

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C08F 6/02

(45) 공고일자 1999년 10월 15일

(11) 등록번호 10-0224528

(24) 등록일자 1999년 07월 14일

(21) 출원번호	10-1993-0702482	(65) 공개번호	특 1994-0700411
(22) 출원일자	1993년 08월 19일	(43) 공개일자	1994년 02월 22일
번역문제출일자	1993년 08월 19일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP 92/00377	(87) 국제공개번호	WO 92/14766
(86) 국제출원일자	1992년 02월 19일	(87) 국제공개일자	1992년 09월 03일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 핀란드 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐스泰인 서독 스웨덴 브란덴부르크 영국 이태리 룩셈부르크 네덜란드 덴마크 스페인 그 리스 모나코 국내특허 : 오스트레일리아 브라질 핀란드 일본 대한민국 노르웨이 소 련 미국 캐나다		

(30) 우선권주장 9103527.9 1991년 02월 20일 영국(GB)

(73) 특허권자 엑손 케미칼 패턴츠 인코포레이티드 로버트 노르토버

미국 뉴저지주 07932 플로램 파크 파크 애비뉴 200

(72) 발명자 노버트 바론

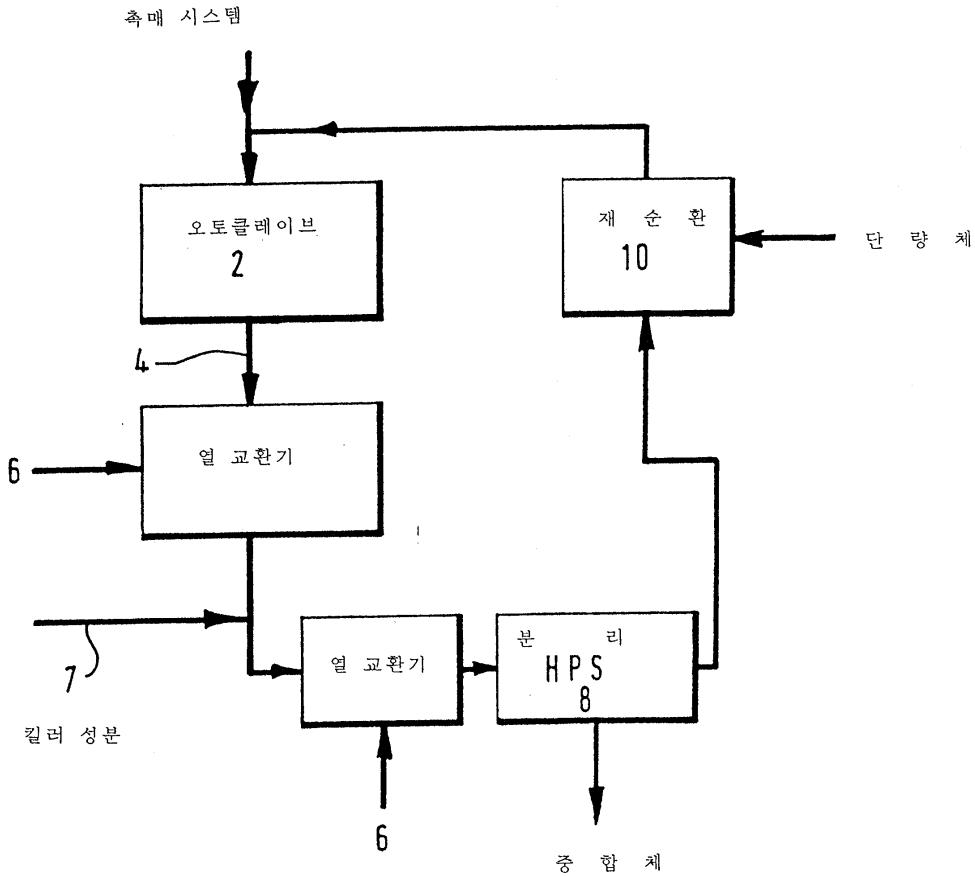
벨기에왕국 베-2547 린트 비넨벨드란 8

(74) 대리인 김창세, 장성구

**심사관 : 백영란****(54) 고압종합(HP) 촉매 킬러****요약**

본 발명의 방법은 제1태양으로 (a) 올레핀계 단량체와 메탈로센 성분 및 조촉매 성분의 촉매 시스템을 반응기에 연속 공급하는 단계; (b) 반응기의 종합 반응 영역에서 승압하에 단량체를 연속 종합하는 단계; (c) 반응기로부터 단량체/종합체 혼합물을 연속 제거하는 단계; (d) 용융 종합체와 단량체를 감압하에 연속 분리하는 단계; 및 (e) 분리된 단량체를 반응기로 재순환시키는 단계를 포함하는 올레핀계 주합체의 제조방법에 있어서, (f) 종합 반응영역의 하부에 휘발성 촉매 시스템 킬러 성분 및 비휘발성 촉매 시스템 킬러 성분을 가하여 재순환된 단량체 및 분리된 용융 종합체에서의 종합반응을 각기 억제시키도록 하는 단계를 포함한다. 본 발명의 방법은 제2태양으로, 제1태양과 기본적으로는 동일하지만 종합 영역의 하부에 휘발성 촉매 시스템 킬러 성분으로서 물을 가하는데, 바람직하게는 물의 양은 재순환된 단량체중의 촉매 시스템 성분을 탈활성화하는데 필요한 양 이상으로 사용하며, 과잉의 물과 반응할 수 있는 조촉매 성분을 반응기에 공급한다.

## 대표도



## 영세서

### [발명의 명칭]

고압중합(HP) 축매 킬러

### [발명의 분야]

본 발명은 메탈로센을 사용하는 올레핀의 중합 방법 및 특히 상기 방법에 사용하기 위한 축매 킬링(killing) 시스템에 관한 것이다. 축매 킬링이라는 용어는 축매의 탈활성화를 의미한다. 탈활성화는 전체 반응이 안정되게 수행되도록 중합반응을 부분 또는 완전 억제하는 것이다.

### [발명의 배경]

지글러-나타(Ziegler-Natta) 축매 시스템을 탈활성화시켜 축매 시스템의 활성을 중합이 중단될 정도로 감소시키기 위해 저분자량 기체 또는 액체를 사용하는 것이 공지되어 있다. 지글러-나타 축매 시스템은 보통 염화 티타늄 전이 금속 성분과 암모늄 알킬 조축매 성분 또는 활성화제를 사용한다.

예를 들면, 루르케미에(Ruhrchemie)의 EP 특허 제116917호에는  $\text{CO}_2$  및 알콜 킬러가 개시되어 있다. 이를 제품은 축매와 반응하여 중합에 있어서 비활성인 비휘발성 화합물을 형성한다고 기술되어 있다.

지글러-나타 축매의 킬러로서 물을 사용하는 것은 엘 파소(El Paso)의 미국 특허 제4,701,489호에 기술되어 있다. 그러나, 물은 공지된 유효한 축매 킬러이지만 산을 발생할 수 있으므로 부식을 심하게 일으킬 수 있다.

지글러-나타 축매 킬러로서 고분자량 제품(예: 폴리글리콜, 에폭시화물, 에틸렌 공중합체, 유기 티탄 화합물, 알콕시실란, 과산화물, 수담체로서의 제올라이트, 또는 계면활성제)을 사용하는 것이 또한 알려져 있다.

루르케미에의 EP 특허 제162274 호에는 산소-함유 육스상 에틸렌 공중합체를 사용한 탈활성화를 수반하는 고압 지글러-나타 축매 중합 방법이 기술되어 있다. 이 방법의 목적은 분리기 및 기체 순환 시스템에서의 잔류 단량체의 중합을 방지하는 것이다. 루르케미에의 EP 특허 제140131호는 유사한 목적으로 폴리글리콜을 사용한다.

미쓰비시 석유 화학(Mitsubishi Petrochemical)의 독일 특허 제3322329호에는 휘발성  $\text{CO}_2$ 와 기타 주요 휘발성 성분들의 복합 혼합물로 분해되는 과산화물 킬러가 기술되어 있다.

또한, 스미또모(Sumitomo)의 일본 특허원 제57158206호는, 슬러리 중합 방법에서 물, 솔비탄 알킬 에스테르 및 축매 킬러로서의 지방족  $C_{3-8}$  탄화수소의 혼합물을 사용하여, 아마도 솔비탄 알킬 에스테르를 사용

하여 물을 C<sub>3-8</sub> 용매에 유화시킴으로서 다량의 물의 사용을 피하는 것을 기술하고 있다. 스미또모의 유럽 특허 제71252호에는 유사한 목적으로 탄화수소중의 지방산염 함유 물의 혼탁액을 사용하는 것이 기술되어 있다. 상기 지방산염은 물-촉매 반응에 의해 형성된 산을 중화시키는 작용을 할 수 있다.

최근에는, 전이 금속 성분으로서 메탈로센을 사용하는 메탈로센계 중합 촉매 시스템의 사용이 제안되어 왔다(일반적으로 조촉매로서 알룸옥산을 사용한다). 본 명세서에서 지글러-나타 촉매 시스템 이라는 용어는 메탈로센/알룸옥산 시스템을 제외하는 것으로 간주한다. 메탈로센계 시스템은(특히, 고압 공정에서) 중합체와 미반응 단량체의 분리 조건하에서 큰(여전히 매우 낮지만) 증기압을 가질 수 있는 일반적으로 지지되지 않은 메탈로센 전이금속 성분의 비교적 작은 분자를 사용한다. 조촉매는 일반적으로 통상의 알루미늄 알킬 조촉매 보다 훨씬 큰 분자량을 가지며 전술한 바와 같이 알룸옥산이거나 기타 적합한 조촉매 체일 수 있다. 그러나, 이들 화합물은 여전히 분리 조건하에서 미미한 증기압을 가질 수 있다. 조촉매는 흔히 메탈로센에 비해 매우 과량으로 사용되나, 전체 촉매 시스템은 촉매 농도가 낮을 수 있도록 높은 활성을 갖는다.

BASF의 유럽 특허 제35242호는 그러한 메탈로센/알룸옥산 시스템에 촉매 킬러로서 메탄올을 사용하며, 휴스트(Hoechst)의 독일 특허 제3127133호는 n-부탄올을 사용한다.

중합 영역에 물을 도입하여 동일 반응계에서 알룸옥산을 생성시키는 메탈로센/알룸옥산계 촉매 시스템이 제시되었다(카민스키 (Kaminsky)의 독일 특허 제2608933 호 및 액순의 유럽 특허 제308177호 참조). 상기 유럽특허 제308177호는 단량체 공급물에 물을 사용하여 촉매 시스템의 일부로서 별도로 도입된 TMA 활성화(탈활성화가 아님)시킨다.

미쯔이 석유화학(Mitsui Petrochemical)의 유럽 특허 제328348호는 알룸옥산 및 임의적인 유기 알루미늄 화학물외에 물을 사용하여, 촉매 활성을 저하시키기 위해 사용된 물로써 저압 조건에서의 촉매 반응을 개선한다(실시예 1 참조). 그러나, 승압은 사용하지 않으며, 실시예 1에서의 중합이 배취식이므로 재순환되지 않는다.

이들 메탈로센계 촉매 시스템은 미반응 단량체의 재순환 및 재압축을 수반하는 연속 공정을 포함하는 고압 중합에 사용될 수도 있다(유럽 특허 제260999호 및 독일 특허 제3150270호 참조).

공업적 규모의 고압 중합에 있어서는, 단량체 공급물은 압축기 장치에 의해 연속적으로 공급되어 관형 또는 오토클레이브 반응기에서 가압하에 중합된 다음, 고압 및 저압 분리를 수반할 수 있는 분리 단으로 도입되어 거기에서 중합체는 분리하고 미반응 단량체는 재순환 시킨다. 재순환 범위는 반응성 및 공단량체들의 양에 따라 변할 수 있다.

재순환된 단량체 스트림을 사용하여 승압 시스템에서 메탈로센계 촉매 시스템을 탈활성화라는 것이 특히 중요할 수 있다. 분리 및 재순환 시스템에서 잔류 촉매 활성이 생길 수 있으며, 촉매활성은 중합시에 존재하는 잔류 킬러에 매우 민감할 수도 있다. 투입된 촉매 시스템 및 킬러의 양을 적절히 조절할 필요가 있다.

본 발명의 목적은 고압 중합과 같이 유체 시스템에서 고활성 메탈로센 촉매 시스템을 사용하여 유지되고 조절가능한 중합을 제공하기 위해 상업적으로 실용적인 촉매 탈활성화 방법을 제공하는 것이다. 또 다른 목적은 중합체 생성물의 좁은 분자량 분포(MWD) 및/또는 좁은 조성 분포(CD) 생성능 및 촉매 시스템의 고생산성과 같은 메탈로센 촉매 시스템의 특정 잇점을 유지하는 것이다.

특히 본 발명의 목적은, 다른 탈활성화 반응을 제공하고, 고압 분리 단에서의 중합을 감소시키거나 피하고, 재순환중의 단량체의 중합을 감소시키거나 피하는 촉매 킬링 방법을 제공하는 것이다. 또 다른 목적은 재순환된 공급물중의 킬러 성분이 반응기로 들어 가는 것에서 기인되는 중합반응의 억제를 감소시키거나 최소화하는 것이다. 또다른 목적은, 촉매 시스템의 효과적인 사용이 가능하도록 하면서도 상이한 중합 및 승압 분리 조건하에서 상이한 분자량 뿐아니라 상이한 공단량체 유형 및 함량의 상이한 중합체를 제조하기 위한 공정 조건을 다양화하는데 매우 적합할 수 있는 킬러 시스템을 제공하는 것이다.

#### [발명의 개요]

본 발명은 (a) 올레핀계 단량체와 메탈로센 성분 및 조촉매 성분의 촉매 시스템을 반응기에 연속 공급하는 단계, (b) 반응기의 중합 반응 영역에서 승압하에 단량체를 연속 중합하는 단계, (c) 반응기로부터 단량체/중합체 혼합물을 연속 제거하는 단계, (d) 용융 중합체와 단량체를 강압하여 연속 분리하여 단량체 다량 함유상 및 중합체 다량 함유상을 형성시키는 단계, 및 (e) 분리된 단량체를 반응기로 재순환시키는 단계를 포함하는 올레핀계 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

올레핀계 단량체라는 용어는 일반적으로 하나의 올레핀으로 거의 이루어진 단량체 공급물 뿐아니라 공중합 가능한 단량체 또는 둘 이상의 올레핀 또는 디올레핀 또는 폴리올레핀의 혼합물을 포함한다. 본 명세서에서, 이 용어는 에틸렌과 공중합하거나 부가 중합할 수 있는 모든 화합물, 예를 들면 환형 올레핀, 노르보넨, 스티렌, 알킬 치환 스티렌 및 비닐실란을 포함하는 것으로 사용된다.

재순환 공정은, 추가의 분리 또는 정제 단계가 필요없이 단량체 다량 함유상을 중합 영역으로 되돌린다는 점에서 유리하다.

본 발명의 한 태양에서는, 상술한 방법에, 휘발성 킬러 성분 및 비-휘발성 촉매 시스템 킬러 성분 둘다를 사용한다. 휘발성 및 비-휘발성이란 용어는 분리 조건면에서 사용된다. 휘발성 성분은 재순환시킬 상에 주로 존재하며, 비휘발성 킬러 성분은 중합체에 주로 집중되는 경향이 있다. 중합체, 올리고머 및 단량체의 분리는 완전 하지 않다. 휘발성 킬러 성분 또한, 예를 들면 아마도 무거운 성분에 의한 운반에 의해 분리시 다소 중합체에 존재할 것이다. 킬러 상황을 사용함으로써, 중합체 상에서의 중합 활성은 억제될 것이다. 휘발성 성분의 유량을 조절하여, (a) 재순환시의 중합 억제 및 (b) 중합시 촉매 활성의 과도한 저하 방지의 2가지 목적을 용이하게 달성할 수 있다.

재순환시에 예상치 않은 잔류물의 혼재를 피하기 위해서는 분리 조건에서 비-휘발성 성분이 비-분해성이

고 열안정성인 것이 바람직하다.

비휘발성 킬러 성분은 금속(메탈로센 및 조촉매)의 몰당 0.01 내지 10몰, 바람직하게는 0.05 내지 2몰의 비율로 가하는 것이 좋다. 그러나, 비휘발성 킬러 성분은 또한, 분해성인 화합물로 이루어지거나 이를 포함하여, 예를 들면 해리액에 의해, 산소 함유 화합물, 바람직하게는 말단 히드록시기 함유 혼합물을 방출시켜 탈활성화 작용을 제공할 수도 있다.

비휘발성 킬러 성분은, 행동이 예측가능한 단일 휘발성 성분만이 존재하도록, 분리 및 재순환 조건에서 열안정성인 것이 바람직하다.

휘발성 킬러 성분은 물일수도 있다. 본 명세서에 사용된 물이라는 용어는 분해되어 물을 생성할 수 있는 화합물, 예를 들면 과산화수소 및 유사 동위원소 유도체, 예를 들면  $D_2O$ (중수) 등을 또한 포함한다. 휘발성과 비휘발성 성분을 혼합하여 반응기 유출 스트림 내로, 바람직하게는 용액 또는 보조 용매와 배합될 수도 있는 미세 유화액의 형태로 공동 도입하는 것이 유리하다.

하나 이상의 휘발성 성분은 고압 강하(let-down)밸브 하부에서 가할 수도 있지만, 그 밸브 상부의 킬러 반응 영역에 가하는 것이 적합하다.

일반적인 태양의 단계(a) 내지 (e)에 적용할 수 있는 제2의 태양에서는, 상술한 공정과 함께 휘발성 킬러 성분으로서 물을 첨가하는 것이 제공된다. 물은 재순환시 잔류 촉매 활성을 없애는데 필요한 양과 동일하거나 바람직하게는 그보다 과량으로 가할 수 있으며, 따라서 보다 큰 농도로 및/또는 분리된 중합체에서의 촉매 시스템을 탈활성화 하는데 최소한 다소 효과적인 양으로 도입될 수 있다. 물은 비휘발성 킬러 성분을 사용하지 않고도 적절한 조건에서 사용될 구도 있다. 물이란 용어는 또한 상술한 바와 같이  $H_2O_2$  및  $D_2O$  와 같은 전구체 및 동위원소 등가물을 포함한다.

과량 사용된 물은 효과적인 촉매 킬러로서 작용하지만, 물 잔류물이 반응기로 재도입되어 새로 도입된 촉매 시스템에 비해 훨씬 적은 양으로 존재하는 경우, 물은 촉매 시스템의 생산성에 대해 거의 부정적이지 않으며, 심지어는 긍정적인 영향을 미칠 수도 있다. 염화 수소의 형성 또는 기타 부식성 염소 화합물의 형성은 사용된 물의 양이 적기 때문에 적게 유지될 수 있다. 알룸옥산락의 반응에 필요한 양보다 과잉의 물은 유지되거나 상당히 증대된 생산성을 반영하는 다른 유익한 효과를 가질 수 있다. 다음 내용은 이러한 놀라운 효과에 대해 가능한 가정을 나타낸다: 과잉의 물은 상업적인 메틸 알룸옥산내의 과잉의 휘발성 TMA 와 반응하여 추가의 조촉매 활성 또는 비활성 생성물을 만들 수 있다. 과잉의 물은 또한 점차적으로 알킬알루미늄을 비롯한 기타 불순물과 반응하여, 보다 쉽게 비휘발성으로 되어 시스템에서 제거될 수 있는 반응 생성물을 제공할 수 있다.

따라서, 휘발성 및/또는 비-휘발성 킬러는 휘발성 촉매 및 조촉매 성분들을 제거하고 상기 성분들의 재순환후에 수반되는 촉매 활성의 바람직하지 못한 변화를 감소시킨다고 여겨진다.

조촉매 성분은 과량의 물로 가수분해되어 알룸옥산을 생성시킬 수 있는 알루미늄 알킬을 포함하는 것이 바람직하다. 알루미늄 알킬은 촉매 시스템내에 존재하는 트리메틸 알루미늄일 수도 있다. 따라서, 반응 생성물은 물을 제거할 뿐아니라 촉매적으로 유용한 추가의 물질을 생성시킬 수 있다. 촉매 시스템은 또한 중합 영역내로 도입되기 전에 형성된 알룸옥산을 포함할 수도 있다.

비휘발성 킬러 성분을 추가로 가하는 것이 적합하나, 특정 공정 태양에서는 물을 단독으로 사용할 수도 있다.

본 발명의 고압 중합 공정을 위한 승압은 50 내지 3500 바, 바람직하게는 300 내지 2000 바 및 특히 500 내지 및 유리하게는 800 내지 1600 바일 수 있다. 중합 운도는 50 내지 350°C, 바람직하게는 80 내지 250 °C, 특히 120 내지 220°C 일 수 있다. 바람직하게는 생성된 중합체의 융정보다 20°C 이상, 특히 30°C 이상 높다.

상기 범위는 다양한 공정 태양 및 원료를 망라하지만, 각 경우마다 공정 태양이 바람직하게는 미반응된 킬러 성분 또는 킬러 잔류물로 인한 유독물을 비롯한 유독물을 제거하기 위한 추가의 재거단계를 거치지 않고, 미반응 단량체를 직접 재순환하는 시스템을 포함하는 것이 적합하다.

물은, 촉매 시스템이 충분히 탈활성화되어 잔류 중합활성에 의한 분리된 중합체의 과열없이 중합체가 분리되고 미반응된 물이 분리된 미반응 단량체와 함께 재순환될 수 있는 양으로 가하는 것이 바람직하다. 또한, 촉매 시스템은 미반응 물과 반응할 수 있는 성분을 함유할 수 있다. 물은 고압 강하 밸브 상부의 킬러 반응 영역에 가하는 것이 유리하며, 킬러 반응 영역은 고압 반응기내에서 탈활성화 반응 영역 상부의 하나 이상의 중합 영역과 배플(baffle)에 의해 한정된다. 단량체와 잔류 수는 저압 분리기에서 제거되어, 추가의 별도의 물을 저압 분리기로 부터 제거할 필요없이 재순환되어 반응기로 도입된다.

#### [발명의 상세한 설명]

메탈로센은 총 단량체  $10^6$  g 당 0.01 내지 100g, 바람직하게는 중합체 106g 당 0.1 내지, 특히 5g 미만 내지 25g 또는 심지어는 50g으로 양으로 공급하는 것이 바람직하다. 이 비율의 역수를 본 명세서에서는 메탈로센 활성으로 칭한다. 고압 중합에서, 단량체의 중합체로의 전환은 보통 10 내지 20%이다. 메탈로센의 실제 사용량은 또한 조촉매(AI), 보통 메틸알룸옥산에 대한 메탈로센(TM)의 비에 영향을 받는다. 고 AI/TM 몰비에서는, 메탈로센의 사용량이 보다 적을 수도 있다. 그 양은 또한 선택된 메탈로센의 유형에 영향을 받으며, 이것은 원하는 공단량체 혼입량 및 분자량에 의해 영향을 받을 수도 있다. 필요한 공정에 따라 상술한 활성을 위한 전형적인 AI/TM 몰비는 100 내지 10000이다.

휘발성 킬러는 촉매 시스템내의 총 금속 몰당 0.005 내지 2.5 몰, 바람직하게는 0.05 내지 1.5 몰 및 특히 0.1 내지 1.2 몰의 비율로 가하는 것이 유리하다.

킬러 성분 비율은 물리적 공정 배치 및 메탈로센 활성에 따라 채택할 수 있으며, 전형적으로, 알루미늄/전이금속 몰비가 1000 인 경우, 메탈로센중의 전이금속 화합물의 g 당 중합체 제품 10,000 내지

5,000,000g, 특히 50,000 내지 2,000,000 범위이다. 사용하는 공단량체의 양 및 유형 또한 킬러 성분 사용량에 영향을 미칠 수도 있다.

각각의 성분의 최적량은 각각의 중합 및 생성물/단량체 분리 조건 및 조촉매 조성에 따라 실험적으로 결정한다.

휘발성 성분의 첨가 비율은, 메탈로센 활성을 억제하지 않으면서 촉매 시스템을 탈활성화하는데 필요한 양을 초과하도록 높일 수 있다. 킬러의 재순환으로 인한 촉매 활성의 약간의 감소가 관찰되면 킬러량을 약간 감소시키는 식으로 최적화할 수 있다. 이것은 단량체 재순환 시스템내에 킬러가 충분한 양으로 존재하게 한다. 본 발명에 사용된 킬러 시스템의 경우, 특히 연속 조작시 촉매 화성의 약간의 감소가 관찰될 때 상기 결정된 킬러량을 10 내지 20 중량% 만큼 감소시키고 이 방법에 고 촉매활성을 가진 적당한 킬러를 배합함으로써 촉매 시스템 활성의 과도한 비조절식 억제는 피할 수 있다.

비휘발성 촉매(사용한다면)의 첨가 비율은, 생성물내의 킬러 잔류물을 가능한한 적게 유지하기 위해서는 최소화한다. 그러나, 특정 제품, 또는 킬러 성분이 제품 특성에 기여하는 특정 제품/킬러 배합물에 대해서는 높은 첨가 비율이 허용가능하거나 심지어는 바람직할 수도 있다.

비휘발성 킬러 성분과 함께 사용하기 위한 휘발성 성분은 예를 들면 분자량 200 미만, 바람직하게는 80 미만의, 반응성 0, N 또는 S-잔기 함유 저분자량 성분, 예를 들면  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NH_3$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $N_2O$ , 알콜, 디올 및 트리올, 에테르, 알데히드, 캐톤, 카복실산 및 이산, 이들의 무수물 또는 에스테르, 아민, 아미드 또는 이미드 또는 과산화수소, 알킬 과산화수소화물일 수 있다. 상술한 바와 같이, 그 자체가 휘발성인 휘발성 성분은  $H_2O_2$ 와 같이 분해에 의해 유도될 수도 있다.

휘발성 성분은 또한 바람직하지는 않지만, 열 또는 화학 분해 되어 저분자량 성분을 형성할 수 있는 고분자량 성분의 분해 생성물을 포함할 수 있다. 예로는 과산화물, 과에스테르, 퍼옥시디카보네이트, 퍼세탈, 알킬-과산화수소화물, 과산화수소화물, 아조 화합물, 예를 들면 아조 디카본아미드, 아조-비스-이소부티로니트릴, 아조-비스-디메틸 발레로니트릴, 또는 무기 화합물, 예를 들면 탄산 암모늄 및 탄산 수소 암모늄이 있다.

반응 조건에서의 반감기가 1초보다 큰 성분들은 과열 또는 화학적 처리로 인해 도입전에 분해될 수도 있다.

비휘발성 킬러 성분은 반응성 0, N 또는 S-잔기 함유 성분일 수 있으며 200 이상, 바람직하게는 300 이상의 분자량을 갖는다. 그러한 산소 함유 성분은 고분자량 알콜, 페놀, 디올, 폴리올, 사카리드, 에테르, 에폭시화물, 알데히드, 캐톤, 카복실산, 이산 및 폴리산, 이들의 무수물, 에스테르 또는 염, 폴리알킬렌 글리콜, 예를 들면 폴리에틸렌 글리콜, 아민일 수 있다. 기재한 바와 같이 이들은 바람직하게는 안정하여야 하나, 또한 반응조건에서의 반감기가 1분 이상인 분해성 화합물, 예를 들면 알킬 과산화수소화물, 퍼옥시산 또는 과산화물을 포함할 수도 있다. 또한, 반응성 알콕시실란 또는 실록산, 예를 들면 테트라에톡시 실란 또는 실란을 말단화된 실록산(실리콘 오일)을 사용할 수도 있다. 사용할 수 있는 질소 성분은 예를 들면 고분자량 아민, 이미드 및 아미드, 예를 들면 올레오아미드 및 에루카미드, 및 이들의 알콜, 카복실산 또는 그들의 무수물과의 반응생성물을 포함한다. 황 화합물의 예로는 티올 또는 폴리티올이 있다. 또한, 비휘발성 성분은 고산화력을 가진 무기 화합물, 예를 들면 과망간산염 또는 염소산염일 수도 있다.

비휘발성 킬러 성분이 산소 또는 질소 함유 화합물, 특히 하나 이상의 불안정한 수소, 예를 들면 말단 히드록시기를 함유하는 화합물인 것이 바람직하다. 말단기는 노출되어 효과적인 탈활성화에 기여한다.

촉매 시스템은 하기 일반식의 화합물을 메탈로센으로서 포함할 수도 있다.

RLM (D)

상기식에서, M은 주기율표의 III8, IV8, V8, VIB족 전이 금속이고, R은 M에 결합된 공액 전자를 가진 리간드이며, 1, 2 또는 3개일 수 있고, 그들은 동일하거나 다를 수 있으며, L은 H에 결합된 이탈기, 바람직하게는 음이온성 기이며, M의 원자가 및 M상의 기타 치환체에 따라 1, 2, 3 또는 4개일 수 있고, D는 임의적인 전자 공여 헤테로 원자기이다.

R은 시클로펜타디엔, 인데닐, 테트라하이드로인데닐 또는 플루오레닐과 같은 치환 또는 비치환 시클로알카디에닐기이나 이를 포함할 수 있다. 상기 시클로알카디에닐기가 하나 이상 존재하는 경우, 그들은 가교 결합될 수도 있다(참조 : 엑손의 유럽 특허 제129368호). 단지 하나의 시클로알카디에닐기가 존재하는 경우, 이것은 D와 같은 기타 전이 금속 리간드에 가교 결합될 수도 있다(참조 : 유럽 특허 제416815호 및 제 420436호).

L은 아릴기, 알킬기, 아르알킬기, 치환족기, 할로겐원자, 헤테로원자 함유 리간드, 예를 들면 산소, 황, 질소 또는 인 원자 함유 리간드이거나 이를 포함할 수 있으며, 이들 기는 M에 단일 또는 다중 결합에 의해 연결될 수도 있다.

시클로알카디에닐기는 따라서 다중환형 구조를 포함한다.

기타 촉매 성분, 일반적으로 알룸옥산은 예비 반응에서 제조된 다음 중합 시스템에 도입될 수도 있지만, 물과 트리알킬알루미늄, 바람직하게는 트리메틸알루미늄의 반응에 의해 동일반응계에서 전체적으로 또는 부분적으로 형성할 수도 있다. 유럽 특허 제 308177호에서는 이 목적으로 물을 단량체 공급물에 도입할 수도 있다.

AI/전이금속 몰비는 10000 미만, 적절하게는 10 내지 5000, 바람직하게는 50 내지 2000, 특히 200 내지 1500 일 수 있다.

킬러 성분들은 별도로 또는 함께 가할 수 있다. 분리단에서의 효능을 최대화하기 위해서는, 이들을 분리 전에 중합반응 영역의 하부에서, 바람직하게는 압력 강하 밸브 상부의 고압 부분 또는 바로 하부의 보다 저압 부분에서 가하는 것이 가장 바람직하다. 킬러 성분들은 함께 혼합물 상태로 가하는 것이 바람직하

다. 분리전에 킬러 성분들과 종합체간의 접촉시간이 10초 이상, 특히 20초 이상인 것이 유리하다.

상술한 많은 킬러 성분들은 불활성 탄화수소 용매에 용해될 수 있으나, 물을 사용하는 경우는 해당되지 않는다.

따라서, 본 발명의 추가의 바람직한 태양에서, 물과 함께, 불활성 담체 액체중의 고균질 용액 또는 충분히 안정한 유화액을 제공할 수 있도록 제2비휘발성 킬러 성분을 선택함으로서, 주입 펌프 또는 주입 라인의 막함없이 정확히 조절된 양으로 킬러 성분을 펌핑할 수 있음을 발견하였다.

본 발명의 상기 추가의 태양에서는, 따라서, 촉매 킬러로 사용 하기 위한, 헬탄과 같은 유기용매중 물 0.005 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.025 내지 10중량%와 산소 또는 질소 함유 계면활성제, 예를 들면 글리세롤 모노-올레아이트(GMO) 또는 솔비톨 모노-올레아이트(SMO) 바람직하게는 0.05 내지 90중량%, 특히 1 내지 50 중량%의 혼합물을 제공한다.

놀랍게도,  $H_2O : GMO 1 : 20$  중량비의 물과 GMO의 혼합물에서 GMO에 의해 혼합물이 완전히 용해되어 투명한 용액을 형성시킬 수 있다.

이 용액은  $H_2O/GMO$  혼합물을 용매로 희석하는 경우에도 투명한채로 남는다. 이 용액은 바람직하게는 용매 50 내지 95중량%를 함유 한다. 이 용액은 주위 온도에서 안정할 수 있다.

적절한 중합 공정을 위해서는 물 2 내지 8중량% 및 GMO 또는 SMO 98 내지 92 중량% 를 사용할 수 있다. GMO 또는 SMO의 양은 고 공단량체 중합의 경우 감소될 수 있다.

상기 공정은 에틸렌 또는 고급 올레핀, 예를 들면 프로필렌, 1-부틸렌을,  $H_2$ 와 같은 조절제와 함께 또는 조절제 없이, 고분자량 공단량체, 예를 들면 프로필렌, 부틸렌 및/또는  $C_{3-20}$  바람직하게는  $C_{10}$  이하의 기타 에틸렌형 불포화 공단량체와 함께 또는 공단량체 없이 중합하는데 사용할 수도 있다. 본 발명의 방법에 의해 유지되는 높은 촉매 활성은 또한 쉽게 혼입되지 않는 폴리엔, 예를 들면 부타디엔, 이소프렌 또는 1,4-헥사디엔을 비롯한  $C_{4-12}$ 디엔의 혼입을 허용한다. 상기 공정은 또한 경제적으로 실용적인 조건하에 공단량체를 다량 함유하는 종합체의 제조를 용이하게 한다. 중합 조건(예 : 온도, 압력)은 단량체 및 목적하는 종합체 제품 특성에 따라 변할 수 있다. 본 발명은, 올레핀의 중합후 중량체/단량체 혼합물의 분리에서 촉매 유독물 제거용 설비의 부재 또는 약간의 설비의 존재하에 직접적인 단량체 재순환이 일어나는 어느 곳에도 적용할 수 있다. 압력은 예를 들면 50 내지 3500 바 범위일 수 있다.

본 발명의 두 태양 모두 중합에 최소한의 영향을 미치면서 조절 가능한 탈활성화 조건 설정에 기여한다.

개선된 공정 조건은 보다 균질인 종합체 제품 및 보다 좁은 분자량 분포를 날게 할 수 있다. 조성 분포가 좁을수록 좁은 DSC 용융 피크가 관찰될 수 있다.

[실시예 1 내지 7]

고압의 연속 중합체 제조 장치에서 1300 바 내지 1600 바 범위의 반응압력 및 140 내지 220°C 의 중합 반응기 출구온도로 실시예 1 내지 7의 중합을 수행하였다(제 1도 참조).

제조 장치는 중합 반응기(2)의 하부에 압력 감소용 강하 밸브(4)를 갖는다. 밸브의 하부에는 촉매 킬러 주입점(7)이 위치되어 있다. 열교환기(6)들은 반응기를 나오는 혼합물을 가열 또는 냉각시킨다.

열교환기의 하부에는 단량체/중합체 혼합물 분리용의 고압 분리기(8)(HPS)가 제공되어 있다. 중합체 다량 함유상은 HPS에서 취하여 더 처리하고, 단량체 다량 함유상은 일련의 냉각기, 중합체 뉴아웃(knockout) 용기(저분자량 잔류물 제거용) 및 고압 압축기(중합 반응기로 단량체 공급물을 공급함)로 이루어진 고압 재순환 시스템(10)을 통해 반응기로 재순환시킨다.

고압 재순환 시스템의 막힘은 HPS 와 고압 압축기의 흡입(입구)용기간의 압력차를 측정함으로써 관찰한다.

HPS의 후-반응은 HPS의 단량체와 중합체 출구들간의 온도차를 측정함으로써 관찰된다. 이를 출구 온도 폭이라 칭한다. 중합체상내의 촉매 시스템은 발열 중합이 억제되어 두 출구의 온도가 거의 동일한 경우에 충분히 완전히 탈활성화된 것이라 생각한다.

[촉매 킬러의 제조]

3가지의 촉매 킬러 혼합물을 제조하였다:

배합례 1(분해성 휘발성 킬러 성분) :

디-3급 부틸 퍼피발레이트를 이소옥탄(Isopar C)으로 3중량% 용액으로 희석한다.

배합례 2(비휘발성과 분해성 휘발성 킬러 성분 배합물):

1 중량부의 글리세롤 모노-올레아이트(GMO)를 40°C로 가열한 후 1 중량부의 이소옥탄으로 희석한다. 혼합물을 균질 용액이 될때까지 교반한다. 이어서, 이 용액을 이소옥탄중의 디-3급 부틸 퍼피발레이트의 3.1 중량% 예비 혼합물 8 중량부와 혼합한다.

배합례 3(수계 휘발성/비휘발성 촉매 시스템 킬러 배합물):

1 중량부의 글리세롤 모노-올레아이트를 1 중량부의 이소옥탄으로 희석한 후 40°C에서 교반한다. 이어서, 탈이온수 0.05 중량부를 가하고, 더운 혼합물을 맑은 용액이 얹어질 때까지 교반한다. 이 용액을 이어서 이소옥탄 8 중량부로 더 희석한다.

[표 1]

## 다양한 촉매 퀄러를 사용한 조작 실험

실시에 번 호	공단량체/ 개선제(1)	촉매 (2)	킬 러		반응기 출구 온도(°C)	HPS 압력 (비)	HPS 기체 제거온도 (°C)	HPS 출구 온도폭 (°C)	재순환시 중합 유도 시간(시 간)	촉매활성 증합체g/전이금속 화합물g	중합체 외 관
			배합례 유형	몰 비(3)							
1	수 소	A	1	0.06/0	160-220	195-200	190-200	>30		10-20000	착색된 부분흑색
2	수 소 + 프로필렌	B	1	0.06/0	180	195-200	190-200	>30		10-20000	착색된 부분흑색
3	프로필렌	B	1	0.10	140-160	195-200	190-200	10-40	4 - 8	30-60000	회색, 점착성
4	프로필렌	B	2	0.08/0.16	140-160	195-200	190-200	<5	4 - 8	최대 280000	무색, 건조
5	프로필렌	B	3	0.25/0.25	140-160	195-200	190-200	<3	>40	최대 360000	무색, 건조
6	수소	B	3	0.15/0.15	160-180	195-200	190-200	<10		>80000	백색
7	부탄 - 1	B	3	0.18/0.18	140-160	195-200	190-200	<3	>80	최대 230000	무색, 건조

NOTES : (1) 모든 경우에 있어서 주요 단량체는 에틸렌이다.

(2) 촉매 A=디사이클로펜타디엔 지르코늄 디클로라이드

촉매 B=디메틸실릴 비스 테트라하이드로인데닐 지르코늄 디클로라이드

조촉매는 모든 경우 베르크캄만의 쉐링사(Shering AG)가 공급하는 메틸알루미늄옥산이다.

알루미늄/전이금속 화합물의 몰비는 A 촉매의 경우 100이고 B 촉매의 경우 420이다.

(3) 왼쪽은 알루미늄에 대한 휘발성 성분의 몰비이거, 오른쪽은 알루미늄에 대한 비휘발성 성분의 몰비이다.

#### [실시예 1]

촉매 A 및 Al/Zr 몰비 100을 사용하여 1 내지 10 몰%의 수소의 존재하에 에틸렌을 중합하였다. 이소옥탄에 용해된 3급 부틸 퍼피발레이트(배합례 1)를 촉매 퀄러로서 사용하였다. 퀄러/전이금속 몰비는 3 내지 6 범위였으며, 이것은 퀄러/총 금속 몰비 0.03 내지 0.06에 해당한다. 총 금속 몰비는 Zr 의 몰량과 알루미늄옥산의 Al의 몰량의 합으로 산출한다. 중합 조건은 160 내지 220°C 로 변경하였다. 촉매 활성은 중합 과정중에 변화하였으며 10 내지 20000g PE/g Zr 화합물 범위 내에 드는 것으로 밝혀졌다.

엷은 분자량 분포를 갖고 황색 내지 흑색으로 강하게 착색된 왁스가 수득되었다. 고압 분리기에서의 중합체 출구 온도는 단량체 출구 온도보다 30 내지 50°C 높은 것으로 밝혀졌으며, 이는 HPS에서 상당한 후-반응을 발생시키는 결과를 초래한다. 중합체와 기체 출구들간의 온도 폭이 80°C 정도인 것으로 관찰되었다. 흑색 오반 및 가교결합된 영역이 왁스 생성물에서 가끔 발견되었다.

반응기 공급 라인에서와 같은 완전한 재순환 루프에서 보통 수시간 후에 막힘 현상이 관찰되었다.

#### [실시예 2]

중합 조건은 실시예 1과 동일하되, 단 반응기 공급물에 약 30 중량%의 프로필렌을 사용하였다. 촉매 A 를 촉매 B 로 대체하였다. 실시예 1에 기술한 바와 동일한 품질이 관찰되었다.

#### [실시예 3]

에틸렌과 함께 프로필렌을 공단량체로서 사용하였다. 공급물 조성은 프로필렌 70 내지 85 중량% 범위로 변화시켰으며, 반응기 압력은 1300 내지 1500 바 범위였고, 반응기 온도는 140 내지 160°C 범위였다. 촉매 퀄러로서 3급 부틸 퍼피발레이트(배합례 1)를 알루미늄와 전이금속 총량에 대해 0.06 내지 0.10 몰비로 가하였다.

킬러 유량이 증가함에 따라, 고압 분리기내의 온도 증가는 전형적으로 25 내지 40°C에서 전형적으로 10 내지 20°C 이상으로 감소 할 수 있음을 알았다. 후 반응(이는 GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 확인됨)이 발생하여, 생성된 중합체 외부에서 덩어리지고 점성 중합체 표면을 만드는 저분자량 중합체 2 내지 5% 를 생성하였다.

보통, 퀄러 유량의 변화는 촉매 소모량에 영향을 미치는 것(단량체 재순환 시스템의 체류시간에 해당하는 시간후에 목적하는 평형 반응 온도를 수득하도록 조정됨)으로 관찰되었으며, 이것은 퀄러 또는 퀄러 잔류물이 촉매 시스템의 작용을 억제 또는 간섭함을 나타낸다.

촉매 활성에 미치는 가장 큰 영향은 0.10의 탈활성화비에서 관찰되었으며, 이것은 상당량의 퀄러 성분이 반응기로 들어감을 의미한다. 그 결과, 적절하게 낮은 촉매 활성이 수득되었으며, 이로 인해 회색 생성물이 생성되었다.

촉매 유독물은 반응기로 분명히 재순환되었지만, 단량체 재순환 시스템에서 중합체가 형성됨으로써 압력 강하가 처음의 15바 미만에서 4내지 8시간 후에 20 바 이상으로 증가됨이 관찰되었다. 단량체 재순환으로부터 제거된 중합체는 분자량, 분자량 분포 및 결정화도면에서 반응기 생성물과 다른 것으로 관찰되었으며, 이는 이들 중합체가 여전히 활성이 촉매에 의해 국부적으로 생성 되었음을 의미한다.

통상적인 퀄러 농도를 증대시키는 것으로는 HPS에서 촉매 탈활성화에 대한 요구를 우수하게 총족시키지 못하며, 여전히 후속 중합시의 촉매 활성을 방해하지 못한다.

#### [실시예 4]

반응 조건은 실시예 3과 유사하였다. 실시예 3에서 사용된 퀄러 성분에 배합례 2에 따른 글리세롤 모노-올레이트를 가하였다. 실시예 3에 비해, 모든 탈활성화비에서 5°C 미만의 HPS 출구 온도폭으로 나타나듯이, 분리기에서의 후 반응이 상당히 감소하는 것으로 밝혀졌다. 중합체의 저분자량 분획이 상당히 감소하였으며 점착성이 크게 감소하였다.

총 금속에 대한 상용 퍼피발레이트 몰비 0.07 내지 0.08 및 총금속에 대한 비휘발성 GMO 몰비 0.14 내지 0.16에서, 촉매 활성이 실시예 3의 값의 약 5배에 달하였다.

실시예 3과 유사하게, 국부적인 중합으로 인해 수시간후에 압력 강하의 증가가 관찰되었다.

#### [실시예 5]

반응 조건은 실시예 3 및 4와 유사하였다. 배합례 3에 따라 약 1 : 1의 몰비로 GMO와 물을 용해시킴으로써 촉매 퀄러를 제조하였다. 퀄러 유량을, 촉매 활성에 대한 영향이 막 나타나기 시작하는 점으로 조절하였다.

실시예 3 및 4에 비해 촉매 활성에 부정적인 영향을 미치지 않고도 매우 높은 몰량의 휘발성 퀄러를 사용할 수 있음을 발견하였다. 촉매 활성은 360,000g PE/g Zr 메탈로센 화합물의 값에 달하였다. HPS에서의 후반응은 본질적으로 소거된 것으로 보였다.

#### [실시예 6]

촉매 A 및 배합례 1의 퀄러 대신 B형의 촉매 및 배합례 3의 퀄러를 사용함을 제외하고는 실시예 1과 유사한 중합 조건을 사용하였다. 단량체는 에틸렌만이었으며 분자량을 감소시키기 위한 조절제로서  $H_2$ 를 사용하였다. HPS에서의 후 반응은 촉매 퀄러 비에 따라 실시예 1에 비해 3내지 10 배 만큼 감소되었다. HPS에서의 모든 액체 비율에서 아무런 온도 상승 반응도 관찰되지 않았다. 재순환 냉각기에 존재하는 중합체는 액스 생성물보다 낮은 점도를 나타내었으며, 이는 상기 중합체가 HPS에서 수출된 저분자량 제품이지 냉각기 자체에서 단량체와 여전히 활성인 잔류 촉매로부터 형성된 중합체가 아님을 의미한다. 촉매 활성은 실시예 1에서 기술한 실험에서 보다 4 배 이상 높았다. 액스 생성물은 완전 백색이었다.

#### [실시예 7]

실시예 3에서와 유사한 반응조건하에서 프로필렌 대신 부텐-1을 사용하였다. 실시예 5에서와 동일한 촉매 퀄러 배합물, 즉 1 : 1 몰비의 GMO 와  $H_2O$ 를 적용하였다. 실시예 5에서 프로필렌을 사용한 경우보다 다소 낮은 탈활성화 비율에서 촉매 활성이 약간 손실됨이 명백하였다. 80 시간동안 연속 중합을 수행한 후 재순환 시스템에서는 중합반응이 관찰되지 않았다. 고도의 촉매 활성이 관찰되었다.

#### [실시예 8 내지 14]

##### [배합례 4]

GMO 15 내지 25g을 40°C에서 이소파르(Isopar)C 5ℓ에 용해시킨다. 다음으로, 세게 교반하면서 50mℓ의  $H_2O$ 를 가하여 불안정한 유화액을 형성한다. 이 유화액을 교반 용기에서 방치한 후, 주입중 일정한 조성을 유지하도록 연속 펌프 시스템에 의해 고압 계량 펌프로 이송한다.

##### [배합례 5]

배합례 4에서 GMO 대신 솔비를 모노올레이트 15g을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 실시한다.

##### [배합례 6]

순수한 물.

#### [실시예 8 및 9]

에틸렌 및 과잉의 부텐-1을 촉매 B 및 시판 MAO[쉐링사에서 구입]와, 알루미늄/전이금속 몰비 AI/TM 420으로 공중합시켰다. 초기에, 배합례 3에 따른 촉매킬러를 비교적 낮은 몰비인  $H_2O : GMO : AI = 0.06 : 0.06 : 1$ 로 주입하였다. 이들 조건하에서 고압 분리기의 후 반응은 무시할 수 있는 정도였다(실시예 8).

일정한 반응 조건을 유지하면서, 배합례 3에 따른 퀄러 대신 물의 밀도에 근사한 밀도를 갖는 방향족 담체 유체에 분산시킨 순수한 물을 사용하였다. HPS에서의 후 반응이 중단되는 수준에 달할 때까지 계속해서 퀄러 주입량을 증대시켰다. 2시간에 걸쳐 촉매소모량이 꾸준히 감소하여, 원래의 촉매 생산량의 2배 이상에 상당하는, 원래의 소모량의 절반보다 적게 조정되는 것으로 밝혀졌다(실시예 9).

#### [실시예 10]

실시예 10은 시판 MAO(쉐링사에서 구입)의 다른 배취를 사용한 장기간 연속 중합반응의 100시간 이상까지 수회에 걸친 실험조건을 나타낸다. MAO 중의 미전환된 TMA는 0.25몰 TMA/AI 몰 내지 0.46 몰/몰이었다. 촉매 생산량이 감소되기 시작할 때까지 퀄러 주입량을 변화시켜  $H_2O/AI$  비를 최적화하였다. 25% TMA 함유 MAO를 사용하여 연속 조작시 0.9몰/몰의  $H_2O/AI$  비가 가능하였으며 TMA가 풍부한 MAO의 경우에는  $H_2O/AI$  비가 1.2 였다.

#### [실시예 11 및 12]

공단량체로서 핵센-1을 사용하여 중합반응을 실시하였다. 촉매 배합물은 전기 실시예에서와 같다.

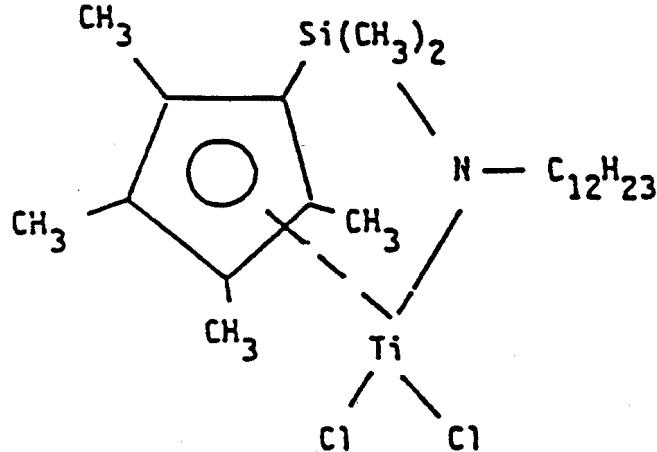
## [실시예 13]

전이금속 화합물을 저분자량 중합체를 제공하는 디-(메틸 사이클로펜타디엔)지르코늄 디클로라이드였다. 조촉매는 전기 실시예에서와 같다.

## [실시예 14]

촉매 시스템으로서 가교결합된 모노-Cp 전이 메탈로센 화합물 및 15% 미전환 TMA 함유 MAO를 사용하였다. 상기 메탈로센은 하기 구조식을 갖는다.

## [구조식 1]



상기식에서,  $C_{12}H_{23}$ 은 단일  $C_{12}$  지환족 환이다.

## [실시예 15 및 16]

이들 실시예는 다른 장치상에서 압력 강하 밸브 상부의 반응기내에 비휘발성 킬러(물)만을 첨가하면서 실시하였다. 반응기 배치는 다음과 같다:

반응기에는 교반기가 있으며, 반응기 내부를 영역들로 구획 영역들간에 그들간의 역류정도를 조절하도록 캡을 두었다.

반응기 두부에 단량체 공급물을 공급하되, 미량은 하부에 공급하여 중합반응을 완결짓는다. 탈활성화 영역으로 칭한 최종 영역에 물을 공급한다.

표 1에 요약한 실험을 실시하기 위해, 표 1에 기재한 공단량체를 사용하여 50/50 물% 단량체/공단량체 혼합물을 전이제로서 수소없이 도입하였다. 도입된 공급물의 온도는 50°C였다. 총 체류 시간은 대략 100초였으며, 그중 15초는 탈활성화 영역에서의 체류시간이었다.

메탈로센 형태의 촉매 및 조촉매를 탈활성화 영역의 상부에 도입하였다. 메탈로센은 표 2에서와 같이 선택하였다. Al/TM 비는 표 2에 기재한 바와 같다. 사용된 MAO 를, 툴루엔중에서 30종량% MAO 용액을 숙성시키고 이를 이소파트 C(상품명)로 툴루엔/이소파르 C 블렌드 중의 슬러리 형태의 MAO 농도가 최종 7 종량%가 되도록 희석하여 수득한다.

촉매 시스템 생산량(촉매 소모량의 역수)이 약간 감소할 때 까지 최종 탈활성화 영역안으로 물을 주입하였다. 실시예 15에서는, 중합 조건은 단량체 공급률 1 중량부당 용액 0.00053 중량부의 촉매 소모량에서 안정화했다. 물의 첨가는 MAO g 당  $H_2O$  0.4gdp서 안정화 했다.

탈활성화 영역의 온도는 180 내지 190°C 로서 11 내지 12 중량% 의 단량체/공단량체 공급물이 중합체로 전환되었다.

재순환된 공급물에는 대략 9 내지 10 중량 ppm의 수분이 존재하였으며, 이는 주입된 물의 대략 절반이 알루미늄 성분과 반응하여 중합체와 함께 제거되었음을 의미한다.

수득된 중합체는 4.5의 MI, 70,000의  $M_w$ , 0.910의 밀도를 가지며, 부텐-1 공단량체 11 중량 %를 함유하였다.  $M_n/M_w$  비는 2.10이었고 좁은 조성 분포를 나타내었다.

실험 조건들을 최적화함으로써 보다 낮은 물 주입량 및 보다 높은 메탈로센 활성을 얻을 수 있다. 본 발명 방법이 갖는 잇점은 저압 분리기에서 증발 분리된 단량체를 옥스 제거용 일단계 분별 종류에 의해 용이하게 정재할 수 있으며 킬러 성분의 제거없이 재 압축할 수 있다는 점이다. 또한, 단량체/공단량체 공급물은 물을 험유할 수도 있다.

## [표 2]

## 실시예 8 내지 15

실시예 번호	공단량체 (I)	메탈로센/ Al/TM 비	킬 러		반응기압 (비)	반응기 출구온도 (°C)	공단량체 중합체 량%	중합체 용융 지수, g/10분, 2.16h/190°C	140°C 에서의 중합체 점도 (CP)	HIPS 온도폭 (°C)	재순환 막 힘	촉매활성 gTiPE/gTM 화합물
			배합비 번호	물 비 H <sub>2</sub> O/Al								
8	부 텐-1	B	3	0.06	1300	180	12.5	5.5		N/D	N/D	47 000
9	부 텐-1	B	6	0.8-1.2	1300	180	12.4	4.8		N/D	N/D	105 000
10	부 텐-1	B	4/5	0.9-1.2	1300	175	11.0	2.5 ~ 4		N/D	N/D	100-350 000
11	헥센-1 수소	B	5	0.8	1300	200	3	10		N/D	N/D	150 000
12	헥센-1	B	5	0.8	1350	170	14.0	2.0		N/D	N/D	>250 000
13	부 텐-1	C	5	0.5	1350	160	45	-	400	N/D	N/D	70 000
14	부 텐-1 수소	D	4	0.7	1300	165	31	10		N/D	N/D	50 000
15	부 텐-1	B-1	6	1.0-1.3	1300	190	10.8	4.5		N/D	N/D	400-800 000

N/D=검출 안됨

B=420의 Al/Zr 몰비로, 디메틸실릴 테트라하이드로인데닐 지르코늄 디클로라이드

D=1400의 Al/Zr 몰비로, 메탈로센에 대한 본문참조

C=400의 Al/Zr 몰비로, 메탈로센에 대한 본문참조

B-1=1000의 Al/Zr 몰비로, B와 동일

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1

(a) 올레핀계 단량체와 메탈로센 성분 및 조촉매 성분의 촉매 시스템을 반응기에 연속 공급하는 단계,  
 (b) 반응기의 중합 반응 영역에서 승압하에 단량체를 연속 중합하는 단계, (c) 반응기로부터 단량체/중합체 혼합물을 연속 제거하는 단계, (d) 용융 중합체와 단량체를 연속 분리하여 단량체 다량 함유상 및 중합체 다량 함유상을 형성시키는 단계, 및 (e) 분리된 단량체를 반응기로 재순환시키는 단계를 포함하는 올레핀계 중합체의 제조방법에 있어서, (f) 중합 반응영역의 하부에 휘발성 촉매 시스템 퀄러 성분 및 비휘발성 촉매 시스템 퀄러 성분을 가하여 재순환된 단량체 및 분리된 용융 중합체에서의 중합반응을 각기 억제시키도록 하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 비휘발성 퀄러 성분을 메탈로센 및 조촉매 금속 몰당 비휘발성 퀄러 성분 0.01 내지 10의 몰비로 가하는 방법.

## 청구항 3

제1항 또는 2항에 있어서, 비휘발성 퀄러 성분이 산소 함유 화합물인 방법.

## 청구항 4

제3항에 있어서, 휘발성 퀄러 성분이 물인 방법.

## 청구항 5

제4항에 있어서, 휘발성 및 비휘발성 성분을 고압 강하(let-down) 밸브 하부의 고압 분리단 상부에, 또는 추가의 용매에 의해 형성될 수 있는 유화액 또는 용액의 형태로 공동 도입하기 위해 혼합하거나, 또는 휘발성 및 비휘발성 성분을 추가의 용매에 의해 형성될 수 있는 유화액 또는 용액의 형태로 고압 강하 밸브 하부의 고압 분리단 상부에 공동 도입하기 위해 혼합하는 방법.

## 청구항 6

고압 강하 밸브 상부의 퀄러 반응 영역에 하나 이상의 휘발성 성분을 가하는 방법.

## 청구항 7

(a) 올레핀계 단량체와 메탈로센 성분 및 조촉매 성분의 촉매 시스템을 반응기에 연속 공급하는 단계,  
 (b) 반응기의 중합 반응 영역에서 승압하에 단량체를 연속 중합하는 단계, (c) 반응기로부터 단량체/중합체 혼합물을 연속 제거하는 단계, (d) 감압하에 용융 중합체로부터 단량체를 연속 분리하는 단계, (e) 분리된 단량체를 반응기로 재순환시키는 단계를 포함하는 올레핀계 중합체의 제조방법에 있어서, (f) 중합 반응영역의 하부에 휘발성 촉매 시스템 퀄러 성분으로서 물을 가하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 8

제7항에 있어서, 조촉매 성분이 과잉의 물에 의해 가수분해되어 알루미늄을 생성할 수 있는 알루미늄 알킬을 포함하는 방법.

**청구항 9**

제7항 또는 제8항에 있어서, 비휘발성 촉매 시스템 킬러 성분을 첨가하지 않는 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 촉매 시스템이 중합체를 분리시키기에 충분히 털활성화되고 미반응된 물이 분리된 단량체와 함께 재순환되도록 하는 양으로 물을 가하거나, 또는 촉매 시스템이 미반응된 물과 반응할 수 있는 성분을 함유하거나, 또는 촉매 시스템이 중합체를 분리시키기에 충분히 털활성화되고 미반응된 물이 분리된 단량체와 함께 재순환되도록 하는 양으로 물을 가하고 촉매 시스템이 미반응된 물과 반응할 수 있는 성분을 함유하는 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 고압 강하 밸브 상부의 킬러 반응 영역 또는 고압 강하 밸브 하부에 물을 가하는 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 킬러 반응 영역이 고압 반응용기에서 털활성화 반응 영역 상부의 중합 반응 영역과 배플에 의해 한정되며, 압력 강하 밸브의 상부에 위치하는 방법.

**청구항 13**

제10항에 있어서, 저압 분리기로부터 단량체 및 잔류 수를 제거하여, 추가로 별도의 물을 제거 하지 않고 저압분리기로부터 재순환시켜 반응기에 공급하는 방법.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 메탈로센을  $10^6$  g의 단량체에 대해 0.01 내지 100g의 양으로 사용하는 방법.

**청구항 15**

제8항에 있어서, 물을 촉매 시스템 킬러 성분으로서 총 금속 몰당 0.005 내지 2.5 물의 비로 가하는 방법.

**청구항 16**

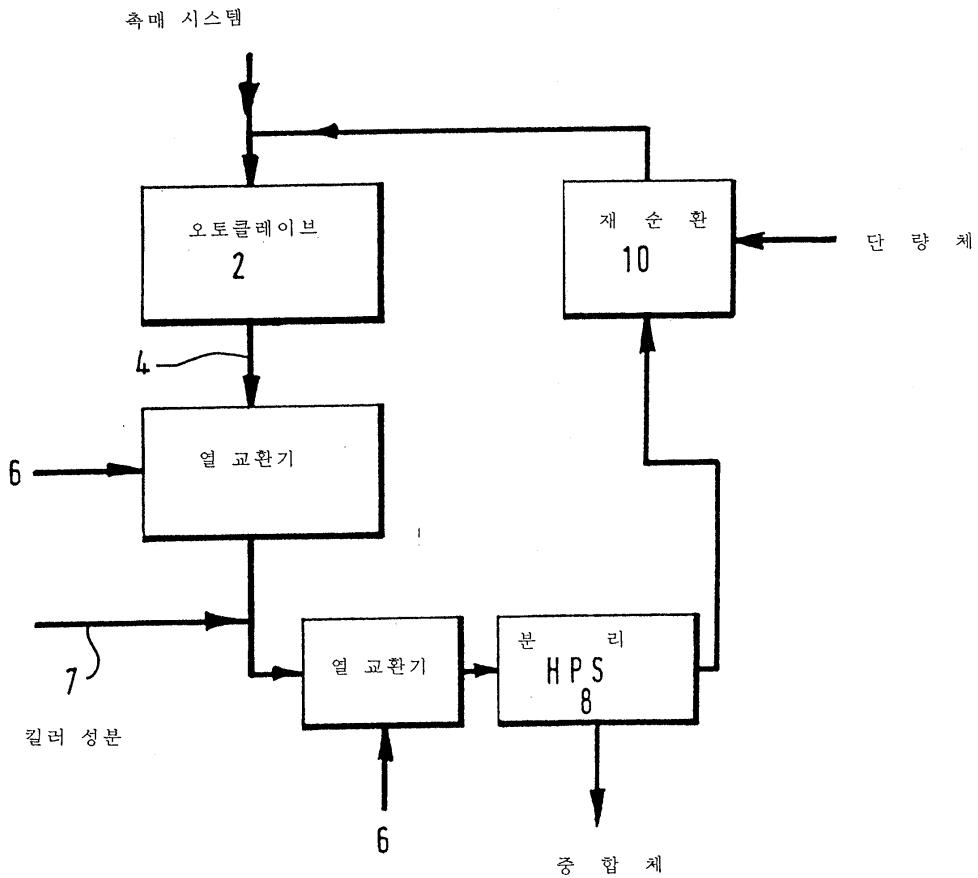
제1항에 있어서, 비휘발성 킬러 성분을 메탈로센 및 조촉매 금속 몰당 휘발성 킬러 성분 0.05 내지 2의 물비로 가하는 방법.

**청구항 17**

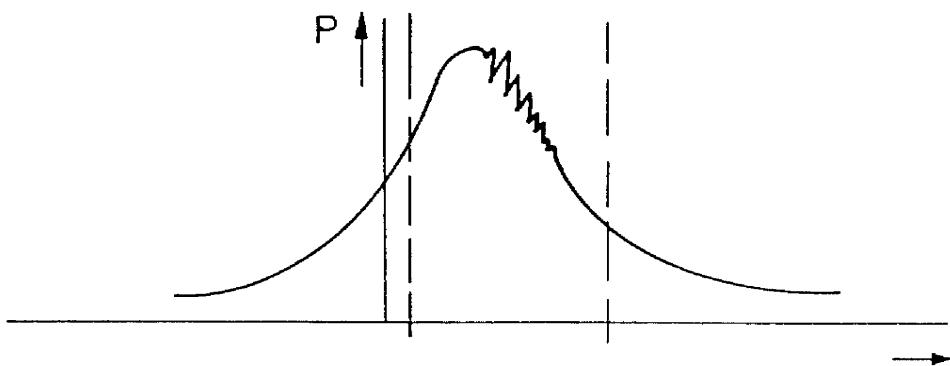
메탈초센을  $10^6$  g의 단량체에 대해 0.01 내지 100g의 양으로 사용하는 방법.

**도면**

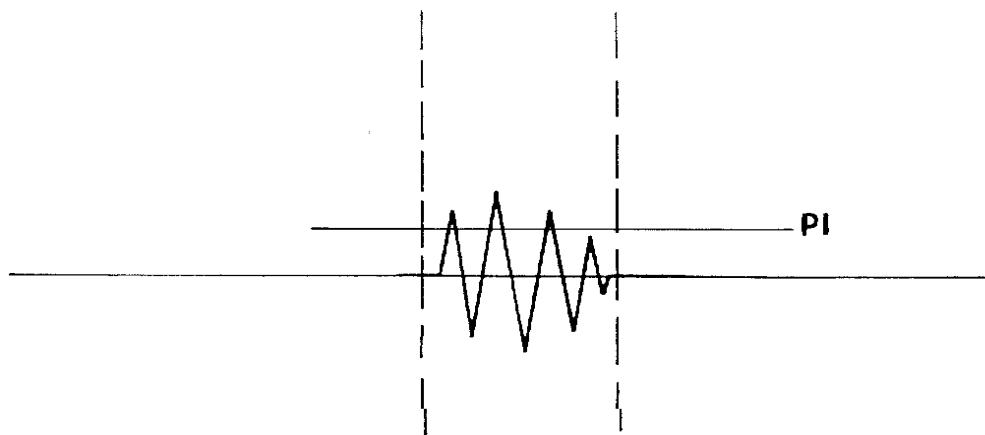
## 도면1



## 도면2



도면3



도면4

