



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년11월08일
(11) 등록번호 10-0992799
(24) 등록일자 2010년11월02일

(51) Int. Cl.

C08F 2/42 (2006.01) *C08F 10/08* (2006.01)*C08F 2/06* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7020992

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년06월17일

심사청구일자 2008년05월01일

(85) 번역문제출일자 2004년12월23일

(65) 공개번호 10-2005-0016627

(43) 공개일자 2005년02월21일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/006348

(87) 국제공개번호 WO 2004/000895

국제공개일자 2003년12월31일

(30) 우선권주장

02077543.3 2002년06월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

60/408,196 2002년09월04일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP61159404 X2*

US05747612 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 9 항

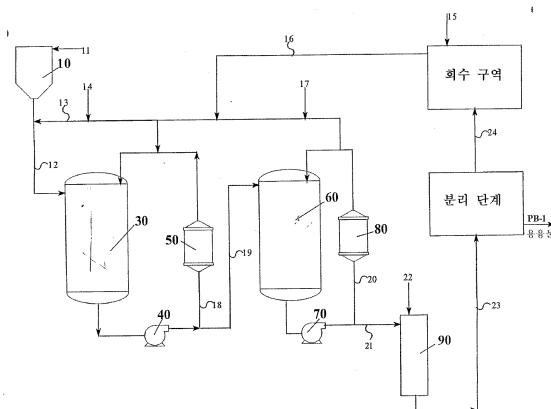
심사관 : 김은정

(54) 알파-올레핀의 액상 중합 방법

(57) 요 약

하기의 단계를 포함하는, 반응 매질에 가용성인 중합체를 제조하기 위한, 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (여기서 R은 H 또는 알킬 라디칼 C1-C6임)의 α -올레핀의 액상 중합 방법: a) 전이 금속 화합물 기재의 촉매계의 존재 하에, 액상에서 α -올레핀을 연속적으로 중합하는 단계; b) 액체 반응 매질 내의 중합체의 용액을 단계 a)로부터 연속적으로 회수하는 단계; c) 반응 매질 중 중합체의 상기 용액과, 하나 이상의 히드록시기를 가지고, 비등점이 150°C 초과이며, 분자량(MW)과 함유된 히드록시기의 수(n_{OH})의 비가 20 내지 100인 유기 탈활성화제를 하나 이상의 혼합 단(mixing stage)에서 혼합하는 단계.

대 표 도



(72) 발명자

아리데피네티니콜로

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 보르골레오니

108

펜초주세페

이탈리아 아이-46010 만토바 몬타나라 디 쿠르타토

네 비아 세간티니16

비탈레잔니

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 풀비오 테스티

22

코베치마시모

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 레나타 디 프란

차 40

특허청구의 범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는, 반응 매질에 가용성인 중합체를 제조하기 위한 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (여기서 R은 H이거나 알킬 라디칼 C1-C6임)의 α -올레핀의 액상 중합 방법:

- 전이 금속 화합물 기재의 촉매계의 존재 하에, 액상 내에서 α -올레핀을 연속적으로 중합하는 단계;
- 액체 반응 매질 내의 중합체의 용액을 단계 a)로부터 연속적으로 회수하는 단계;
- 반응 매질 중 중합체의 상기 용액과, 하나 이상의 히드록시기를 가지고, 비등점이 150°C 초과이며, 분자량 (MW)과 함유된 히드록시기의 수(n_{OH})의 비가 20 내지 100인 유기 탈활성화제를 하나 이상의 혼합 단(mixing stage)에서 혼합하는 단계,

여기서, 단계 c)는 직렬로 배치된 하나 이상의 혼합 탱크, 또는 일련의 혼합 단이 장치된 단일 탈활성화 장치 내에서 수행됨.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 α -올레핀이 부텐-1인 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 반응 매질 중 폴리부텐-1의 용액이 단계 a)에서 연속적으로 수득되는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 중합 단계 a)가 65°C 내지 85°C 범위의 온도에서 수행되는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 단계 c)의 유기 탈활성화제는, 분자량(MW)과 함유된 히드록시기(OH)의 갯수 사이의 비율이 30 내지 70 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 탈활성화제가 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 디에틸렌 글리콜, 부탄 디올로부터 선택되는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 단계 a)의 촉매계가, 고체 촉매 성분으로서의 Ti-기재 화합물 및 활성화제로서의 알루미늄 알킬 화합물을 포함하는 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매인 방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 7 항에 있어서, 단계 c)에서 탈활성화제/(Ti+Al)의 몰비가 $2/n_{\text{OH}}$ (n_{OH} 는 상기 탈활성화제의 히드록시기의 갯수임) 초과인 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 혼합 단이 상기 탈활성화 장치의 축을 따라 형성되어 있는 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 α -올레핀의 액상 중합 방법에 관한 것이다. 특히, 이는 α -올레핀, 특히 부텐-1의 중합 후, 촉매 잔기를 고효율로 탈활성화하는 축합후 단계를 위한 액상 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 부텐-1(공)중합체는 종래 기술에서 잘 공지되어 있고, 파이프, 패키징 필름, 접착제와 같은 성형품의 제조에서 주로 사용된다.

[0003] 이제까지, 부텐-1(공)중합체는, 일반적으로 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매로서 언급되는 배위 촉매의 존재 하에, 용액 또는 슬러리 중합 방법에 의해 주로 제조되었다. 용액 방법이 선택되는 경우, 중합 반응은 일반

적으로, 부텐-1 중의 폴리부텐의 용액이 중합 반응기로부터 배출되는 조건 하에서, 액체 부텐-1 내에서 수행된다. 슬러리 중합 반응이 선택되는 경우, 중합 반응은, 중합체가 고체로서 제조되고, 따라서 부텐-1 중 고체 중합체의 슬러리를 수득하는 조건 하에서, 액체 부텐-1 내에서 수행된다. 두 경우 모두에서, 반응기로 회수되고 재-순환되는 단량체로부터 수득되는 중합체를 분리하는 부가적 단계가 요구된다.

- [0004] 여러 세대의 지글러-나타 촉매가, 폴리프로필렌 또는 폴리부텐과 같은 아이소택틱 폴리올레핀의 제조에 사용되었다. 부텐-1의 중합 반응에서 사용되는 이전 세대의 지글러-나타 촉매는, 촉매 성분으로서 $TiCl_3$ 기재이다. 부텐-1 (공)중합체는, $TiCl_3$ -기재 촉매 및 공촉매로서 디알킬 알루미늄 할라이드의 존재 하에, 부텐-1을 중합함에 의해 제조되었다. 상기 촉매계의 상대적으로 낮은 활성을 고려하여, 수득되는 중합체는 높은 함량의 촉매 잔기(일반적으로 300 ppm 초과의 Ti)를 가진다. 상기 높은 함량의 촉매 잔기는 중합체의 최종 특성에 해로우므로, 중합체로부터 촉매 잔기를 추출하기 위해 디애싱 단계(deashing step)가 요구된다. 디애싱 단계는 일반적으로, 폴리부텐을 함유하는 용액 또는 슬러리를 알칼리수와 접촉시킴에 의해 디애싱실(deashing chamber) 내에서 수행된다. 그 후, 촉매 염 및 물은, 침강기 내에서 중력에 의해 중합상으로부터 분리되고: 촉매 염 및 물은 그 후 침강기로부터 배출되어, 폴리부텐 용액 또는 슬러리 중 촉매 잔기의 함량은 최소화된다. 상기 디애싱 단계는 다양한의 액체의 사용을 수반하고, 반응 설비의 복잡성을 증가시킨다. 또한, 중합상으로부터 물의 완전 분리는 침강 단계에서 거의 달성될 수 없고, 물방울은 중합 용액 내에 침강되지 않은 채로 잔류한다.

- [0005] 상기 문제는, 특히 아이소택틱 폴리프로필렌의 제조를 위해 개발된 더 최근 세대의 입체특이성 지글러-나타 촉매를 사용하여 극복되었다. 상기 촉매는 일반적으로, $TiCl_4$ 및 에틸 벤조에이트와 같은 전자 공여자와 결합된 염화마그네슘의 지지체를 함유한다. 공촉매는 또다시 알루미늄 알킬, 바람직하게는 알루미늄 트리알킬 화합물이다. 셋 이상의 탄소 원자의 α -올레핀이 상기 촉매의 존재 하에 중합되는 경우, 입체규칙성 중합체는 높은 중합 수율로 수득된다. 높은 활성을 고려하여, 중합 반응 산물 내의 촉매 잔기의 양은 급격히 감소된다. 일반적으로 최종 중합체는 20 ppm 미만의 Ti를 함유한다. 결과적으로, 중합체로부터 촉매 잔기의 제거는 생략될 수 있고, 따라서 공정 설비가 더 간단해지고 조작 비용이 감소된다.

- [0006] 그러나, 부텐-1의 액상 중합 반응은 미반응 단량체로부터 수득되는 폴리올레핀의 분리를 반드시 요구한다. 단량체 회수는, 약 150 내지 250°C의 고온이 요구되는 분리 단계 내에서 일반적으로 수행된다. 추가의 방치된 중합 반응 및/또는 중합체의 열적 열화로 인한 최종 중합체의 특성의 목적하지 않은 변질을 피하기 위하여, 상기 분리 단계 이전에 촉매 잔기의 탈활성화가 따라서 필요하다. 촉매가 탈활성화되지 않는다면, 최종 펠렛은, 중합 단계의 출구에서 수득되는 중합체에 비하여 더 높은 용융 지수 및 상이한 분자량 분포를 가질 수 있다. 목적하는 특성을 가지는 최종 중합체를 수득하기 위하여, 상기 용융 지수 변화는 방지되어야 한다.

- [0007] 종래 기술에서 공지된 방법은, 중합 단계시 탈활성화제 화합물을 도입함에 의해 수행되는 촉매의 탈활성화를 언급한다. 예를 들어, 임팩트 공중합체 조성물을 제조하기 위한 다상 중합 방법에서, 단일중합체 상과 공중합체 상의 상대적인 비율은, 촉매 활성을 킬링하거나 감소시키는 적절한 촉매 탈활성화제의 첨가에 의해 조절될 수 있다. 상기 촉매 탈활성화제는 일반적으로 첫번째와 두번째 중합 반응기 사이에 위치된 지점에서 도입되거나 두번째 중합 반응기 내로 직접 도입된다. 잘 균형화된 특성, 예를 들어 높은 임팩트 특성, 강성도 및 처리능력을 가지는 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체가, 첫번째와 두번째 중합 단계 사이의 촉매 탈활성화제로서 폴리알킬렌 글리콜 에테르를 도입함에 의해 수득된다고 일컬어지는, EP 225 099에서, 상기 탈활성화 방법의 예가 제시된다. 상기 첨가의 결과로서, 두번째 단계 중합 반응 촉매의 촉매 활성이 30% 내지 80%로 감소된다.

- [0008] 부텐-1의 중합 반응에 대해서와 같이, α -올레핀의 액상 중합 반응 이후, 미반응 α -올레핀으로부터 수득되는 중합체를 분리해야 하는 경우, 촉매계의 탈활성화에 관련된 문제를 해결하기 위하여, 종래 기술의 교시는 만족스럽지 못하다.

- [0009] 중합 반응이 중단되는 수준으로 촉매 활성을 감소시키기 위하여, 저분자량 기체 또는 액체의 사용이 공지되어 있다. 물을 지글러-나타 촉매 퀼러(killer)로서 사용하는 것은, 비결정질 프로필렌 단일- 및 공중합체와 같은 비결정질 폴리알파올레핀에서 촉매 잔기를 탈활성화 하는 방법을 언급하는, USP 4,710,489에서 개시된다.

별크 중합 공정 및 용융 폴리알파올레핀으로부터 미반응 단량체의 분리 이후, 용융 폴리올레핀 내에 함유된 촉매 잔기의 탈활성화가 기술된다. 상기 출원에 따르면, 탈활성화는, 용융 비결정질 폴리올레핀을 중합체 내에 존재하는 알루미늄의 몰 당 3 몰 이상의 물과 접촉시킴에 의해 수행된다.

[0010] 물 및 유사한 저-비등점 화합물(low-boiling compound), 예를 들어 CO_2 및 알콜이 지글러-나타 촉매의 고효율 탈활성화제로 생각된다. 그러나, α -올레핀의 액상 중합 반응 이후, 수득되는 중합체를 미반응 α -올레핀으로부터 분리하는 단계를 시행하는 경우, 상지 저 비등점 화합물은 미반응 단량체와 함께 수집될 것이다. 결과적으로, 중합 반응기 내의 탈활성화제의 공급 및 이어서 중합 반응의 종결을 피하기 위하여, 상기 탈활성화제와, 미반응 α -올레핀 사이의 추가의 분리가 필요하다. 그러나, 전술한 화합물을 일반적으로 미반응 α -올레핀과 용이하게 분리될 수 없다. 실제로, 종래의 종류 단위는 허용 가능한 분리를 달성하기 위해 충분하지 않고, 상기 탈활성화제를 포획하고 분리를 효율적으로 완결하기 위하여, 분자체가 단량체 회수 구역에서 제공되어야 한다. 분자체의 사용은 공정 설비의 복잡성 및 회수 구역의 조작 비용을 증가시킨다.

발명의 상세한 설명

[0011] 상기 결점을 고려하여, 폴리올레핀을 제조하기 위한 액상 중합 방법의 하류의 적절한 촉매 탈활성화는, 미반응 단량체로부터 탈활성화제의 용이한 분리를 고려해야 하고, 동시에, 수득되는 폴리올레핀의 목적하는 특성에 아무런 변질을 야기하지 않아야 한다.

[0012] 수득되는 중합체의 최종 특성에 아무런 열화를 야기하지 않고 촉매 잔기가 탈활성화되고, 회수 구역에서 단량체의 회수를 개선하기 위한 α -올레핀의 액상 중합 방법을 제공하는 것이 바람직하다.

[0013] 출원인은 놀랍게도, 상기 잊점을 촉매 잔기의 탈활성화의 고효율과 결합하는, α -올레핀의 액상 중합 방법을 발견하였다.

[0014] 본 발명의 목적은, 하기의 단계를 포함하는, 반응 매질에 가용성인 중합체를 제조하기 위한, 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (여기서 R은 H 또는 알킬 라디칼 C1-C6임)의 α -올레핀의 액상 중합 방법이다:

[0015] a) 전이 금속 화합물 기재의 촉매계의 존재 하에, 액상에서 α -올레핀을 연속 중합하는 단계;

[0016] b) 액체 반응 매질 내의 중합체의 용액을 단계 a)로부터 연속적으로 회수하는 단계;

[0017] c) 반응 매질 중 중합체의 상기 용액과, 하나 이상의 히드록시기를 가지고, 비등점이 150°C 초과이며, 분자량(MW)과 함유된 히드록시기의 수(n_{OH})의 비가 20 내지 100인 유기 탈활성화제를 하나 이상의 혼합 단(mixing stage)에서 혼합하는 단계.

[0018] 본 발명의 방법은, 단계 a)에서 α -올레핀이 부텐-1이고, 반응 매질 중 폴리부텐-1(PB-1)의 용액이 수득되는, 부텐-1의 단일- 또는 공-중합을 위한 액상 방법에 관하여 기술할 것이다. 중합 단계 a)는, 탈활성 탄화수소 용매의 존재 또는 부재 하에 액상 내에서 일어난다. 적절한 용매는 탄소수 5 내지 10의 액체 탄화수소, 예를 들어, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 등이다. 바람직하게는 액체 부텐-1이 본 발명의 방법에서 반응 매질로서 사용되고: 폴리부텐-1이 상대적으로 저압에서 부텐-1 내에 용해될 수 있기 때문에 용액 방법이 가능하다. 또한, 용액의 두 성분은, 지글러-나타 및 메탈로센 촉매의 최적 작업 온도에서 완벽하게 서로 혼합된다. 단량체와 중합체의 완전한 혼화성과 함께 촉매의 최적의 성능을 수득하기 위하여, 단계 a)에서 중합 반응 온도는 일반적으로 65 내지 85°C 의 범위의 값에서 유지되는 반면, 압력은 일반적으로 8 내지 40 bar 이다. 바람직한 처리 조건은 70 내지 80°C 의 온도 및, 12 내지 25 bar의 압력에서이다.

[0019] 지글러-나타 또는 메탈로센 형의 고활성 촉매의 존재가 단계 a)에서 포함된다. 그램의 촉매에 대하여 8-200 kg의 PB-1의 차수로, 높은 중합 반응 수율이 이에 따라 달성된다. 따라서, 수득되는 폴리부텐-1 중의 촉매 잔기의 양은 일반적으로 120 ppm 미만으로 무시할 수 있고, 최종 중합체의 질에 악영향을 미치지 않는다. 탁월한 색조 및 강도를 가지는 높은 산업적 가치를 가지는 산물이, 중합체로부터 촉매 잔기의 제거를 수행하지 않고 수득될 수 있다.

[0020] 예비-접촉 포트 내의 촉매 성분의 예비-접촉을 수행하는 것이 바람직하다. 전이 금속 화합물, 알루미늄 알킬 화합물 및 임의의 전자 공여자 화합물이 60°C 미만의 온도, 바람직하게는 0 내지 20°C 의 온도에서 접촉된다. 예비-접촉 포트(pot) 내에서 형성된 촉매계는 첫번째 중합 반응기 내로 이동된다. 임의의 예비-중합 단계가 촉매 성분의 예비-접촉과 중합 반응기 사이에 개입될 수 있다.

[0021] 중합 단계 a)는, 부텐-1 중 폴리부텐-1의 고-점도 중합 용액이 수득되는, 하나 이상의 연속 교반 탱크 반응기 내에서 수행될 수 있다. 용액 중 중합체의 농도가 지나치게 높아지지 않는 조건 하에 중합 반응을 수행하는 것이 바람직하고, 그렇지 않으면 중합 용액은 너무 점성이 되어서 교반 및/또는 처리하기 어려워진다. 폴리

부텐-1의 농도는 35 중량 % 미만의 값으로 적절하게 유지된다. 실제로, 중합체 농도의 추가의 증가는 중합 용액의 농도를 너무 높게 하여 반응기의 교반 장치가 폐쇄될 수 있다. 저농도는 처리하기가 상당히 용이하지만, 설비의 낮은 생산성 및 높은 시설 비용의 영향으로 인하여 비경제적이다. 따라서, 중합 반응은 바람직하게는 부텐-1 중 폴리부텐-1의 농도가 10 내지 30 중량 %, 더 바람직하게는 20 내지 30 중량 %로 함유되는 방식으로 수행된다.

[0022] 임의로 단계 a)에서, 부텐-1에 대하여 20 중량 % 이하, 바람직하게는 0.5-10 중량 %의 또 다른 α -올레핀의 존재 하에, 부텐-1이 중합될 수 있다. 적절한 공단량체는, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 펜텐-1 및 헥센-1이다.

[0023] 일련으로 배열된 다중의 교반된 반응기의 경우에, 분자량 조절제, 단량체, 공단량체의 농도에 관하여, 상이한 작업 조건이 각 반응기에서 선택될 수 있다. 따라서, 상이한 평균 분자량의 폴리부텐-1이 각 교반된 반응기 내에서 수득될 수 있고, 따라서 넓은 분자량 분포(MWD)를 가지는 최종 생성물로 귀결된다. 수소는 중합체 분자량을 조절하기 위하여 유리하게 이용될 수 있다. 사슬 전달제로서 H_2 의 사용은 중합 반응의 촉매 활성을 상승시킨다.

[0024] 중합 단계 a)에서 총 체류 시간은 일반적으로 1 내지 4 시간, 바람직하게는 2 내지 3시간이다.

[0025] 상기 상술된 온도 값은 적절한 냉각계에 의해 각 반응기 내에서 유지되어야 한다. 중합 반응에 의해 생성된 열의 균형을 맞추기 위하여, 열 교환기 단위가 재순환 루프를 따라 반응기로 위치된다. 하나의 구현예에 따르면, 부텐-1 중 폴리부텐의 용액은, 고점도 유체용 적절한 펌프, 예를 들어 기어 펌프 또는 스크류 펌프에 의해 교반된 반응기의 바닥으로부터 회수될 수 있고, 그 후 이의 주된 분획은 열 교반기 단위를 통해 통과되어 반응 열이 제거되고 반응기로 반환된다. 잔류하는 분획은 연속하는 중합 반응기로 직접 공급된다.

[0026] 최종 교반된 탱크 반응기의 출구에, 부텐-1 중 PB-1의 수득되는 용액이 탈활성화 단계 c)로 전달된다. 탈활성화 단계는, 중합 반응으로부터 발생하는 중합 용액에 탈활성화제를 단순 첨가함에 의해 성취될 수 없다는 것을 지적하는 것이 중요하다. 이는 킬러 화합물의 점도와 탈활성화될 중합 용액의 점도 사이에 존재하는 현저한 차이의 결과이다. 실제로, 두 스트림은 점도에 있어서 몇 차수의 크기만큼 상이하다: 중합 용액의 점도는 약 1000-100000 cP의 점도인 반면, 킬러 화합물의 점도는 약 1-100 cP이다. 상기 차이를 고려하면, 킬러 화합물은 모든 촉매 위치에 균일하게 도달할 수 있고, 따라서 오로지 성분의 격렬하고 유효한 교반이 제공되면 촉매를 유효하게 탈활성화시킨다. 상기 친밀한 혼합은, 높은 전단 속도가 달성되는 일련의 더 많은 혼합 단(mixing stage)이 설치된 일련의 또는, 그 대신, 단일한 탈활성화 장치 내에 위치된 하나 이상의 혼합 탱크 내에서 달성될 수 있다.

[0027] 상기 지시된 바와 같이(단계 c), 본 발명의 탈활성화제 화합물은, 150°C 초과의 비등점 및 하나 이상의 히드록시기를 가지는 화합물이다. 특히, 이들은 분자량(MW)과 히드록시기의 수(n_{OH}) 사이의 적절한 비율로 특징지어진다. 상기 비율 MW/(n_{OH})은 20 내지 100, 바람직하게는 30 내지 70이어야 한다. 상기 필요 조건을 만족시키는 바람직한 탈활성화제는, 예를 들어, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 디에틸렌 글리콜 및 부탄디올이다.

[0028] 중합 단계 a)에서 사용되는 촉매제는 바람직하게는, 고체 촉매 성분으로서 Ti-기재 화합물을 포함하고, 활성화제로서 알루미늄 알킬 화합물을 포함하는 지글러-나타 촉매이다. 본 발명의 탈활성화제는, 비록 이의 소량이 사용되어도, 상기 촉매제를 탈활성화 하는 데 있어서 고효율을 보여준다. 실제로, 탈활성화제의 몰과 ($Ti + Al$)의 몰의 비율이 $2/n_{OH}$ 초과인 비율(여기서, n_{OH} 는 탈활성화제 화합물의 히드록시기의 수임)로 상기 화합물을 사용하는 것이 충분하다. 예를 들어, 프로필렌 글리콜($n_{OH}=2$)의 경우에, 1 초과의 탈활성화제/($Ti+Al$)의 몰비가 제공되어야 한다. 바람직하게는, 상기-정의된 몰비는 3 n_{OH} 내지 6 n_{OH} 로 포함된다. 탈활성화제는 상기와 같이 첨가되거나 지방족 탄화수소와 같은 액체 매질 내에 분산될 수 있다.

[0029] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 부텐-1 중 PB-1의 중합 용액과 탈활성화제 화합물을 포함하는 스트림 사이의 친밀한 접촉을 보장하기 위하여, 특수 장치가 사용되었다. 상기 장치는, 2 내지 20, 바람직하게는 4 내지 12의 수로 포함되는 임펠러가 장치된 교반축을 포함하고; 결과적으로, 각 임펠러의 회전에 의해 장치의 축을 따라 더 많은 혼합 단이 형성된다. 임펠러에는 교반축에 고정된 레디얼 블레이드(radial blade)가 장치되고, 상기 레디얼 블레이드는 이제 각 혼합 단 내부에 방사상 흐름(radial flow)을 야기한다. 중합 용액 및 탈활성화제는 상기 장치의 입구에서 연속적으로 공급되고, 일련의 혼합 단을 통해 천천히 흐른다. 상기 다단계 격렬한 교반은 고-전단 필드를 발생시키고, 따라서 성분의 친밀한 접촉 및 혼합이 달성되며; 전단 속도

를 증가시키기 위하여, 장치의 수직 벽을 따라서 배플(baffle)이 제공된다. 방사상 흐름은 블레이드의 회전에 의해 야기되고, 동시에 중합 용액은, 혼합 단으로부터 연속되는 단으로 통과하는 피스톤-유사성 흐름을 가지는 장치의 축을 따라 이동한다. 방사상 흐름 및 축 흐름(axial flow) 모두가 성분의 혼합을 개선하고, 결과적으로 촉매 잔기를 탈활성화하는데 기여한다.

[0030] 본 발명의 탈활성화제 화합물의 사용은, 촉매 성분의 탈활성화 있어서 고효율성을 제공하여, 중합 반응기의 하류의 임의의 추가적인 방치된, 목적하지 않은 중합 반응 또는 중합체 열화를 방지할 뿐만 아니라, 이는 하기로서 요약될 수 있는 현저한 기타 잇점을 보장한다:

1) 물, 메탄올 등과 같은 공지된 저-비등점 탈활성화제와는 다르게, 상기 화합물은, 미반응 단량체가 중합체로부터 분리되는 회수 구역에서, 미반응 부тен-1으로부터 더 용이하게 분리가능하다.

2) 상기 화합물의 또다른 주목할만한 특성은, 최종 중합체가 의료 용도 또는 식품 패키징 용도로 사용되기 위한 경우 특히 적절하다는 것을 보여주고: 상기 화합물의 대부분은 European Direct 90/128 및 이하의 청구항의 조항에 부합한다. 결과적으로, 웰렛화 이후 최종 중합체 내부의 이의 존재는, 수득되는 폴리올레핀의 상기-언급된 용도에서의 사용에 대해 해롭지 않다.

촉매 잔기(단계 c)의 탈활성화 이후, 부тен-1 중 폴리부텐의 용액은 분리 단계로 보내어지고, 여기서 폴리부텐-1은, 중합 단계 a)로 회수되고 재-순환되는 미반응 단량체로부터 분리된다. 중합체로부터 미반응 단량체의 제거는 종래 기술에서 공지된 방법에 따라 수행될 수 있다. 감소된 압력에서 작동하는 하나 이상의 휘발실을 수단으로 하는, 용융 탈휘발화 기술이 바람직하게 선택된다. 예를 들어, 직렬로 배치된 두 개의 휘발기가 사용될 수 있고, 첫번째 휘발기는 감압 하에서 작동하고, 두번째 휘발기는 진공 하에서 작동하며: 상기 기술에 의해, 실질적으로 단량체가 없는 폴리부텐 용융물이 수득된다. 그 후, 중합체 용융물은, 마스터 배치(master batch)가 첨가되는 정적 혼합기 내부로 이를 흐르도록 하면서 합성된다.

[0034] 단량체 회수 구역에 관하여, 중합체로부터 분리된 기체 상은, 부тен-1 이외에, 또한 소량의 촉매 탈활성화제를 포함할 수 있고, 따라서 단량체 회수는 부тен으로부터의 상기 화합물의 분리를 요구한다. 일반적으로, 상기 분리는 두 개의 종류 단위체의 사용에 의해 유효하게 수행될 수 있고, 따라서 중합 반응기 내부의 탈활성화제의 도입을 막는다.

[0035] 본 발명의 상기 언급된 목적 및 잇점은, 첨부되는 도면의 하기의 기술로부터 명백할 것이다. 동봉되는 도면은 오로지 예시적 목적이고, 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 아니라는 것이 이해될 것이다.

실시예

[0047] 하기의 실시예는 시험 공장에서 수행된 일부 시험에 관한 것이고, 부тен-1의 중합을 위한 액상 공정에서 사용시, 본 발명의 탈활성화제의 유효성을 평가하기 위한 것이다.

[0048] 도 1의 구현예에 따라, 직렬로 배치된, 0.33 cm³의 부피를 가지는 두 개의 연속 교반 탱크 반응기 내에서 중합 시험을 수행하였다. 촉매 잔기는 도 2의 구현예에 따른 탈활성화 장치 내에서 탈활성화되었다.

[0049] 중합 반응은 하기를 포함하는 촉매의 존재 하에 수행되었다:

- 티타늄 화합물 기재의 고체 촉매 성분;

- 촉매 활성화제로서 트리이소부틸알루미늄(TIBA);

- 공여자 화합물로서 텍실트리메톡시실란.

[0053] 수득되는 폴리부텐-1의 용융 흐름 지수를, ISO 1133(ASTM D1238 조건 E)에 따라 190°C에서 2.16 kg의 중량을 사용하여 측정하였다.

고체 촉매 성분의 제조

[0055] 질소로 세정된, 500 mL의 4목(four-necked) 등근 플라스크 내로, 225 mL의 TiCl₄를 0°C에서 도입하였다. 교반하면서, 6.8 g의 마이크로스퍼이드(microspheroidal) MgCl₂ 2.7C₂H₅OH(USP 4,399,054의 실시예 2에서 기술된 바와 같이 제조되나, 10,000 대신 3,000 rpm에서 조작됨)을 첨가하였다. 플라스크를 40°C로 가열하였고, 4.4 mmol의 디이소부틸프탈레이트를 이에 첨가하였다. 온도를 100°C로 상승시켰고, 2시간 동안 유지하였으며, 그 후 교반을 중단하였고, 고체 산물이 정착되게 하고 상층액을 사이펀으로 뺏아 올렸다.

[0056] 200 mL의 신선한 $TiCl_4$ 를 첨가하였고, 혼합물을 1시간 동안 120°C에서 반응시킨 후, 상층액을 흡수하였고, 수득되는 고체를 60°C에서 무수 헥산(6×100 mL)으로 6번 세정한 후, 진공 하에 건조시켰다. 촉매 성분은 2.8 중량 %의 Ti 및 12.3 중량 %의 프탈레이트를 함유하였다.

[0057] 실시예 1

[0058] - 중합 반응 -

[0059] 0.5 g/h의 상기 고체 촉매 성분(Ti의 0.15×10^{-3} 몰/h에 상응함), 50 g/h의 TIBA(Al의 0.25 몰/h에 상응함) 및 0.3 g/h의 텍실트리메톡시-실란을, 첫번째 반응기 내로 공급하기 전에 10분 동안 15°C에서 헥산 중에서 예비-집착하였다. 분자량 조절제로서 H_2 와 함께 액체 부텐-1을 중합 반응기로 연속적으로 공급하였다. 첫 번째 및 두번째 반응기 중 중합 반응 조건 및 H_2/C_4H_8 의 공급 비가 표 1에서 보고된다.

표 1

[0060]

중합 반응 조건	첫번째 반응기	두번째 반응기
온도(°C)	70	75
압력(bar)	20	20
체류 시간(분)	160	80
H_2/C_4H_8 (ppm 중량)	2	80

[0061]

25 중량 %의 중합체 농도를 가지는 부텐-1 중 폴리부텐의 용액을, 160 kg/h의 유동 속도로 연속적으로 두번째 반응기로부터 회수하였다. 이는, 고체 촉매 성분의 각 그램에 대하여, 40 kg/h의 중합체 생성 및 중합체 130 kg의 촉매 활성을 의미한다. 수득되는 폴리부텐-1의 용융 흐름 지수를 평가하기 위하여, 중합 용액의 시료를 두번째 반응기의 출구에서 취하였다: 0.40의 값이 측정되었다.

[0062]

탈활성화 -

[0063]

촉매 잔기의 킬링을 위하여, 부텐-1 중 PB-1의 용액을 탈활성화 장치로 보내었다. 프로필렌 글리콜을 탈활성화제 화합물로서 사용하였다.

[0064]

프로필렌 글리콜 $CH_3CH(OH)CH_2OH$

[0065]

비등점: 185°C

[0066]

분자량(MW): 76

[0067]

MW/ n_{OH} : 38

[0068]

50 g/h의 $CH_3CH(OH)CH_2OH$ (0.66 몰/h에 상응함)을, 160 kg/h의 중합 용액과 함께 탈활성화 장치의 상부로 연속적으로 공급하였다. 프로필렌 글리콜과 촉매의 (Ti+Al)의 몰 사이의 몰비는 2.6이다.

[0069]

분리 및 단량체 회수 -

[0070]

탈활성화 단계 이후, 부텐-1 중 폴리부텐 용액을 210°C로 가열하였고, 첫번째 것은 6 bar에서 작동하고, 두번째 것은 50 mbar에서 작동하는, 직렬로 배치된 두 개의 탈휘발실 내로 이동시켰다. 무시할만한 양의 단량체와 함께 용융된 폴리부텐-1을 두번째 휘발기의 바닥으로부터 회수하는 반면, 부텐-1 및 프로필렌 글리콜을 포함하는 기체 혼합물을 첫번째 휘발기의 상부에서 수집하였다.

[0071]

미반응 단량체를, 두 종류 칼럼에 의해 회수하였고, 그 후 중합 반응 부분으로 반환하였다. 중합 반응 수율에서 어떠한 변화도 관측되지 않았다.

[0072]

두번째 휘발기의 출구에, PB-1 용융물을 산화방지제 화합물로서 Irganox 1010과 함께 첨가한 후, 수중 펠렛기로 이동시켰다. 수득되는 펠렛의 용융 흐름 지수는 0.45였다. 따라서, 본 발명의 방법은 한정되고 무시할 만한 용융 흐름 지수 변화를 보장하고, 높은 중합 반응 수율과 촉매 잔기의 탈활성화에 있어서 고효율을 결합한다.

[0073]

실시예 2

[0074] 중합 반응 -

[0075] 0.18 g/h의 고체 촉매 성분(Ti의 $0.054 \text{ } 10^{-3}$ 몰/h에 상응함), 46 g/h의 TIBA(A1의 0.23 몰/h에 상응함) 및 0.5 g/h의 텍실트리메톡시-실란을, 반응기로 공급하기 전에 10분 동안 15°C에서 헥산 중에서 예비-접촉하였다. H_2 를 분자량 조절제로서 사용하였다. 액체 부텐-1 및 에틸렌을, 표 2에서 보고된 공급 비율에 따라 중합 반응기로 연속적으로 공급하였다. 첫번째 및 두번째 반응기 내의 중합 반응 조건은 표 2에서 보고된다.

표 2

중합 반응 조건	첫번째 반응기	두번째 반응기
온도(°C)	70	75
압력(bar)	24	24
체류 시간(분)	135	80
$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_4\text{H}_8$ (중량 %)	0.15	0.18
$\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ (ppm 중량)	11	200

[0077] 17 중량 %의 중합체 농도를 가지는 부텐-1 중 랜덤 공중합체(개질된 PB-1)의 용액을, 155 kg/h의 유동 속도로 두번째 반응기로부터 연속적으로 회수하였다. 이는, 고체 촉매 성분의 각 그램에 대하여, 26 kg/h의 중합체 생성 및 140 kg 중합체의 촉매 활성을 의미한다. 수득되는 폴리부텐-1의 용융 흐름 지수를 평가하기 위하여, 두번째 반응기의 출구에서 중합 용액의 시료를 채취하였다: 0.75의 값이 측정되었다.

탈활성화 -

[0078] 부텐-1 중의 개질된 PB-1의 용액을, 촉매 잔기의 퀼링을 위한 탈활성화 장치로 보내었다. 50 g/h의 프로필렌 글리콜(0.66 몰/h)을, 155 kg/h의 중합 용액과 함께 탈활성화 장치의 상부로 연속적으로 공급하였다. 프로필렌 글리콜과, 촉매의 ($\text{Ti}+\text{Al}$)의 몰 사이의 몰비는 2.86이다.

분리 및 단량체 회수 -

[0081] 실시예 1의 동일한 조작 조건을 수행하였다.

[0082] 미반응 부텐-1을 두 개의 종류 칼럼에 의해 회수하였고, 그 후 중합 반응 구역으로 반환하였다. 중합 반응 수율에서 어떠한 변화도 관측되지 않았다. 두번째 휘발기의 출구에서, PB-1 용융물을 회수하였고, 수중 펠렛기로 이동시켰다. 수득되는 펠렛의 용융 흐름 지수의 측정치는 0.85이므로, 무시할만한 MI 변화가 관측되었다.

실시예 3

중합 반응 -

[0085] 0.33 cm³의 부피를 가지는, 단일한 연속 교반 탱크 반응기 내에서 중합 반응을 수행하였다.

[0086] 0.25 g/h의 고체 촉매 성분(Ti의 $0.075 \text{ } 10^{-3}$ 몰/h에 상응함), 38 g/h의 TIBA(A1의 0.19 몰/h에 상응함) 및 0.7 g/h의 텍실트리메톡시-실란을, 10분 동안 15°C에서 헥산 중에서 예비-접촉하였다. 분자량 조절제로서 H_2 와 함께 액체 부텐-1을 중합 반응기로 연속적으로 공급하였다. 중합 반응 조건은 표 3에서 보고된다.

표 3

중합 반응 조건	첫번째 반응기
온도(°C)	75°C
압력(bar)	22
체류 시간(분)	180
$\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ (ppm 중량)	20

[0088] 25 중량 %의 농도를 가지는 부텐-1 중 PB-1의 용액을, 60 kg/h의 속도로 두번째 반응기로부터 연속적으로 회수하였다. 이는, 고체 촉매 성분의 각 그램당 15 kg/h의 중합체 제조 및 60 kg의 중합체의 촉매 활성을 의미한

다. 수득되는 폴리부텐-1의 용융 흐름 지수를 평가하기 위하여, 두번째 반응기의 출구에서 중합 용액의 시료를 채취하였다: 0.40의 값이 측정되었다.

[0089] 탈활성화 -

촉매 잔기의 퀼링을 위하여, 부텐-1 중의 PB-1의 용액을 탈활성화 장치 내로보내었다. 디프로필렌 글리콜을 탈활성화제 화합물로서 사용하였다.

[0091] 디프로필렌 글리콜 $\text{HOCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{OH}$

[0092] 비등점: 230°C

[0093] 분자량(MW): 134

[0094] MW/n_{OH}: 67

[0095] 88.4 g/h의 디프로필렌 글리콜(0.66 몰/h에 상응함)을, 160 kg/h의 중합 용액과 함께 탈활성화 장치의 상부로 연속적으로 공급하였다. 프로필렌 글리콜과, 촉매의 (Ti+Al)의 몰 사이의 몰비는 3.5이다.

[0096] 분리 및 단량체 회수 -

[0097] 실시예 1의 동일한 조작 조건을 수행하였다.

[0098] 미반응 단량체를 두 개의 종류 칼럼에 의해 회수하였고, 그 후 중합 반응 구역으로 반환하였다. 중합 반응 수율에서 어떠한 변화도 관측되지 않았다.

[0099] 두번째 휘발기의 출구에서, PB-1 용융물을 회수하였고, 수중 펠렛기로 이동시켰다. 수득되는 펠렛의 용융 흐름 지수의 측정치는 0.50므로, 무시할만한 MI 변화가 관측되었다.

[0100] 실시예 4(비교예)

[0101] 중합 반응 -

[0102] 실시예 1의 동일한 조건에 따라, 부텐-1의 중합 반응을 수행하였다. 중합 용액의 시료를 두번째 반응기의 출구에서 채취하였고, 0.40의 용융 흐름 지수가 측정되었다.

[0103] 탈활성화 -

[0104] 두번째 반응기로부터 회수된 중합 용액에, 촉매 잔기의 어떠한 탈활성화 처리도 하지 않았다.

[0105] 분리 및 단량체 회수 -

[0106] 실시예 1의 동일한 조작 조건을 수행하였다. 두번째 휘발기의 출구에서, 폴리부텐-1 용융물을 수중 펠렛기로 이동시켰다.

[0107] 수득되는 펠렛의 용융 지수는 3.0이었고, 따라서 용융 지수의 허용될 수 없는 변화가 관측되었다. 본 실시 예는, 분리 단계시, 중합체의 최종 구조를 변질시킬 수 있는 방치되고 목적하지 않은 부반응 또는 중합체 열화를 피하기 위하여, 부텐-1의 액상 중합 반응 이후, 촉매 잔기의 탈활성화 처리가 시행되어야 한다는 것을 증명 한다.

[0108] 실시예 5(비교예)

[0109] 중합 반응 -

[0110] 실시예 1의 동일한 조건에 따라서, 부텐-1의 중합 반응을 수행하였고, 따라서 두번째 반응기의 출구에서 MIE=0.40의 값이 측정되었다.

[0111] 탈활성화 -

[0112] 촉매 잔기의 퀼링을 위하여, 부텐-1 중의 PB-1의 용액을 탈활성화 장치 내로보내었다. 탈활성화제로서, 화학식 R-N(CH₂CH₂OH)₂(여기서 R은 알킬 라디칼 C₁₂-C₁₈임)의 알킬디에탄올아민의 혼합물을 사용하였다(Atlas Chemical Industries사제 ATMER 163).

[0113] 알킬디에탄올아민의 혼합물 R-N(CH₂CH₂OH)₂ R=C₁₂-C₁₈

- [0114] 분자량(MW): 271-357
- [0115] MW/n_{OH}: 135-178
- [0116] 0.66 몰/h의 Atmer 163을, 160 kg/h의 중합 용액과 함께 탈활성화 장치의 상부로 연속적으로 공급하였다. Atmer 163의 몰과 촉매의 (Ti+Al)의 몰 사이의 비는 2.6이다
- [0117] **분리 및 단량체 회수 -**
- [0118] 실시예 1의 동일한 조작 조건을 수행하였다.
- [0119] 두번째 휘발기의 출구에서, 폴리부텐-1 용융물을 수중 펠렛으로 이동시켰다. 수득되는 펠렛의 용융 지수는 1.0 이므로, 용융 지수의 상당한 변화가 관측되었다. 또한, PB-1 펠렛 중 상기 탈활성화제의 약 3,000 ppm (중량)의 양이 관측되었다. 상기 양은, 고도의 순도를 가지는 중합체가 요구되는 모든 적용에서 일반적으로 허용될 수 없다. 본 실시예는 100 초파의 MW/n_{OH} 비를 가지는 화합물은, 부텐-1의 액상 중합 반응으로부터 수득되는 중합 용액 내에 포함되는 촉매 잔기를 키링하기 위해 적절하지 않다는 것을 증명한다.
- [0120] 실시예 1-5에서의 용융 지수 E의 값 뿐만 아니라, 탈활성화 조건이 표 4에서 보고되고, 여기서 중합 단계의 출구에서의 용융 지수는 MIE^(A)로서 표시되는 반면, 최종 펠렛의 용융 지수는 MIE^(B)로 표시된다.
- [0121] **실시예 6**
- [0122] **중합 반응 -**
- [0123] 실시예 1의 동일한 조건에 따라서, 부텐-1의 중합 반응을 수행하였고, 따라서 두번째 반응기의 출구에서, MIE=0.40의 값이 측정되었다.
- [0124] **탈활성화 -**
- [0125] 촉매 잔기의 키링을 위하여, 부텐-1 중의 PB-1의 용액을 탈활성화 장치 내로 보내었다. 탈활성화제로서 1,3-부탄디올을 사용하였다.
- [0126] 1,3-부탄디올 CH₃CHOHCH₂CH₂OH
- [0127] 비등점: 207°C
- [0128] 분자량(MW): 90
- [0129] MW/n_{OH}: 45
- [0130] 70 g /h의 1,3-부탄디올(0.77 몰/h에 상응함)을, 160 kg/h의 중합 용액과 함께 탈활성화 장치의 상부로 연속적으로 공급하였다. 1,3-부탄디올의 몰과 촉매의 (Ti+Al)의 몰 사이의 비는 약 3.1이다.
- [0131] **분리 및 단량체 회수 -**
- [0132] 실시예 1의 동일한 조작 조건을 수행하였다.
- [0133] 미반응 부텐-1을, 두 개의 종류 칼럼에 의해 회수한 후, 중합 반응 구역으로 반환하였다. 중합 반응 수율에서 어떠한 변화도 관측되지 않았다. 두번째 휘발기의 출구에서, PB-1 용융물을 회수하였고 수중 펠렛으로 이동시켰다. 수득되는 펠렛의 용융 흐름 지수의 측정치는 0.48이었고, 따라서 무시할만한 MI 변화가 관측되었다.
- [0134] 실시예 1-6의 용융 지수 E 뿐만 아니라, 탈활성화 조건이 표 4에서 보고되고, 여기서 중합 단계의 출구에서의 용융 지수는 MIE^(A)로 표시되는 반면, 최종 펠렛의 용융지수는 MIE^(B)로 표시된다.

표 4

	탈활성화제	탈활성화제 /Ti+Al(mol)	MW/n _{OH}	MIE ^(A)	MIE ^(B)
실시예 1	프로필렌 글리콜	2.6	38	0.40	0.45

실시예 2	프로필렌 글리콜	2.86	38	0.75	0.85
실시예 3	디프로필렌 글리콜	3.5	67	0.40	0.50
실시예 4 (비교예)	---	---	---	0.40	3.0
실시예 5 (비교예)	알킬디에탄올 -아민	2.6	135-178	0.40	1.0
실시예 6	1,3-부탄디올	3.1	45	0.40	0.48

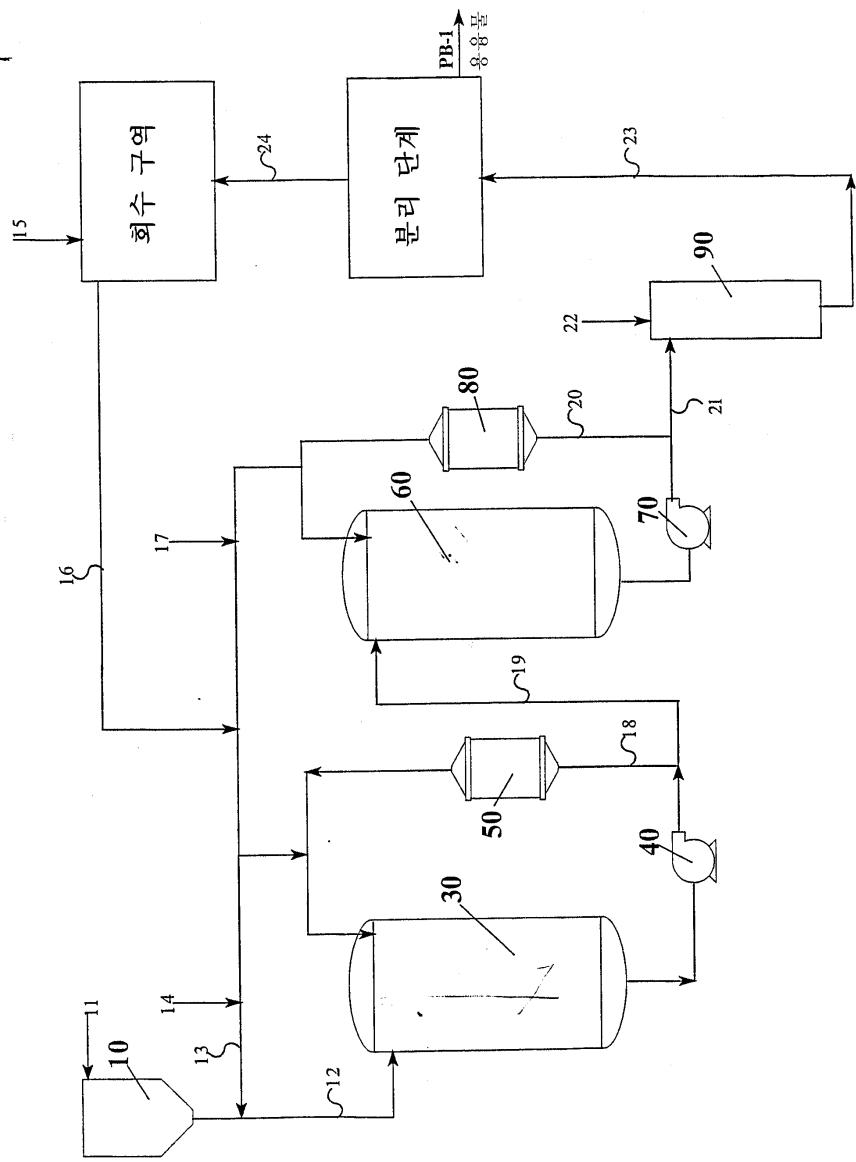
도면의 간단한 설명

- [0036] 본 발명의 방법의 하나의 바람직한 구현예는 도 1을 참조하여 자세히 기술된다. 전이 금속 화합물, 알루미늄 알킬 화합물 및 임의의 전자 공여자 화합물이 라인 (11)을 통해 예비-접촉 포트 (10)으로 공급된다. 예비-접촉 포트 내에 형성된 촉매계는 그 후, 부텐-1, 수소 및 임의로 공단량체를 포함하는 스트립 (13)과 함께, 라인 (12)를 통해 첫번째 연속 교반 탱크 반응기 (30)으로 전달된다. 수소 및 공단량체는 라인 (14) 및 (17)을 통해 반응기로 공급되는 반면, 액체 부텐-1은 라인 (15) 및 (16)에 의해 도입된다. 특히, 회수 구역으로부터 나오는 단량체는 라인 (16)에 의해 제공되는 반면, 신선한 부텐-1은 라인 (15)에 의해 공급된다.
- [0037] 중합 단계 a)는 두 개의 연속 교반 탱크 반응기 (30) 및 (60) 내에서 일어난다. 두 반응기 내의 조작 조건은 상기 상술된 바와 같이 선택되고, 부텐-1 중 고 점도의 폴리부텐-1 용액이 두 반응기 내에서 형성된다.
- [0038] 라인 (14) 및 (17)은 상이한 유형 및 양의 공단량체 뿐만 아니라, 상이한 양의 H_2 를 제공할 수 있고, 따라서 상이한 조성 및 상이한 평균 분자량을 가지는 부텐-1 (공)중합체가 반응기 (30) 및 (60) 내에서 제조될 수 있다. 상기 2-단 이정점 중합 반응은, 두 반응기 내에서 중합 반응을 조절하는 잇점을 가지고, 따라서 목적하는 폭의 분자량 분포(MWD)를 가지는 최종 산물을 제조하며, 또한 기타 중합체 특성, 예를 들어 융점, 휨 계수 등을 조절한다.
- [0039] 첫번째 반응기 (30)내의 수소 농도는 일반적으로, 두번째 반응기 (60) 내의 수소 농도 미만으로 유지된다. 결과적으로, 첫번째 반응기는, 두번째 반응기 내에서 수득되는 중합체의 용융 지수 미만의 용융 흐름 지수를 일반적으로 가지는 부텐-1 중합체를 생성한다.
- [0040] 수득되는 부텐-1 중 폴리부텐의 용액은, 기어 펌프 (40)에 의해 반응기 (30)의 바닥으로부터 회수된다. 중합 용액의 일부는 라인 (18)을 통해 열 교환기 (50)으로 공급된 후 반응기 (30)으로 반환된다. 잔류하는 부분은 라인 (19)를 통해 두번째 중합 반응기 (60)으로 직접 공급된다. 부텐-1 중 폴리부텐의 용액은, 기어 펌프 (70)에 의해 반응기 (60)의 바닥으로부터 회수되고: 중합 용액의 일부는 라인 (20)을 통해 두번째 열 교환기 (80)으로 공급된 후 반응기 (60)으로 반환된다. 중합 용액의 잔류하는 부분은, 촉매 잔기를 킬링(killing)하기 위하여, 라인 (21)을 통해 탈활성화 장치 (90)의 상부로 직접 공급된다. 동시에, 본 발명의 방법의 단계 c)에서 정의된 바와 같은 하나 이상의 탈활성화제 화합물은, 라인 (22)를 통해 탈활성화 장치 (90)의 상부로 연속적으로 공급된다. 일단 탈활성화되면, 중합 용액은 탈활성화 장치 (90)의 바닥으로부터 회수되고, 라인 (23)을 통해 분리 구역으로 공급된다. 분리 구역에서, 폴리부텐 용융물은, 감소된 압력에서 작동하는 두 개의 휘발실(도 1에서 보여지지 않음)에 의해 미반응 단량체로부터 분리된다. 이들의 휘발성에 따라서, 본 발명의 탈활성화제는, 미반응 부텐-1과 함께 중합체로부터 부분 분리되고, 따라서 라인 (24)를 따른다. 분리되지 않는다면, 이들은 폴리부텐-1 용융물 내부에 갖힌 상태로 잔류한다. 미반응 부텐-1은 그 후 회수 구역에서 탈활성화제 화합물로부터 종류에 의해 분리되고, 라인 (16)을 통해 중합 단계로 재순환된다. 수득되는 폴리부텐-1 용융물은 그 후 적절한 첨가제와 함께 합성되고, 수중 펠렛화된다(도 1에서 보여지지 않음).
- [0041] 본 발명의 방법에서 사용되는 탈활성화 장치의 바람직한 구현예는 도 2에서 보여진다. 상기 장치는 레디얼 블레이드 (2)가 장치된 임펠러가 제공된 교반축 (1)을 포함한다. 혼합 단은 각 임펠러의 회전에 의해 축을 따라 형성된다. 배플 (3)은 전단 속도를 증가시키기 위하여 장치의 수직 벽을 따라 제공된다. 중합 용액 (4) 및 탈활성화제 (5)는 장치의 상부에서 연속적으로 공급되고, 일련의 혼합 단을 통해 천천히 흐른다. 각 혼합 단 내부의 블레이드의 회전에 의해 부여되는 방사상 흐름과 함께, 또한 축의 피스톤-같은 흐름이 축을 따라 달성된다. 탈활성화된 중합체 용액 (6)는 장치의 하부로부터 회수되고, 중합 단계로 보내어진다.

- [0042] 중합 단계 a)에서 사용되는 지글러-나타 촉매는, 활성형으로 염화마그네슘 상에 지지된 티타늄 화합물 및 공촉 매로서 알킬알루미늄 화합물을 포함한다. 내부의 전자-공여자 화합물이 사용되는 경우, 또한 높은 입체특이성이 얻어진다.
- [0043] 바람직한 티타늄 화합물은 $TiCl_4$ 및 $TiCl_3$ 이다. 또한 화학식 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 의 Ti-할로알콜레이트(여기서 n은 티타늄의 원자가이고, y은 1 내지 n의 수임)가 사용될 수 있다. 내부 전자-공여자 화합물은 에스테르, 에테르, 아민 및 케톤으로부터 선택될 수 있다. 이는 바람직하게는 모노카르복실산의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴에스테르, 예를 들어 벤조산, 또는 폴리카르복실산, 예를 들어 프탈산 또는 말론산으로부터 선택되고, 상기 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기는 1 내지 18의 탄소수를 가진다. 상기 전자-공여자 화합물의 예는 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트 및 디이소부틸 프탈레이트이다. 일반적으로, 내부 전자 공여자 화합물은 $MgCl_2$ 에 대하여, 0.01 내지 1, 바람직하게는 0.05 내지 0.5의 몰비로 사용된다.
- [0044] 알킬 알루미늄 화합물은 바람직하게는 트리알킬 알루미늄 화합물, 예를 들어 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄 중에서 선택된다. 또한, 알킬알루미늄 할라이드, 알킬알루미늄 히드라이드 또는 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드, 예를 들어 $AlEt_2Cl$ 및 $Al_2Et_3Cl_3$ 과 트리알킬 알루미늄의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.
- [0045] 외부 공여자는 같은 유형일 수 있거나, 이는 상기 기술된 내부 공여자와 상이할 수 있다. 적절한 외부 전자 공여자 화합물은, 규소 화합물, 에테르, 에스테르, 아민, 헤테로환 화합물 및 특히 2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘, 케톤 및 1,3-디에테르를 포함한다. 또다른 종류의 바람직한 외부 공여자 화합물은 화학식 $R_a^5 R_b^6 Si(OR)^7_c$ (여기서, a 및 b는 0 내지 2의 정수이고, c는 1 내지 3의 정수이며, 합계 (a+b+c)는 4이고; R^5 , R^6 및 R^7 은 임의로 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 18의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임)의 규소 화합물이다. a가 0이고, c는 3이며, R^6 는 임의로 헤테로 원자를 포함하는 분지된 알킬 또는 시클로알킬기이고, R^7 은 메틸인 규소 화합물이 특히 바람직하다. 상기 바람직한 규소 화합물의 예는 시클로헥실트리메톡시실란, t-부틸트리메톡시실란 및 텍실트리메톡시실란(thehexyltrimethoxysilane)이다. 전자 공여자 화합물은, 0.1 내지 500, 바람직하게는 1 내지 300 및 더 바람직하게는 3 내지 100의 유기알루미늄 화합물과 상기 전자 공여자 화합물의 몰비를 제공하기 위한 양으로 사용된다.
- [0046] 하기 실시예는 대표적인 것이고, 본 발명의 범위를 제한하지 않는 것으로 생각되어야 한다.

도면

도면1



도면2

