

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁷ C08F 2/34	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년12월02일 10-0532831 2005년11월25일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-7002452	(65) 공개번호	10-2001-0023793
(22) 출원일자	2000년03월08일	(43) 공개일자	2001년03월26일
번역문 제출일자	2000년03월08일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/004722	(87) 국제공개번호	WO 2000/02929
국제출원일자	1999년07월03일	국제공개일자	2000년01월20일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 불가리아, 브라질, 캐나다, 중국, 체코, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 일본, 대한민국, 카자흐스탄, 멕시코, 노르웨이, 폴란드, 루마니아, 러시아, 싱가포르, 슬로바키아, 투르크멘, 터키, 우크라이나, 미국, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

(30) 우선권주장 98202280.8 1998년07월08일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자 바셀 테크놀로지 캄파니 비이브이
네덜란드왕국 호프도르프 2132 엠에스 호크스티인 66

(72) 발명자 고보니가브리엘
이탈리아아이-44045레나쥬비아필라스트로64

코베찌마찌모
이탈리아아이-44100페라라비아레나타디프란시아40

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 허수준

(54) 기상 중합 방법 및 장치

요약

기상 촉매에 의한 중합은 2 개의 상호 연결된 중합구역에서 행해지며, 하나 이상의 모노머가 중합 조건하에서 촉매 상태로 중합구역에 공급되고 중합구역으로부터 생성된 중합체는 배출된다. 성장중의 중합체 입자는 빠른 유동화 조건하에서 제 1 중합구역을 통해 흐르고, 상기 제 1 영역을 떠나 중력 작용하에서 고밀도화된 형태로 흐르는 제 2 중합구역으로 들어가고, 상기 제 2 영역을 떠나 제 1 중합구역으로 재유입되어, 2 개의 중합구역 사이에서 폴리머의 순환을 확보한다. 본 발명은, 제 1 중합구역에 존재하는 가스와 조성이 다른 가스가 제 2 중합구역으로 유입되고, 제 1 중합구역내에 존재하는 가스가 제 2 중합구역으로 유입되는 것을 방지하는 것을 특징으로 한다. 본 방법은 조성이 다른 올레핀 중합체의 혼합물을 반응기에서 얻는데 특히 적당하다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은, 중합 조건의 촉매의 존재하에서 하나 이상의 단량체가 공급되어, 거기에서 생성된 중합체가 배출되는 2 개 이상의 상호 연결된 중합구역에서 실시되는 기상 촉매 중합 방법, 특히 α -올레핀의 중합 방법에 관한 것이다.

배경기술

활성과 선택성이 높은 올레핀 중합 촉매, 특히 지글러-나타 (Ziegler-Natta) 형, 최근에는 메탈로센 (metallocene) 형 촉매의 개발에 의해, 올레핀이 고체 촉매의 존재하에서 가스 매체 속에서 중합되는 산업 스케일의 공정에도 광범위하게 사용되고 있다.

기상 중합 방법에 널리 사용되는 기술은 유동상 (fluidised-bed) 기술이다. 유동상의 기상 방법으로서, 중합체는 수직 원통 구역에 한정된다. 반응기를 나가는 반응 가스는 압축기에 의해 포획되어, 냉각되고, 구조 단량체와 적당량의 수소와 함께 분배기를 통해 유동상의 바닥으로 되돌려 보내진다. 가스중의 고체의 혼입은, 가스의 속도를 감속시키는 반응기의 상부 (자유판, 즉 유동상 표면과 가스의 배출 지점 사이의 공간) 를 적당한 크기로 하여, 어떤 경우에는, 사이클론을 배기 라인에 개재시킴으로써 제한된다. 순환 가스의 유속은, 속도가 최소한의 유동화 속도보다 크고 "수송 속도" 보다 낮은 적절한 범위가 되도록 보장해주도록 설정된다. 반응열은 오로지 순환 가스를 냉각시킴으로써 제거된다. 촉매 성분은, 중합 용기에 연속적으로 공급할 수 있다. 기상 조성은, 중합체의 조성을 제어한다. 반응기는, 일정한 압력, 일반적으로 1 ~ 3 MPa 의 범위에서 작동된다. 반응 속도 (reaction kinetics) 는 불활성 가스를 첨가하여 제어된다.

α -올레핀의 중합에서의 유동상 반응기의 기술은, 적절하게 미리 처리된 제어된 크기의 회전타원체 촉매를 도입하여 희석제로서 프로판을 사용하는 것에 의해서 매우 신뢰성 있는 기여를 하였다 (국제특허공개 제 92/21706 호 참조). 유동상 반응기는, "연속 교반조 반응기"(CSTR) 의 이상 거동에 매우 밀접하기 때문에, 타입이 다른 중합체 체인의 균질한 혼합물의 생성물을 얻는 것은 대단히 어렵다. 사실, 성장중의 중합체 입자와 접촉하는 가스 혼합물의 조성은 반응기에서 입자의 전체 체류 시간에 대해서 본질적으로 동일하다.

일례로서, 유동상 방법의 주된 한계 중 하나는, 얻어진 중합체의 분자량 분포를 넓히는 것이 곤란하다는 것이다. 단일의 교반 단계 (단량체 및 사슬 전이제, 통상적으로 수소의 안정 조성물 (steady composition) 을 포함한다) 에서 지글러-나타 형의 Ti-기재 촉매를 사용하는 α -올레핀의 연속 중합에 있어서, 분자량 분포가 비교적 좁은 폴리올레핀이 얻어지는 것이 일반적으로 알려져 있다. 이러한 특성은 메탈로센 촉매를 사용하였을 경우 특히 현저하게 된다. 분자량 분포의 폭은, 중합체의 유동학적 거동 (및 이에 따른 용융 가공성) 및 생성물의 최종적인 기계 특성 모두에 영향을 주고, 에틸렌의 (공)중합에 특히 중요한 성질이다.

이 문제는 WO 97/04015 호에 개시되어 있다. 이 문헌에 따르면, 중합체의 분자량 분포는, 루프 반응기에서 수행되는 기상 방법에 의해, 균질성에 영향을 주지 않고서 넓힐 수 있다. WO 97/04015 호에 따른 기상 중합은, 반응 조건의 촉매의 존재하에서, 하나 이상의 단량체가 공급되는 2 개의 상호 연결된 중합구역에서 실시되고, 이 중합구역으로부터 생성된 중합체가 배출된다. 이 방법은, 성장중의 중합체 입자가 빠른 유동화 조건하에서 제 1 중합구역을 통해 유동하여, 그 제 1 중합구역을 나와 제 2 중합구역으로 들어가고, 중력 작용하에서 고밀도 형태로 유동하여 제 2 중합구역을 나가 제 1 중합구역으로 재유입되어, 2개의 중합구역 사이에서 중합체를 순환시키는 것을 특징으로 한다.

WO 97/04015 호의 교시를 따르면, 단순히 기상 루프 반응기의 2 개 중합구역에서 기상 조성과 체류 시간을 적당하게 균형화함으로써, 중합체의 분자량 분포를 넓힐 수 있다. 이는, 중합체가 플러그-흐름 (plug-flow) 모드로 아래쪽으로 유동하는 제 2 중합구역에서 진행되는 동안, 단량체가 소비되기 때문에, 기상 조성물이 분자량 조절체내에서 많아진다는 사실을 알아냈기 때문이다. 그 결과, 형성중인 중합체의 분자량은 이 중합구역의 촉을 따라서 감소한다. 이러한 작용은 중합 반응으로 인한 온도 상승에 의해서 증강된다.

그러나, WO 97/04015 호에 기재된 방법은, 분자량 분포를 단지 제한적으로 제어할 수 있다. 사실, 심지어 압축된 중합체에 의해 방해되지만, 중합체 입자가 고밀도화된 형태로 흐르는 중합구역내에서 가스의 확산에 의해, 높이가 다른 구역에서 가스 조성을 실질적으로 다르게 하는 것은 어렵다. 또한, 반응기의 2 개의 상이한 중합구역에서 체류 시간을 효과적으로 균형잡는 것은 용이하지 않다.

가장 중요하게는, WO 97/04015 호에서는 조성이 다른 중합체 체인의 균질한 혼합물을 얻는 방법을 교시하지 않고 있다.

WO 97/04015 호의 방법을 개선시켜서 얻어진 중합체의 분자량 분포를 현저히 광범위하게 하고, 및/또는 그것을 조성 분포가 넓은 중합체의 제조에 알맞게 하여, 동시에 높은 균질성의 레벨을 유지하는 것이 바람직하다.

상기의 목적과 추가적인 이점은, 빠른 유동화 중합구역내에 존재하는 가스 혼합물이 고밀도의 고체 유동 중합구역으로 들어가는 것을 적절히 회피함으로써 달성될 수 있다는 것이 지금까지 발견되었다.

발명의 상세한 설명

따라서, 제 1 태양에 따르면, 본 발명은 2 개 이상의 상호 연결된 중합구역에서 행해지는 기상의 촉매 중합 방법을 제공하는 것으로, 상기 방법은 반응 조건하의 촉매의 존재하에서 하나 이상의 단량체를 상기 중합구역에 공급하는 단계와, 상기 중합구역으로부터 중합체 생성물을 회수하는 단계로 이루어지며, 이 방법에서, 성장중의 중합체 입자는 빠른 유동화 조건하에서 상기 중합구역 (상승관, riser) 의 하나를 통해 상부로 흐르고, 상기 상승관을 나가 중력작용하에서 아래로 흐르게 하는 다른 중합구역 (하강관, downcomer) 으로 들어가며, 상기 하강관을 나가 상승관으로 재유입되기 때문에, 중합체가 상승관과 하강관 사이에서 순환되며, 상기 방법은 다음의 특징을 더 갖는다:

(i) 상승관내에 존재하는 가스 혼합물이 하강관으로 들어가는 것을 전체적으로 또는 부분적으로 방지할 수 있는 수단을 제공한다,

(ii) 상승관에 존재하는 가스 혼합물과 조성이 다른 가스 및/또는 액체 혼합물이 하강관으로 유입된다.

본 발명의 특히 유리한 실시예에 따르면, 상승관내에 존재하는 가스 혼합물과 조성이 다른 가스 및/또는 액체 혼합물의 하강관으로의 유입은, 상승관내에 존재하는 가스 혼합물이 하강관으로 들어가는 것을 방지하는데 효과적이다.

공지된 바와 같이, 유동화 가스의 속도가 수송 속도보다 빠를 때 빠른 유동화 상태가 얻어지며, 유동화 가스의 유속과 밀도가 같은 경우에 대해서는, 수송 방향을 따른 압력 변화가 주입된 고체량의 단조 함수인 것을 특징으로 한다. 본 발명과 반대로, 당 업계의 공지 수준의 유동화 기술로서, 유동화 가스의 속도는, 고체의 혼입 현상과 입자의 캐리오버 (carryover) 현상을 피하기 위해서 수송 속도 보다 충분히 낮게 유지되어 있다. "수송 속도" 및 "빠른 유동화 상태" 라는 용어는, 당 업계에 공지되어 있는 바, 이의 정의에 관해서는, 예를 들어 "D. Geldart, Gas Fluidisation Technology, p. 155 et seqq., J.Wiley & Sons Ltd., 1986" 을 참고하면 된다.

일반적으로, 하강관에서 성장중의 중합체 입자는, 다소 고밀도화된 형태로 아래쪽으로 흐른다. 따라서, 고밀도치의 고체가 달성되고 (고체 밀도 = 중합체(kg)/중합체가 차지하는 반응기 부피(m³)), 중합체의 벌크 밀도에 도달할 수 있다. 따라서, 유동 방향에 따라서 압력 증가가 얻어질 수 있기 때문에, 특별한 기계적 수단없이 상승관에 중합체를 재유입할 수 있게 된다. 이러한 방식으로, "루프" 순환이 이루어지며, 이것은 2 개의 중합구역 사이의 압력의 균형 및 시스템내로 도입된 헤드 손실에 의해 규정된다.

본 발명의 방법에 관여하는 가스 혼합물은, 소위 "농축 모드" 에서 작동될 때에 통상적이라도, 액화 가스로 이루어지는 혼입 액적을 포함할 수 있다. 일반적으로, 이하에 기재된 기상 또는 가스 혼합물은, 혼입 액체의 일부를 함유하도록 한다.

본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 조성이 다른 가스 및/또는 액체 혼합물의 하강관으로의 유입은, 하강관의 상단에서 상방으로의 순 가스 유동 (net gas flow) 을 확보하게 한다. 상방으로 확보된 가스 유동은, 상승관에 존재하는 가스 혼합물이 하강관으로 들어가는 것을 방지하는 효과를 가진다. 편리하게는, 상승관에 위치하여, 바람직하게는 고밀도화된 고체에 의해 채워지는 용량의 상단에 가까운 지점의 하나 이상의 유입 라인을 통해 조성이 다른 가스 및/또는 액체 혼합물을 유입함으로써 상승관으로부터 가스 혼합물이 하강관으로 들어가는 것이 방지된다. 유입되는 가스의 유속 및 고체의 하방으로의 속도는, 상방으로 유동하는 순 가스 유동이 구역의 상단으로 확보되어, 거기에 상승관으로부터 나오는 가스가 들어가지 않도록 조절되어야 한다.

하강관에 공급되는 조성이 다른 가스 및/또는 액체 혼합물은, 부분적으로 또는 전체적으로 액화된 형태로 선택적으로 공급될 수 있다. 액화된 가스 혼합물은, 고밀도화된 중합체 입자의 유동상의 상부면 위로 뿌려질 수 있다. 중합구역에서의 액체의 증발에 의해서 필요한 가스 유동이 생길 것이다.

본 발명은, 첨부 도면을 참조하여 기재되지만, 도면은 본 발명을 예시하는 것에 지나지 않고, 이를 한정하는 것이 아니다.

도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위한 반응기를 도시한 대표적인 도면.

도 2 는 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위한 반응기의 실시예를 도시한 대표적인 도면.

도 3 은 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위한 반응기의 다른 실시예를 도시한 대표적인 도면.

도 4 는 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위한 반응기의 또 다른 실시예를 도시한 도면.

도 1 을 참조하면, 성장하는 중합체는 빠른 유동 조건하에 있는 상승관 (1) 으로 나타나는 제 1 중합구역을 통과하여 화살표 (14) 방향을 따라 유동한다. 하강관 (2) 으로 표현되는 제 2 중합구역에서, 성장하는 중합체는 중력의 작용하에 고밀도화된 형태로 화살표 (14') 의 방향을 따라 유동한다. 2 개의 중합구역 (1 및 2) 은 섹션부 (3 및 5) 에 의해 적당히 상호 연결된다. 물질 균형은 단량체 및 촉매의 공급 및 중합체의 배출에 의해 유지된다.

일반적으로, 상승관 (1) 에서의 빠른 유동화 조건은 라인 (9) 을 통해 공급되어 섹션부 (5) 로부터 나오는 1 종 이상의 성분으로 이루어진 가스 혼합물에 의해 확립되고, 상기 섹션부는 하강관 (2) 으로부터 상승관 (1) 까지 중합체를 이동시킨다. 가스 혼합물의 일부는 상승관 (1) 으로 중합체의 재유입의 지점 아래에 위치한 라인 (10) 을 통해 상승관 (1) 에 공급될 수 있다. 라인 (10) 은 적당한 곳에 예를 들어 분배 그리드와 같은 가스 분배수단을 갖는다.

상승관 (1) 으로 주입되는 수송 가스의 속도는 작동 조건하에서의 수송 속도보다 빨라야하며, 또한 가스의 밀도 및 고체의 입경 분포에 의존한다. 바람직하게는, 0.5 내지 15 m/s, 보다 바람직하게는 0.8 내지 5 m/s 이다.

2 개의 중합구역 사이를 순환하는 중합체는 하강관 (2) 을 나가는 중합체의 양을 측정하여 제어할 수 있다. 이는, 고체의 유동을 제어하기에 적당한 수단, 예를 들어 기계적인 밸브 (슬라이드 밸브, 버티플라이 밸브, V-볼 밸브 등) 또는 비기계적인 밸브 (L 밸브, J 밸브, 역 밀봉체 등) 를 사용하여 행해진다. 상호연결 섹션부 (5) 는 수평이거나 경사질 수 있다. 그리드 (grid) 는 섹션부 (5) 에 실질적으로 종축으로 놓여지고 고체가 흐르는 상부로부터 상기 섹션부의 바닥부를 분리한다. 재순환 가스의 적어도 일부는 그리드 아래로 유입되어 유동을 촉진시키기 위해 섹션부 (5) 에서 고체의 특정한 유동화를 허용한다.

상승관 (1) 을 나간 중합체 및 가스 혼합물은 고체/가스 분리 구역 (4) 으로 운반된다. 고체/가스는, 종래의 분리 수단, 예컨대 관성형 또는 원심형 분리기 또는 이들이 조합된 분리기를 사용하여 분리될 수 있다. 원심형 분리기 (사이클론) 는 축류형, 와상형, 나선형 또는 접선형일 수 있다. 하강관 (2) 의 바닥에서 충분한 압력을 가지도록 하기 위해 고체 분리 구역 (4) 에서 큰 압력 강하를 피하며, 또한 가스 흐름의 환류를 피하는 것이 중요하다. 따라서, 분리는 축류 사이클론, 침강조와 같은 가스 유동에 강한 저항을 나타내지 않는 것이 특히 바람직하다. 이와 관련하여, 재순환 라인 (6) 에서의 미립자 (fine) 의 존재는 어느 정도까지 허용될 수 있다는 것에 유의하여야 한다. 따라서, 섹션부 (3) 는 축류 사이클론에 돌아가는 순환 연결부이어서, 상승관의 출구 (19) 와 하강관 (2) 으로의 입구에서 유동 패턴이 날카로운 벤드 (bend) 를 피할 수 있다.

중합체는 분리 구역 (4) 으로부터 하강관 (2) 으로 들어간다. 분리 구역 (4) 을 나간 가스 혼합물은 압축, 냉각되어, 적당하다면 구조 단량체 및/또는 분자량 조절제 및/또는 불활성 가스를 첨가하고 라인 (9) 을 경유하여 상승관 (1) 으로 이동된다. 이러한 이동은, 압축 수단 (7), 냉각 수단 (8), 및 단량체와 분자량 조절제 및 선택적으로 불활성 가스를 공급하는 라인 (13) 이 장착된 가스 혼합물용 재순환 라인 (6) 에 의해 달성된다. 분리 구역 (4) 을 나간 가스 혼합물의 일부는, 압축 및 냉각된 후, 라인 (10) 을 통해 상승관 (1) 의 바닥으로 이동될 수 있다. 상승관 (1) 으로 보내지는 거의 대부분의 가스가 라인

(10) 을 통해 유입되는 반면에, 하강관으로부터 나오는 중합체의 유동을 조절하여 섹션부 (5) 를 통해 이를 수송하는데 필요한 소량은 라인 (9) 을 통해 유입될 수 있다. 이러한 기능에 기인하여, 라인 (9) 을 통해 보내진 가스가 압축 성분을 함유하지 않는 것이 바람직할 수 있다. 이 경우에, 냉각 수단 (8) 은 라인 (10) 상에 놓여져야 한다.

반응 가스의 냉각 수단은 당 업계의 기술자들에 알려진 바에 따라 어떤 적당한 위치에 놓여질 수 있다. 예를 들어, 자켓 열교환기는 그안의 온도 프로파일을 보다 잘 제어하기 위해서 어떠한 중합구역의 주위에 놓여질 수 있다. 일반적으로, 여러 가지 촉매 성분은 상승관 (1) 의 저부에 놓이는 것이 바람직한 라인 (12) 을 통해 상승관 (1) 에 공급된다. 그러나, 촉매 성분은 상호연결 섹션부 (3 및 5) 또는 하강관 (2) 의 어떠한 지점과 마찬가지로, 상승관 (1) 의 어떠한 다른 지점에 공급될 수 있다.

중합체는, 이 중합체 입자가 보다 압축된 형태로 유동하는 하강관 (2) 에 유리하게 놓여진 라인 (11) 을 통해 배출되어, 혼합되는 가스량을 최소한으로 한다. 하강관으로부터 중합체의 출구 영역 상류의 적절한 지점에 제어 밸브를 삽입함으로써, 생성된 중합체의 회수를 연속적으로 제어할 수 있다. 배출된 중합체를 수반하는 가스량은, 매우 적고, 일련의 호퍼를 별도의 단속적인 작동에 삽입하여 달성되는 것보다 단지 조금 많다.

본 발명에 따르면, 분리 구역 (4) 으로 순환하는 고체로부터 분리된 가스 혼합물이 하강관 (2) 으로 들어가는 것이 방지되어야 한다. 본 발명의 특히 유리한 실시예에 따르면, 이는 상기 하강관 (2) 의 적당한 위치에, 바람직하게는 그의 상부에 놓여진 라인 (15) 을 통해 하강관 (2) 으로 가스 및/또는 액체를 공급함으로써 이루어질 수 있다. 하강관 (2) 에 공급된 가스 및/또는 액체 혼합물은 상승관 (1) 내에 존재하는 가스 혼합물의 조성물과 다른 적절한 조성물을 가져야 한다. 상기 가스 및/또는 액체 혼합물은, 하강관에 들어가는 중합체 입자가 혼합된 가스 혼합물을 부분적 또는 전체적으로 교체한다. 이 가스를 공급하는 유속이 조절되어, 중합체 입자와 반대로 흐르는 가스의 유동이 하강관 (2), 특히 그의 상부에서 발생하여, 중합체 입자사이에 혼합된 상승관 (1) 으로부터 나오는 가스 혼합물에 배리어로서 작용한다.

상기 하강관을 통해 기상 조성물을 보다 잘 제어하기 위해서, 하강관 (2) 내에 몇 개의 공급 라인 (17) 을 다른 높이로 위치시킬 수 있다. 이러한 공급 라인을 통해 유입된 가스 및/또는 액체 조성물은 라인 (15) 에 유입된 흐름의 조성고 동일하거나 상이할 수 있다. 이러한 추가 공급 라인 및 라인 (15) 은 농축된 단량체 또는 불활성 성분을 유입하는데 사용할 수 있다. 하강관 (2) 에서의 그들의 증발은 반응열을 제거하는데 도움을 주어, 신뢰성 있는 방식으로 하강관 (2) 의 온도 프로파일을 제어할 수 있다.

하강관 (2) 의 온도 프로파일은 그의 외벽 주위에 위치된 냉각 자켓에 의해서도 제어될 수 있다. 또한, 하강관 (2) 은 외부로 열을 보다 잘 방출하기 위해서 튜브 다발로서 형성될 수 있다.

2 개 영역사이에서 고체의 재순환을 제어하고, 또한 하강관 (2) 이 연결 섹션부 (5) 로 유도되는 섹션부에서 가스 유동의 역류에 보다 큰 저항을 제공하기 위해서, 하강관 (2) 의 바닥의 섹션부가 예를 들어 퍼널 형상으로 되어 편리하게 제한될 수 있다. 유리하게는, 조정가능한 기계 밸브, 예를 들어 버터플라이 밸브 등의 스톱 밸브가 사용될 수 있다. 다른 적절한 장치는 소위 "핀치 밸브"이며, 이는 반응기의 섹션부가 막힐 가능성을 줄인다. 이 밸브는 반응기의 벽에 적합하게 된 가요성 멤브레인(membrane) 으로 이루어져 있기 때문에, 벽과 멤브레인 사이의 공간으로 가스가 들어가면, 멤브레인은 반응기의 섹션부를 소정의 범위로 제한한다.

하강관 (2) 의 바닥을 통해 중합체의 유동을 잘 제어하기 위해서, 하강관 (2) 이 적합한 라인 (16) 을 통해 섹션부 (5) 로 유도되는 섹션부의 바로 위 지점에서, 하강관 (2) 의 저부로 가스 스트림 ("투여 가스(dosing gas)") 을 유입하는 것이 유리할 수 있다. 이는, 예컨대라면, 상기 가스 스트림이 상술한 바와 같이 제한범위를 넘겨 유입된다는 것을 의미한다. 제한범위와 가스 스트림은, 특히 방법의 제어, 보다 자세하게는 하강관 (2) 의 말단 섹션부내에서의 압력과 재순환된 중합체의 유동 제어에 유리하다. 라인 (16) 을 통해 유입되는 가스는, 라인 (9) 를 통해 유입되는 가스와 같이, 재순환 라인 (6), 바람직하게는 냉각 수단 (8) 의 상류에서 취할 수 있다. 그런 후, 상기 투여 가스가 하강관 (2) 의 상부로 유동하는 것을 방지하기 위해서, 하강관내의 중합체와 라인 (9 및/또는 16, 특히 16) 을 통해 유입되는 가스의 유동을 조절하는 것이 필요할 수 있다.

상승관 (1) 에 현탁된 중합체의 밀도를 증가시키기 위한 다양한 방법을 사용하여, 성장 중의 입자의 체류 시간을 증가시킬 수 있다. 상승관 (1) 내에서 생성되는 중합체와 하강관 (2) 내에서 생성되는 중합체의 상대적인 양을 조절하는 것 외에, 반응기의 용량을 보다 잘 이용할 수 있다. 예를 들어, 상승관 (1) 의 출구를 갑자기 제한하여 형성될 수 있고, 연결 섹션부 (3) 는 상승관 (1) 보다 작은 직경을 가지거나, 상승관 (1) 및 섹션부 (3) 로 예각을 형성시킬 수 있다. 상승관 (1) 의 일부는, 가스 유속을 빠르게 유동화할 수 있는 더 큰 직경을 가질 수 있다. 따라서, 이 섹션부는 종래의 유동상으로서 행동하고 고체의 체류 (hold-up) 가 상대적으로 증가된다.

본 발명의 방법의 다른 실시예에 따르면, 하나 이상의 중합구역이 제공되는데, 성장중의 중합체 입자는 중력 작용(하강관) 하에서 상기 중합구역을 통해 아래로 유동하며, 또한 상승관으로부터 생기는 가스 혼합물이 몇 개의 하강관으로만 들어가는 것을 방지하는 반면에, 다른 하강관에서는 상기 가스 혼합물을 순환시킨다. 하강관에서 레벨을 적당히 조절함으로써, 목표 생성물의 특징에 따라서, 다른 중합체가 형성되는 구역에서 성장중의 중합체 입자가 상대적인 체류 시간을 조절할 수 있다. 사실, 상기 레벨 조절이 상승관으로부터 생기는 가스 혼합물을 순환시키는 하강관에서 더욱 용이하게 달성되기 때문에, 이 실시예는 작동을 보다 가요적으로 할 수 있다.

상술한 실시예는 도 2 에 도시되었다. 이 도면을 참조하면, 상승관으로부터 생긴 고체가 혼입된 가스의 스트림은 2 개 부분으로 분할되어 고체/가스 분리기 (4 및 4') 로 보내어진다. 양 분리기에서 분리된 가스는, 재순환 라인 (6) 에 보내어지고, 송풍기 (7) 에서 압축되어, 열교환기 (8) 에서 냉각되며, 또한 라인 (9 및 9') 을 통해, 선택적으로는 라인 (10) 을 통해 상승관 (1) 의 바닥에서 상호연결 섹션부 (5 및 5') 로 재유입된다. 분리 구역 (4 및 4') 에서 분리된 고체는 하강관 (2 및 2') 으로 떨어지고, 여기에서, 중력의 작용으로 고밀도화된 형태로 아래쪽으로 유동한다. 공급 라인 (15) 은, 상승관 (1) 내의 가스 스트림의 조성과 다른 가스 스트림을 하강관 (2) 으로 유입하는 반면에, 하강관 (2) 내의 가스 혼합물은, 상승관 (1) 으로부터 나오는 가스로 구성되어, 고밀도화된 형태로 유동하는 중합체 입자 사이에 반출된다. 구조 단량체 및 다른 반응제가 라인 (13) 을 통해 공급될 수 있다.

상술한 실시예의 다른 일례가 도 3 에 도시되었다. 도 3 을 참조하면, 상승관 (1) 으로부터 나오는 가스 스트림은 가스/고체 분리기 (4) 로 보내어진다. 분리된 고체는 하강관 (2) 으로 부분적으로 낙하하여 하강관 (2) 에 확보된 고체 유속을 초과하는 고체가 하강관 (2') 으로 넘쳐흐른다. 따라서, 하강관 (2) 내 고체의 레벨은 과잉분의 조절에 의해 일정하게 유지되는 반면에, 하강관 (2') 내의 레벨은 상술한 방법 중 하나를 사용하여 조정된다. 가스를 공급하는 라인 (15) 은 하강관 (2) 으로 제공되어, 상승관 (1) 으로부터 나오는 가스가 그 구역에 들어가는 것을 방지한다. 가스/고체 분리기 (4) 에서 분리된 가스는, 다른 도면을 참조하여 설명되는 바와 같이, 반응기의 상부로 재순환된다. 상승관과 하강관은, 본 발명의 방법의 의도 범위내에서, 어떠한 가능한 결합도 이루어질 수 있다.

가스/고체 분리를 나간 고체 입자가 혼입된 가스 혼합물이 하강관으로 들어가는 것을 방지하는데 필요한 가스 및/또는 액체 (배리어 스트림) 량은, 구조 스트림으로서 필요로 되는 성분(들)량보다 많을 수 있다. 따라서, 가스/고체 분리기 (4) (도 1 참조) 에서 고체로부터 분리된 가스 스트림의 일부는, 하강관 (2) 으로 들어가는 것을 방지하여야만 하는 성분(들)을 제거 또는 충분히 감소시킨 후, 배리어 스트림으로서 라인 (15) 을 통해 공급되는 것이 필요할 수 있다.

도 4 에서는, 배리어 스트림으로서 (라인 (15) 을 통해서) 공급되어야만 하는 성분들과 하강관 (2) 으로 들어가는 것이 방지되어야만 하는 성분들의 휘발성이 현저히 다를 때, 보다 정확하게는 후자가 가장 휘발성일 때 사용하는 것이 특히 유용한 공정도를 도시하였다. 이 공정도는, 본 발명의 방법 분자량이 광범위한 올레핀 중합체를 제조하는데 사용되고, 상승관 (1) 에서 분자량 조절제로서 수소를 사용하는 경우에 특히 적합하다.

라인 (6) 의 수소 함유 재순환 스트림을 압축한 후, 그 일부를 라인 (18) 을 통해 응축기 (19) 로 보내어, 이 응축기에서 단량체(들) 및 선택적인 불활성 탄화수소 성분(들)이 응축되는 온도로 냉각된다. 액체중의 수소의 용해도는 충분히 낮게 되어, 얻어진 액체는 라인 (15) 를 통해 전술한 하강관 (2) 의 상부로 공급되는데 적절하다. 또한, 분리 용기 (22) 는 응축기 (19) 의 하류에 있는 것이 바람직하다. 수소가 풍부한 분리된 가스 혼합물은, 라인 (20) 을 통해 재순환 라인 (6) 으로 재순환되는 것이 유리하다. 이 특정한 공정도가 채택되는 경우, 하강관 (2) 내에 존재하여야만 하는 구조 성분이 어떠한 적절한 위치에서 라인 (15) 으로 직접 공급될 수 있다. 액체 상태의 성분의 유입에 적절한 지점은, 라인 (21) 을 통한 용기 (22) 로 직접 유입되는 지점이다. 편리한 높이에 용기를 위치시킴으로써 또는 펌프 (23) 와 같은 적절한 수단에 의해서, 중력으로 액체를 하강관에 공급할 수 있다.

특정한 공정도가 채택될 때 특히 나타나는 바람직한 실시예에 따르면, 하강관 (2) 의 상부 (25) 는, 하강관 (2) 을 통해 유동하는 가스 스트림으로부터 수소 등의 휘발성 성분을 더 제거하기 위해 스트리핑 칼럼 (stripping column) 으로서 작용한다. 배리어 스트림은 액체 상태로 라인 (15) 을 통해 공급된다. 스트리핑 공정에 필요한 열은, 중합체 입자가 중합열을 발하기 때문에, 분리기 (4) 로부터 나오는 중합체 입자에 의해 연속적으로 공급된다. 중합체 입자의 온도가 라인 (15) 을 통해 공급된 액체의 끓는점보다 높아야 한다는 것은 분명하다. 이와 같이 하기 위한 방법은, 상승관 (1) 에서 충분히 높은 온도로 작동시키는 것이다. 이 섹션부를 지나고 고체 및 라인 (15) 을 통해 공급된 액체의 유동을 주의깊게 균형잡아줌으로써, 수소가 풍부한 증발 가스가 상방 (분리기 (4) 쪽으로, 여기서 라인 (6) 으로 보내어짐) 으로 유동한다. 아래쪽으로 유동하는 액체의 수소 함량은 낮은 섹션부로 내려감에 따라 감소하여, 이는 통상의 충전상 (packed-bed) 의 증류 칼럼에서 발생한다. 수소가 충분히 제거된 액체 혼합물은 하강관 (2) 에 고체 입자와 함께 유동하는데, 여기에서 수소는 점차적으로 증발한다.

가열기 (24) 는 하강관으로 공급되는 액체를 부분적으로 증발시키기 위해서 라인 (15) 상에 있을 수 있고, 수소가 풍부한 가스는 이미 발생되어 그 제거와 연속적인 분류를 촉진시킨다. 라인 (15) 상의 가열기, 응축기 및 분류 장치의 어떠한 적당한 조합이 본 발명의 범위내에 포함되는 것은 명백하다.

액체 또는 가스-액체 혼합물은, 적절한 장치에 의해 하강관 (2) 의 상부 (25) 에 공급할 수가 있다. 예를 들어, 상기 혼합물이 섹션부 (25) 내의 충전상의 상부에 분무되거나, 상기 섹션부로 돌출하는 하나 이상의 파이프에 의해 유입될 수 있다. 섹션부 (25) 가 유동화되어 있지 않지만 충전상 액체 침지 칼럼과 같이 행동하는 것을 보장하기 위해서, 하강관 (2) 의 나머지보다 더 큰 직경으로 되는 것이 바람직하다. 그 저부는 퍼널 형상일 수 있다.

도 4 에 설명된 실시예는, 수소를 사용하여 광범위한 MWD 중합체의 생산과 다른 공정에도 적합하다. 예를 들어, 이는 프로필렌 호모폴리머 및 에틸렌과 프로필렌의 랜덤 공중합체의 블렌드를 제조하는데 사용될 수 있다. 이 경우에, 휘발성 성분인 에틸렌을 사용하여 동일한 공정도를 적용하여, 호모폴리머가 하강관에서 제조된다. 이 공정도는, 무거운 성분이 하강관에 고농도로 존재해야 하는 경우에, 예를 들어 1-부텐 함량이 낮은 프로필렌 호모폴리머 또는 공중합체가 상승관에서 제조되어야 하는 경우, 및 1-부텐 함량이 높은 프로필렌 호모폴리머가 하강관에서 제조되어야 하는 경우에도 적용될 수가 있다. 특히, 하강관 (2) 의 상부 (25) 는, 하강관으로 아래쪽으로 유동하는 액체 혼합물에 1-부텐 농축 섹션부로서 사용될 수 있다.

이 실시예의 다른 응용에는, 에틸렌이 작동 압력에서 응축되어 배리어 유체로서 사용될 수 있는 프로판과 같은 휘발성이 작은 불활성 물질의 존재하에서 (공)중합될 때에, 수소가 하강관으로 들어가는 것이 방지된다. 이 경우에, 에틸렌은 상이한 위치에서 하강관으로 직접 재유입될 수 있다.

본 발명의 방법은, 종래의 중합 기술 (덩어리상 또는 기상, 유동상 또는 교반상) 과 결합하여 어떠한 연속적인 또는 단속적인 다단계 공정을 할 수 있다.

2 개 이상의 하강관이 제공되는 경우, 이 하강관들 사이의 조성이 다르고, 또한 상승관 중의 가스 혼합물과 조성이 다른 가스 혼합물을 다른 하강관으로 공급할 수 있다.

또한, 본 방법에서, 각 중합구역은 하나 이상의 반응기로 구성되도록 한다.

미립자는 재순환 스트림 (6) 내에서 상승관으로 유입되도록 허용되지만 라인 (16) 을 통해서 이송 섹션 (5) 이나 하강관으로 또는 응축기 (19) 로 공급되는 경우에는 작동을 방해하기 때문에, 라인 (6) 으로부터 공급 라인 (9, 16, 18) 으로 분리된 가스는, 어떠한 적절한 종류의 미립자 분리기내에서 편리하게 처리될 수 있다. 미립자는 라인 (6) 으로 재순환되거나 라인 (10) 을 통해 상승관에 공급되는 가스 스트림을 따라 보내질 것이다.

어떠한 특정한 물리적 상태에 있다는 것이 중요하지 않기 때문에, 어떠한 타입의 적절한 촉매도 본 발명의 방법에 사용될 수 있고, 또한 고체 또는 액체 형태의 촉매가 사용될 수 있다. 사실, 종래의 유동상 기상 방법과 비교해 보면, 본 발명의 방법은 하나 이상의 성분이 과립 형태인 촉매의 사용을 반드시 필요로 하는 것은 아니며, 여러 가지의 성분이 용액 중에 있는 촉매를 사용하여 실시할 수 있다. 예를 들어, 티탄, 크롬, 바나듐 또는 지르코늄 기재의 올레핀의 중합용 촉매는 지지된 형태 또는 비지지된 형태로 사용될 수 있다. 사용가능한 촉매의 예는, 미국특허 제 4,748,272 호, 제 4,302,566 호, 제 4,472,520 호 및 제 4,218,339 호에 기재되어 있다. 사용될 수 있는 촉매의 예는, 미국특허 제 4,399,054 호, 제 5,139,985 호, 유럽특허 제 395,083 호, 제 553,805 호, 제 553,806 호 및 제 601,525 호에 기재되어 있고, 일반적으로는, 회전타원체형태의 입자 형태의 중합체를 생성시킬 수 있는 촉매는, 평균적으로 0.2 ~ 5mm, 바람직하게는 0.5 ~ 3mm 의 크기를 갖는다. 더욱이, 본 발명의 방법은, 용액중 또는 지지된 형태의 메탈로센 촉매를 사용하는 데에 특히 적합하다. 여러 가지의 촉매 성분은 상승관 및/또는 하강관의 동일한 지점 또는 상이한 지점에 도입될 수 있다.

촉매는 예비 처리없이 또는 예비중합된 형태로 공급될 수 있다. 다른 중합 단계가 먼저 있는 경우, 이전의 벌크 반응기로부터 나온 중합체 현탁액에 분산된 촉매 또는 이전의 기상 반응기로부터 나온 건조 중합체에 분산된 촉매를 사용하여 중합 구역에 공급할 수 있다. 용액 중에 촉매를 사용하는 경우에는, 용액을 하강관에 공급하는 것이 바람직하다. 이 경우, 입자 형태의 고체 지지체, 예를 들어 예비 중합체의 입자를 공급할 필요가 있다. 고체 지지체의 입자는 상승관에 공급되는 것이 바람직하다.

반응 구역의 중합체 농도는, 당업계에 공지된 통상의 방법, 예를 들어 중합구역의 축을 따라 2 개의 적절한 지점 사이의 압력차를 측정하거나 핵 검출기 (예컨대, γ -선) 로 밀도를 측정하여 모니터링할 수 있다.

작동 변수, 예를 들어 온도와 압력은, 기상 촉매 중합 방법에서 사용되는 변수이다. 예를 들어, 올레핀 중합을 위한 기상 방법에서의 온도는 일반적으로 50 ~ 120°C 이다.

본 발명의 방법은, 상기의 결점없이 대량의 올레핀 중합을 제조하는데 유리하게 사용될 수 있다. 얻어질 수 있는 중합체의 예는 다음과 같다:

- 3 ~ 12 개의 탄소 원자로 이루어진 α -올레핀을 갖는 에틸렌 호모폴리머 및 에틸렌 공중합체를 포함하는 고밀도 폴리에틸렌 (0.940 보다 높은 상대 밀도를 갖는 HDPE);

- 3 ~ 12 개의 탄소 원자로 이루어진 하나 이상의 α -올레핀을 갖는 에틸렌 공중합체로 이루어진 저밀도 (0.940 보다 낮은 상대 밀도를 갖는 LLDPE), 극저밀도 및 초저밀도 (0.880 ~ 0.920 의 상대 밀도를 갖는 VLDPE 와 ULDPE) 의 선형 폴리에틸렌;

- 소량의 디엔을 갖는 에틸렌과 프로필렌의 탄성 삼량체, 또는 에틸렌으로부터 유도된 유닛 함량이 약 30 ~ 70 중량% 의 에틸렌과 프로필렌의 탄성 공중합체;

- 프로필렌으로부터 유도된 유닛 함량이 85 중량% 이상인 다른 α -올레핀 및/또는 에틸렌과 프로필렌의 결정성 공중합체 및 이소택틱 폴리프로필렌;

- 30 중량% 이하의 α -올레핀 함량을 갖는, 1 - 부텐과 같은 α -올레핀과 프로필렌의 이소택틱 공중합체;

- 30 중량% 이하의 에틸렌을 함유하는 프로필렌과 에틸렌과의 혼합물과 프로필렌을 연속 중합함으로써 얻어지는 내층 격성 프로필렌 중합체;

- 프로필렌으로부터 유도된 유닛을 70 중량% 이상 포함하는 다른 α -올레핀 및/또는 프로필렌과 에틸렌의 비정질 공중합체와 어택틱 폴리프로필렌;

- 폴리부타디엔 및 다른 폴리디엔 고무

분자량 분포가 넓은 중합체를 목표로 한다면, 수소와 같은 분자량 조절제를 상승관에 공급하여 저분자량의 체인을 얻을 수 있다. 분자량 조절제는 하강관으로 들어가는 것이 방지되어야 한다 (또는, 그 내부에서 극히 저농도일때만 허용됨). 이는, 본 발명에 따라서, 예를 들어 단량체 및 불활성 가스로 이루어지는 분자량 조절제가 없는 가스 혼합물을 하강관에 공급하여 달성된다. 분자량 조절제가 실질적으로 없는 하강관을 유지함으로써, 중합체의 체인이 분자량이 상당히 다른 2 개의 구역에 형성될 것이다. 다른 중합구역사이를 고체가 빠르게 순환함으로써, 고도로 균질한 생성물을 얻을 수 있다. 이는, 중합체를 필름 제조와 같은 용도에 사용할 때에 특히 중요한 특징이다.

현재 청구의 범위에 기재되어 있는 방법의 특히 중요한 용도는, 조성이 다른 중합체의 블렌드를 반응기내에서 제조하는 것이다. 사실, 하강관에 유입되는 가스 혼합물이, 상승관내의 가스 혼합물에 대하여 농도 및/또는 타입이 다른 단량체를 포함하는 경우, 생성물은 조성이 다른 중합체 체인의 완전한 블렌드가 될 것이다.

상승관내에 존재하는 가스 혼합물이 하강관으로 들어가는 것이 부분적으로만 방지되는 것이 유리함을 알 수 있다. 이 실시예의 응용예로는, 2 개의 중합구역에서 농도가 다른 동일한 공단량체의 블렌드를 제조하는 것이다. 상기 공단량체가 없는 혼합물을 하강관에 공급함으로써, 그 내부의 공단량체의 농도는 상승관내에서의 농도보다 낮게 될 것이다. 따라서, 2 개의 다른 공중량체의 블렌드가 얻어질 것이다.

하나 이상의 불활성 가스는, 불활성 가스의 부분 압력의 합계가 전체 가스 압력의 5 ~ 80% 인 것이 바람직한 양으로 중합구역에 유지되는 것이 유리하다. 불활성 가스는 질소 또는 2 ~ 6 개의 탄소 원자를 가진 지방족 탄화수소, 바람직하게는 프로판일 수 있다. 불활성 가스가 존재함으로써 많은 이점이 있다. 순환 압축기의 헤드를 낮게 유지하는데 충분한 전체 반

응 압력을 동시에 유지하면서 반응 속도를 감소할 수 있다. 이는, 유동상중의 입자의 열교환과, 순환 가스 혼합물상의 냉각기를 통하여 표면에서 제거되지 않은 반응열의 제거에 대해서는 적절한 질량 유속을 보장한다. 불활성 가스의 존재로 인한 다른 이점은, 실질적으로 단열 모드에서 작동하는 하강관에서 온도의 상승을 제한할 수 있다는 것이다.

또한, 고체가 연속적으로 순환하여, 특히 고체가 상승관과 하강관의 양쪽에서 연속적으로 수송되는 장치를 사용함으로써, 특히 연속적으로 이동되는 장치를 사용함으로써, 열제거 효율이 종래의 유동층보다 높아질 수 있음에 유의해야 한다. 이는, 종래의 유동층에서 얻어지는 것보다 비생산성 (specific productivity) 을 높게 할 수 있다.

또한, 본 발명은, 수직형, 바람직하게는 원통형 제 1 반응기 (1), 수직형, 바람직하게는 원통형 제 2 반응기 (2) 로 이루어지는 기상 촉매 중합용 장치에 관한 것이고, 상기 반응기 (1) 의 상부 영역은 연결부 (3) (즉 파이프) 에 의해서 고체 가스 분리기 (4) 에 연결되고, 차례로 고체 가스 분리기는 상기 제 2 반응기 (2) 의 상부 영역에 연결되며, 상기 제 1 반응기 (2) 의 하부 영역은 연결부 (5) 에 의해서 상기 제 1 반응기 (1) 의 하부 영역에 연결되고, 고체/가스 분리기 (4) 는 재순환 라인 (6) 을 통해 상기 연결부 (5) 또는 반응기 (1) 에 재유입되는 하나 이상의 지점에 연결된다. 상기 장치는 반응기 (1) 에 촉매를 공급하는 라인 (12), 반응기 (2) 로부터의 중합체 배출 시스템 (11), 및 단량체를 공급하는 라인 (13) 을 갖는다. 상기 장치는, 반응기 (2) 에 가스 또는 액체를 공급하며 바람직하게는 반응기 (2) 의 상부에 위치하고 있는 라인 (15) 을 더 포함하는 것을 특징으로 한다. 바람직한 실시예에 따르면, 장치는, 라인 (6) 을 응축기 (19) 에 연결시키는 라인 (18) 을 또한 포함하고, 응축기 (19) 는 라인 (15) 을 통하여 반응기 (2) 에 연결된다. 또한, 장치는 재순환 라인 (6) 에 응축되지 않은 성분을 되돌리기 위한 재순환 라인 (20) 을 포함한다.

바람직하게는, 라인 (15) 에는 용기 (22) 가 제공되고, 라인 (20) 은 상기 용기의 상부를 라인 (6) 에 연결한다. 또한, 라인 (15) 에는 가열기 (24) 가 제공될 수 있다.

다른 실시예에 따르면, 상승관 (1) 으로부터의 출구는 갑작스런 제한부로서 형성되거나, 또는 상승관 (1) 을 분리기 (4) 에 연결하는 섹션부 (3) 는 상승관 (1) 보다 작은 직경을 가지며, 또는 상승관 (1) 과 섹션부 (3) 는 예각을 형성한다.

본 발명을 보다 잘 이해하기 위해서, 단지 예시의 목적을 위해서 이하에 실시예를 도시하였고 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

실시예

특징

기재된 특성은 이하의 방법에 의해 결정되었다.

멜트 지수 E (MIE) : ASTM-D 1238 방법 E.

멜트 지수 F (MIF) : ASTM-D 1238 방법 F.

멜트 지수 L (MIL) : ASTM-D 1238 방법 L.

정도의 비 (F/E): 멜트 지수 E 와 멜트 지수 F 사이의 비.

밀도 : ASTM-D 792.

힘 탄성 모듈러스 (MEF) : 샘플은 실시예 1 ~ 34 에서는 0.85 중량% 운모로; 실시예 44 에서는 0.16 중량% "Millad 3988" 로 핵 형성되었으며; 실시예 45 에서는 핵형성되지 않았고; 시험은 ASTM D-790 에 따라 행해졌다.

경도 "쇼어 D" : ISO 868.

불용해도 지수 : 25°C 의 크실렌에서.

고유 점도 (I.V.) : 135°C 의 테트라하이드로나프탈렌에서.

시차 주사 열량계 (differential scanning calorimetry : DSC) 의 측정은, 이하의 절차에 따라서 퍼킨 엘머사 (Perkin Elmer Co. Ltd.) 의 DSC-7 장치에서 실시하였다. 약 10mg 의 샘플을 10℃/분과 같은 주사 속도로 180℃ 로 가열된다. 샘플을 5분 동안 180℃ 에서 유지한 후 10℃/분과 같은 주사 속도로 냉각한다.

그 후, 1 회째와 같은 양식으로 2 회째의 주사를 실시한다. 기록된 값은 2 회째의 주사에서 얻은 값이다.

다분산 지수 (P.I.) : 이 특성은 실험중의 중합체의 분자량 분포와 밀접하게 관련되어 있다. 특히, 용융 상태의 중합체의 내크리프성에 반비례한다. 낮은 모듈러스 값, 즉 500Pa 에서 모듈러스 분리 (separation) 라고 불리는 내성은, 0.1 rad/s ~ 100 rad/s 로 증가하는 진동 주파수에서 가동되는 평행판의 유량계 모델 RMS-800 (RHEOMETRICS(미국)사로부터 구입 가능함) 을 사용하여 200℃ 의 온도에서 결정되었다. 상기 모듈러스 분리 값으로부터, 다음의 방정식에 의해 P.I. 를 유도할 수 있다.

$$P.I. = 54.6 * (\text{모듈러스 분리})^{-1.76}$$

모듈러스 분리는 다음과 같이 정의된다:

$$\text{모듈러스 분리} = G' \text{ 에서의 주파수} = G'' \text{ 에서 } 500\text{Pa} / \text{주파수} = 500\text{Pa}$$

여기에서, G' 은 저장 모듈러스이고, G'' 은 낮은 모듈러스이다.

일반적인 절차

중합은, 도 1 에 도시된 종류의 기상 중합 장치로 이루어진 플랜트에서 연속 조건하에서 실시되었다.

촉매는 기상 중합 장치로 보내어졌다. 기상 중합 장치는, 섹션부 (3, 5) 로 연결된 2 개의 원통형 반응기, 즉 상승관 (1) 과 하강관 (2) 으로 이루어진다. 신속한 유동화 조건은, 가스-고체 분리기 (4) 로부터의 가스를 재순환 라인 (6) (응축기 (7) 와 열교환기 (8) 를 구비) 을 통해 섹션부 (5) 의 시작 지점 (9) 및 선택적으로 라인 (10) 을 부분적으로 통해 반응기 (1) 의 바닥까지 순환시킴으로써 반응기 (1) 내에서 확립되었다. 프로필렌을 사용하여 예비중합된 촉매는 라인 (12) 을 통해 유입되었다. 구조 단량체와 분자량 조절제로서의 수소는 라인 (13) 을 통해 공급되었다. 가스 스트림 (배리어 공급) 은, 배리어 공급이 없는 비교예를 제외한 작동예에서 라인 (15) 을 통해 반응기에 공급되었다. 생성된 중합체는 라인 (11) 을 통해 연속적으로 배출되었다. 하강관 (2) 을 나간 중합체의 유동은, 재순환 스트림 (9) 으로부터 취해진 가스 스트림에 의해 작동되는 Q 볼 밸브에 의해 제어된다.

특정화되지 않는다면, "배리어 공급" 은 가스 상태를 의미한다.

시험시 장치내로 재순환되는 중합체량은 500 ~ 5,000kg/h 이다.

실시예 1 ~ 11 (프로필렌의 중합)

상기 장치는 프로필렌의 중합에 사용되었다. 상승관과 하강관 둘다의 공칭 직경 DN 100 을 갖는다. 사용된 촉매는, 유럽 공개특허 제 A 728 769 호의 실시예 1 에 기재된 절차에 따라 제조되는 촉매성분과 TEAL/Ti 몰비 280 인 트리에틸알루미늄 (TEAL) 으로 이루어졌다. 재순환 가스는 라인 (9) 를 통해 완전히 재유입된다. 반응기의 전체 온도는 약 80℃ 로 유지하고 압력은 약 30 bar 로 유지하였다. 다른 작동 조건과 생성된 중합체의 특징은 표 1 에 나타내어졌다.

실시예 12 ~ 19 (프로필렌의 중합)

상기 장치는 프로필렌의 중합에 사용되었다. 상승관과 하강관 둘다의 공칭 직경 DN 100 을 갖는다. 사용된 촉매는, 유럽 공개특허 제 A 728 769 호의 실시예 5 의 46 ~ 53 행에 기재된 절차에 따라 제조되었다. 이러한 촉매 성분은 외부 공급체로서의 디시클로펜틸디메톡시실란 및 트리에틸알루미늄 (TEAL) 을 함께 사용하였다. TEAL/Ti 몰비는 280 이었고, TEAL/외부 공급체의 몰비는 8 이었다. 재순환 가스는 라인 (9) 을 통해 완전히 재유입되었다. 반응기의 전체 온도는 약 80℃ 로 유지하고 압력은 약 30 bar 로 유지하였다. 다른 작동 조건과 생성된 중합체의 특징은 표 1 에 나타내어졌다.

실시예 20 ~ 25 (프로필렌의 중합)

상기 장치는 프로필렌의 중합에 사용되었다. 상승관은 공칭 직경 DN 150 을 갖고, 하강관은 공칭 직경 DN 100 을 갖는다. 사용된 촉매는 상술한 실시예 12 ~ 19 에 기재된 절차에 따라 제조되었다. 재순환 가스는, 섹션부 (5) 를 통해 순환하는 중합체를 운반하기 위해 라인 (9) 을 통해 재순환되는 소량을 제외하고, 라인 (10) 을 통해 재유입되었다. 반응기의 전체 온도는 약 80°C 로 유지하고 압력은 약 30 bar 로 유지하였다. 다른 작동 조건과 생성된 중합체의 특징은 표 1 에 나타내어졌다.

실시예 26 ~ 34 (프로필렌의 중합)

상기 장치는 프로필렌의 중합에 사용되었다. 상승관은 공칭 직경 DN 200 을 갖고, 하강관은 공칭 직경 DN 100 을 갖는다. 사용된 촉매는 상술한 실시예 12 ~ 19 에 기재된 절차에 따라 제조되었다. 재순환 가스는, 섹션부 (5) 를 통해 순환하는 중합체를 운반하기 위해 라인 (9) 을 통해 재순환되는 소량을 제외하고, 라인 (10) 을 통해 재유입되었다. 반응기의 전체 온도는 약 85°C 로 유지하고 압력은 약 30 bar 로 유지하였다. 다른 작동 조건과 생성된 중합체의 특징은 표 1 에 나타내어졌다.

실시예 35 ~ 38 (에틸렌의 호모- 및 공중합)

상기 장치는 에틸렌을 중합하여 에틸렌을 부텐과 공중합하는데 사용되었다. 상승관과 하강관 둘다는 공칭 직경 DN 100 을 갖는다. 사용된 촉매는 상술한 실시예 1 ~ 11 에 기재된 절차에 따라 제조되었다. 재순환 가스는, 섹션부 (5) 를 통해 순환하는 중합체를 운반하기 위해 라인 (9) 을 통해 재순환되는 소량을 제외하고, 라인 (10) 을 통해 재유입되었다. 구조 에틸렌은, 하강관으로 직접 공급되는 소량을 제외하고 라인 (13) 을 통해 공급되었다. 반응기의 전체 온도는 약 85°C 로 유지하고 압력은 약 25 bar 로 유지하였다. 다른 작동 조건과 생성된 중합체의 특징은 표 2 에 나타내어졌다.

실시예 39 (프로필렌 호모폴리머 및 에틸렌 개질 폴리프로필렌의 블렌드의 제조)

상기 장치는 프로필렌을 중합하여 프로필렌을 에틸렌과 공중합하는데 사용되었다. 상승관은 공칭 직경 DN 200 을 갖고, 하강관은 공칭 직경 DN 100 을 갖는다. 사용된 촉매는 상술한 실시예 12 ~ 19 에 기재된 절차에 따라 제조되었다. 재순환 가스는, 섹션부 (5) 를 통해 순환하는 중합체를 운반하기 위해 라인 (9) 을 통해 재순환되는 소량을 제외하고, 라인 (10) 을 통해 재유입되었다. 반응기의 전체 온도는 약 80°C 로 유지하고 압력은 약 30 bar 로 유지하였다. 다른 작동 조건과 생성된 중합체의 특징은 표 3 에 나타내어졌다.

실시예 40 ~ 42 (프로필렌의 중합)

프로필렌을 중합하기 위해서, 상술한 장치는 라인 (10) 상에 위치한 열교환기의 위치를 제외하고 사용된다. 상승관은 공칭 직경 DN 200 을 갖고, 하강관은 공칭 직경 DN 100 을 갖는다. 사용된 촉매는, 유럽공개특허 제 A 728 769 호의 실시예 5의 46 ~ 53 행에 기재된 절차에 따라 제조되었다. 이러한 촉매 성분은, 외부 공급체로서의 디시클로펜틸디메톡시실란 및 트리에틸알루미늄 (TEAL) 을 함께 사용하였다. TEAL/Ti 의 몰비는 105 이고, TEAL/외부 공급체의 몰비는 8 이었다. 재순환 가스는, 섹션부 (5) 를 통해 순환하는 중합체를 운반하기 위해 라인 (9) 을 통해 재순환되는 소량을 제외하고, 라인 (10) 을 통해 완전히 재유입되었다. 실시예 42 에서 압력을 약 30 bar 로 유지하는 것 이외에, 반응기의 전체 온도는 약 85°C 로 유지하고 압력은 약 26 bar 로 유지하였다.

강하관 (2) 의 상부가 분류 컬럼으로서 사용할 수 있는 것을 증명하기 위해서, 배리어 공급을 액체 상태로 일반적으로 유입시키고 또한 수소 1 몰% 를 포함시켰다. 광범위한 MWD 중합체를 제조하기 위해서, 강하관중의 수소 농도는 매우 낮게 되어야 한다.

다른 작동 조건과 생성된 중합체의 특징은 표 4 에 나타내어졌다.

실시예 43 (프로필렌 호모폴리머 및 에틸렌 개질 폴리프로필렌의 블렌드의 제조)

상기 생성물을 제조하기 위해서, 열교환기가 라인 (10) 에 위치하는 것 이외에 상기 장치를 이용하였다. 상승관은 공칭 직경 DN 200 을 갖고, 하강관은 공칭 직경 DN 100 을 갖는다. 사용된 촉매는, 유럽공개특허 제 A 728 769 호의 실시예 5의 46 ~ 53 행에 기재된 절차에 따라 제조되었다. 이러한 촉매 성분은, 외부 공급체로서의 디시클로펜틸디메톡시실란 및

트리에틸알루미늄 (TEAL) 을 함께 사용하였다. TEAL/Ti 의 몰비는 110 이고, TEAL/외부 공급체의 몰비는 8 이었다. 재순환 가스는, 섹션부 (5) 를 통해 순환하는 중합체를 운반하기 위해 라인 (9) 을 통해 재순환되는 소량을 제외하고, 라인 (10) 을 통해 완전히 재유입되었다. 반응기의 전체 온도는 약 85℃ 로 유지하고 압력은 약 30 bar 로 유지하였다.

배리어 공급은 액체 상태로 하강관의 상부로 유입되었다. 다른 작동 조건과 생성된 중합체의 특징은 표 5 에 나타내어졌다.

실시에 44 (2 개의 상이한 에틸렌 개질 폴리프로필렌 중합체의 블렌드의 제조)

상기 생성물을 제조하기 위해서, 열교환기가 라인 (10) 에 위치하는 것 이외에 상기 장치를 이용하였다. 상승관은 공칭 직경 DN 200 을 갖고, 하강관은 공칭 직경 DN 100 을 갖는다. 사용된 촉매는, 유럽공개특허 제 A 728 769 호의 실시예 5 의 46 ~ 53 행에 기재된 절차에 따라 제조되었다. 이러한 촉매 성분은, 외부 공급체로서의 디시클로펜틸디메톡시실란 및 트리에틸알루미늄 (TEAL) 을 함께 사용하였다. TEAL/Ti 의 몰비는 105 이고, TEAL/외부 공급체의 몰비는 8 이었다. 재순환 가스는, 섹션부 (5) 를 통해 순환하는 중합체를 운반하기 위해 라인 (9) 을 통해 재순환되는 소량을 제외하고, 라인 (10) 을 통해 완전히 재유입되었다. 반응기의 전체 온도는 약 70℃ 로 유지하고 압력은 약 24 bar 로 유지하였다.

배리어 공급은 액체 상태로 하강관의 상부로 유입되었다. 이 실시예에서, 배리어 공급 (프로필렌) 은 조절되어 하강관으로 유동하는 중합체와 혼합된 가스를 포함하는 소량의 에틸렌을 하강관으로 들어가게 한다. 따라서, 프로필렌 공중합체는, 상승관에서 생성되는 것보다 소량의 결합 에틸렌과 함께 하강관에서 생산되었다. 다른 작동 조건과 생성된 중합체의 특징은 표 6 에 나타내어졌다.

실시에 45 (프로필렌 호모폴리머 및 에틸렌 개질 폴리프로필렌 "연화등급" 의 블렌드의 제조)

상기 생성물을 제조하기 위해서, 열교환기가 라인 (10) 에 위치하는 것 이외에 상기 장치를 이용하였다. 상승관은 공칭 직경 DN 200 을 갖고, 하강관은 공칭 직경 DN 100 을 갖는다. 사용된 촉매는 이하의 절차에 따라 제조한 촉매 성분으로 이루어진다.

구형 입자 형태의 Mg/알코올 첨가물은, 10,000 rpm 대신에 3,000 rpm 에서 작동하는 것 이외에, 미국특허 제 4,399,054 호의 실시예 2 에 기재된 것과 같이 제조되어, EtOH/MgCl₂ = 1 의 첨가물이 얻어질 때까지, 질소 기류속에서 30℃ 에서 180℃ 까지 증가한 온도에서 열에 의해 부분적으로 알코올 성분이 제거되었다. 응축기와 기계 교반기를 장착한 1 리터의 플라스크에, 질소 기류하에서 625ml 의 TiCl₄ 를 가하였다. 0℃ 에서 교반하면서 부분적으로 알코올이 제거된 25g 의 첨가물이 첨가되었다. 그 후, 1 시간 동안 100℃ 까지 가열되며, 온도가 40℃ 에 도달할 때, 디이소부틸프탈레이트 (DIBF) 를 몰비 Mg/DIBF = 8 로 첨가하였다. 온도는 2 시간동안 100℃ 로 유지한 후, 이를 디켄트하여, 고온의 액체가 흡수되었다. 550ml 의 TiCl₄ 를 첨가하여 그것을 1 시간 동안 120℃ 로 가열하였다. 마지막으로, 이를 침강시켜서 액체를 뜨거운 때 흡수하였다. 남아있는 고체는, 60℃ 에서 6 회, 실온에서 3 회, 무수 헥산의 200ml 분취량 (aliquots) 으로 세정되었다. 그 후, 고체를 진공 건조하였다. 2.2 중량% 의 Ti 함량 및 6.8 중량% 의 DIBF 함량을 가진 구상의 촉매 성분이 얻어졌다.

이러한 촉매 성분은, 외부 공급체로서의 디시클로펜틸디메톡시실란 및 트리에틸알루미늄 (TEAL) 을 함께 사용하였다. TEAL/Ti 의 몰비는 250 이고, TEAL/외부 공급체의 몰비는 9 이었다. 재순환 가스는, 섹션부 (5) 를 통해 순환하는 중합체를 운반하기 위해 라인 (9) 을 통해 재순환되는 소량을 제외하고, 라인 (10) 을 통해 완전히 재유입되었다. 반응기의 전체 온도는 약 65℃ 로 유지하고 압력은 약 18 bar 로 유지하였다.

다른 작동 조건과 생성된 중합체의 특징은 표 7 에 나타내어졌다.

[표 1]

실시예	배리어 공극률 프로필렌		기체 유량 (상승관)		H ₂ 공극률		H ₂ /프로필렌 (상승관)		MIL	% insol.	P.I.	MEF	산출량 kg/d/ft ²
	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	g/h	g/h	ml/min	wt. %					
1*	0	8400	0	6250	180	0.042	10	98.71	3.5	2000	34000	34000	
2	280	280	280	5300	3500	0.31	2	98.48	7.78	2170	28000	28000	
3	280	280	280	5300	4100	0.54	7	97.67	8.18	2070	27000	27000	
4	280	280	280	5900	3300	0.29	10	97.95	9.31	2230	40000	40000	
5	280	280	280	8100	780	0.1	10	98.29	8.19	2110	33000	33000	
6	280	280	280	8800	260	0.050	8	99.13	4.29	2140	33000	33000	
7*	280	280	280	6000	3400	0.36	11	99.00	5.85	2270	26000	26000	
8	280	280	280	4250	4000	0.43	3.2	98.97	9.18	2005	27000	27000	
9	0	6625	350	6625	350	0.048	10	99	4.32	1935	33000	33000	
10*	280	280	280	4284	3400	0.35	10	99	6.28	1960	28000	28000	
11	280	280	280	3800	3700	0.38	14	99	8.19	2370	25000	25000	
12	300	300	300	3800	3500	0.33	11	98.9	7.83	n.d.	23000	23000	
13	0	3000	270	3000	270	0.047	11	99.2	3.97	2121	31000	31000	
14*	280	280	280	3210	4000	0.47	3.5	98.6	11.9	2226	26000	26000	
15	280	280	280	2000	6000	0.55	5.7	n.d.	12.3	n.d.	25000	25000	
16	280	280	280	2100	5500	0.70	3.5	98.3	9.79	1910	26000	26000	
17	200	2100	4300	2100	4300	0.62	4.0	98.5	11.2	1900	26000	26000	
18	180	2100	4300	2100	4300	0.67	5.0	98.5	10.2	1800	26000	26000	
19	180	5200	1500	5200	1500	0.45	2.5	98.4	16.38	2290	30000	30000	
20	180	3720	2200	3720	2200	0.55	0.6	98.8	15.67	2155	25000	25000	
21	180	6000	2000	6000	2000	0.53	4.5	98.6	25.17	2100	22000	22000	
22	80	6000	1190	6000	1190	0.58	7.0	98.4	19.0	1970	21000	21000	
23	60	5900	1130	5900	1130	0.70	6.6	98.8	22.68	2350	22000	22000	
24	200	3300	2600	3300	2600	0.53	16	99	14.5	2580	16100	16100	
25	200	5100	1600	5100	1600	0.15	3	98.7	22.27	2360	15000	15000	
26													

* 비교예 : n. d. = 결정되지 않음

[표 1-1]

실시예	배리어 공극률 프로필렌		기체 유량 (상승관)		H ₂ 공극률		H ₂ /프로필렌 (상승관)		MIL	% insol.	P.I.	MEF	산출량 kg/d/ft ²
	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	g/h	g/h	ml/min	wt. %					
27	200	5050	3500	5050	3500	0.3	15	98.4	30.42	2460	15000	15000	
28	140	4500	3400	4500	3400	0.37	4	98	35.58	2510	13300	13300	
29	140	4440	4100	4440	4100	0.38	22	98	11.37	2460	4000	4000	
30	140	5050	1100	5050	1100	0.15	29	98	7.99	2250	20500	20500	
31	140	4650	2100	4650	2100	0.25	13	98.4	13.4	2240	17700	17700	
32	140	4700	3000	4700	3000	0.3	22	98.3	44	2480	17000	17000	
33	140	7200	400	7200	400	0.055	40	98.9	8.88	2335	11000	11000	
34*	0										1815	19300	

* 비교예 : n. d. = 결정되지 않음

[표 2]

실시예	배리어 공급물			재순환 가스유량	H ₂ / 에틸렌 (상승관)	MIE	F/E	중합체 밀도	산출량
	에틸렌	프로판	부텐						
	kg/h	kg/h	g/h	kg/h	몰비	g/10 ¹		kg/m ³	g _{pol} /g _{cat}
35*	0	0	0	4100	0.155	0.18	31	n.d.	13500
36	10	100	0	3900	0.8	0.14	71.4	n.d.	7500
37	9	120	0	3165	1.8	0.20	105	0.9555	11300
38	5	130	125	3000	2.2	0.15	157	0.9475	8400

*=비교예

[표 3]

실시예	배리어 공급 물 프로필렌	가스유량 (상승관)	H ₂ 공급물	H ₂ / 프로필렌 (상승관)	C ₂ /(C ₂ +C ₃) (상승관)	MIL	%insol.	결합 에틸렌	산출량
39	200	7000	400	0.02	0.025	1.2	98.5	1.4	15000

[표 4]

실시예	배리어 공급 물 프로필렌+H ₂ - 1%몰	가스유량 (상승관)	H ₂ 공급물	H ₂ / 프로필렌 (상승관)	H ₂ / 프로필렌 (하강관)	MIL	%insol.	P.I	산출량
40	235	5500	3000	0.35	0.0098	24	98.3	11.7	19100
41	235	5650	3000	0.33	0.0098	28	98.3	7.8	18500
42	450	6600	3000	0.31	0.0052	33	98.4	6.4	17900

[표 5]

실시예	배리어 공 급물 프로필렌	가스유량 (상승관)	H ₂ / 프로필렌 (상승관)	에틸렌- /에틸렌 +프로필렌 (상승관)	MIL	%insol.	P.I	DSC	결합 에틸렌	산출량
43	120	7340	0.027	0.013	2.3	98.2	4.92	160.3	1.1	26300

[표 6]

실시예	배리어 공급물 프로필렌	가스유량 (상승관)	H ₂ / 프로필렌 (상승관)	에틸렌- /에틸렌- +프로필렌- (상승관)	H ₂ / 프로필렌 (하강관)	에틸렌- /에틸렌- +프로필렌- (하강관)	MIL
	kg/h	kg/h	몰비	몰비	몰비	몰비	g/10 ¹
44	140	5625	0.045	0.055	0	0.006	1.6

실시예	% insol.	P. I	DSC	결합 에틸렌	MEF	산출량
	중량%		°C	중량%	MPa	g _{pol} /g _{cat}
44	86.5	4.8	142.6	5.6	780	20500

[표 7]

실시예	배리어 공급물 프로필렌	가스유량 (상승관)	H ₂ / 에틸렌 (상승관)	에틸렌 /에틸렌+프로필 렌 (상승관)	H ₂ / 프로필렌 (하강관)	MIL	%sol.
	kg/h	kg/h	몰비	몰비	몰비	g/10 ¹	중량%
45	200	3800	0.03	0.2	0.03	0.65	48.7

실시예	용해분율의 I.V.	경도 (쇼어 D)	DSC	결합 에틸렌	MEF	산출량
	dl/g	포인트	°C	중량%	MPa	g _{pol} /g _{cat}
45	3.66	45	160.3	21.5	400	16600

(57) 청구의 범위

청구항 1.

2 개 이상의 상호 연결된 중합구역에서 행해지는 기상 촉매 중합 방법으로서, 반응 조건하의 촉매의 존재하에서 하나 이상의 단량체를 상기 중합구역에 공급하는 단계와, 상기 중합구역으로부터 중합체 생성물을 회수하는 단계로 이루어지며, 이 방법에서, 성장중의 중합체 입자는 빠른 유동화 또는 수송 조건하에서 상기 중합구역 (상승관) 의 하나를 통해 상부로 흐르고, 상기 상승관을 나가 중력작용하에서 아래로 흐르게 하는 다른 중합구역 (하강관) 으로 들어가며, 상기 하강관을 나가 상승관으로 재유입되기 때문에, 중합체가 상승관과 하강관 사이에서 순환되는 기상 촉매 중합 방법에 있어서,

- 상승관내에 존재하는 가스 혼합물이 하강관으로 들어가는 것을 전체적으로 또는 부분적으로 방지할 수 있는 수단을 제공하고,

- 상승관에 존재하는 가스 혼합물과 조성이 다른 가스 및/또는 액체 혼합물이 하강관으로 유입되는 것을 특징으로 하는 기상 중합 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상승관내에 존재하는 가스 혼합물과 조성이 다른 가스 및/또는 액체 혼합물의 하강관으로의 유입은, 상승관내에 존재하는 가스 혼합물이 하강관으로 들어가는 것을 방지하는데 효과적인 것을 특징으로 하는 기상 중합 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 조성이 다른 가스 및/또는 액체 혼합물의 하강관으로의 유입은, 하강관의 상단에서 상방으로의 순 가스 유동 (net gas flow) 을 확보하는 것을 특징으로 하는 기상 중합 방법.

청구항 4.

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 조성이 다른 가스 및/또는 액체 혼합물의 하강관으로의 유입은, 하강관에 배치된 하나 이상의 유입 라인을 통하여 작용하는 것을 특징으로 하는 기상 중합 방법

청구항 5.

삭제

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.

제 1 수직 반응기 (1), 제 2 수직 반응기 (2) 를 포함하는 기상 촉매 중합 장치로서, 상기 반응기 (1) 의 상부 영역은 연결부 (3) 에 의해서 고체/가스 분리기 (4) 에 연결되고, 차례로 상기 고체/가스 분리기는 상기 제 2 반응기 (2) 의 상부 영역에 연결되며, 상기 제 2 반응기 (2) 의 저부 영역은 연결부 (5) 에 의해 상기 제 1 반응기 (1) 의 저부 영역에 연결되고, 상기 고체/가스 분리기 (4) 는 재순환 라인 (6) 을 통해 상기 연결부 (5) 또는 상기 반응기 (1) 로 재유입하는 하나 이상의 지점에 연결되며, 상기 반응기 (1) 에 촉매를 공급하는 라인 (12), 상기 반응기 (2) 로부터의 중합체 배출 시스템 (11), 및 단량체를 공급하는 라인 (13) 을 가지는 장치에 있어서,

상기 반응기 (2) 로 가스 또는 액체를 공급하는 라인 (15) 을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 기상 촉매 중합 장치.

청구항 15.

제 14 항에 있어서, 상기 반응기 (2) 에 가스 또는 액체를 공급하는 라인 (15) 은 상기 반응기 (2) 의 상부에 위치되는 것을 특징으로 하는 기상 촉매 중합 장치.

청구항 16.

제 14 항에 있어서, 상기 장치는, 상기 재순환 라인 (6) 을 응축기 (19) 에 연결시키는 라인 (18) 을 포함하고, 응축기 (19) 는 반응기 (2) 에 가스 또는 액체를 공급하기 위해서 라인 (15) 을 통하여 반응기 (2) 에 연결되고, 가스를 재순환시키기 위해서 라인 (20) 을 통하여 라인 (6) 으로 되돌아가게 하는 것을 특징으로 하는 기상 촉매 중합 장치.

청구항 17.

제 14 항에 있어서, 상기 장치는, 재순환 라인 (6) 을 응축기 (19) 에 연결시키는 라인 (18) 을 포함하고, 응축기 (19) 는 상기 반응기 (2) 에 가스 또는 액체를 공급하기 위해서 라인 (15) 을 통하여 반응기에 연결되는 분리 용기 (22) 에 연결되고, 가스를 재순환시키기 위해서 라인 (20) 을 통하여 라인 (6) 으로 되돌아가게 하는 것을 특징으로 하는 기상 중합반응용 장치.

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

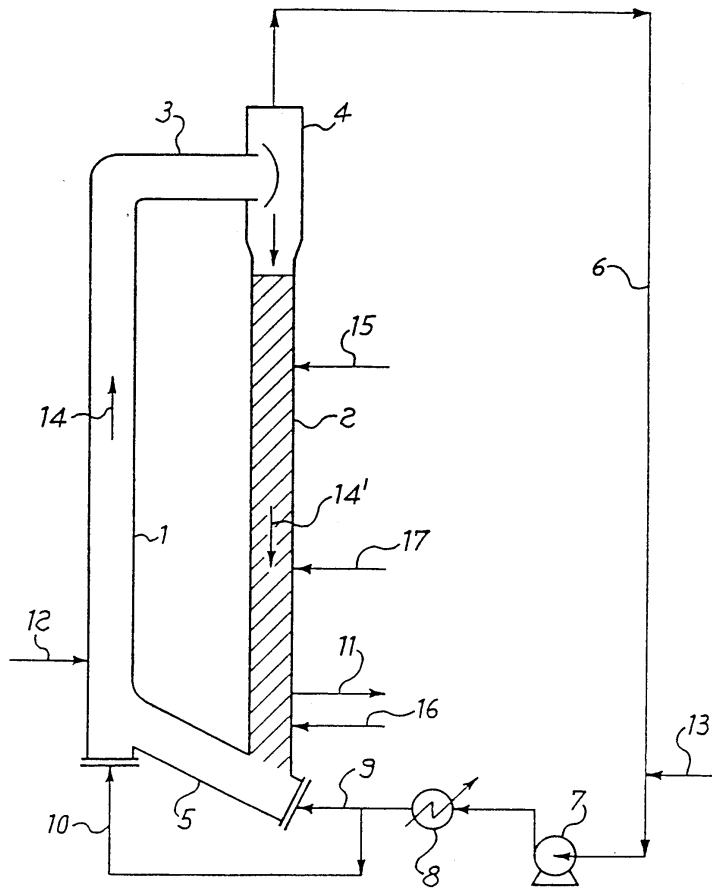
삭제

청구항 22.

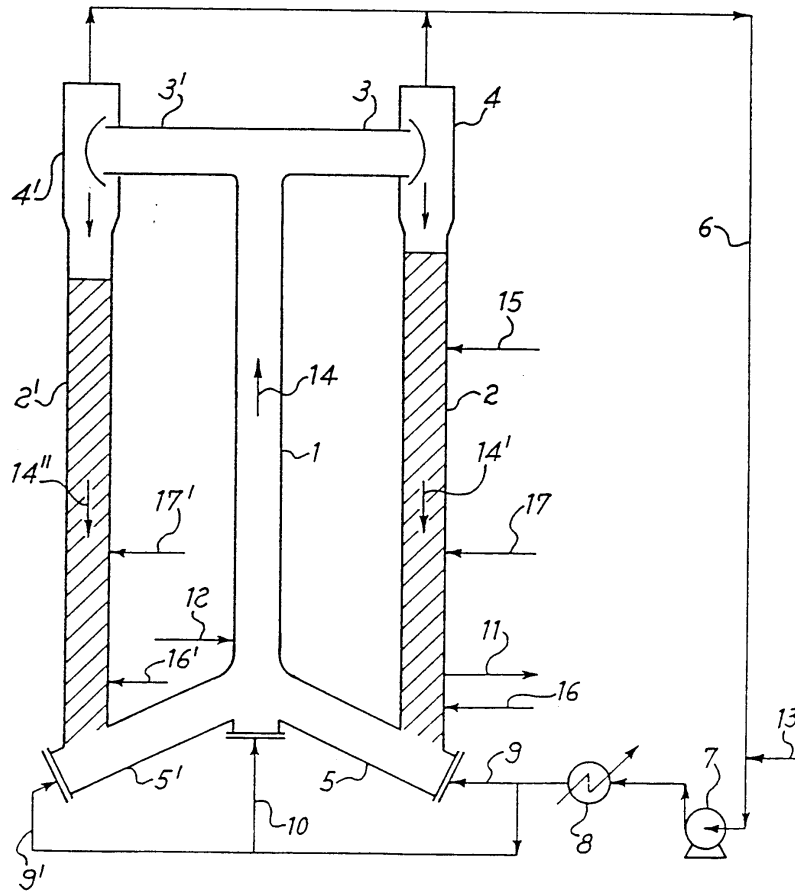
삭제

도면

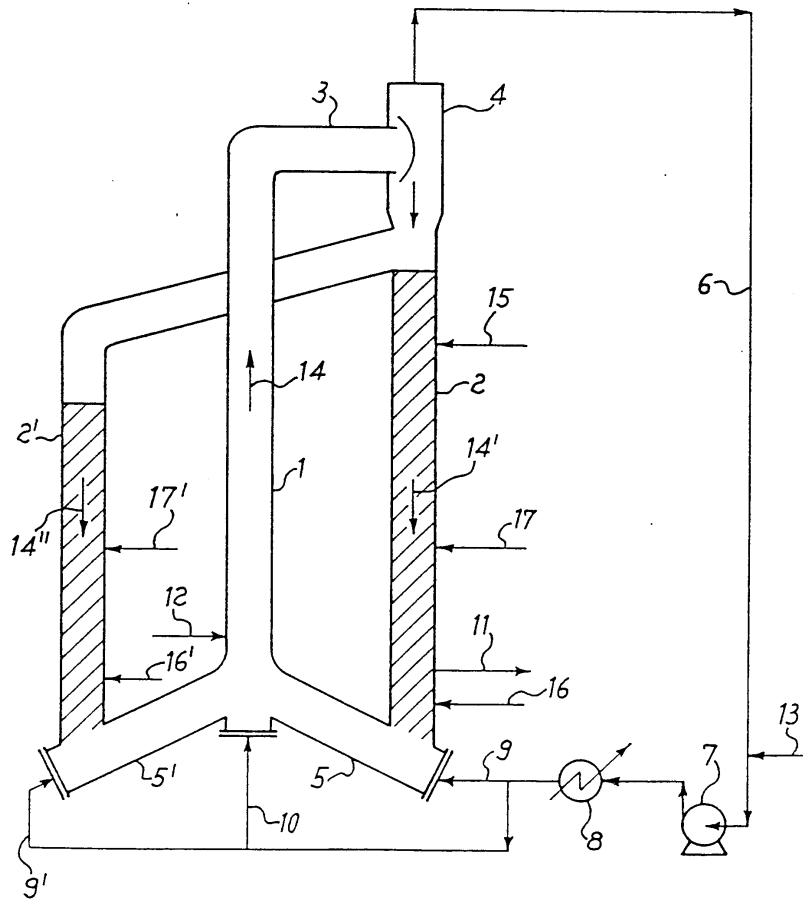
도면1



도면2



도면3



도면4

