(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C08F 2/00 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년05월25일
(11) 등록번호 10-0721746
(24) 등록일자 2007년05월18일

(21) 출원번호	10-2002-7011618	(65) 공개번호	10-2002-0079939
(22) 출원일자	2002년09월05일	(43) 공개일자	2002년10월19일
심사청구일자	2006년02월20일		
번역문 제출일자	2002년09월05일		
(86) 국제출원번호	PCT/GB2001/000920	(87) 국제공개번호	WO 2001/66610
국제출원일자	2001년03월02일	국제공개일자	2001년09월13일

(81) 지정국 국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 인도, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 콜롬비아,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

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

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 00430010.9 2000년03월06일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자 이네오스 유럽 리미티드
영국 햄프셔 에스오43 7에프지 린드허스트 채플 레인 호크스리스

(72) 발명자 리나스쟝-리샤르
프랑스에프-13008마르세이유뤼빠라디500

셀로쟝-루왁
프랑스에프-13960소쎄레뻬뤼다리우스밀로8-21

(74) 대리인 특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌
EP 452878
KR 1991-18421
US 532178

심사관 : 이상우

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 올레핀 중합 동안 시팅 및 응집체를 감소시키는 방법

(57) 요약

본 발명은 올레핀의 중합 동안, 특히 올레핀의 유동층 기체상 중합 동안 시팅 또는 응집체를 감소/억제시키는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 올레핀의 중합 동안 발생하는 생성물 등급 전이 및/또는 촉매 전이 동안 시팅 또는 응집체를 감소/억제시키는 방법에 관한 것이다.

대표도

도 2

특허청구의 범위

청구항 1.

올레핀의 유동층 기체상 중합 동안에 제조되는 2 개의 상이한 중합체 생성물 사이의 전이 동안 시팅 또는 응집체를 감소/억제시키는 방법으로,

여기서, 전이 중합체 AB (d_{AB}, MI_{AB}) 는 중합체 A (온도 T_A 하에서 생성되는 소결 온도 T_{SA}, 용융 지수 MI_A 및 밀도 d_A 를 가짐) 및 중합체 B (소결 온도 T_{SB}, 용융 지수 MI_B 및 밀도 d_B 를 가짐) 사이의 상기 전이 동안에 형성되고,

d_B 는 d_A 보다 더 크고,

MI_B 는 MI_A 와 동일하거나 또는 더 낮으며,

작업 온도를 조절하여 전이 전체를 통틀어서 중합체 입자를 그의 고온 최적 작업창 내에 유지시키는 것을 특징으로 하는 방법으로, 하기 단계가 이어지는 방법 :

1. 시트 형성을 모니터링함,

2. $[0.5 * (T_A + T_{SB})]$ 이상이고 (형성된 중합체의 소결 온도 - 2℃) 보다 낮은 T_{X1} 값으로 중합 온도를 증가시킴,

3. 시트가 형성되면, $[0.5 * (T_{X1} + T_{SB})]$ 초과이고 (형성된 중합체의 소결 온도 - 2℃) 보다 낮은 T_{X2} 값으로 온도를 계속 증가시킴, 및

4. 시트가 형성되지 않으면, 실제 중합 온도는 전이 중합체 AB 의 고온 최적 작업창의 일부가 됨.

청구항 2.

올레핀의 유동층 기체상 중합 동안에 제조되는 2 개의 상이한 중합체 생성물 사이의 전이 동안 시팅 또는 응집체를 감소/억제시키는 방법으로,

여기서, 전이 중합체 AB (d_{AB}, MI_{AB}) 는 중합체 A (온도 T_A 하에서 생성되는 소결 온도 T_{SA}, 용융 지수 MI_A 및 밀도 d_A 를 가짐) 및 중합체 B (소결 온도 T_{SB}, 용융 지수 MI_B 및 밀도 d_B 를 가짐) 사이의 상기 전이 동안에 형성되고,

d_B 는 d_A 보다 더 작고,

MI_B 는 MI_A 와 동일하거나 또는 더 높으며,

작업 온도를 조절하여 전이 전체를 통틀어서 중합체 입자를 그의 고온 최적 작업창 내에 유지시키는 것을 특징으로 하는 방법으로, 하기 단계가 이어지는 방법 :

1. 시트 형성을 모니터링함,

2. [T_{SB} - 1.2 * (T_{SA} - T_A)] 이상이고 (형성된 중합체의 소결 온도 - 2℃) 보다 낮은 T_{Y1} 값으로 중합 온도를 감소시킴,

3. 시트가 형성되면, [0.5 * (T_{Y1} + T_{SB})] 이상이고 (형성된 중합체의 소결 온도 - 2℃) 보다 낮은 T_{Y2} 값으로 중합 온도를 증가시킴, 및

4. 시트가 형성되지 않으면, 실제 중합 온도는 전이 중합체 AB 의 고온 최적 작업창의 일부가 됨.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 중합체는 에틸렌 및/또는 프로필렌 및/또는 부텐의 공중합체로부터 선택되는 폴리올레핀인 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 중합체는 부텐-1 및/또는 헥센-1 및/또는 4-메틸-펜텐-1 과 에틸렌의 공중합체인 방법.

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

명세서

본 발명은 올레핀의 중합 동안, 특히 올레핀의 유동층 기체상 중합 동안 시팅(sheeting) 또는 응집체를 감소/억제시키는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 올레핀의 중합동안 발생하는 생성물 등급 전이 및/또는 촉매 전이 동안 시팅 또는 응집체를 감소/억제시키는 방법에 관한 것이다.

기체상에서의 올레핀의 공중합 방법은 당업계에 주지되어 있다. 이같은 방법은 예를 들어 기체성 단량체 및 공단량체를 폴리올레핀 및 중합용 촉매를 포함하는 교반층 및/또는 기체 유동층 내로 도입함으로써 수행될 수 있다.

올레핀의 기체 유동층 중합에서, 중합은 기체성 반응 단량체를 포함하는 상승 기체 스트림에 의해 중합체 입자의 층이 유동 상태로 유지되는 유동층 반응기 내에서 수행된다. 이같은 중합의 개시에는 일반적으로 제조하고자 하는 중합체와 유사한 중합체 입자의 층이 사용된다. 중합 동안, 단량체의 촉매적 중합에 의해 새로운 중합체가 생성되고, 중합체 생성물이 배출되어 층이 다소 일정한 부피로 유지된다. 공업적으로 유리한 방법에는 유동화 기체를 층에 분포시키고 기체 공급이 중단되었을 때 층에 대한 지지체로서 작용하는 유동화 그리드 (grid)가 사용된다. 제조된 중합체는 일반적으로 유동화 그리드에 가깝게 반응기의 하부에 배열된 방출 도관을 통해 반응기로부터 배출된다. 유동층은 성장 중합체 입자의 층으로 이루어진다. 이러한 층은 유동화 기체의 반응기 기저부로부터의 연속적인 상향 흐름에 의해 유동화 상태로 유지된다.

올레핀의 중합은 발열반응이고, 따라서 층을 냉각시키는 수단을 제공하여 중합열을 제거하는 것이 필요하다. 이같은 냉각이 없으면, 층의 온도가 증가할 것이고, 예를 들어, 촉매가 불활성이 되거나 층이 융합하기 시작한다. 올레핀의 유동층 중합에서, 중합열의 바람직한 제거 방법은, 중합 반응기에 원하는 중합 온도보다 낮은 온도의 기체, 유동화 기체를 공급하고, 기체를 유동층에 통과시켜 중합열을 밖으로 전도시키고, 반응기로부터 기체를 제거하여, 이를 외부 열 교환기를 통해 통과시킴으로써 냉각시키고, 층에 재순환시킴에 의한 것이다. 재순환 기체의 온도는 유동층을 원하는 중합 온도로 유지시키도록 열 교환기에서 조절될 수 있다. 알파 올레핀의 이러한 중합 방법에서, 재순환 기체는 일반적으로 단량체 및 공단량체 올레핀을 선택적으로는 예를 들어 불활성 희석 기체 예컨대 질소 또는 기체성 사슬 이동제 예컨대 수소와 함께 포함한다. 따라서, 재순환 기체는 단량체를 층에 공급하고, 층을 유동화시키고, 층을 원하는 온도로 유지시키는 역할을 한다. 중합 반응에 의해 소비되는 단량체는 일반적으로 보충 기체 또는 액체를 중합 영역 또는 반응 루프에 첨가함으로써 대체된다.

기체 유동층 중합 반응기는 전형적으로 최적의 생산율로 중합체에 대해 원하는 용융지수 및 밀도를 달성하도록 조절된다. 중합 반응기 내의 조건은, 궁극적으로 층 불안정 및 반응을 종결시키고 반응기를 정지시킬 필요성을 초래할 수 있는 응집체 및/또는 시트 형성의 위험을 감소시키기 위해 주의깊게 조절되어야 한다. 이것이, 상업적 규모의 반응기들이 입증된 안정한 작업 영역 내에서 잘 작동되도록 고안되고 반응기들이 주의깊게 제한된 방식으로 사용되는 이유이다.

통상적이고 안전한 작업 제한 내에서도, 새롭고 개선된 작업 조건을 발견하려면, 추가적인 어려움 및 불확실성이 부가되어 조절이 복잡하다.

무엇이 응집체 또는 시팅을 야기하는가에 대해서는 일반적으로 허용되는 견해가 없다. 응집체 또는 시트는, 예를 들어, 중합 온도가 중합체 소결 온도에 너무 근접한 경우 또는 중합체 입자가 과도하게 점성화되는 경우 형성될 수 있다. 활성이 매우 높은 미세 입자들은, 예를 들어, 중합 영역의 상부 고지에서, 유동층의 최상부를 향해 그리고 층 위쪽의 분말 이탈 영역에서, 농축하여 국소적인 열점 및 잠재적인 응집화 및/또는 시팅에 이를 수 있다.

본 발명에 따르면, 시팅 및 응집화 메카니즘의 완벽한 이해로 시팅 또는 응집화가 발생하지 않는 생성물 특이적 작업창을 개발하게 되었다. 비교예와 함께, 새롭게 개발된 작업창이 일반적이지 않고 "당업자"가 이전에는 기술이 극복한 바로 그 작업 문제에 부닥칠 우려 때문에 이같은 작업을 피했을 것이라는 것이 설명된다.

본 발명의 구현예는 반응 중합체 입자의 성질의 연구에서 이의 원천을 발견한다. 순간 입자 성질 (기계적, 물리적, 유전체적..)이 유계창 내에서 유지될 때 시팅 또는 응집화가 발생하지 않는다는 것을 발견하였다.

공업적 작업은 일반적으로 상이한 등급의 제조를 필요로 한다. 생성물 전이는 일반적으로 입자 성질에서의 차이에 상응한다. 본 발명의 한 구현예는 등급 전이 동안 임계 입자 성질의 변화를 제한하는 과정을 제안하는 것이다. 이는 작업 조건을 연속적으로 변화시켜 등급 전이 동안 입자 성질이 유계창 내에 남아 있도록 함으로써 수행된다.

응집체 또는 시팅은 고가의 생산 손실, 신뢰할 수 없는 공정, 설비 기능에 대한 강한 제한 및 세계적인 폴리올레핀 사업에 대한 상당한 손상을 초래한다.

본 발명은 제한이 시팅 또는 응집체인 경우 특정 등급에 대해 50 %까지 설비 용량을 증가시킨다.

응집체 또는 시팅의 형상은 크기 및 외관이 광범위하지만 이들은 일반적으로 대부분의 관점에서 유사하다. 응집화 또는 시팅의 가장 가능성 있는 이유 (분말 소결 온도에서 벗어나 작업하는 경우) 중 하나는 반응기 벽에서의 분말의 축적이다. 벽에 형성된 층은 수 마이크로미터 내지 수 센티미터 정도로 얇을 수 있는 것으로 여겨진다. 상응하는 시트 또는 응집체는 상당한 두께를 갖는다. 응집체의 길이는 수 센티미터 내지 수 미터로 다양할 수 있다.

반응기의 출구에서의 시각적인 관찰을 사용하여 시트 또는 응집체의 존재를 모니터링할 수 있다. 온도 프로브 또한 시트 또는 응집체의 형성을 모니터링할 수 있다. 프로브는 반응기의 절연체 (사용된 경우) 내지 반응기의 중심 사이의 임의의 위치에 있을 수 있다. 온도 프로브의 분석은 시트 또는 응집체 형성의 우수한 지표인 것으로 여겨진다. 벽 온도에서의 놀라운 저하는 입자가 부착하여 벌크 온도로부터 가능성 있는 절연 효과를 야기했음을 가리킨다. 20 ℃ 초과 (종종 35 ℃)까지의 수 도의 편차가 종종 관찰된다. 스킨 온도가 상승하기 시작하는 경우, 이는 벽에 분말의 반응층이 존재함을 가리킨다. 상응하는 영역은 열 전달이 제한되어, 이같은 경우 종종 응집체 폭풍을 초래한다. 또다른 매우 유리한 모니터링 도구는 반응기의 표면에 위치한 광학섬유로 이루어지고; 이들의 예는 프랑스 특허 출원 제 0007196 호 (2000년 6월 6일 출원, BP Chemicals SNC)에서 발견될 수 있다.

또한, 벽에서의 분말 층 (융합 또는 비융합)은 반응기 내로 떨어질 수 있을 것으로 여겨진다. 이는 유동화 패턴 (압력 프로브)의 명백한 붕괴에 의해 관찰된다.

시팅 또는 응집화가 발생하는 경우, 공업적 경험 (및 이론)은 응집화가 정지될 때까지 작업 온도를 감소시킬 것을 교시하고 있다. 이러한 과정은 기본적이고, 일반적으로 작업자에 의해 사용된다. 그러나, 이는 문제의 근원을 해결하지 못하고, 응집체가 나중에, 특히 등급 전이 동안에 다시 나타날 수 있다. 저온 공정은 또한 열교환 제한에 관해 불리하다.

20년 이상 동안의 문헌은 층 내의 정전기가 벽에서의 응집화에 대한 기여인자라고 지적한다. 그러나, 문헌에 개시된 종래 기술 방법의 분석은 전적으로 오염 문제를 나타내지 않는 너무 많은 인자에 의해 정전기 측정 도구 그자체가 영향을 받기 때문에 정전기 측정에 기초한 설비 조절이 공업적으로 만족스럽지 않음을 입증하려는 경향이 있다.

이러한 관점에서, 본 발명은 응집화 또는 시팅의 문제가 정전기 문제와 상관없이 해결될 수 있음을 나타낸다.

시팅 또는 응집화과 관련된 생산 손실, 다운시간, 반응기 세정 및 기타 문제는 높은 비율의 계획되지 않은 반응기 다운시간에 기여한다. 따라서, 응집화/시팅 조절의 부가적인 방법을 제공하는 것이 계속 요구된다.

따라서, 본 발명은 올레핀의 중합 동안, 특히 올레핀의 유동층 기체상 중합 동안 시팅 또는 응집체를 감소/억제시키는 방법을 제공한다. 특히, 본 발명은 개시, 전이 및 안정 상태 올레핀 중합 동안 시팅 또는 응집체를 감소/억제시키는 방법에 관한 것이다.

이러한 단락은 본 발명에 따라 중합체 입자 성질에 대한 최적 작업창을 정의하기 위해 사용된 접근법을 요약한다.

출원인은 공업적 공정에서의 다수의 등급 전이 및 개시 절차가 순간 입자 성질에서의 격렬한 변화를 특징으로 하고 이는 반응기 벽에서의 응집체 및/또는 시팅에 이른다는 것을 발견하였다.

개선된 몬테-카를로 (Monte-Carlo) 접근법을 기초로 한 유동층의 확률 모델을 구축하여 잠재적인 응집화 메카니즘을 이해하는 것을 도왔다.

천만 입자의 대표적인 세트의 거동을 시뮬레이팅하여 과열 입자, 즉 표면 온도가 소결 온도 (즉 융점보다 약간 낮고 중합체 분말이 응집하기 시작하는 온도를 나타내는 온도)보다 높은 입자의 양을 평가하였다. 본 발명의 상세한 설명 및 첨부된 청구항의 목적을 위해, 반응기 작업 조건 하에서의 중합체 분말의 소결 온도는 중합체 분말의 제조에서 사용되는 반응기 재순환 기체와 동일한 조성을 갖는 기체와 접촉된 상기 중합체 분말의 층이 유동화 속도가 미세입자 비말동반 제한을 고려하여 최대일 때 소결하여 응집체를 형성하는 온도이다. 소결 온도는 수지 밀도의 감소, 용융 지수의 증가 및 용해된 단량체 양의 증가에 따라 감소한다.

입자 온도는 입자 수준에서의 열전달식을 해결함으로써 추정된다. 이러한 방법에서 수반되는 기초적인 메카니즘은 2 개의 카테고리로 나뉠 수 있다: 열생성을 초래하는 메카니즘 (잘 정량된 키네틱에 의존하는 중합 반응) 및 열 전달을 좌우하는 식.

열생성은 공지된 반응 키네틱을 기초로 잘 정량되고, 준안정 상태 평균 값 주변의 주요 변수 (예컨대 반응물의 부분압, 활성 부위의 초기 농도, 불순물 수준..)의 통계적 분산을 사용하여 확률적 접근법으로 유동층 반응기의 복잡성을 기술한다. 이러한 방법으로 반응기 내 반응 입자의 대표적인 세트가 생성된다 (10^7).

열 전달 정량화는 수반되는 상이한 메카니즘 간의 경쟁으로 인하여 정량하기가 더욱 복잡하다: 각각의 입자에 대해, 입자 수준에서의 국소적인 기체 속도 (입자 크기 및 반응기 내에서의 위치에 주로 좌우됨), 입자 표면에서의 액체의 증발 (액체 주입 모드, 예를 들어 응축 모드로) 및 기체 조성, 압력 및 온도를 고려함으로써 열 전달을 정량한다. 열 생성에 대한 것과 같이, 확률적 접근법을 사용하여 유동층 거동을 시뮬레이팅한다.

도 2는 과열 입자의 질량 백분율이 증가하는 중합 온도에 대해 제공된, 기체상 중합 공정에 대해 수득된 전형적인 결과를 나타낸다.

매우 높은 중합 온도에서, 작업은 분말의 소결 온도에 너무 근접하고 입자들이 대규모로 응집한다. 작업은 매우 불안정하고 전제 층의 응집화의 위험이 높다. 작업자는 이러한 위험을 지속적으로 인식하고, 분말 소결 제한으로부터 멀도록, 즉 "일반적인 작업창" 내로 유지시킨다.

그러나, 전형적인 과열/온도 곡선은 또한 응집체가 낮은 온도에서도 형성될 수 있다는 것을 가리키고, 온도가 여전히 높지만 응집화 또는 시팅의 위험이 매우 낮은 국소적인 최소한도의 존재를 지적한다.

상응하는 작업창은 응집체/시팅이 없는 최적 작업창이고 (도 2의 우측에 표시됨), 이는 또한 고온 최적 작업창으로 불린다.

실제로, 고온에서의 응집화의 위험을 인식하고 있는 작업자들은 상당한 안전성 마진으로 소결 온도보다 훨씬 낮은 온도에서 작업하는 것을 선호한다. 분말 소결 제한을 마주칠 우려로 작업 온도를 증가시키는 것에 대한 저항이 당업계에 있다는 것이 명백하다. 그러나, 본 발명은 이러한 자연적인 경향에 반해 작용함으로써, 즉 작업온도를 증가시킴으로써, 응집화/시팅 위험을 감소 및/또는 제거시키면서 중합을 유리하게 조절할 수 있다는 것을 입증하였다.

따라서, 본 발명의 목적은 올레핀의 중합 동안 시팅 또는 응집체를 감소/억제시키는 방법으로, 작업 온도를 조절하여 중합 동안 중합체 입자를 이의 고온 최적 작업창 내에 유지시키는 것을 특징으로 하는 방법을 제공하는 것이다.

실제로, 일단 당업자가 상기 최적 작업창의 존재를 인식하면, 설비, 특히 작업 온도를 중합체 입자가 상기 최적 작업창 내에 남아 있도록 조절할 수 있다.

이러한 방법은 올레핀의 유동층 기체상 중합 동안, 특히 개시 및 전이 동안, 더욱 바람직하게는 생성물 등급 전이 동안 바람직하게 적용된다.

이론에 제한되지 않고, 저온에서의 시팅/응집화의 증가하는 위험의 실재에 대한 설명은 순간 반응 입자 성질과 관련되어 있다. 실제로, 온도는 순간 입자 성질 (기계적, 물리적 및 유전체적)에 매우 영향을 미친다. 입자 온도가 감소하는 경우 (이는 중합 온도를 감소시킴으로써 이루어질 수 있음), 입자는 더욱 취성이 되고, 표면 성질이 개질된다.

저온에서, 미분 및 마이크로-미분의 생성이 철저하게 증가한다. 미분 분획이 낮은 질량 백분율을 나타내지만, 이는 이들의 작은 크기로 인해 반응기 벽에 부착되기 쉬운 상당수의 입자를 나타낸다.

역으로, 작업 온도를 조절하여 중합 동안 고온창 내에 유지시키는 경우, (마이크로-)미분 생성이 상기 (마이크로-)미분의 존재가 어떠한 비가역적 응집화 현상도 동반하지 않은 수준으로 저하될 수 있다는 것이 뜻밖에 발견되었다.

유동층에 대한 확률적 모델은 응집체 또는 시팅이 열 교환이 제한되는 경우 형성된다는 단순한 사실을 또한 지적하였다. 이러한 경우, 과열 입자의 분획은 작업 변수 예컨대 응축률, 유동화 속도, 중합률 (생성되는 열) 및 예비중합체 또는 촉매 미분에 매우 의존적이다. 반면에, 입자 성질에 대한 최적창에서 작업하는 경우, 열 교환은 제한적이지 않고, 상기 언급된 작업 조건은 과열 입자의 분획에 동일한 정도로 영향을 미치지 않는다. 이러한 경우, 설비 성능이 촉매 생산성 및 생산률을 압박함으로써 증가될 수 있다 (도 3).

언급될 마지막 관찰은 소위 "저온창 (도 2의 좌측)으로 불리는 가장 일반적으로 사용되는 작업창에 관한 것이다. 이는 작업 온도가 충분히 낮아 분말이 벽에 축적되지만 입자 과열을 조절할 수 있도록 남아 있는 경우에 해당된다. 이러한 작업창은 준안정한 것으로 간주될 수 있다. 이는 일반적으로 사용되는 작업창이긴 하지만, 많은 면에서 최적화되지 않음을 발견하였다: 열교환 용량이 제한되고, 작업 조건이 변하거나 생산률이 증가하면, 그리고 입자 성질이 현저히 변하는 등급 전이 동안 대부분, 응집체 또는 시팅이 형성될 수 있다.

하기 실시예에서 상세히 설명되는 본 발명의 또다른 목적은 올레핀의 중합 동안 제조되는 두 개의 상이한 중합체 생성물 간의 전이 동안 시팅 또는 응집체를 감소/억제시키는 방법으로, 작업 온도를 조절하여 전이 동안 중합체 입자를 이의 고온 최적 작업창 내에 유지시키는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.

상응하는 현상을 더욱 분석하기 위하여, 기준을 사용하여 실시간으로 입자 성질의 변화, 즉 순간 입자 성질을 파악하였다.

중요하게 간주되는 입자 성질은 하기와 같다: 인성, 취성, 결정성, 전도성, 연화 온도, 및 소결 온도.

상이한 가능성 중에서, 조합된 기준을 하기 이유로 선택하였다:

■ 중합체 결정성에 따라 변한다

■ 중합체 유전체성의 표지이다

■ 기계적 성질 (인장 강도)로부터 유래된다.

기준의 일반적인 형태는 하기와 같다:

Crit = f (성질 모델 1, 성질 모델 2, ...)

응집체/시팅이 없는 작업창을 모니터링하기 위한 온라인 기준을 구축하기 위해 구조/성질 모델을 사용하여 수지 성질을 실시간으로 예상한다.

수지 성질은 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 같은 단순한 중합체인 경우 비교적 단순한 수지 분자 구조로부터 예상된다.

하기 기술에서, 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE) 및 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)의 예가 적용될 것이다. 그러나, 정의된 기준의 일반성이 넓은 범위의 응용에 적용가능하다는 것이 명백하다.

LLDPE/HDPE에 대한 분자 구조

이러한 경우에서의 단순한 분자 구조는 평균 중합체 사슬 길이, 사슬 길이의 분산 (다분산성), 짧은 사슬 분지의 유형 (공단량체의 유형), 짧은 사슬 분지의 양, 짧은 사슬 분지 분포, 및 긴 사슬 분지의 크기 및 양에 의해 기술될 수 있다.

실제로, 고려되는 생성물의 범위가 한정되어 있는 경우 (예를 들어 특정 촉매 유형 또는 심지어는 특정 공단량체), 수지 성질을 충분한 정확도로 예상하기 위해 모든 이러한 정보가 필요하지는 않다. 제한된 세트의 관련 변수가 이러한 경우 매우 충분한 것으로 발견되었다. 실제로, 프로세스 모니터링의 관점에서, 수지 분자 구조의 가장 간단한 기술이 매우 바람직하다: 주어진 촉매 및 공단량체 유형에 대해 고려되어야할 제 1 변수는 평균 중합체 사슬 길이 및 공단량체의 양이다. 따라서, 가장 간단한 접근법은 용융 지수 (평균 분자량) 및 밀도 (공단량체의 양)를 사용하여 수지 분자 구조에서의 변화를 기술하는 것이다. 기준 "Crit"은 상이한 공단량체 유형 및 촉매의 세부사항에 좌우될 것이다.

구조/성질 접근법에서의 가장 어려운 것은 반응 조건에서의 입자 성질의 예상이다.

이러한 문제는 가장 민감한 변수의 효과만을 정량함으로써 프로세스 모니터링 관점으로부터 해결되었다. 이들은 공업적 작업에서의 일반적인 범위의 변화에서 입자 성질에 대해 큰 영향을 갖는 변수들이다. 예를 들어, 기준 "Crit"은 높은 중합률에서 작업되는 설비를 특수화시키기 위해 개질될 것이다. 실제로, 높은 중합률은 입자 성질에 대해 중요한 변수인 입자 온도를 통해 입자 성질에 영향을 미칠 것이다. 그러나, 이러한 변수의 효과가 제 2 순위이면, 이를 더욱 상세한 모델 내에 혼입시키는 것이 필수적이지 않다.

구조/성질 모델의 예: 입자 인장 강도

이러한 예에서, 소위 "입자 인장 강도" 성질을 수지 분자 구조 (이러한 경우 용융 지수 및 밀도)로부터 예상한다. 이는 중합 온도에서의 수지 인장 강도의 외삽이다.

주입 성형 시료 (ASTM D638-89 호)에 대해 수행된 인장 강도의 측정으로부터 모델을 구축한다. 150 초과의 샘플을 광범위한 밀도 및 용융 지수를 포함하여 테스트하였다. 예상값과 측정값 간의 비교를 RIGIDEX™ 생성물 유형에 대한 도 1 에 제공한다.

이같은 모델이 입수가능하여, 반응기 내의 입자 성질을 용융 지수 및 밀도의 실시간 예상을 통해 온라인으로 모니터링할 수 있다. 응집화 메카니즘에 수반되는 임계적 입자 성질은 소정의 시간에서의 반응 조건에서 순간적으로 형성되는 수지의 성질에 상응하는 소위 "순간 성질"이라는 것이 언급되어야 한다. "순간 성질"은 유동층에서 연속적으로 형성되는 상이한 수지들의 혼합물에 상응하는 펠렛 성질 (평균화 효과)과 상이하다. "순간 성질"은 작업 변수로부터 분말 성질을 예상할 수 있는 정확한 프로세스 모델의 사용을 필요로 한다.

상기를 고려하여, 본 발명의 또다른 구현예는 올레핀의 중합 동안 시팅 또는 응집체를 감소/억제시키는 효과적인 방법으로, 상기 기준 "Crit"이 고온 최적화 작업창에 해당되는 유계창 내에서 유지되는 것을 특징으로 하는 방법을 제공하는 것이다.

따라서, 최적 작업창은 순간 입자 성질, 바람직하게는 기계적 성질, 예를 들어 상기 기술된 인장 강도를 조절함으로써 달성될 수 있다.

본 발명의 목적은 따라서 올레핀의 중합 동안 시팅 또는 응집체를 감소/억제시키는 방법으로, 중합 동안 형성된 성장 중합체 입자의 순간 성질이 (마이크로-)미분의 생성을 통한 응집체의 비가역적 형성이 없도록 유지되는 것을 특징으로 하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 추가적인 목적은 올레핀의 중합 동안 제조되는 두 개의 상이한 중합체 생성물 간의 전이 동안 시팅 또는 응집체를 감소/억제시키는 방법으로, 전이 동안 형성된 성장 중합체 입자의 순간 성질이 (마이크로-)미분의 생성을 통한 응집체의 비가역적 형성이 없도록 유지되는 것을 특징으로 하는 방법을 제공하는 것이다.

실제로, 일단 당업자가 본 발명에 따른 고온 최적 작업창, 즉 (마이크로-)미분의 생성을 통한 응집체의 비가역적 형성이 없는 곳의 존재를 인식하면, 성장 중합체 입자의 순간 성질을 이의 안전한 최적화창 내에 유지시키기 위하여 모든 필요한 단계를 자동적으로 취할 것이다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 그리고 상기 설명된 바와 같이, 성장 중합체 입자의 순간 성질을 구조/성질 모델을 사용하여 예상한다.

본 발명의 또다른 구현예에 따르면, 순간 성질은 성장 중합체의 기계적 성질이다.

본 발명의 추가적인 바람직한 구현예에 따르면, 순간 성질은 이의 안전한 최적화창 내에 유지되는 성장 중합체 입자의 순간 인장 강도이다.

중합률 및 유동화 속도는 이러한 기준에 약간의 영향을 미칠 수 있다.

예를 들어, 인장 강도 성질 기준의 경우에, 유동층 중합에 대하여 응축이 사용되는 경우, 또는 키네틱이 좀더 부드럽고 유동화 속도가 더 높은 경우, 작업창은 폭이 더 넓고 따라서 최적 작업창이 기준의 더 높은 값에 상응한다.

소결 온도에 근접한 온도에서, 기준은 급속히 감소하여 입자의 연화 및 기계적 인성 (및 취성)의 손실을 고려한다.

본 발명에 따른 주요 이점 중의 하나는 최적 작업창, 특히 최적 온도를 결정하도록 하여 올레핀의 중합, 바람직하게는 올레핀의 유동층 기체상 중합 동안, 특히 중합체 생성물 전이 동안 시팅 또는 응집체를 피하도록 하는 실용적인 도구를 당업자가 그의 임의로 갖는다는 것이다.

특히, 일단 당업자가 한 중합체 등급을 상기 최적 작업창에서 제조할 수 있으면, 즉 상기 순간 입자 성질 기준을 만족시키는 위치에 있으면, 실시예에 개시되는 바와 같이, 작업 온도의 조절을 통해 상기 기준을 다소 동일한 값으로 유지시킴으로써 자동적으로 중합체 등급 전이를 또한 효과적으로 진행시킬 수 있다.

본 발명의 또다른 구현예는 작업 온도 A (T_A)에서 제조된 밀도 A (d_A), 용융지수 A (MI_A) 및 소결 온도 T_{SA}를 갖는 중합체 A의 고온 최적 작업창의 대안적인 결정 방법으로, 하기 단계를 특징으로 하는 방법을 제공하는 것이다:

1. 시트 형성을 모니터링함

2. 시트가 형성되면, [0.5 * (T_A + T_{SA})] 이상이고 (형성된 중합체의 소결 온도 - 2 ℃)보다 낮은 T_X 값으로 온도를 증가시킴

3. 시트가 형성되지 않으면, 실제 중합 온도는 현존 중합 조건 하에 중합체 A의 고온 최적 작업창의 일부가 됨.

선택적으로, 단계 2 직전 또는 직후에, 시트 형성 프로세스가 효율적으로 조절될 수 없으면, 완전한 중합 정지 프로세스로 진행시키고, T_A 이상, 바람직하게는 T_X 이상의 온도에서 중합을 다시 시작시킨다.

본 발명의 추가적인 구현예는 전이 중합체 AB (d_{AB}, MI_{AB})가 형성되는 중합체 A (d_A, MI_A, 소결 온도 T_{SA}, 온도 T_A 미만에서 제조됨)와 중합체 B (d_B, MI_B, 소결 온도 T_{SB}) 간의 전이 동안 전이 중합체 AB의 최적 작업창의 대안적인 결정 방법으로, 하기 단계를 특징으로 하는 방법을 제공하는 것이다:

1. 시트 형성을 모니터링함

2. $d_B > d_A$이고 $MI_B \leq MI_A$이면, [0.5 * (T_A + T_{SB})] 이상이고 (형성된 중합체의 소결 온도 - 2 ℃)보다 낮은 T_{X1} 값으로 중합 온도를 증가시킴

3. 시트가 형성되면, [0.5 * (T_{X1} + T_{SB})]보다 높고 (형성된 중합체의 소결 온도 - 2 ℃)보다 낮은 T_{X2} 값으로 온도를 계속 증가시킴

4. 시트가 형성되지 않으면, 실제 중합 온도는 현존 중합 조건 하에 전이 중합체 AB의 고온 최적 작업창의 일부가 됨.

선택적으로, 단계 3을 식에서 T_{X1}을 T_{X2}로 대체하여 반복할 수 있다.

선택적으로, 단계 2 직전 또는 직후에, 시트 형성 프로세스가 효율적으로 조절될 수 없으면, 완전한 중합 정지 프로세스로 진행시키고, T_{X1} 이상의 온도에서 중합을 다시 시작시킨다.

일단 상기 전이 프로세스가 완결되고 중합체 B의 d_B MI_B 값이 도달되면, 즉 중합체 B가 시트 없이 성공적으로 제조되면, 실제 중합 온도는 현존 중합 조건 하에 중합체 B의 고온 최적 작업창의 일부가 된다.

본 발명의 추가적인 구현예는 상기 전이 중합체 AB (d_{AB}, MI_{AB})가 형성되는 중합체 A (d_A, MI_A, 소결 온도 T_{SA}, 온도 T_A에서 제조됨)와 중합체 B (d_B, MI_B, 소결 온도 T_{SB}) 간의 전이 동안 전이 중합체 AB의 최적 작업창의 대안적인 결정 방법으로, 하기 단계를 특징으로 하는 방법을 제공하는 것이다:

1. 시트 형성을 모니터링함

2. $d_B < d_A$이고 $MI_B \geq MI_A$이면, [T_{SB} - 1.2 * (T_{SA} - T_A)] 이상이고 (형성된 중합체의 소결 온도 - 2 ℃)보다 낮은 T_{Y1} 값으로 중합 온도를 감소시킴

3. 시트가 형성되면, [0.5 * (T_{Y1} + T_{SB})] 이상이고 (형성된 중합체의 소결 온도 - 2 ℃)보다 낮은 T_{Y2} 값으로 중합 온도를 증가시킴

4. 시트가 형성되지 않으면, 실제 중합 온도는 현존 중합 조건 하에 전이 중합체 AB의 고온 최적 작업창의 일부가 됨.

본 발명에 따른 방법은 연속적 기체 유동층 프로세스에서의 중합체의 제조에 특히 적절하다.

본 발명에 따라 제조될 수 있는 중합체의 실례는 하기와 같다:

SBR (스티렌과 공중합된 부타디엔의 중합체),

ABS (아크릴로니트릴, 부타디엔 및 스티렌의 중합체),

니트릴 (아크릴로니트릴과 공중합된 부타디엔의 중합체),

부틸 (이소프렌과 공중합된 이소부틸렌의 중합체),

EPR (에틸렌과 프로필렌의 중합체),

EPDM (프로필렌 및 디엔 예컨대 헥사디엔, 디시클로펜타디엔 또는 에틸리덴 노르보르넨과 공중합된 에틸렌의 중합체),

에틸렌과 비닐트리메톡시 실란의 공중합체, 에틸렌과 하나 이상의 아크릴로니트릴, 말레산 에스테르, 비닐 아세테이트, 아크릴 및 메타크릴산 에스테르 등의 공중합체.

본 발명의 유리한 구현예에서, 중합체는 폴리올레핀, 바람직하게는 에틸렌 및/또는 프로필렌 및/또는 부텐의 공중합체이다. 본 발명의 방법에서 에틸렌 및/또는 프로필렌 및/또는 부텐과 조합되어 사용되는 바람직한 알파-올레핀은 탄소수가 4 내지 8인 것들이다. 그러나, 탄소수가 8 초과, 예를 들어 9 내지 40인 알파 올레핀 (예를 들어, 공액 디엔) 의 소량 또한 원한다면 사용할 수 있다. 따라서, 에틸렌 및/또는 프로필렌 및/또는 부텐과 하나 이상의 C_4-C_8 알파 올레핀의 공중합체를 제조할 수 있다. 바람직한 알파 올레핀은 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1 및 부타디엔이다. 1차 에틸렌 및/또는 프로필렌 단량체와 또는 C_4-C_8 단량체에 대한 부분적 대체물로서 공중합될 수 있는 고급 올레핀의 예는 데켄-1 및 에틸리덴 노르보르넨이다.

바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 방법은 에틸렌과 부텐-1 및/또는 헥센-1 및/또는 4MP-1의 공중합체 의한 기체 상에서의 폴리올레핀의 제조에 바람직하게 적용된다.

본 발명에 따른 방법을 사용하여 광범위한 중합체 생성물, 예를 들어, 에틸렌과 부텐-1, 4-메틸펜텐-1 또는 헥센-1 의 공중합체를 기재로 하는 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 및 예를 들어 에틸렌과 소량의 고급 알파 올레핀, 예를 들어, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1 또는 4-메틸펜텐-1 의 공중합체일 수 있는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)을 제조할 수 있다.

액체가 재순환 기체성 스트림으로부터 응축되는 경우, 이는 응축가능한 단량체, 예를 들어, 공단량체로 사용된 부텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1 또는 옥텐, 및/또는 선택적인 불활성의 응축가능한 액체, 예를 들어, 불활성 탄화수소(들), 예컨대 C_4-C_8 알칸(들) 또는 시클로알칸(들), 특히 부탄, 펜탄 또는 헥산일 수 있다.

본 발명의 방법은 0.5 내지 6 MPa의 절대 압력 및 30 내지 130℃의 온도에서의 올레핀의 중합에 특히 적절하다. 예를 들어, 사용된 촉매 및 원하는 중합체 성질에 따라, LLDPE 제조에 대해 온도는 적합하게는 75-110℃ 범위이고, HDPE에 대해 온도는 전형적으로 80-125℃ 이다.

바람직하게는 중합은 연속적으로 그자체로 공지된 기술에 따른 수직 유동층 반응기 및 유럽 특허 출원 EP-0 855 411, 프랑스 특허 제 2,207,145 호 또는 프랑스 특허 제 2,335,526 호에 기술된 것과 같은 장치 내에서 수행된다. 본 발명의 방법은 매우 큰 크기의 공업적 규모의 반응기에 특히 적절하다.

중합 반응은 전이금속의 화합물을 본질적으로 함유하는 고체 촉매 및 금속의 유기 화합물 (즉 유기금속 화합물, 예를 들어 알킬알루미늄 화합물)을 함유하는 공촉매로 구성되는, 지글러-나타 유형의 촉매 시스템의 존재 하에 수행될 수 있다. 고활성 촉매 시스템은 수년 동안 이미 공지되어 있고, 다량의 중합체를 비교적 짧은 시간 내에 생산시킬 수 있으며, 따라서 중합체로부터 촉매 잔류물을 제거하는 단계를 피할 수 있도록 한다. 이러한 고활성 촉매 시스템은 전이금속의 원자, 마그네슘 및 할로겐으로 본질적으로 구성되는 고체 촉매를 일반적으로 함유한다. 본 발명의 방법은 실리카 상에 지지된 지글러 촉매와의 사용에 적절하다. 본 발명의 방법은 공단량체 및 수소에 대해 경험된 특정 친화도 및 반응성의 관점에서 메탈로센 촉매와의 사용에도 특히 적절하다. 본 발명의 방법은 후전이금속 촉매, 즉 주기율표의 VIIIb 또는 Ib 족 (8-11족)과도 유리하게 적용될 수 있다. 특히 금속 Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 및 Pt가 바람직하고, 특히 Fe, Co 및 Ni 가 바람직하다. 후전이금속 착물은, 바람직하게는 질소 원자를 통해 금속에 배위된, 이좌배위자 또는 삼좌배위자 리간드를 함유할 수 있다. 예로서, WO96/23010에 개시된 착물들을 들 수 있다. 적절한 철 및/또는 코발트 착물 촉매 또한 WO98/27124 또는 WO99/12981에서 발견될 수 있다.

내화성 산화물 기재의 과립형 지지체와 회합되고 열처리로 활성화된 산화크롬으로 본질적으로 구성된 고활성 촉매를 사용하는 것이 또한 가능하다.

촉매는 상기 기술된 바와 같은 촉매의 보조로 예비중합 단계 동안 미리 제조된 예비중합체 분말의 형태로 적절하게 사용될 수 있다. 예비중합은 임의의 적절한 방법, 예를 들어, 배치식 공정, 반-연속 공정 또는 연속 공정이 사용되는 액체 탄화수소 희석물 내에서 또는 기체상에서의 중합에 의해 수행될 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 예시한다.

실시예

하기 실시예는 통상적인 유동층 반응기에서 수행하였다. 사용된 촉매는 지글러 유형의 티탄 기재 촉매 (지지되었거나 예비중합됨)이었다. 실시예에서 제조된 생성물은 에틸렌과 부텐, 및 에틸렌과 4-메틸-펜텐-1의 공중합체였다. 수소를 사슬 이동제로 사용하여 중합체의 용융지수를 조절하였다.

하기 실시예는 시팅/응집체가 없는 작업창의 모니터링의 예시이다. 이들은 순간 반응 입자 성질에 대한 유계창에 해당된다. 소정의 생성물에 대한 반응 입자 성질을 조절하기에 가장 민감한 변수는 작업 온도이다 (최종 펠렛 용융 지수 및 밀도는 각각의 생성물 유형에 따라 설정).

하기 실시예는 반응 입자 성질을 조절하기 위한 수단으로서의 작업 온도의 용도를 예시할 것이다. 제 1 실시예는 최적화 입자 성질창에서 벗어난 작업 조건의 예시이다. 이는 입자 성질이 최적 작업창 외부에 있을 때 반응기에서 (마이크로)미분의 생성을 통한 시트/응집체의 비가역적 형성을 예시하는 비교예이다.

제 2 실시예는 시팅 및 응집체를 피하기 위한 입자 성질의 최적 조절의 예시이다. 이러한 실시예는 실시예 1의 경우와 유사한 생성물 전이이다. 이러한 제 2 경우에, 온도는 최종 수지 성질 변화에 대해 보정하기 위해 조절된다. 이러한 제 2 실시예는 시팅/응집체가 없는 작업창에서의 연속적인 공정의 예시이다.

제 3 실시예는 WO99/02573에서 취한다. 이는 입자 성질 및 최종 수지 성질의 관점에서 제 2 실시예와 유사하다. 이러한 실시예는 등급 전이 동안 최적창 외부로 이동하는 입자 성질의 예시이다. 이러한 실시예에서, 준-안정성 창을 선택한다: 분말 축적 문제가 해결되지 않지만, 중합 온도는 벽의 분말층이 용융되지 않도록 감소된다.

비교예 1:

등급 전이 동안 최적창 외부로 이동하는 입자 성질

유동층 반응기를 0.926 밀도, 0.6 용융 지수 에틸렌/4-메틸-펜텐-1 공중합체에서 0.935 밀도, 0.5 용융 지수 에틸렌/4-메틸-펜텐-1 공중합체로 전이시켰다. 예비중합체 (지글러 티탄 기재 촉매)는 양 생성물에 대해 동일하였다. 층 온도는 밀도가 더 높은 생성물로의 전이 동안 86 ℃에서 83 ℃로 약간 감소하였다.

전이는 부드러웠지만 0.926 밀도, 0.6 용융 지수 물질을 0.935, 0.9 용융 지수 수지로 대체함에 따라, 벽에서의 분말의 융합층의 형성의 결과로 벽 온도가 반응기의 하부에서 정점에 도달하기 시작했다. 나중에 응집체가 배출 라인을 차단하기 시작했다.

이러한 경우에, 인장 강도 기준을 사용하여 순간 반응 입자 성질을 모니터링한다: 제 1 생성물 작업 조건은 최적 작업창 내의 입자 성질에 해당한다 (시팅 또는 응집체가 없음). 등급 전이 동안, 기준이 5.6에서 6.5로 증가하기 시작하고, 이는 최적창의 외부이다. 반응기 내의 순간적으로 형성된 중합체는 너무 취성이 되고, 미분 및 마이크로-미분이 형성되기 시작하였다. 이어서 분말이 벽에 축적되어 과열에 이르고, 이는 스킨 온도 프로브 및 시팅에서 관찰되었다.

하기 실시예에 예시되는 바와 같이, 최적창의 상한을 초과하는 입자 성질의 이러한 전형적인 문제는 중합 온도 (이러한 경우에는 95 ℃, 따라서 기준은 5.6)를 충분히 증가시킴으로써 영구적으로 해결되었다.

실시예 2:

등급 전이 동안 최적 작업창 내에 입자 성질을 유지시킨다.

유동층 반응기를 0.919 밀도, 0.9 용융 지수 에틸렌/부텐 공중합체에서 0.926 밀도, 0.75 용융 지수 에틸렌/부텐 공중합체로 전이시켰다. 예비중합체 (지글러 티탄 기재 촉매)는 비교예 1에서 사용된 것과 동일하였다. 층 온도는, 인장 강도 기준이 5.6에서 유지되는 비율로, 밀도가 더 높은 생성물로의 전이 동안 86 ℃에서 96 ℃로 증가하였다.

중합 온도가 증가되어 입자 성질이 최적창 내에 유지된다: 소결에 너무 근접하지 않고, 너무 취성/결정성이지 않음. 비교를 위해, 중합 온도가 전이 동안 86 ℃에서 유지되면, 기준은 6.7에 도달할 것이고 이는 입자 성질이 최적창의 상한을 한참 초과한 것을 가리킨다 (실시예 1에서와 유사).

이같은 전이 절차로, 입자 성질이 최적창 내에서 유지된다: 응집체/시팅이 발생하지 않고 스킨 온도 프로브가 이들의 베이스라인에서 유지되어 반응기 벽이 깨끗함을 가리킨다.

비교예 3:

입자 성질이 등급 전이 동안 최적창 외부로 이동한다.

이러한 실시예는 WO99/02573에서 취한다: 이 경우는 비교를 위해 선택된 이전의 실시예에 필적한다.

유동층 반응기를 0.917 밀도 (실시예 2의 0.919 대신), 0.6 용융 지수 (실시예 2의 0.9 대신) 에틸렌/헥센 공중합체에서 0.925 밀도 (실시예 2의 0.926 대신), 0.5 용융 지수 (실시예 2의 0.75 대신) 에틸렌/헥센 공중합체로 전이시켰다. 촉매 (지글러 티탄 기재)는 양 생성물에 대해 동일하였다. 층 온도는 밀도가 더 높은 생성물로의 전이 동안 86 ℃에서 91 ℃로 증가하였다.

동일한 인장 강도 기준을 사용하여 전이 동안 순간 입자 성질 변화를 모니터하였다: 제 1 생성물은 86 ℃에서 제조되었고 이는 5.5의 기준에 해당된다. 따라서 이러한 생성물은 최적 작업창 내에 있어 이러한 경우 시팅 또는 응집체가 생성되지 않았음을 설명한다. 제 2 생성물에 대해, 기준은 6.2에 도달했고 이는 입자 성질에 대한 최적창의 외부이다. 실제로, 5.6의 값은 97 ℃에서 작업할 것을 필요로 한다 (이전의 실시예에서 보고된 유사한 경우에 필적). 91 ℃에서, 입자 성질은 너무 취성이고 결정질이어서 벽에 분말층이 형성된다. 불행하게도 91 ℃에서, 분말층이 융합할 수 있어 시트가 형성되기 시작하기에 충분히 온도가 높다. 작업 온도를 낮추는 것은 층의 융합을 방지하지만 비적절한 입자 성질의 문제는 해결하지 못한다.

입자 표면 성질의 변화가 전이 동안 정전기 수준의 증가에 대한 이유일 것이다: 필름이 형성되기 시작하면, 추가적인 정전기가 생성되고, 작업 온도의 저하는 입자 성질 문제의 해결 없이 단지 이러한 현상을 정지시킬 뿐이다: 준안정 작업 조건이 앞서 기술된 모든 제한과 함께 도달된다: 열 전이 용량, 및 작업 변수 예컨대 응축, 유동화 속도, 중합률 및 시팅/ 응집화 문제에 대한 생산률에 대한 높은 민감성.

이러한 실시예는 시팅 및 응집체가 없는 작업창을 모니터링하기 위한 입자 성질 기준의 용도의 우수한 예시이다. 이는 이러한 창의 발견이 분말 소결 온도에 근접한 작업의 편견에 반하여 이동할 것을 요구하기 때문에 "당업자"에게 명백하지 않은 발전이라는 것을 강조한다. 최적 작업창을 결정하기 위해 사용된 기준은 안정-상태 작업에 대해서뿐만 아니라 전이 및 개시 동안 임의의 시간에서 최적창의 위치를 결정하므로 매우 강력한 것으로 입증되었다.

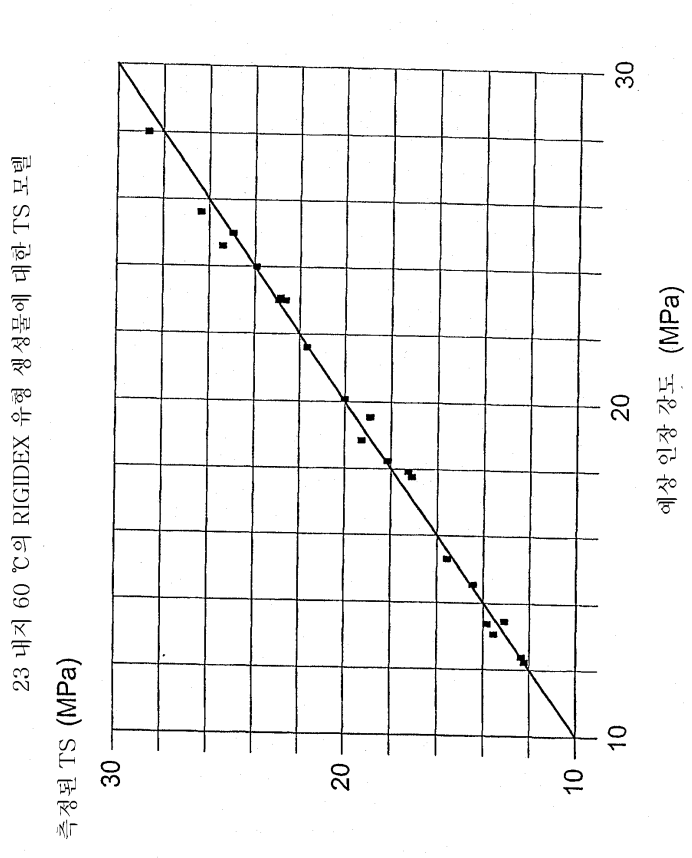
실시예 4

사용된 촉매는 메틸알루미녹산 (MAO)으로 활성화되고 실리카 (Crosfield 등급 ES70X) 상에 지지된 2,6-디아세틸피리딘 비스(2,4,6-트리메틸아닐)$FeCl_2$이었다. 이러한 촉매의 제조는 본원에 참고로 반영된 WO 99/46304에 상세히 기술되어 있다.

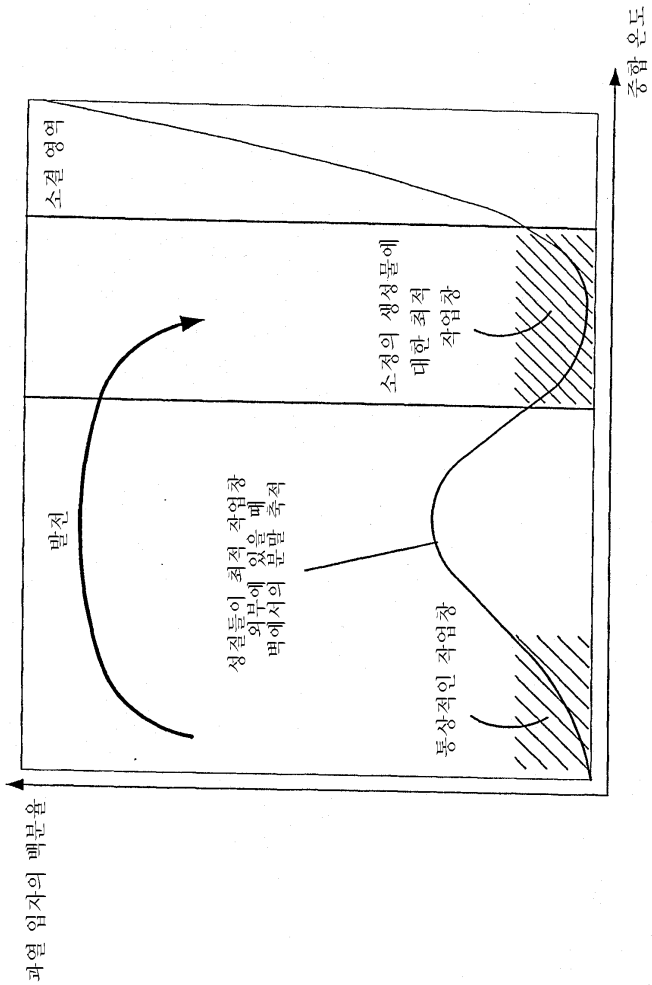
중합은 통상적인 유동층 기체상 중합 반응기에서 수행하였다. 촉매 주입률은 생산율이 원하는 수준에서 일정하게 유지되도록 설정하였다. 90 ℃의 중합 온도에서의 에틸렌 중합체의 제조 동안, 반응기 벽 상의 차가운 밴드가 관찰되었다: 그 결과 중합 온도를 96 ℃로 증가시켰고, 단기간 내에 차가운 밴드가 사라질 수 있었으며, 이는 최적 작업창에 도달하였음을 의미한다.

도면

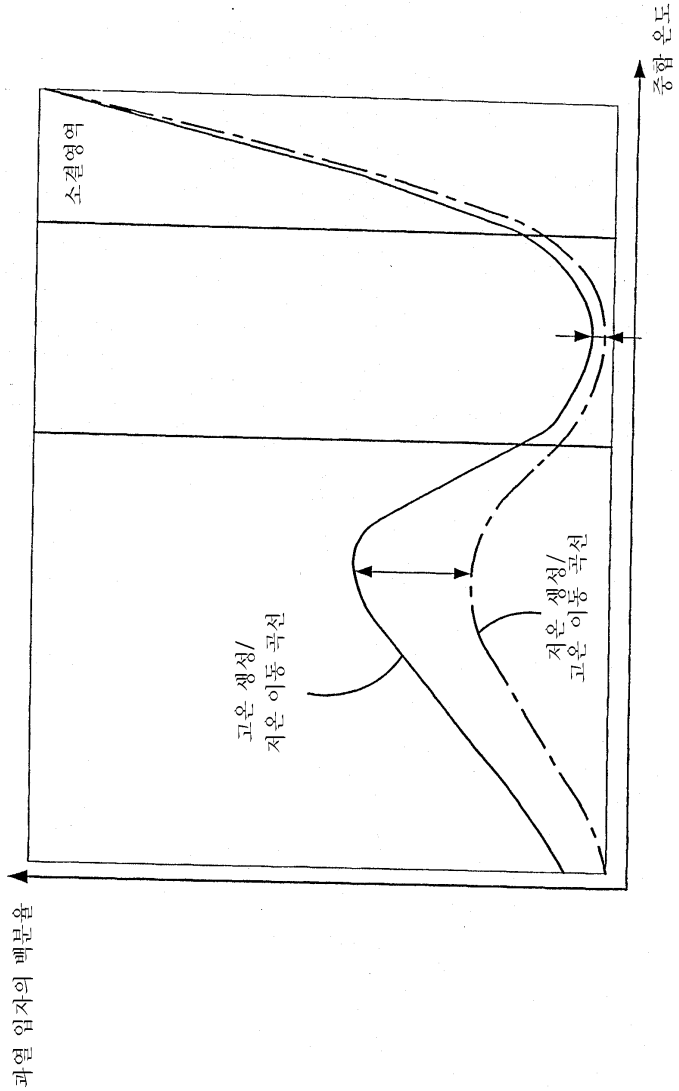
도면1



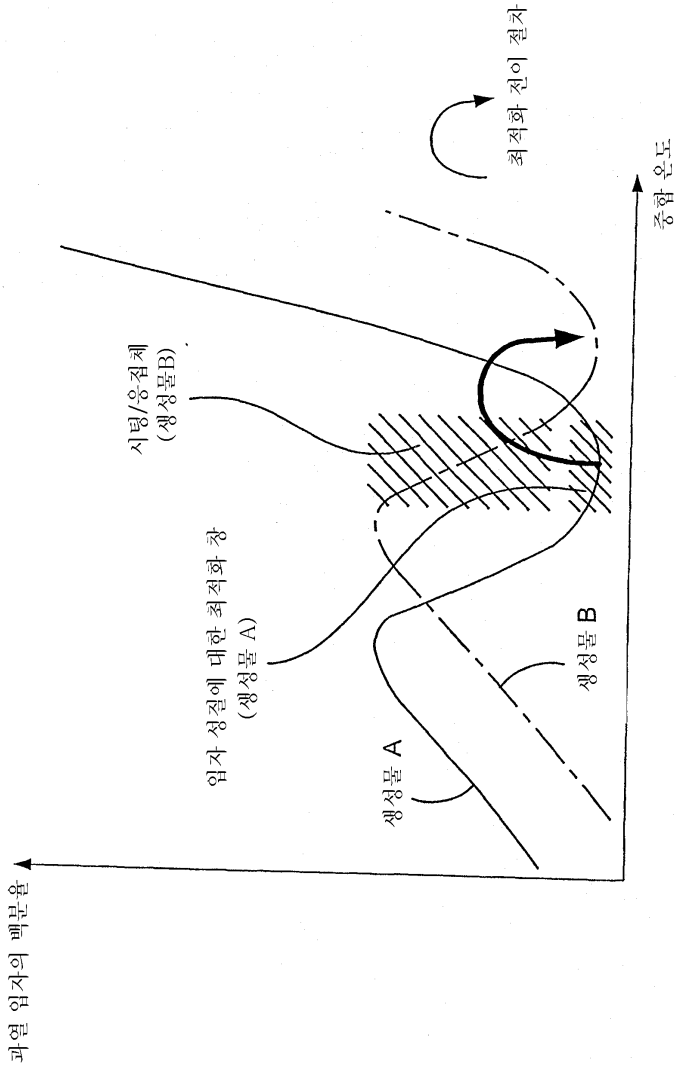
도면2


중합 온도
소결 영역
소정의 생성물에
대한 최적
작업창
발진
성질들이 최적 작업창
외부에 있을 때
벽에서의 분말 축적
통상적인 작업창
과열 입자의 백분율

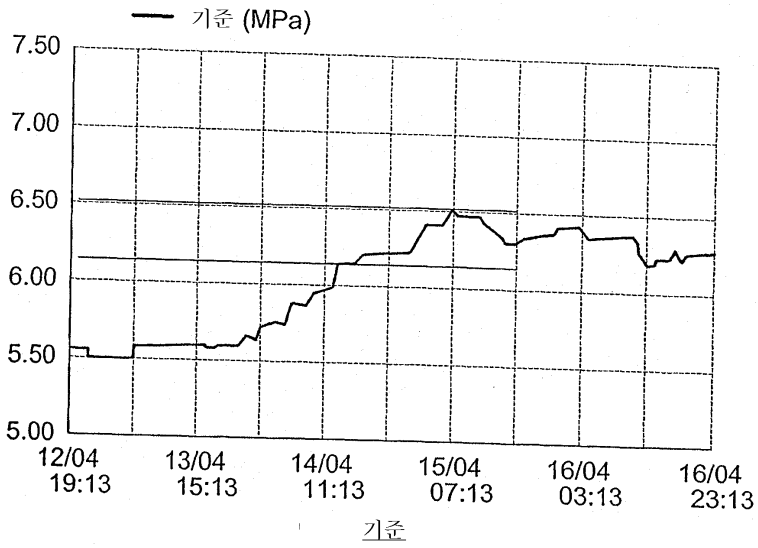
도면3



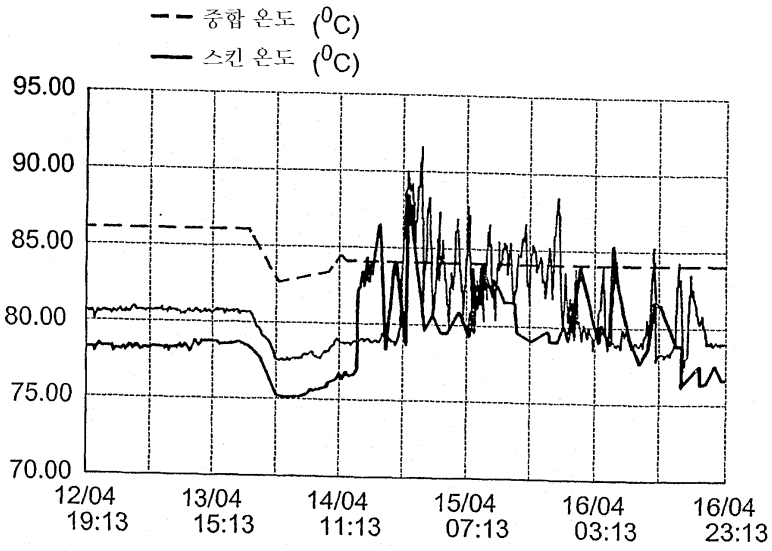
도면4


최적화 전이 절차
증합 온도
시팅/응집체
(생성물B)
입자 성질에 대한 최적화 창
(생성물 A)
생성물 B
생성물 A
과열 입자의 백분율

도면5A

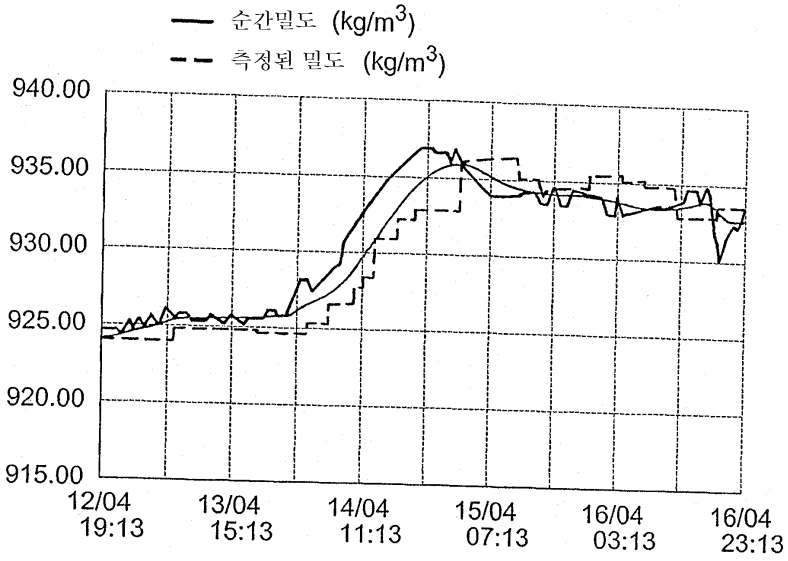

기준 (MPa)
7.50
7.00
6.50
6.00
5.50
5.00
12/04 19:13
13/04 15:13
14/04 11:13
15/04 07:13
16/04 03:13
16/04 23:13
기준

도면5B



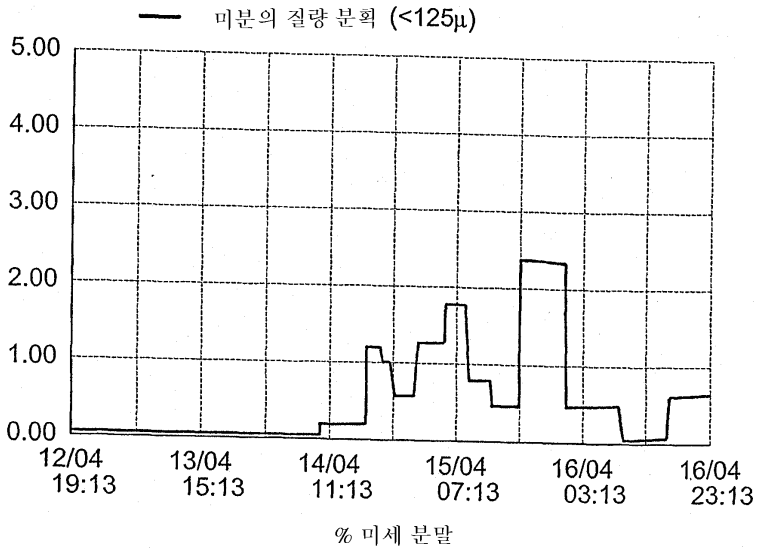
벽온도 *2 m*

도면5C

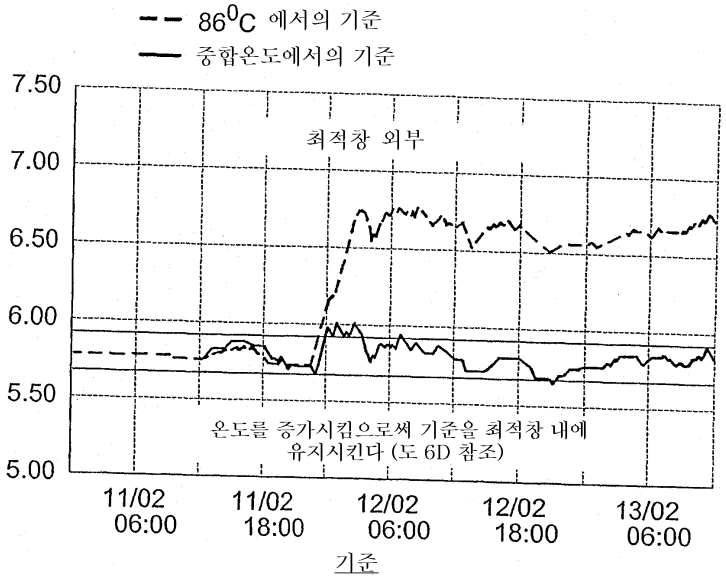


밀도

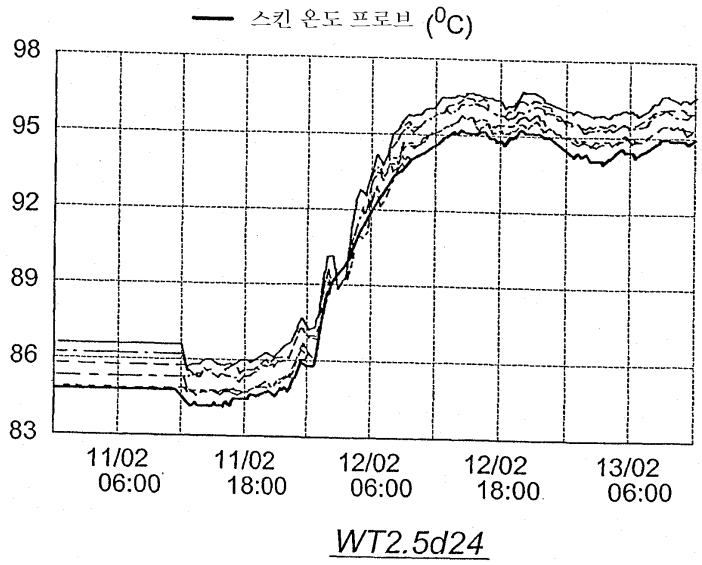
도면5D


미분의 질량 분획 (<125μ)
5.00
4.00
3.00
2.00
1.00
0.00
12/04 19:13
13/04 15:13
14/04 11:13
15/04 07:13
16/04 03:13
16/04 23:13
% 미세 분말

도면6A

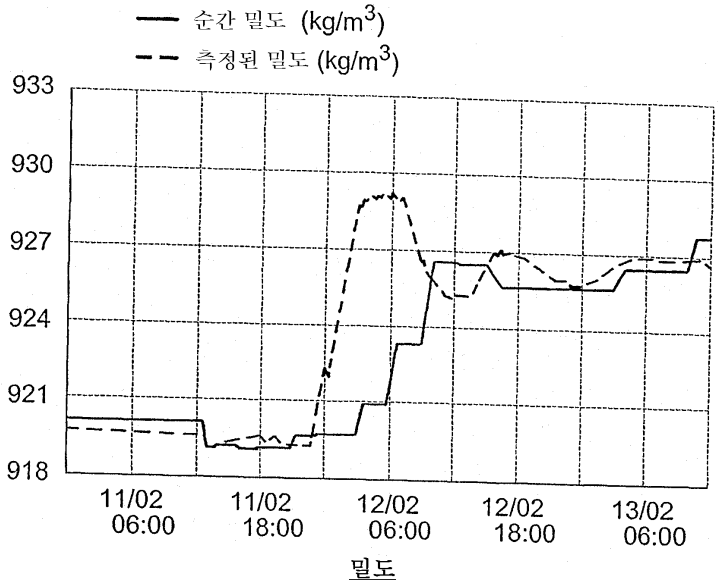

86°C 에서의 기준
중합온도에서의 기준
7.50
7.00
6.50
6.00
5.50
5.00
최적창 외부
온도를 증가시킴으로써 기준을 최적창 내에 유지시킨다 (도 6D 참조)
11/02 06:00
11/02 18:00
12/02 06:00
12/02 18:00
13/02 06:00
기준

도면6B



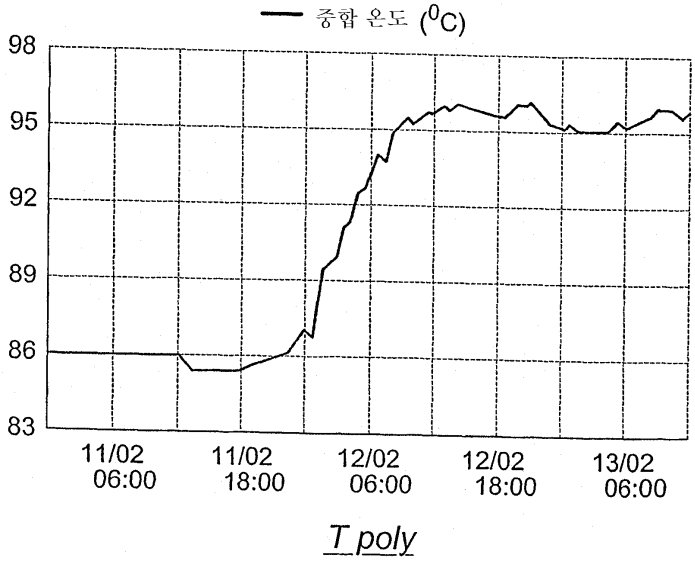
WT2.5d24

도면6C



밀도

도면6D


중합 온도 (0C)
98
95
92
89
86
83
11/02 06:00
11/02 18:00
12/02 06:00
12/02 18:00
13/02 06:00
T poly