



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월24일

(11) 등록번호 10-1422554

(24) 등록일자 2014년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 210/16 (2006.01) C08F 2/34 (2006.01)

C08F 4/65 (2006.01) C08L 23/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7002232

(22) 출원일자(국제) 2007년07월20일

심사청구일자 2012년07월19일

(85) 번역문제출일자 2009년02월03일

(65) 공개번호 10-2009-0034955

(43) 공개일자 2009년04월08일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/057539

(87) 국제공개번호 WO 2008/015113

국제공개일자 2008년02월07일

(30) 우선권주장

06118457.8 2006년08월04일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010033767 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 5 항

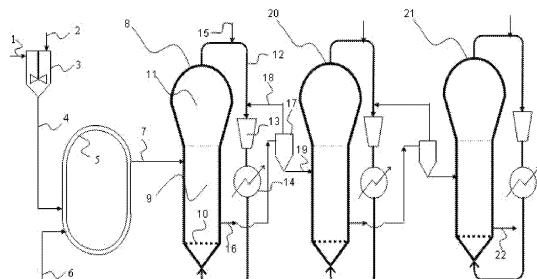
심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 헤테로상 프로필렌 공중합체의 기체 상 제조 방법

(57) 요약

마그네슘 할라이드 상에 지지된 티탄 화합물 기재의 촉매 성분을 포함하는 중합 촉매의 존재 하에서, 일련으로 연결된 둘 이상의 기체 상 반응기 내에서 헤테로상 프로필렌 공중합체를 제조하기 위한 중합 방법으로서, 하기 단계를 포함하며, 하기 단계 C)의 반-결정성 성분의 별크 밀도가 0.40 g/cm^3 미만의 값으로 조정되는 것을 특징으로 하는 방법:

- A) 상기 촉매 성분을 유기-알루미늄 화합물과 5 °C 내지 30 °C의 온도 및 0 내지 2.0 범위의 프로필렌/(촉매 성분) 중량 비율에서 접촉시키는 단계;
- B) 상기 A)로부터의 촉매를 프로필렌과, 임의로는 불활성 탄화수소 용매의 존재 하에서 예비중합시키는 단계;
- C) 프로필렌을, 임의로는 15 중량% 미만의 양의 또 다른 α -올레핀 공단량체와 중합시켜서, 반결정성 중합체 성분을 제조하는 단계;
- D) 둘 이상의 알파-올레핀 공단량체 C_2-C_{10} 를 순차적으로 공중합시켜서, 자일렌에서의 용해도가 15 중량% 초과인 하나 이상의 올레핀 공중합체를 제조하는 단계.

대표도

(72) 발명자

펜초 주세페

이탈리아 아이-46047 만토바 몬타나라 디 쿠르타토
네 비아 세간티니 16

차로키 안토니오

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 부초니 1

페 류차 안토니오

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 보카카날레 디
산토 스테파노 27

특허청구의 범위

청구항 1

마그네슘 할라이드 상에 지지된 티탄 화합물 기재의 촉매 성분을 포함하는 중합 촉매의 존재 하에서, 일련으로 연결된 둘 이상의 기체 상 반응기 내에서 헤테로상 (heterophasic) 프로필렌 공중합체를 제조하기 위한 중합 방법으로서, 하기 단계를 포함하며, 하기 단계 C)의 반-결정성 성분의 벌크 밀도가 0.40 g/cm^3 미만의 값으로 조정되는 것을 특징으로 하는 방법:

- A) 상기 촉매 성분을 유기-알루미늄 화합물과 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 내지 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서 접촉시키는 단계;
- B) 상기 A)로부터의 촉매를 프로필렌과 예비중합시키는 단계;
- C) 프로필렌을 중합시켜서 반결정성 중합체 성분을 제조하는 단계;
- D) 둘 이상의 알파-올레핀 공단량체 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 를 순차적으로 공중합시켜서, 자일렌에서의 용해도가 15 중량% 초과인 하나 이상의 올레핀 공중합체를 제조하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 단계 A)에서 외부 공여자 화합물이 상기 촉매 성분 및 상기 유기-알루미늄 화합물과 접촉되는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 단계 A) 가 프로필렌의 존재 하에서, 2 이하의 프로필렌/(촉매 성분) 중량 비율로 수행되는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 단계 B) 가 불활성 탄화수소 용매의 존재 하에서 수행되는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 단계 C)에서 프로필렌이 15 중량% 미만의 양의 또 다른 α -올레핀 공단량체와 중합되는 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 프로필렌의 기체 상 중합을 위한 방법 및 장치에 관한 것이며, 특히 헤테로상 (heterophasic) 프로필렌 공중합체의 제조를 위한 기체 상 중합 방법에 관한 것이다. 수득된 프로필렌 공중합체는 광범위하며 유용한 특성, 예컨대 충격 강도, 투명도, 광택, 강성도, 수축도 등이 부여된 물품의 제조에 특히 적합하다.

배경기술

[0002]

결정성 프로필렌 중합체는 불량한 내충격성 (복원력) 및 가요성에 의해 특징지어지는 것이 알려져 있다. 그러나, 이러한 특성은 결정성 프로필렌 동종중합체와 무정형 에틸렌-프로필렌 공중합체를 블랜딩하여, "헤테로상 프로필렌 공중합체" 이라 명명되는 폴리올레핀 블랜드를 수득함으로써 현저히 향상시킬 수 있다.

[0003]

이러한 폴리올레핀 블랜드의 제조 방법은 압출기 또는 혼련기 내에서의 용융 압출을 통해 개별 중합체성 성분을 친밀히 혼합하는 것을 포함한다. 이 기술에 따르면, 블랜드의 개별 중합체성 성분을 중합 반응기로부터 중합체 분말로서 별도로 수득하고 배출시킨다. 이후, 고체 중합체 과립을 압출기 또는 혼련기에 공급하고, 여기서 이들을 가열 및 용융시켜, 압출기 또는 혼련기 내부에서 물리적으로 블랜딩시킨다. 물론, 원하는 중합체성 블랜드를 수득하기 위해 제 2 성분 내에서 제 1 중합체 성분을 상호 분산시키기 위하여는 집중적이며 강력한 혼합 작용이 필요하다. 이 기술의 단점은 블랜딩시킬 개별 중합체 성분의 용융 점도가 일반적으로 상당히 다르다는 사실에서 비롯된다: 그러므로, 두 성분을 균질하게 혼합하는 것이 특히 어렵다. 또한, 혼합 단계 동안 일반적으로 요구되는 고온이 중합체 성분 중 하나를 열적으로 분해시킬 수 있다.

[0004]

헤테로상 프로필렌 공중합체 제조의 한 대안적 방법은 "중합체의 제자리 (in situ) 블랜딩" 이라 하는데, 이는 물리적 블랜딩과 관련된 단점을 피할 수 있다. 이 기술에 따르면, 반결정성 성분 (프로필렌 동종중합체) 이 제 1 중합 반응기 내에서 제조된 후, 수득된 중합체 과립이 그 다음 중합 반응기로 옮겨지고, 여기서, 엘라스토머성 성분 (예를 들어, 프로필렌-에틸렌 공중합체) 이 형성된다: 그러므로, 중합체 블랜드가 일련으로 배치된 이상의 반응기에서 순차 중합을 통해 제조된다. 결과적으로, 상이한 물질량 분포 및/또는 화학 조성을 갖는 중합체 성분의 혼합이 중합 단계 도중에 중합체 과립 내에서 일어난다. 이러한 다단계 중합 공정은 각각의 중합 반응기에 상이한 촉매계를 공급함으로써 수행될 수도 있다.

[0005]

일련으로 연결된 중합 반응기에서 공정 조건을 조절하면, 광범위 헤테로상 프로필렌 공중합체뿐 아니라 반결정성 성분 및 무정형 성분의 상이한 농도를 얻는 것이 가능하다. 사실상, 각 반응기는 촉매, 압력, 온도, 공단량체(들)의 양 및 분자량 조절기(들) 면에서 상이한 중합 조건에서 작업될 수 있다.

[0006]

EP 541760 의 개시는 Mg 할라이드 상에 지지된 티탄 화합물을 포함하는 고도 활성 촉매의 존재 하에서의 올레핀의 기체 상 중합 방법에 관한 것이다. 지글러-나타 촉매 성분의 예비접촉 단계는 또한 고체 촉매 성분의 1 g 당 3 g 이하의 양의 올레핀 단량체의 존재 하에서 수행될 수 있다. 예비중합 처리 이후의 촉매는 일련의 하나 이상의 기체 상 반응기에 공급되고, 중합은 기체의 총 량에 대하여 20 내지 90% 물 농도의 C_3-C_5 알칸의 존재 하에서 수행된다: 프로판이 바람직한 알칸으로서 사용된다. 촉매 성분의 예비접촉, 예비중합 처리 및 상기한 물 농도의 기체 상 알칸의 존재는 기체 상 중합 공정의 철저한 조절 및 고 흐름성 구형 입자 형태의 에틸

렌 및 프로필렌 중합체의 제조를 가능하게 하고, 또한 기체 상 반응기 내부에 큰 응집체 (큰 덩어리) 가 형성되는 것을 방지한다.

- [0007] EP 640 649 는, 굴곡 모듈러스 및 충격 강도 사이에 양호한 균형을 갖는 폴리올레핀 조성물로서, 하기를 포함하는 조성물의 제조 방법을 개시한다:
- A) 자일렌에서의 용해도가 상온에서 5% 미만인 프로필렌 동종중합체 또는 공중합체 30 ~ 60%;
- B) 프로필렌과 에틸렌의 공중합체로 이루어지는 분획으로서, 자일렌에서의 용해도가 상온에서 60 내지 99% 범위인 분획 14 ~ 30%;
- C) 에틸렌과 10% 내지 30% 범위의 양의 C₃-C₈ 알파-올레핀의 공중합체로서, 자일렌에서의 용해도가 상온에서 10 내지 50% 범위인 공중합체 10 ~ 25%;
- D) 0.1 내지 5.0 μm 의 평균 지름을 갖는 입자 형태의 광물 충전제 5 ~ 45%.

[0012] 작업예에 따르면, 지글러-나타 촉매 성분, 트리에틸-알루미늄 (TEAL) 활성화제 및 디시클로펜틸-디메톡시실란 전자 공여자를 0 °C에서 몇 분 동안 예비접촉시킨다. 이후, 액체 프로필렌을 포함하는 반응기에서 촉매를 예비중합시키고, 이후, 수득된 예비중합체를 제 1 중합 반응기에 도입한다. 중합은 연속식의 일련의 세 기체 상 반응기에서 수행되는데, 반응기의 각각은 선행 단계에서 나오는 중합체 및 촉매의 존재 하에서 상기 중합체성 성분 A), B) 및 C) 를 제조하기 위한 것이다. 광물 충전제 D) 는 블랜딩에 의해 순차적으로 첨가된다.

[0013] WO 00/26295 는 하기를 포함하는 (중량%), 만족스러운 기계적 특성 및 광학 특성, 예컨대 낮은 광택값을 갖는 폴리올레핀 조성물에 관한 것이다:

- A) 5 내지 15 의 다분산지수 및 80 내지 200 g/10분의 용융 흐름 속도 (MFR) 를 갖는 분자량 분포가 넓은 프로필렌 중합체 40 내지 60%;
- B) 65 중량% 이상의 에틸렌을 포함하는 부분적 자일렌-용해성 올레핀 중합체 고무 40 내지 60%.

[0016] 성분 A) 는 결정성 프로필렌 동종중합체 또는 에틸렌 함량이 0.5 내지 1.5 중량% 인 에틸렌/프로필렌 공중합체이다. 트리에틸알루미늄 (TEAL) 활성화제 및 디시클로펜틸-디메톡시실란 전자 공여자과의 예비접촉 이후, 액체 프로필렌을 포함하는 반응기 내에서 촉매를 예비중합시킨다. 이후, 예비중합체를 제 1 기체 상 반응기에 도입시켜, MFR 이 낮은 프로필렌 동종중합체를 제조하고, MFR 이 높은 프로필렌 동종중합체는 제 2 기체 상 반응기에서 제조한다. 최종적으로, 에틸렌을 프로필렌과 공중합시켜, 제 3 반응기 내에서 성분 B) 를 제조한다.

[0017] 적절한 양의 고무 상을 갖는 혜테로상 공중합체를 제조하는 것을 목적으로 하는 임의의 기체 상 중합에서 중요한 물리적 매개변수는, 제 1 기체 상 반응기에서 제조되고 일반적으로 "매트릭스" 라는 용어로 표시되는 반결정성 성분의 다공성이다. 사실상, 매트릭스의 다공성이 높을수록, 제 1 중합 단계에서 형성되는 중합체 입자 내부에 흔입될 수 있는 엘라스토머성 성분의 양이 많아진다. 한편, 매트릭스의 다공성이 불량한 경우, 입자 표면 상에 과량의 고무성 분획이 존재하면 고무성 분획의 제조 도중 연속적 입자들 사이의 결과적인 응집 현상과 함께 중합체 입자의 점착성이 상당히 증가된다. 또한, 중합체가 중합 장치의 벽에 부착되거나 또는 배출 라인을 폐색 (clogging) 시킬 수 있다: 중합 공정이 방해받게 된다.

[0018] 중합체 다공성의 중요한 거시적 측정이 중합체 벌크 밀도에 의해 제공된다. 벌크 밀도 또는 겉보기 밀도는 관심 재료의 고유 공백을 포함하는 재료의 단위 부피 당 질량이다: 낮은 벌크 밀도값은 중합체 분말의 다공성이 높다는 것을 나타낸다.

[0019] 상기 인용된 선행 특허의 개시 및 작업예는 제 1 중합 단계에서 제조되는 반-결정성 매트릭스의 벌크 밀도를 최소화하는데 유용한 작업 조건을 교시하는 것에 있어서 실패했다.

[0020] 제 1 중합 단계의 중합 조건을 크게 변화시키지 않고도 반-결정성 매트릭스의 벌크 밀도를 조율할 수 있는 것이 매우 바람직하다.

[0021] 본 출원인은 놀랍게도 촉매 성분의 예비접촉 및 예비중합 단계에서 작업 조건을 적절히 선별하는 것이 제 1 반응기에서 제조되는 반-결정성 매트릭스의 벌크 밀도에 직접적으로 영향을 주어서, 상기 매트릭스의 다공도가 목표값으로 적절히 조절될 수 있다는 것을 발견하였다.

발명의 상세한 설명

[0022]

그러므로 본 발명의 제 1 목적은 마그네슘 할라이드 상에 지지된 티탄 화합물 기재의 촉매 성분을 포함하는 중합 촉매의 존재 하에서, 일련으로 연결된 둘 이상의 기체 상 반응기 내에서 헤테로상 프로필렌 공중합체를 제조하기 위한 중합 방법으로서, 하기 단계를 포함하며, 하기 단계 C)의 반-결정성 성분의 벌크 밀도가 0.40 g/cm^3 미만의 값으로 조정되는 것을 특징으로 하는 방법이다:

[0023]

A) 상기 촉매 성분을 유기-알루미늄 화합물과, 외부 공여자 화합물과, 임의로는 프로필렌의 존재 하에서, 5 °C 내지 30 °C의 온도 및 0 내지 2.0 범위의 프로필렌/(촉매 성분) 중량 비율에서 접촉시키는 단계;

[0024]

B) 상기 A)로부터의 촉매를 프로필렌과, 임의로는 불활성 탄화수소 용매의 존재 하에서 예비중합시키는 단계;

[0025]

C) 프로필렌을, 임의로는 15 중량% 미만의 양의 또다른 α -올레핀 공단량체와 중합시켜서, 반결정성 중합체 성분을 제조하는 단계;

[0026]

D) 둘 이상의 알파-올레핀 공단량체 C_2-C_{10} 을 순차적으로 공중합시켜서, 자일렌에서의 용해도가 15 중량% 초과인 하나 이상의 올레핀 공중합체를 제조하는 단계.

[0027]

본 발명에 따른 방법은 단계 C)로부터 폴리프로필렌 기재의 반-결정성 동종중합체 또는 랜덤 공중합체를 수득하게 하고, 한편 하나 이상의 무정형 고무성 공중합체가 단계 D)에서 제조되도록 한다. 특히, 일련의 중합 반응기로부터 수득되는 최종 블랜드는 단계 D)에서 제조되어 중합 단계 C)에서 제조된 반-결정성 매트릭스에 친밀하게 혼합 및 분산된 하나 이상의 고무성 분획을 포함한다.

[0028]

본 발명의 주요 장점은 중합 단계 C)에서의 작업 조건을 임의로 변경하지 않고도 중합 단계 C)에서 수득되는 반-결정성 성분의 벌크 밀도가 0.40 g/cm^3 미만 (바람직하게는 0.25 g/cm^3 내지 0.35 g/cm^3 의 범위를 포함함)의 목표값으로 조절될 수 있다는 것이다. 앞서 설명한 바와 같이, 반-결정성 매트릭스의 벌크 밀도가 낮을 수록, 매트릭스의 중합체 과립에 혼입될 수 있는 고무 상의 양이 많아져서, 그 결과 고무성 분획의 함량이 상이하면서 광범위한 최종 특성을 갖는 헤테로상 공중합체가 본 발명의 방법에 의해 수득될 수 있다.

[0029]

본 출원인이 예의 연구한 결과, 하기 지침에 따라 단계 C)에서 제조되는 매트릭스의 벌크 밀도를 조절할 수 있음이 증명되었다.

[0030]

(1) 반-결정성 매트릭스의 벌크 밀도는 예비접촉 단계 A)에서 온도를 증가시킴으로써 감소될 수 있음;

[0031]

(2) 반-결정성 매트릭스의 벌크 밀도는 예비접촉 단계 A)에서 프로필렌/(촉매 성분) 중량 비율을 감소시킴으로써 감소될 수 있음.

[0032]

촉매의 예비중합이 알칸과 같은 불활성 탄화수소 용매의 존재 하에서 수행되는 경우, 또한 단계 B)에서의 프로필렌/알칸 비율이 매트릭스 C)의 벌크 밀도에 무시할 수 없을 정도의 영향을 주며: 벌크 밀도는 단계 B)에서 알칸/프로필렌 비율을 감소시킴으로써 낮아질 수 있다는 것을 또한 관찰하였다.

[0033]

본 발명의 중합 방법은 지글러-나타 촉매계의 존재 하에서 수행된다. 이러한 유형의 중합 촉매는 마그네슘 할라이드에 지지된 티탄 화합물 기재의 고체 촉매 성분을 포함한다.

[0034]

바람직한 티탄 화합물은 화학식 $Ti(OR)_{n}X_{y-n}$ 의 화합물이다 (식 중, n은 0 내지 y를 포함하고; y는 티탄의 원자가이고; X는 할로겐이고, R은 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기 또는 COR 기임). 이중, 특히 바람직하게는 하나 이상의 Ti-할로겐 결합을 갖는 티탄 화합물, 예컨대 티탄 테트라할라이드 또는 할로겐알코올레이트이다. 바람직한 구체적 티탄 화합물은 $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OBu)_3Cl$ 이다.

[0035]

헤테로상 프로필렌 공중합체의 제조에서 특히 적절한 지글러-나타 촉매는 티탄 화합물이 내부전자 공여자 화합물과 함께 $MgCl_2$ 상에 지지된 것들이다. 내부전자 공여자 화합물 중, 에스테르, 에테르, 아민, 및 케톤으로부터 선택되는 것들이 바람직하다. 내부전자 공여자의 특히 바람직한 예는 폴리카르복실산의 알킬 에스테르, 시클로알킬 및 아릴, 예컨대 프탈산 및 숙신산 에스테르 및 에테르, 예컨대 EP-A 45977에 기술된 것들이다. 바람직하게는 전자 공여자에 단일 또는 이중치환된 프탈레이트가 포함되며, 여기서 치환기는 선형 또는 분지형 C_{1-10} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, 또는 아릴 라디칼, 예컨대 디이소부틸, 디-n-부틸 및 디-n-옥틸 프탈

레이트이다.

[0036] 원하는 별크 밀도를 갖는 단계 (C) 의 반-결정성 성분을 제조하기 위하여는 EP 395083 에 개시된 유형의 ZN 촉매를 이용하는 것이 바람직하다는 것을 알아내었다. 특정 형태학적 특성을 갖는 이들 촉매 성분은 $MgCl_2$ 의 1 몰 당 일반적으로 3 몰의 알코올을 포함하는, 알코올과 마그네슘 클로라이드의 부가물로부터 수득되는데, 이는 용융된 부가물과 비혼화성인 불활성 탄화수소 액체 내에서 부가물을 용융 상태에서 유화시키고, 이후 부가물을 구형 입자 형태로 고체화시키기 위해 유화액을 매우 급속히 냉각시킴으로써 제조한다. 이후, $MgCl_2$ 의 1 몰 당 알코올 함량이 3 내지 약 0.5 ~ 1.5 몰로 감소될 때까지, 50 °C 로부터 130 °C 까지 증가하는 온도에서의 가열 주기를 이용하여 생성 입자를 부분적 탈알코올화시킨다.

[0037] 이와 같이 수득된 부가물을 이후 80 °C 내지 135 °C 의 온도에서 1 회 이상 $TiCl_4$ 과 반응시키는데, 이중 적어도 1 회는 상기 내부전자 공여자 화합물의 존재 하에서 반응시킨다. 이후, 생성된 고체를 헵탄 또는 헥산으로 세정한 후, 건조시킨다. 이러한 방법에 의해 수득된 촉매 성분은 일반적으로 하기 특성을 갖는다:

[0038] - 구형 또는 구상 형태;

[0039] - 100 m^2/g 이하의 표면적;

[0040] - 0.2 내지 0.4 cm^3/g 의 다공성 (질소);

[0041] - 거대기공 (10000 Å 을 초과하는 지름을 갖는 기공) 을 제외할 때 0.5 내지 1 cm^3/g 의 다공성 (Hg).

예비접촉 - 단계 A)

[0043] 본 발명에 따르면, 상기 고체 촉매 성분을 조촉매로서의 유기-알루미늄 화합물, 및 외부 공여자 화합물과 4 내지 30 분 동안 예비접촉시킨다.

[0044] 온도는 5 내지 30 °C, 바람직하게는 10 내지 25 °C 의 범위일 수 있고, 프로필렌/(촉매 성분) 비율은 0 내지 2.0, 바람직하게는 0.5 내지 1.3 의 범위일 수 있다.

[0045] 바람직한 유기-Al 화합물은 알루미늄-알킬 화합물이다. 알킬-Al 화합물은 바람직하게는 트리알킬 알루미늄 화합물, 예를 들어, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄 중에서 선택된다. 또한 알킬알루미늄 할라이드, 알킬알루미늄 하이드라이드 또는 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드, 예컨대 $AlEt_2Cl$ 및 Al_2EtSCl_3 을 임의로는 상기 트리알킬 알루미늄 화합물과의 혼합물로 사용하는 것이 가능하다.

[0046] 중합 단계 C) 로부터 등방성 프로필렌 (공) 중합체를 수득하기 위하여는, 단계 A) 에서, 고체 촉매 성분 내에 존재하는 전자-공여자 이외에, 알루미늄 알킬 조촉매에 외부 전자-공여자 (ED) 를 첨가하여 사용하는 것이 권장된다. 이들 외부 전자 공여자는 알코올, 글리콜, 에스테르, 케톤, 아민, 아미드, 니트릴, 알콕시실란 및 에테르로부터 선택될 수 있다.

[0047] 상기 촉매계는 높은 중합 활성에 더하여 또한 양호한 형태학적 특성을 나타내는데, 이는 이들을 본 발명의 기체 상 중합 방법에서 사용하기에 특히 적절하게 만든다.

예비중합 - 단계 B)

[0049] 예비중합 처리는 일반적으로 어떠한 유형의 반응기에서도 액체 매질 중에서 수행된다. 그러므로, 연속 교반 탱크 반응기 (CSTR) 뿐 아니라 루프 반응기를 올레핀 단량체와 중합 촉매계의 접촉에 사용할 수 있다. 그러나, 예비중합은 바람직하게는 루프 반응기 또는 일련의 두 루프 반응기 내에서 수행된다.

[0050] 단계 B) 의 액체 매질은 액체 프로필렌을, 임의로는 불활성 탄화수소 용매와 함께 포함한다: (탄화수소 용매)/프로필렌 중량 비율은 0 내지 7.0, 바람직하게는 0.4 내지 2.5 의 범위일 수 있다. 상기 탄화수소 용매는 방향족, 예컨대 톨루엔, 또는 지방족, 예컨대 프로판, 헥산, 헵탄, 이소부탄, 시클로헥산 및 2,2,4-트리메틸펜탄일 수 있다.

[0051] 탄화수소 용매로서 알칸을 이용하는 것이 바람직한데, 이는 단계 C) 의 매트릭스의 별크 밀도에 영향을 주는 추가적 공정 매개변수인 (알칸/프로필렌 비율) 을 제공하는 장점을 갖는다.

[0052] 예비중합 단계 b) 는 바람직하게는 임의의 분자량 조절기, 예컨대 수소의 부재 하에서 수행된다. 대안적으로는, 일부 경우, 수소를 예비중합 반응기에 공급하여, 단계 b)로부터 수득되는 예비중합체의 고유 점도를 0.2 내지 6.0 dl/g 의 범위로 맞춘다.

[0053] 본 발명의 단계 b)에서의 평균 체류 시간은 예비중합 반응기의 부피 및 상기 반응기로부터 배출되는 중합체성 슬러리의 부피 유속 사이의 비율이다. 이 매개변수는 일반적으로 20 내지 150 분, 바람직하게는 30 내지 80 분의 범위이다.

[0054] 단계 b)에서의 작업 온도는 일반적으로 10 내지 40 °C 의 범위이고, 바람직한 범위는 20 내지 30 °C 를 포함한다. 예비중합된 촉매계의 중합도는 일반적으로 고체 촉매 성분의 1 그램 당 50 내지 400 g 의 범위, 바람직하게는 고체 촉매 성분의 1 그램 당 100 내지 300 g 이다. 예비중합된 촉매계를 포함하는 중합체성 슬러리가 예비중합 반응기로부터 배출되고, 중합 단계 C)에 연속적으로 공급된다.

중합 단계 C)

[0055] 본 발명의 중합 단계 C) 및 D)는 기체 상 반응기, 바람직하게는 일련의 둘 이상의 유동층 반응기 내에서 수행된다.

[0056] 단계 C)의 유동층 반응기에서 프로필렌은 중합되어 반-결정성 매트릭스를 제공한다. 프로필렌, 임의적 공단량체, 분자량 조절기로서의 수소, 및 불활성 기체를 포함하는 기체 혼합물이 기체 상 반응기에 공급된다. 제한된 양의 올레핀 공단량체가 또한 단계 C)에 공급될 수 있는데, 단, 수득된 반-결정성 폴리프로필렌 성분의 자일렌에서의 용해도가 상온에서 10 중량% 미만, 바람직하게는 6% 미만이 되도록 해야 한다: 반-결정성 매트릭스 내에 혼입되는 공단량체의 총량은 10 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만이어야 한다. 바람직한 공단량체는 에틸렌, 1-헥센, 1-옥тен이다.

[0057] 작업 온도는 50 내지 120 °C, 바람직하게는 60 내지 85 °C에서 선택되고, 작업 압력은 1.0 내지 3.0 MPa, 바람직하게는 1.4 내지 2.5 MPa 이다.

[0058] 수소/프로필렌 몰비율은 일반적으로 0.0002 내지 0.7 이고, 프로필렌 단량체는 반응기에 존재하는 기체의 총 부피를 기준으로 10% 내지 100 부피%, 바람직하게는 30 내지 70 부피% 이다. 공급 혼합물의 남은 부분은 불활성 기체 및 하나 이상의 α -올레핀 공단량체 (존재하는 경우)를 포함한다. 중합 반응에 의해 발생된 열을 분산시키는데 유용한 불활성 기체는 질소 또는 바람직하게는 포화 경질 탄화수소로부터 알맞게 선택되는데, 가장 바람직한 것은 프로판이다.

[0059] 또한, 전체적 중합 공정에서, 즉, 단계 C) 및 D)의 일련으로 연결된 기체 상 반응기의 연속 상에서 제조물 스플릿 (production split)의 조절을 위해 불활성 기체를 사용할 수 있다. 사실상, 단계 C) 및 D)에서 사용되는 불활성 기체의 각각의 양은 이들 중합 단계에서 얻어지는 제조물 스플릿에 상당히 영향을 준다. 단계 C)로부터의 반-결정성 매트릭스는 전체 공정에서 제조된 헤테로상 공중합체의 15 내지 90 중량%, 더욱 보편적으로는 20 내지 60 중량% 이다.

중합 단계 D)

[0060] 중합 단계 C)로부터 배출되는 반-결정성 매트릭스 및 비밀 동반된 기체는 중합 단계 D)로 이송된다. 제 1 반응기에 의해 배출된 기체 혼합물이 단계 D)의 기체 상 반응기에 들어가는 것을 방지하기 위해 중합체 분말을 일반적으로 고체/기체 분리 단계에 통과시킨다. 기체 혼합물을 분리시켜 제 1 중합 반응기로 재순환시키고, 중합체 입자는 중합 단계 D)에 공급한다.

[0061] 단계 D)는 하나 이상의 기체 상 반응기, 바람직하게는 유동층 반응기에서 수행되어, 자일렌에서의 부분적 용해도가 상온에서 15 중량% 초과, 바람직하게는 40 내지 95 중량% 인 하나 이상의 올레핀 공중합체가 제조된다. 상기 플라스토머성 (plastomeric) 또는 엘라스토머성 공중합체는 하기로부터 선택된다:

[0062] - 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/1-부텐, 에틸렌/1-헥센의 공중합체;

[0063] - 프로필렌/1-부텐, 프로필렌/1-헥센의 공중합체;

[0064] - 에틸렌, 프로필렌 및 α -올레핀 C₄-C₁₂의 삼원중합체.

[0065] 바람직하게는, 에틸렌과 프로필렌 및/또는 1-부텐의 공중합체가 본 발명의 단계 D)에서 제조된다.

[0066] 본 발명의 바람직한 제 1 구현예에 따르면, 중합 단계 D)는 단일 유동층 반응기로 이루어지는데, 여기서, 에틸

렌과 프로필렌 및/또는 1-부텐의 공중합체가 제조되고, 상기 공중합체는 10 내지 80 중량%의 에틸렌을 포함하게 된다.

[0069] 본 발명의 바람직한 대안적 구현예에 따르면, 중합 단계 D) 가 일련의 두 유동층 반응기를 포함하여, 상이한 에틸렌/공단량체 조성을 갖는 두 가지 별개의 에틸렌 공중합체가 제조될 수 있다.

[0070] 중합 단계 D)로부터 배출되는 최종 헤테로상 공중합체는 단계 C) 및 단계 D)의 반응기 내에서의 순차 중합으로부터 유래되는 중합체이다. 상이한 에틸렌 농도가 단계 D)의 중합 반응기에서 확립되는 경우, 본 발명의 방법은 더욱 무정형인 엘라스토머성 성분을 덜 무정형인 엘라스토머성 성분과 결합시키고, 동시에 상기 두 엘라스토머성 성분이 제 1 중합 단계 C)에서 제조된 결정성 매트릭스에 효율적으로 분산되도록 한다.

[0071] 상기 A) 내지 D)로 정의된 단계에서 선택되는 작업 조건에 따라, 본 발명을 통해 수득되는 헤테로상 프로필렌 공중합체는 청구된 방법의 높은 다양성에 기인하여 광범위한 응용물에 사용될 수 있다. 주요 장점이 하기 분야에서 얻어질 수 있다:

- 유동성, 연성, 단접성의 최적 조화 면에서 루핑(roofing)/지오멘브레인(geomembrane)/역청;

[0073] - 강성도, 내충격성, 수축도, 유동성의 최적 조화 면에서 자동차;

[0074] - 유동성, 내충격성, 강성도, 투명도의 최적 조화 면에서 사출 성형물.

실시예

특성 분석

[0086] 유동 (poured) 별크 밀도 (PBD) [g/cm^3]: DIN-53194에 따라 측정됨

[0087] 용융 지수 L (MIL) [$\text{dg}/\text{분}$]: ISO 1133에 따라 측정됨

[0088] 굴곡 탄성 모듈러스 (MEF) [MPa]: ISO 178에 따라 측정됨

[0089] 23 °C에서의 IZOD [kJ/m^2]: ISO 180에 따라 측정됨

[0090] 쇼어 D 경도 [°]: ISO 2039에 따라 측정됨

[0091] 광택 60° [%]: ASTM D523에 따라 측정됨

용해도 지수 (XS) [중량%]

[0093] 하기 방법을 사용하여 25 °C에서 오르토-자일렌에 용해되는 동종중합체 또는 공중합체 폴리프로필렌의 백분율을 측정한다.

[0094] 청량된 양의 샘플을 135 °C의 오르토-자일렌에 용해시킨다: 통제 조건 하에서 용액을 냉각시키고, 25 °C에서 유지하여, 용해되지 않은 물질이 침전되도록 한다.

[0095] 이후, 침전물을 여과하고, 여과 이후, 여과된 용액의 분취량을 증발시키고, 청량한다 (전체 용해물).

자일렌 용해성 분획의 고유 점도 (IVXS) [dL/g]

[0097] 고유 점도는 용액 중 중합체의 수력학적 부피의 함수이고, 알려진 구조의 선형 중합체에 대하여 문자량과 연관된다. 시험은 135 °C에서 테트라하이드로나프탈렌 중에 용해된 청량된 양의 중합체 샘플에 대하여 수행한다. 이 희석 용액의 흐름 시간은 135 °C에서 유지되는 적절한 점도계에서 측정한다.

실시예 1 ~ 3

일반 중합 조건

[0100] 하기를 포함하는 공정 기구를 통해 중합을 연속식으로 수행했다:

[0101] - 촉매 성분의 예비접촉을 위한 1.5 리터 용기;

[0102] - 80 리터 부피의 루프 예비중합 반응기;

[0103] - 일련으로 연결된 두 연속적 유동층 반응기 (각각 1.5 m^3 의 부피를 가짐).

[0104] 실시예 1

[0105] 예비접촉 - 단계 A)

하기를 포함하는 지글러-나타 촉매계를 중합 촉매로서 사용했다:

- 디이소부틸 프탈레이트가 내부공여자 화합물로서 사용되는 EP 395 083, 실시예 3에 기술된 절차에 따라 제조한 티탄 고체 촉매 성분. 이 성분의 Hg 다공성은 $0.66 \text{ cm}^3/\text{g}$ 임;

- 조촉매로서의 트리에틸알루미늄 (TEAL);

- 외부 공여자로서의 디시클로펜틸디메톡시실란 (DCPMS).

상기 고체 촉매 성분 (이하 "고체 촉매" 라 칭함) 을 예비접촉 용기에 공급했는데, TEAL/고체 촉매 중량 비율이 5 이고, TEAL/DCPMS 중량 비율이 5 였다.

프로필렌을 또한 1.0 의 프로필렌/고체 촉매 중량 비율로 예비접촉 용기에 도입시켰다. 상기 성분을 25°C 의 온도에서 10 분 동안 예비접촉시켰다.

[0112] 예비중합 - 단계 B)

예비접촉 용기로부터 인출된 촉매계를 프로필렌 및 프로판의 액체 스트림과 함께 예비중합 루프 반응기에 연속적으로 공급했다. 루프 반응기에서의 예비중합은 20°C 의 온도 및 30 분의 체류 시간에서 1.28 의 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_3\text{H}_6$ 비율로 작업했다. 예비중합 수율은 고체 촉매 성분의 1 그램 당 약 200 g 이었다.

폴리프로필렌 슬러리를 루프 반응기로부터 연속적으로 배출시키고, 제 1 유동층 반응기에 공급하여, 본 발명의 중합 단계 C) 를 수행했다.

표 1 은 예비접촉 및 예비중합 단계에서의 작업 매개변수를 나타내는데, 이는 본 발명에서 제공되는 교시에 따라 중합 단계 C) 에서 제조되는 반-결정성 매트릭스의 유동 벌크 밀도 (PBD) 를 조정할 수 있는 것이다.

[0116] 중합 - 단계 C)

제 1 기체 상 반응기에서 불활성 희석제로서의 프로판의 존재 하에서 분자량 조절기로서 H_2 를 이용하여 프로필렌을 중합시켰다. 이 반응기에 공단량체를 공급하지 않았다. 보충 프로판, 프로필렌 및 분자량 조절기로서의 수소를 이 반응기에 공급했다. 중합을 80°C 의 온도에서 및 2.0 MPa 의 압력에서 수행했다.

유동층 반응기 내 기체 상의 조성과 제 1 반응기의 제조물 스플릿 (중량%) 및 수득된 반-결정성 매트릭스의 일부 특성을 표 1 에 나타냈다. 폴리프로필렌 수지의 유동 벌크 밀도는 0.322 g/cm^3 이고, 자일렌에 용해성인 분획은 2.3 중량% 인 것을 표 1로부터 알 수 있다. 제 1 중합 반응기의 스플릿은 60 중량% 였다.

수득된 반-결정체를 제 1 반응기로부터 연속적으로 배출시키고, 기체/고체 분리기를 이용해 프로필렌 및 프로판으로부터 분리시킨 후, 제 2 유동층 반응기에 도입시켰다.

[0120] 중합 - 단계 D)

에틸렌/프로필렌 공중합체를 표 2 에 나타낸 작업 조건에 따라 제 2 유동층 반응기에서 제조했다. 단계 D)에서 수득한 고무성 공중합체는 자일렌에서의 용해도가 68 중량% 인 것을 특징으로 한다.

상기 순차 중합에서 유래되는 헤테로상 프로필렌 공중합체는 제 2 기체 상 반응기로부터 연속적으로 배출되었다.

표 3 에, 이 헤테로상 공중합체의 일부 구조적 특성 (MIL, XS, IVXS, C_2H_4 함량) 및 일부 기계적 특성 (IZOD, 굴곡 모듈러스) 을 나타냈다. 기계적 특성의 최적 조화는 이 헤테로상 공중합체가 자동차 분야의 물품 제조에 사용되기에 적합하도록 해준다.

[0124] 실시예 2

[0125] 예비접촉 - 단계 A)

실시예 1에서와 동일한 지글러-나타 촉매계를 중합 촉매로서 사용했다. 촉매 성분을 프로필렌과 함께 1.0 의 프로필렌/고체 촉매 중량 비율로 예비접촉 용기에 도입시켰다. 상기 성분을 15°C 의 온도에서 10 분 동

안 예비접촉시켰다.

[0127] **예비중합 - 단계 B)**

[0128] 예비접촉 용기로부터 인출된 촉매계를 프로필렌 및 프로판의 액체 스트립과 함께 예비중합 루프 반응기에 연속적으로 공급했다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1에서 동일한 작업 조건 (C_3H_8/C_3H_6 비율, 온도, 체류 시간)으로 예비중합을 수행했다.

[0129] 폴리프로필렌 슬러리를 루프 반응기로부터 연속적으로 배출시키고, 제 1 유동층 반응기에 공급하여 본 발명의 중합 단계 C)를 수행했다.

[0130] **중합 - 단계 C)**

[0131] 제 1 기체 상 반응기에서, 불활성 희석제로서의 프로판의 존재 하에서 분자량 조절기로서 H_2 를 이용하여 프로필렌을 중합했다. 이 반응기에 공단량체를 공급하지 않았다. 보충 프로판, 프로필렌 및 분자량 조절기로서의 수소를 이 반응기에 공급했다. 중합을 $80^\circ C$ 의 온도에서 및 2.0 MPa의 압력에서 수행했다.

[0132] 유동층 반응기 내 기체 상의 조성과 제조물 스플릿 (중량%) 및 수득된 반-결정성 매트릭스의 일부 특성을 표 1에 나타냈다. 폴리프로필렌 수지의 유동 벌크 밀도는 0.340 g/cm^3 이고, 자일렌에 용해성인 분획은 2.0 중량%인 것을 표 1로부터 알 수 있다. 제 1 중합 반응기의 스플릿은 70 중량%였다.

[0133] 실시예 1과 비교시 확인되는 바, 단계 A) 및 B)에서 기타 조건은 동일하게 하고, 단계 A)의 온도를 감소시키면, 단계 C)에서 제조되는 반-결정성 매트릭스의 유동 벌크 밀도가 증가된다.

[0134] 수득된 반-결정성 매트릭스를 제 1 반응기로부터 연속적으로 배출시키고, 기체/고체 분리기를 이용해 프로필렌 및 프로판으로부터 분리시킨 후, 제 2 유동층 반응기에 도입시켰다.

[0135] **중합 - 단계 D)**

[0136] 표 2에 나타낸 작업 조건에 따라 에틸렌/프로필렌 공중합체를 제 2 유동층 반응기 내에서 제조했다. 단계 D)에서 수득한 고무성 공중합체는 자일렌에서의 용해도가 80 중량%인 것을 특징으로 한다.

[0137] 상기 순차 중합에서 유래되는 헤테로상 프로필렌 공중합체는 제 2 기체 상 반응기로부터 연속적으로 배출되었다.

[0138] 표 3에, 이 헤테로상 공중합체의 일부 구조적 특성 (MIL, XS, IVXS, C_2H_4 함량) 및 일부 물리적 특성 (IZOD, 굴곡 모듈러스, 수축도)을 나타냈다.

[0139] 수축도의 최적값 및 IZOD/굴곡 모듈러스의 조화는 이 헤테로상 공중합체가 자동차 분야의 범퍼 제조에 사용되기에 적합하도록 해준다.

[0140] **실시예 3**

[0141] **예비접촉 - 단계 A)**

[0142] 실시예 1에서 동일한 지글러-나타 촉매계를 중합 촉매로서 사용했다. 촉매 성분을 프로필렌과 함께 0.5의 프로필렌/고체 촉매 중량 비율로 예비접촉 용기에 도입시켰다. 상기 성분을 $25^\circ C$ 의 온도에서 10분 동안 예비접촉시켰다.

[0143] **예비중합 - 단계 B)**

[0144] 예비접촉 용기로부터 인출된 촉매계를 프로필렌 및 프로판의 액체 스트립과 함께 예비중합 루프 반응기에 연속적으로 공급했다. 예비중합을 실시예 1에서 동일한 작업 조건 (C_3H_8/C_3H_6 비율, 온도, 체류 시간)으로 수행했다.

[0145] 폴리프로필렌 슬러리를 루프 반응기로부터 연속적으로 배출시키고, 제 1 유동층 반응기에 공급하여 본 발명의 중합 단계 C)를 수행했다.

[0146] **중합 - 단계 C)**

[0147] 제 1 기체 상 반응기에서, 불활성 희석제로서의 프로판의 존재 하에서 분자량 조절기로서 H_2 를 이용하여 프로필

렌을 중합했다. 이 반응기에 공단량체를 공급하지 않았다. 보충 프로판, 프로필렌 및 분자량 조절기로 서의 수소를 이 반응기에 공급했다. 중합을 80 °C 의 온도에서 및 2.0 MPa 의 압력에서 수행했다.

[0148] 유동층 반응기 내 기체 상의 조성과 제 1 반응기의 제조물 스플릿 (중량%) 및 수득된 반-결정성 매트릭스의 일부 특성을 표 1에 나타냈다. 폴리프로필렌 수지의 유동 밸크 밀도는 0.312 g/cm³이고, 자일렌에 용해성인 분획은 2.0 중량%인 것을 표 1로부터 알 수 있다. 제 1 중합 반응기의 스플릿은 50 중량%였다.

[0149] 실시예 1과 비교시 확인되는 바, 단계 A) 및 B)에서 기타 조건은 동일하게 하고, 단계 A)의 C₃H₆/고체 촉매 비율을 감소시키면, 단계 C)에서 제조되는 반-결정성 매트릭스의 유동 밸크 밀도가 감소된다.

[0150] 수득된 반-결정체를 제 1 반응기로부터 연속적으로 배출시키고, 기체/고체 분리기를 이용해 프로필렌 및 프로판으로부터 분리시킨 후, 제 2 유동층 반응기에 도입시켰다.

중합 - 단계 D)

[0152] 표 2에 나타낸 작업 조건에 따라 에틸렌/프로필렌 공중합체를 제 2 유동층 반응기 내에서 제조했다. 단계 D)에서 수득한 고무성 공중합체는 자일렌에서의 용해도가 78 중량%인 것을 특징으로 한다.

[0153] 상기 순차 중합에서 유래되는 헤테로상 프로필렌 공중합체는 제 2 기체 상 반응기로부터 연속적으로 배출되었다.

[0154] 표 3에, 이 헤테로상 공중합체의 일부 구조적 특성 (MIL, XS, IVXS, C₂H₄ 함량) 및 일부 물리적 특성 (IZOD, 굴곡 모듈러스, 수축도)을 나타냈다.

[0155] 수축도의 최적값 및 IZOD/굴곡 모듈러스의 조화는 이 헤�테로상 공중합체가 자동차 분야의 범퍼 제조에 사용되기에 적합하도록 해준다.

실시예 4 ~ 6

일반 중합 조건

[0158] 하기를 포함하는, 도 1에 나타낸 공정 기구에서 중합을 연속식으로 수행했다:

[0159] - 촉매 성분의 예비접촉을 위한 1.5 리터 용기;

[0160] - 80 리터 부피의 루프 예비중합 반응기;

[0161] - 일련으로 연결된 세 연속적 유동층 반응기 (각각 1.5 m³의 부피를 가짐).

실시예 4

예비접촉 - 단계 A)

[0164] 실시예 1에서와 동일한 티탄 고체 촉매 성분을 중합 촉매로서 사용했다.

[0165] 상기 고체 촉매 성분 (이하 "고체 촉매"라 칭함)을 예비접촉 용기에 공급했는데, TEAL/고체 촉매 중량 비율이 5이고, TEAL/DCPMS 중량 비율이 5였다.

[0166] 프로필렌을 또한 1.0의 프로필렌/고체 촉매 중량 비율로 예비접촉 용기에 도입시켰다. 상기 성분을 20 °C의 온도에서 10분 동안 예비접촉시켰다.

예비중합 - 단계 B)

[0168] 예비접촉 용기로부터 인출된 촉매계를 프로필렌 및 프로판의 액체 스트립과 함께 예비중합 루프 반응기에 연속적으로 공급했다. 루프 반응기에서의 예비중합은 20 °C의 온도 및 30분의 체류 시간에서 1.28의 C₃H₈/C₃H₆ 비율로 작업했다. 예비중합 수율은 고체 촉매 성분의 1그램 당 약 180g 이었다.

[0169] 폴리프로필렌 슬러리를 루프 반응기로부터 연속적으로 배출시키고, 제 1 유동층 반응기에 공급하여, 본 발명의 중합 단계 C)를 수행했다.

중합 - 단계 C)

[0171] 제 1 기체 상 반응기에서, 불활성 희석제로서의 프로판의 존재 하에서 분자량 조절기로서 H₂를 이용하여 프로필

렌을 중합했다. 공단량체로서의 에틸렌을 이 반응기에 공급했다. 보충 프로판, 프로필렌 및 분자량 조절기로서의 수소를 이 반응기에 공급했다. 중합을 80 °C 의 온도에서 및 2.0 MPa 의 압력에서 수행했다.

[0172] 유동층 반응기 내 기체 상의 조성과 제조물 스플릿 (중량%) 및 수득된 반-결정성 매트릭스의 일부 특성을 표 1에 나타냈다. 폴리프로필렌 수지의 유동 벌크 밀도는 0.325 g/cm^3 이고, 자일렌에 용해성인 분획은 9.8 중량% 인 것을 표 1로부터 알 수 있다. 제 1 중합 반응기의 스플릿은 28 중량% 였다.

중합 - 단계 D)

[0174] 이 중합 단계에서 상이한 두 에틸렌/프로필렌 공중합체를 도 1에 나타낸 바와 같은 일련의 두 유동층 반응기에서 제조했다.

[0175] 제 2 및 제 3 기체 상 반응기에서의 작업 조건은 이들 반응기를 상이한 단량체 농도, 특히 표 2에 나타낸 바와 같은 에틸렌/프로필렌 비율로 작업함으로써 차별화했다.

[0176] 제 2 반응기에서 수득된 고무성 공중합체는 자일렌에서의 용해도가 90 중량% 인 것을 특징으로 하고, 제 3 반응기에서 수득된 고무성 공중합체는 자일렌에서의 용해도가 60 중량% 인 것을 특징으로 한다.

[0177] 상기 순차 중합에서 유래되는 헤테로상 프로필렌 공중합체는 제 2 기체 상 반응기로부터 연속적으로 배출되었다.

[0178] 표 3에, 이 헤테로상 공중합체의 일부 구조적 특성 (MIL, XS, IVXS, C_2H_4 함량) 및 일부 특이적 특성 (경도, 광택)을 나타냈다. 제조된 공중합체는 플로어링 (flooring) 응용물에 사용하기에 적합하다.

실시예 5

예비접촉 - 단계 A)

[0181] 실시예 4에서와 동일한 지글러-나타 촉매계를 중합 촉매로서 사용했다. 촉매 성분을 프로필렌과 함께 1.0의 프로필렌/고체 촉매 중량 비율로 예비접촉 용기에 도입시켰다. 상기 성분을 20 °C 의 온도에서 10 분 동안 예비접촉시켰다.

예비중합 - 단계 B)

[0183] 예비접촉 용기로부터 인출된 촉매계를 프로필렌 및 프로판의 액체 스트립과 함께 예비중합 루프 반응기에 연속적으로 공급했다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 4에서와 동일한 온도에서, 그러나 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_3\text{H}_6$ 비율은 1.86의 값으로 변경하여 예비중합을 수행했다.

[0184] 폴리프로필렌 슬러리를 루프 반응기로부터 연속적으로 배출시키고, 제 1 유동층 반응기에 공급하여, 본 발명의 중합 단계 C)를 수행했다.

중합 - 단계 C)

[0186] 제 1 기체 상 반응기에서, 불활성 희석제로서의 프로판의 존재 하에서 분자량 조절기로서 H_2 를 이용하여 프로필렌을 중합했다. 공단량체로서의 에틸렌을 이 반응기에 공급했다. 보충 프로판, 프로필렌 및 분자량 조절기로서의 수소를 이 반응기에 공급했다. 중합을 80 °C 의 온도에서 및 2.0 MPa 의 압력에서 수행했다.

[0187] 유동층 반응기 내 기체 상의 조성과 제조물 스플릿 (중량%) 및 수득된 반-결정성 매트릭스의 일부 특성을 표 1에 나타냈다. 폴리프로필렌 수지의 유동 벌크 밀도는 0.331 g/cm^3 이고, 자일렌에 용해성인 분획은 9.3 중량% 인 것을 표 1로부터 알 수 있다. 제 1 중합 반응기의 스플릿은 30 중량% 였다.

[0188] 실시예 4와 비교시 확인되는 바, 단계 A) 및 B)에서 기타 조건은 동일하게 하고, 단계 B)에서의 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_3\text{H}_6$ 비율을 감소시키면, 단계 C)에서 제조되는 반-결정성 매트릭스의 유동 벌크 밀도가 증가된다.

[0189] 수득된 반-결정체를 제 1 반응기로부터 연속적으로 배출시키고, 기체/고체 분리기를 이용해 프로필렌 및 프로판으로부터 분리시킨 후, 제 2 유동층 반응기에 도입시켰다.

중합 - 단계 D)

[0191] 이 중합 단계에서 상이한 두 에틸렌/프로필렌 공중합체를 도 1에 나타낸 바와 같은 일련의 두 유동층 반응기에

서 제조했다.

[0192] 제 2 및 제 3 기체 상 반응기에서의 작업 조건은 이들 반응기를 상이한 단량체 농도, 특히 표 2 에 나타낸 바와 같은 에틸렌/프로필렌 비율로 작업함으로써 차별화했다.

[0193] 제 2 반응기에서 수득된 고무성 공중합체는 자일렌에서의 용해도가 87 중량% 인 것을 특징으로 하고, 제 3 반응기에서 수득된 고무성 공중합체는 자일렌에서의 용해도가 67 중량% 인 것을 특징으로 한다.

[0194] 상기 순차 중합에서 유래되는 헤테로상 프로필렌 공중합체는 제 2 기체 상 반응기로부터 연속적으로 배출되었다.

[0195] 표 3 에, 이 헤테로상 공중합체의 일부 구조적 특성 (MIL, XS, IVXS, C₂H₄ 함량) 및 일부 특이적 특성 (경도, 광택) 을 나타냈다. 제조된 공중합체는 플로어링 응용물에 사용하기에 적합하다.

실시예 6

예비접촉 - 단계 A)

[0198] 실시예 4 에서와 동일한 지글러-나타 촉매계를 중합 촉매로서 사용했지만, TEAL/DCPMS 중량 비율은 10 으로 하여, 차이를 두었다.

[0199] 촉매 성분을 프로필렌과 함께 0.7 의 프로필렌/고체 촉매 중량 비율로 예비접촉 용기에 도입시켰다.

[0200] 상기 성분을 20 °C 의 온도에서 10 분 동안 예비접촉시켰다.

예비중합 - 단계 B)

[0202] 예비접촉 용기로부터 인출된 촉매계를 프로필렌 및 프로판의 액체 스트림과 함께 예비중합 루프 반응기에 연속적으로 공급했다. 표 1 에 나타낸 바와 같이, 실시예 4 에서와 동일한 온도 및 C₃H₈/C₂H₆ 비율에서 예비중합을 수행했다.

[0203] 폴리프로필렌 슬러리를 루프 반응기로부터 연속적으로 배출시키고, 제 1 유동층 반응기에 공급하여, 본 발명의 중합 단계 C) 를 수행했다.

중합 - 단계 C)

[0205] 제 1 기체 상 반응기에서, 불활성 희석제로서의 프로판의 존재 하에서 분자량 조절기로서 H₂ 를 이용하여 프로필렌을 중합했다. 보충 프로판, 프로필렌 및 분자량 조절기로서의 수소를 이 반응기에 공급했다. 중합을 80 °C 의 온도에서 및 2.0 MPa 의 압력에서 수행했다.

[0206] 유동층 반응기 내 기체 상의 조성과 제조물 스플릿 (중량%) 및 수득된 반-결정성 매트릭스의 일부 특성을 표 1 에 나타냈다. 폴리프로필렌 수지의 유동 벌크 밀도는 0.319 g/cm³ 이고, 자일렌에 용해성인 분획은 2.5 중량% 인 것을 표 1로부터 알 수 있다. 제 1 중합 반응기의 스플릿은 30 중량% 였다.

[0207] 실시예 4 와 비교시 확인되는 바, 단계 A) 및 B) 에서 기타 조건은 동일하게 하고, 단계 A) 의 C₃H₈/고체 촉매 비율을 감소시키면, 단계 C) 에서 제조되는 반-결정성 매트릭스의 유동 벌크 밀도가 감소된다.

[0208] 수득된 반-결정체를 제 1 반응기로부터 연속적으로 배출시키고, 기체/고체 분리기를 이용해 프로필렌 및 프로판으로부터 분리시킨 후, 제 2 유동층 반응기에 도입시켰다.

중합 - 단계 D)

[0210] 이 중합 단계에서 상이한 두 에틸렌/프로필렌 공중합체를 도 1 에 나타낸 바와 같은 일련의 두 유동층 반응기에서 제조했다.

[0211] 제 2 및 제 3 기체 상 반응기에서의 작업 조건은 이들 반응기를 상이한 단량체 농도, 특히 표 2 에 나타낸 바와 같은 에틸렌/프로필렌 비율로 작업함으로써 차별화했다.

[0212] 제 2 반응기에서 수득된 고무성 공중합체는 자일렌에서의 용해도가 90 중량% 인 것을 특징으로 하고, 제 3 반응기에서 수득된 고무성 공중합체는 자일렌에서의 용해도가 64 중량% 인 것을 특징으로 한다.

[0213] 상기 순차 중합에서 유래되는 헤테로상 프로필렌 공중합체는 제 2 기체 상 반응기로부터 연속적으로

배출되었다.

[0214]

표 3 에, 이 혼합체의 일부 구조 특성 (MIL, XS, IVXS, C₂H₄ 함량) 및 일부 기계적 특성 (-50 °C 에서의 IZOD, 굴곡 모듈러스) 을 나타냈다. 제조된 혼합체는 자동차 분야에서 충격 보강제로서 사용하기에 적합하다.

표 1

| 작업 조건 단계 A) | 작업 조건 단계 B) | 작업 조건 단계 C) | 작업 조건 단계 C) | | | | 스플릿 (총량%) | 반-결정성 매트릭스의 특성 | | | | | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------------------------------|-------|--|-----------|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------|----------|--------|-----------------------------------|
| | | | T(°C) | C ₃ H ₆ /고체 % | T(°C) | C ₃ H ₈ /C ₃ H ₆ | | H ₂ 올% | C ₃ H ₆ 올% | C ₃ H ₈ 올% | C ₂ H ₄ 함량 % | PBD g/cm ³ | MIL dg/분 | XS 중량% | C ₂ H ₄ 중량% |
| 실시례 1 | 25 | 1 | 20 | 1.28 | 0.2 | 54.8 | 45.0 | - | 60 | 0.322 | 4.3 | 2.3 | - | | |
| 실시례 2 | 15 | 1 | 20 | 1.28 | 2.3 | 57.7 | 40.0 | - | 70 | 0.340 | 44.0 | 2.0 | - | | |
| 실시례 3 | 25 | 0.5 | 20 | 1.28 | 2.6 | 57.4 | 40.0 | - | 50 | 0.312 | 50.0 | 2.0 | - | | |
| 실시례 4 | 20 | 1 | 20 | 1.28 | 1.7 | 16.2 | 81.53 | 0.57 | 28 | 0.325 | 52.5 | 9.8 | 3.6 | | |
| 실시례 5 | 20 | 1 | 20 | 1.86 | 1.9 | 17.0 | 80.58 | 0.52 | 30 | 0.331 | 50.0 | 9.3 | 3.3 | | |
| 실시례 6 | 20 | 0.7 | 20 | 1.28 | 7.0 | 33.0 | 60.0 | - | 30 | 0.319 | 144 | 2.5 | | | |

[0215]

표 2

종합 단계 D)

| 작업 조건 - 제 2 번 응기 | | 실시례 1 | 실시례 2 | 실시례 3 | 실시례 4 | 실시례 5 | 실시례 6 |
|--|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| 온도(°C) | 60 | 75 | 75 | 65 | 65 | 65 | |
| 압력(MPa) | 1.7 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.6 |
| H ₂ (몰%) | - | 3.85 | 4.2 | 0.19 | 0.21 | | 1.46 |
| C ₃ H ₆ (몰%) | 22.3 | 16.45 | 19.5 | 47.27 | 50 | | 30.44 |
| C ₃ H ₈ (몰%) | 73.15 | 60.87 | 58.3 | 44.75 | 41.32 | | 60.0 |
| C ₂ H ₄ (몰%) | 4.55 | 18.83 | 18 | 7.79 | 8.47 | | 8.1 |
| H ₂ / C ₂ H ₄ (몰비) | - | 0.234 | 0.233 | 0.0244 | 0.0248 | | 0.18 |
| C ₂ H ₄ / (C ₂ H ₄ + C ₃ H ₈)(몰비) | 0.169 | 0.466 | 0.48 | 0.142 | 0.149 | | 0.21 |
| 작업 조건 - 제 3 번 응기 | | | | | | | |
| 온도(°C) | | | | 65 | 65 | 65 | |
| 압력(MPa) | | | | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 |
| H ₂ (몰%) | | | | 3.22 | 3.4 | | 5.8 |
| C ₃ H ₆ (몰%) | | | | 35.14 | 35.0 | | 27.6 |
| C ₃ H ₈ (몰%) | | | | 26.04 | 24.7 | | 30.0 |
| C ₂ H ₄ (몰%) | | | | 35.6 | 36.9 | | 36.6 |
| H ₂ / C ₂ H ₄ (몰비) | | | | 0.0904 | 0.092 | | 0.158 |
| C ₂ H ₄ / (C ₂ H ₄ + C ₃ H ₈)(몰비) | | | | 0.503 | 0.513 | | 0.570 |

표 3

| 최종 공중합체 [0217] | 최종 공중합체 | | | | | | 용적 백분지 (%) |
|-------------------|---------------|-------------|----------------|--|--|---|---------------|
| | MIL (dg/톤) | XS (중량%) | IVXS (dl/g) | C ₂ H ₄ (중량%) | -50°C 에서의 IZOD (kJ/m ²) | 23°C 에서의 IZOD (kJ/m ²) | |
| 실시례 1 | 0.52 | 28.4 | 7 | 10.1 | 70 | 900 | |
| 실시례 2 | 13.7 | 25.3 | 2.2 | 21.0 | 50 | 1100 | 0.90 |
| 실시례 3 | 6.9 | 41.0 | 2.2 | 16.1 | 60 | 1000 | 0.80 |
| 실시례 4 | 0.37 | 55.2 | 4.0 | 36.6 | | | |
| 실시례 5 | 0.36 | 55.0 | 3.9 | 35.4 | | | |
| 실시례 6 | 2.5 | 53.0 | 2.7 | 38.4 | 25 | 250 | |

도면의 간단한 설명

[0075]

본 발명의 범주의 비제한적 실례인 도 1 을 참고로 하여 이제 본 발명을 더욱 상세히 기술하겠다.

[0076]

도 1 에 도시된 구현예에 따르면, 예비접촉 단계 A) 는 연속 교반 탱크에서 수행되고, 촉매계의 예비중합 (단계 b) 은 액체 상 루프 반응기에서 수행된다. 중합 단계 C) 및 D) 는 일련으로 연결된 세 기체 상 반응기의 연속상에서 수행된다.

[0077]

고체 촉매 성분 (1), 조촉매 및 외부 공여자 화합물을 포함하는 스트립 (2) 를 임의로는 프로필렌의 존재 하에서 프로판과 같은 희석제와 함께 예비접촉 용기 (3) 에 공급한다. 이들 성분을 단계 A) 에 대한 상기 작업 조건에 따라 용기 (3) 에서 접촉시킨다.

[0078]

수득된 촉매계를 라인 (4) 를 통해 루프 예비중합 반응기에 연속적으로 공급하고, 동시에 액체 프로필렌을 라인 (6) 을 통해, 임의로는 프로판과 같은 알кан과 함께 루프 반응기 (5) 에 공급한다.

- [0079] 루프 반응기 (5)로부터 배출되는 예비중합된 촉매계를 라인 (7)을 통해 제 1 유동층 반응기 (8)에 공급하는데, 여기서 본 발명의 방법에 따른 반-결정성 중합체 성분이 제조된다.
- [0080] 도 1 의 유동층 반응기 (8)는 중합체 입자를 성장시키는 유동층 (9), 유동화 플레이트 (10) 및 속도 감소 구역 (11)을 포함한다. 속도 감소 구역 (11)은 반응기의 유동층 부분의 지름과 비교하여 일반적으로 더 큰 지름을 갖는다. 속도 감소 구역 (11)의 상부에서 이탈하는 기체 스트림은 재순환 라인 (12)을 통해 압축기 (13)로 이송된 후, 열 교환기 (14)로 이송된다. 재순환 라인 (12)에는 프로필렌, 수소, 불활성 기체 및 임의로는 공단량체의 공급을 위한 라인 (15)이 구비된다. 열 교환기 (14)를 통과하면서, 기체 스트림이 냉각되고, 이후, 유동층 반응기 (8)의 바닥에 공급된다. 이러한 방식으로 상향으로 흐르는 기체가 유동화 조건에서 중합체 입자의 층을 연속적으로 유지시킨다.
- [0081] 단계 C)에서 수득되는 중합체는 유동층 (9)의 하부로부터 배출되고, 라인 (16)을 통해 고체/기체 분리기 (17)에 공급되어, 제 1 중합 반응기에서 나오는 기체 혼합물이 단계 D)의 반응기에 들어가는 것이 방지된다. 상기 기체 혼합물은 라인 (18)을 통해 재순환 라인 (12)에 다시 공급되고, 한편 분리된 중합체는 라인 (19)을 통해 단계 D)의 제 1 유동층 반응기 (20)에 공급된다.
- [0082] 도 1에 제공된 구현예에 따르면, 중합 단계 D)는 일련의 유동층 반응기 (20) 및 (21)에서 수행되는데, 이는 에틸렌 함량이 상이한 별도의 두 고무성 분획의 제조에 사용될 수 있다. 반응기 (20) 및 (21)은 제 1 유동층 반응기 (8)와 연결되어 이미 설명한 것과 동일한 구조 배치를 갖는다.
- [0083] 따라서, 본 발명의 방법에 의해 수득되는 헤테로상 프로필렌 공중합체는 배출 라인 (22)을 통해 마지막 유동층 반응기 (21)로부터 인출된다.
- [0084] 하기 실시예는 본 발명의 범주를 한정하지 않고, 이의 추가적 예시를 제공한다.

도면

도면1

