 25MPa 이하의 압력에서 중합하고, 이렇게 얻어진 용액내의 촉매를 (a)물, 일반식 $NR^1R^2R^3$ 의 질소함유 염기(여기서 R^1, R^2 및 R^3 는 H, 탄소원자 1-20개를 갖는 포화알킬 및 $-SiR^4R^5R^6$ 로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되고, 이때 R^4, R^5 및 R^6 각각은 탄소원자 1-20개를 갖는 포화알킬들로부터 독립적으로 선택되며, 단 질소함유 염기는 $-SiR^4R^5R^6$ 기를 두개 이상 함유하지 않음), 이산화탄소, 일산화탄소, 디메틸카보네이트 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 소량의 탈활성제, 다음에 (b) 탄화수소 용매내에 용해된 지방족 모노카르복실산과 알카리토금 속이나 아연의 염 용액, 및(c) 일반식 $SiR^n(OR'')(OR'')_{4-n}$ (여기서 R' 및 R'' 는 탄소원자 1-20개를 갖는 알킬 및 시클로알킬로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되고 n은 0-3임)의 유기규소 화합물과 연속적으로 혼합함으로써 탈활성화하고(이때 탈활성제의 양은 배위촉매내의 할로겐과 알킬라디칼을 합한 몰당 탈활성제 2.5몰 이하임), 얻어진 용액으로부터 탄화수소 용매와 기타 휘발성 물질을 분리하고, 상기 고분자량의 중합체로 구성되는 조성물을 회수하는 것을 구성되는, 에틸렌의 단일중합체 및 에틸렌과 C_3-C_{12} 고급 α -올레핀과의 공중합체로 구성되는 군으로부터 선택된 α -올레핀의 고분자량 중합체를 제조하는 용액 중합방법.

청구항 2

제1항에 있어서, (c) 단계의 유기규소 화합물이 (b) 단계의 용액과, 혼합하고 함께 첨가되는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, (a) 단계의 탈활성제가 물인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, (a) 단계의 탈활성제가 질소함유 염기인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, (a) 단계의 탈활성제가 이산화탄소, 일산화탄소 및 디메틸카보네이트로 구성되는 군으로부터 선택된 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, n 이 0 또는 1인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, R'' 가 메틸 또는 에틸인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 알킬기가 메틸 또는 에틸인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기규소 화합물은, R'' 가 에틸이고, n 이 0인 테트라에톡시 실리케이트인 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합온도가 105-310℃ 범위인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 배위촉매가 티타늄과 바나듐을 기재(其劑)로 하는 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 2차 탈활성제의 지방족 모노카르복실산이 6-20개의 탄소원자를 갖는 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 2차 탈활성제의 지방족 모노카르복실산이 8-12개의 탄소원자를 갖는 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 2차 탈활성제의 염이 칼슘인 방법.