

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08F 10/00  
C08F 2/34  
C08F 210/16

(45) 공고일자 2000년05월 15일  
(11) 등록번호 10-0256716  
(24) 등록일자 2000년02월24일

(21) 출원번호	10-1997-0700876	(65) 공개번호	특 1997-0704801
(22) 출원일자	1997년02월03일	(43) 공개일자	1997년09월06일
번역문제출일자	1997년02월03일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 95/09832	(87) 국제공개번호	WO 96/04321
(86) 국제출원일자	1995년08월02일	(87) 국제공개일자	1996년02월 15일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 말라위 수단 EA 유라시아특허 : 아르메니아 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 EP 유럽특허 : 핀란드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 그루지야 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 리투아니아 라 트비아 마다가스카르 몽고 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니 아 싱가포르 슬로베니아 슬로바키아 트리니다드토바고 우크라이나 미 국 우즈베키스탄 베트남		

(30) 우선권주장 8/284,797 1994년08월02일 미국(US)

(73) 특허권자 유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 테크놀러지 코퍼레이션 조셉  
에스. 바이크

(72) 발명자 미합중국 코네티컷주 06817 덴버리 오울드 리즈버리로우드 39  
버니어 로버트 조셉 노엘

미국 뉴저지주 08822 플레밍톤 리빌 로오드 266  
보이젠 로버트 로렌츠

미국 뉴저지주 08833 레바논 필하우어 로오드 41  
브라운 로버트 세실

미국 코네티컷주 06811 덴버리 탱글우드 드라이브 31  
곤 마크 그레고리

미국 웨스트 버지니아주 25526 허리케인 메도우브룩 서클 17  
모어하우스 존 헨리

미국 뉴저지주 08824 켄달 파크 콘스테인블 로오드 17  
올젠 로버트 다렐

미국 웨스트 버지니아주 25304 찰스톤 채펠 로오드 929  
스카를라 레오나르드 세바스찬

미국 뉴저지주 07083 유니온 스트래트포드 로오드 580  
스프리그 토마스 에드워드

미국 웨스트 버지니아주 25143 크로스 레인즈 빌라 파이크 5201  
왕두안

미국 뉴저지주 08876 서머빌 반 잔트 드라이브 39  
윌리엄즈 게리 헨리

미국 뉴저지주 08822 플레밍톤 퍼 코트 29  
이병호

(74) 대리인

심사관 : 백영라

(54) 기체상 중합방법

요약

단량체와 기체를 중합화 존으로 도입하면서 하나 이상의 액체 성분을 중합화 존에 제공함으로써 기체상 반응기에서 중합체를 제조하는 방법이 기재되어 있다.

## 대표도

## 도1

## 명세서

[발명의 명칭]

기체상 중합방법

[기술분야]

본 발명은 통상의 기체상 중합방법에서 액체를 사용하는 신규한 기체상 중합방법에 관한 것이다.

[배경기술]

중합체, 특히 폴리올레핀 중합체를 제조하기 위한 기체상 유동층과 교반 반응기 공정의 발견으로 인하여, 매우 바람직하고 개선된 특성을 갖는 다양한 신규 중합체의 제조가 가능하게 되었다. 이러한 기체상 공정, 특히 기체 유동층 공정에 의해, 다른 통상의 중합방법에 비해 투자 비용이 크게 감소되고 에너지 사용량과 작업 경비를 크게 절감시키면서 중합체를 제조하는 수단을 제공하였다.

통상의 기체 유동층 공정에서는, 중합 촉매를 중합 영역으로 연속적으로 또는 간헐적으로 도입시키면서, 하나 이상의 단량체를 함유하는 기체 스트림을 중합 영역 내에 있는 성장 중합체 입자의 층-함유 유동층 반응기로 통과시킨다. 목적하는 중합체 생성물은 모두 공지되어 있는 기술에 의해 중합 영역으로부터 회수하고, 탈기시키고, 안정화시키고 적하용으로 포장한다. 대부분의 중합 반응, 예를 들면 올레핀의 중합은 발열 반응이어서, 중합 영역 내에서 상당량의 열이 발생하는 데, 이 열은 중합체 입자가 과열되고 서로 융합되는 것을 방지하기 위해 반드시 제거되어야 한다. 이는 미반응 고온 기체를 중합 영역으로부터 지속적으로 제거하고 이를 보다 차가운 기체로 대체함으로써 달성된다. 중합 영역으로부터 제거된 고온 기체를 압축시키고, 열 교환기에서 냉각시키고, 중합되어 중합 영역으로부터 제거된 단량체를 대체하기 위해 부가량의 단량체를 보충한 다음 반응기 기저로 재순환시킨다. 재순환된 기체는 하나 이상의 열 교환 단계로 냉각시킨다. 압축과 냉각 순서는 설계상의 선택 문제이나, 냉각전에 고온 기체를 압축시키는 것이 통상적으로 바람직하다. 반응기로 들어가 통과하는 기체 유량은 중합체 입자층이 유동 상태로 유지되도록 하는 수준으로 유지시킨다. 교반층 반응기에서의 중합체의 제조공정은 매우 유사하지만, 주로 중합체 층을 유동 상태로 유지시키면서 기체의 상향 유동 스트림을 보조하는 기계적 교반 수단을 사용한다는 점에서 상이하다.

통상의 기체상 유동층 수지 제조는 예를 들면, 본원에서 참고로 인용되는 미국 특허 제4,379,758호, 제4,383,095호 및 제4,876,320호에 기술되어 있는 바와 같이 당해 분야에 익히 공지되어 있다.

기체상 교반 반응기에서의 중합체성 물질의 제조는 미국 특허 제3,256,263호에 기재되어 있는 방법 및 장치에 의해 예시되는 바와 같이 당해 분야에 익히 공지되어 있다.

임의의 액체를 기체상 반응기의 중합 영역에 도입시킬 경우, 수지 입자가 반드시 응집되고 대형 중합체 과상이 형성되며 그래서 중국적으로 반응기의 작동이 중단되는 것으로 오랫동안 잘못 인식되어 왔다. 이러한 우려로 인하여 기체상 중합체 제조업자는 반응기에 도입되는 재순환 기체 스트림이 중합 반응에 사용되는 모든 단량체의 축합 온도보다 낮은 온도로 냉각되지 않도록 주의깊게 노력하여 왔다.

헥센-1,4-메틸 펜텐 및 옥텐-1과 같은 공단량체가 에틸렌 공중합체를 제조하는데 특히 유용하다. 이러한 고급  $\alpha$ -올레핀의 축합 온도는 비교적 높다. 중합 영역에서의 액체 단량체가 응집, 과산화 및 중국에는, 반응기 작동 중단을 유도한다는 우려로 인해, 중합 영역으로부터 열이 제거되는 속도에 의존하는 생산 속도는, 반응기에 도입되는 순환 기체 스트림의 온도를 순환 기체 스트림에 존재하는 비점이 가장 높은 단량체의 축합 온도보다 훨씬 초과하는 온도로 유지시킬 필요가 있다는 인식이 상당히 구속하여 왔다.

유동화 교반 반응기에서 수행되는 중합 반응의 경우에서조차도, 수지층 온도를 재순환 기체 스트림 성분의 축합 온도 초과 온도 유지시키도록 주의를 기울여 왔다.

열 제거를 최대화하기 위하여 일반적으로 보다 고온의 재순환 기체 스트림에 노출시킴으로써 기체상태로 즉각 플래시(flash)하는 중합체 층으로 액체를 분무하거나 주입하여 왔다. 한정적인 추가 냉각은 주울-톰슨 효과(Joule-Thompson effect)에 의한 이 기술에 의해 재순환 기체 스트림을 전혀 축합이 발생할 수 있을 정도로 냉각시키지 않음으로써 달성하여 왔다. 이러한 접근은 전형적으로 저장 후에 중합층 속으로 및 중합체 상으로의 개별적인 도입을 위한 액체 단량체를 수득하기 위해 순환 기체 스트림의 일부를 별도로 냉각하는 노동력 및 에너지 낭비적인 접근을 포함하여 왔다. 이러한 방법의 예는 미국 특허 제3,254,070호, 제3,300,457호, 제3,652,527호 및 제4,012,573호에서 발견된다.

이후에, 순환 기체 스트림에서의 액체의 존재가 응집 및 반응기 작동 중단을 유발시킨다는 오랫동안의 믿음과는 대조적으로, 이러한 액체를 재순환 기체 스트림과 평형을 이루는 온도에서 실제로 반응기에 도입시키는 경우 예상되는 극단적인 결과가 초래되지 않고 상당량의 단량체가 축합되는 온도로 전체 순환 기체 스트림을 냉각시킬 수 있음이 발견되었다. 전체 순환 기체 스트림을 냉각시키면 서로 평형을 이루는 온도에서 2상 기체-액체 혼합물이 생성되어, 기체 스트림 내에 함유된 액체가 증기로 즉각적으로 플래시되지는 않는다. 대신에, 기체와 액체의 총량이 중합 영역보다 사실상 낮은 온도에서 중합 영역에 도입되기 때문에, 미리 예상했던 것보다 사실상 더 큰 양이 냉각된다. 이러한 공정으로, 특히 중합 영역의 온도에서 축합시킬 수 있는 공단량체가 사용되는 기체상에서 생성되는 중합체의 수율이 실질적으로 증가된다. 통상적으로 "축합 방식(condensing mode)" 작업이라고 하는 이러한 공정은 본원에서 참고문헌으로 인용되는 미국 특허 제4,543,399호 및 제4,588,790호에 상세히 기술되어 있다.

축합 방식 작업에서는, 중합 영역으로 도입되는 2상 기체-액체 혼합물을 매우 신속하게 가열하고, 중합

영역으로의 도입 후 매우 단시간 내에 완전히 기화시킨다. 가장 큰 통상의 반응기에서도, 중합 영역에 도입한 직후, 모든 액체를 기화시키면, 이러한 전체 기체상 순환 기체 스트림의 온도는 중합 반응의 발열 특성에 의해 상승된다. 축합 방식으로서의 기체상 반응기를 작동시키는 능력은, 2상 기체-액체 재순환 스트림의 도입 수준보다 조금 더 짧은 간격 이상으로 중합체 층내에 액체가 전혀 존재하지 않도록 유동층을 효율적으로 일정하게 후혼합(back mixing)시키면서 반응기에 도입되는 2상 기체-액체 스트림을 신속하게 기열함으로써 가능하다고 여겨진다.

통상의 중합 작업에서는 오랫동안 재순환 스트림 내에서 비교적 다량의 축합물을 사용했고, 많은 경우에 있어서 액체를 신속하게 기화시키기 위해 항상 중합 영역 내의 성분내에 대한 이슬점 이상에서 20중량%를 초과하는 액체가 재순환 스트림에 함유된다.

유동층 중합방법이 폴리올레핀의 제조에 특히 유리한 것으로 밝혀졌지만, 중합 촉매의 유형은 기체상에서 작동 가능한 촉매로 한정된다. 결과적으로, 용액상 반응에서 활성을 나타내는 촉매와 이온성 또는 유리 라디칼 메카니즘에 의해 작동되는 촉매는 전형적으로 기체상 중합 공정에 적합하지 않다.

#### [발명의 요약]

본 발명자들은 기체상 중합 공정에서 중합 영역의 온도, 압력 및 이의 농도하에서 액체일 수 있는 성분 (이하, "액체 성분"이라고 한다) 하나 이상을 중합 영역에 제공함으로써 중합 공정이 향상된다는 것을 밝혀내었다. 액체 성분의 농도는 본 발명의 공정에서 중합체 층의 유동화 능력에 바람직하지 않은 부작용을 미치는 농도 미만으로 유지한다.

본 발명에 따라 성취할 수 있는 개선점에는 다음 중의 하나 이상이 포함된다: 생산 속도의 증가; 촉매 잔사의 감소 및 촉매 경비의 절감을 유도하는 (특히 온도 증가에 따라 불활성화되는 경향이 되거나 불활성화가 가속화되는 촉매에 대한) 향상된 촉매 생산성; 특히 목적하는 온도를 유지하도록 조절하는 작업을 용이하게 하는, 중합층의 고온의 국부화 영역["과열점(hot spot)"]의 감소; 액체 성분이 우수한 열 조절을 제공함으로써 인하여 제조되는 중합체 입자의 융합 온도에 근사한 온도에서의 실용적 작업 능력; 정전기 발생의 감소를 통한 개선된 작업; 정착성 중합체를 제조하는 향상된 능력; 반응기가 긴급 작업중단되는 경우 중합체의 융합 위험성의 감소; 보다 높은 층 밀도 비로 작업하는 개선된 능력; 중합 영역에서 방출되는 미립자의 감소를 통한 단량체에서 중합체로의 전환에서의 향상된 효율 및 미립자의 존재로 인해 유발되는 유형의 반응 시스템 내에서의 오염 감소; 공중합체에 혼입되는 공단량체를 조절하는 향상된 능력; 유동층 중합 공정에 적합하지 않은 촉매(예: 이온성 및 유리 라디칼 촉매)의 사용 능력; 기체상 중합용 용액 촉매의 사용 강화; 형태 조절 및 다른 중합체와 첨가제의 혼입을 통해 중합체 생성물을 강화하는 능력; 및 형태 조절 및 다른 중합체와 첨가제의 혼입을 통해 중합하는 동안 상이한 입자가 및 중합체 입자 내에서 보다 균일한 온도에 의해 보다 균일한 생성물 입자를 수득하는 능력.

본 발명의 방법에서는 성장 중합체 입자층을 함유하는 중합 영역을 갖는 유동층 반응 용기 내에서, 보통 발열 반응인 하나 이상의 단량체의 반응에 의해 중합체를 제조하는 공정이 포함된다. 유동층은 상향 유동 기체에 의해 단독으로 유지되거나 교반층 방법일 수 있다. 교반층 방법은 교반기가 기체의 상향 유동과 함께 작용하여 중합체 입자의 유동화를 보조하는 방법이다. 일반적으로, 당해 방법은

- (a) 하나 이상의 단량체를 중합 영역에 연속적으로 또는 간헐적으로 도입시키는 단계;
- (b) 하나 이상의 중합 촉매를 중합 영역에 연속적으로 또는 간헐적으로 도입시키는 단계;
- (c) 중합 영역으로부터 중합체 생성물을 연속적으로 또는 간헐적으로 회수하는 단계;
- (d) 중합 영역으로부터 기체를 연속적으로 회수하고, 기체를 중합 영역으로 재순환시키기 위해 압축 및 냉각시키는 단계; 및
- (e) 기체유동은 중합 영역으로부터 회수된 재순환된 기체를 포함하는 상태에서 유동층 유동화시키기에 충분한 양의 기체 유동을 중합 영역을 통해 연속적으로 유지시켜 층을 유동화 상태로 유지시키는 단계에 있어서, 하나 이상의 액체 성분이 중합 영역에 제공되는 것을 포함한다. 층이 유동화되면 사실상 층의 모든 입자가 기체 속에 현탁되고 입자는 유체처럼 행동한다.

본 발명의 바람직한 한 양태에서는, 액체 성분을 중합체 입자에 의해 흡수될 수 있는 양보다 많은 양으로 중합 영역에 제공하고, 중합체 입자에 의해 흡수될 수 있는 양을 초과하는 액체 성분의 양은 중합 영역 전체에서 액상일 수 있다. 바람직하게는, 액체 성분은 층의 중량을 기준으로 하여, 1중량% 이상의 양으로 제공된다.

또 다른 바람직한 양태에서는, 액체 성분을 액체 및 기체상으로 중합 영역 전체에 제공하여, 당해 액체 성분은 액상 액체 성분에서 기체 매질로의 순수 기화가 중합 영역에서 실질적으로 전혀 발생하지 않는 충분한 양으로 기체에 존재한다. 따라서, 중합 영역 내의 액상의 액체 성분의 양은 정상 상태 작업 조건하에서 실질적으로 일정하다.

또 다른 바람직한 양태에서는, 충분한 액체 성분을 제공하여 액체 성분을 불활성, 비축합성 기체로 대체시키는 것을 제외하고는 사실상 동일한 방법에 의해 수득할 수 있는 수준 미만으로 층의 높이를 감소시킬 수 있다. 기체내 및 중합체 입자상 또는 입자내의 액체 성분은 유동화 특성을 뚜렷하게 변화시킬 수 있어 이러한 하강(turn-down)이 가능하다. 이러한 하강으로 하나의 촉매나 중합체가 다른 것으로 신속하게 전이될 수 있어서 등급의 중합체의 제조가 최소화될 수 있다.

또 다른 바람직한 양태에서는, 액체 성분으로 인하여 중합 영역이 높은 층 밀도비("FBD")(고정층 밀도/유동층 밀도)에서 가동되는 것이 가능해진다. 당해 양태에서, 액체 성분은 액체 성분이 불활성, 비축합성 기체로 대체되는 것을 제외하고는 유사한 방법에 의해 수득되는 범위를 초과하도록 층 밀도를 증가시키기에 충분한 양으로 중합 영역에 제공된다. 유리하게는, 액체 성분은 층 밀도가 1.0과 FBD(여기서, FBD는 액체 성분 대신 불활성, 비축합성 기체를 사용하여 수득한 층 밀도이다)간의 차이의 약 10% 이상, 바람직하게는 약 20% 이상의 양으로 증가되도록 하는 양으로 제공된다.

또 다른 바람직한 양태에서는, 하나 이상의 액체 성분을 중합 영역으로부터 회수된 기체가 액체상태에 액체 성분의 적어도 일부를 함유하는 정도의 양으로 제공한다.

또 다른 바람직한 양태에서는, 하나 이상의 액체 성분을 중합 영역의 정전기의 발생을 실질적으로 제거하기에 충분한 양으로 제공한다.

또 다른 바람직한 양태에서는, 하나 이상의 액체 성분을 중합 영역으로부터 회수된 기체내의 미립자의 존재를 실질적으로 제거하거나 감소시키기에 충분한 양으로 제공한다. 바람직하게는, 중합 영역으로부터 회수된 기체내의 미립자는 액체 성분이 불활성, 비축합성 기체로 대체되는 것을 제외하고는 유사한 방법과 비교하여 약 50중량% 이상 감소된다. 종종 주요 치수가 약 75 $\mu\text{m}$  미만, 바람직하게는 약 100 $\mu\text{m}$  미만인 미립자는 액체 성분을 함유하지 않는 것을 제외하고는 유사한 방법과 비교할 경우 중합 영역에서 방출되는 기체로부터 실질적으로 제거된다.

본 발명의 또 다른 바람직한 양태는 중합 영역의 온도에서 정착성인 중합체 입자의 제조에 관한 것이다. 본 양태에 있어서, 하나 이상의 액체 성분은 중합 영역에서 중합체 입자의 과도한 응집을 실질적으로 방지하기에 충분한 양으로 제공된다. 과도한 응집은 층의 유동화를 방해하거나 반응 용기 벽의 오염을 유발할 정도로 큰 입자를 생성하거나 중합체 생성물에 필요한 것보다 큰 입자를 형성한다. 일반적으로, 과도하게 큰 응집물의 주요 치수는 약 5cm 초과, 때로는 약 2cm 초과이다. 이러한 본 발명의 양태에 있어서, 액체 성분은 바람직하게는 중합체중에서 제한된 용해도를 갖고, 액체 성분을 중합 영역에서 중합체에 용해될 수 있는 양을 초과하는 양으로 제공한다.

본 발명의 또 다른 바람직한 양태는 층을 유동화시켜 유지시키는 기체 유동 및 단량체의 존재하에 중합체 입자 고정을 유지시키는 기체 유동을 손실하는 경우 발열 중합 반응이 계속되어 중합체 입자의 온도를 입자들이 상호 정착되거나 융합되는 온도로 증가시킬 수 있는 중합체의 제조에 관한 것이다. 이러한 양태에 있어서, 하나 이상의 액체 성분은 비유동화 입자들이 용합되는 온도로 고정된 중합체중내의 온도가 증가하는 것을 지연시키거나 방지하기에 충분한 양으로 제공된다. 과도한 온도 상승이 지연되는 경우, 중합을 중지시키는 킬 시약(kill agent)을 도입시키기에 충분한 시간 동안, 예를 들어 약 5분 이상 동안, 바람직하게는 약 10분 이상 동안 지연되어야 한다. 킬 시약은 당해 분야에 익히 공지되어 있다. 바람직하게는, 액체 성분은 주요 치수가 약 30cm 초과인 국부화 용합 영역이 형성되는 것을 방지하기에 충분한 양으로 제공된다.

중합체 융합의 위험을 감소시키는 것 이외에, 중합체 영역의 온도를 입자 용합 온도에 보다 근접하게 상승시킴으로서 본 발명의 상기 양태를 추가로 이용할 수 있다. 통상의 유동층 작업에 있어서, 상당한 온도 차이가 중합 영역 온도와 중합체 융합 온도 사이에 존재하여 융합의 위험을 방지한다. 중합 영역 온도를 증가시키면, 현존의 또는 신규한 장치를 사용하여 저온에서 수득되는 것보다 중합체 생산속도가 빠르게 된다. 이는 재순환 기체 스트림과 냉각수 온도 사이의 온도차에 기인하는 보다 큰 열 제거능으로 인해 발생한다. 또한, 이로부터 과도한 중합체 융합의 위험없이 이전에 가능했던 것보다 고온에서 촉매를 작용시킬 수 있다. 일부 촉매는 보다 높은 생산성 또는 기타 성능상의 이점을 갖고/갖거나 새로이 사용가능한 온도 영역에서 보다 우수한 제품을 제조할 수 있다.

본 발명의 또 다른 바람직한 양태에서는, 하나 이상의 액체 성분을 중합 영역에서의 동일한 평균 벌크 온도에서도 중합체의 생산 속도를 증가시키기에 충분한 양으로 제공한다. 바람직하게는, 관측된 생산 속도의 증가는, 하나 이상의 액체 성분을 불활성인 비축합 기체로 대체하는 것을 제외하고 실질적으로 동일한 방법에 의해 제공된 것과 비교하여 약 5% 이상인데, 이때 중합 영역의 조건하에 있는 액체 성분의 이슬 점은 중합 영역의 평균 벌크 온도의 약 2 $^{\circ}\text{C}$  이내이다.

본 발명의 또 다른 바람직한 양태는 중합 반응의 발열 특성으로 인해 유해하게 높은 국부적 온도를 발생시킬 수 있는 방법에 관한 것이다. 상기의 온도는, 예를 들어 촉매를 불활성화시키거나 중합 반응을 열 제거능으로 온도를 조절하기에는 불충분한 수준으로 촉진시킬 수 있다. 상기 양태에 있어서, 하나 이상의 액체 성분은 촉매를 유해하게 높은 국부적 온도로부터 보호하기에 충분한 양으로 제공된다. 중합에 의해 발생한 열이 존재하는 액체 성분 물질에 의해 흡수되고, 액체 성분이 기화될 수 있는 경우에는 상기 영역 중의 일부는 이상의 액체 성분의 기화시 소모된다는 점에서 과열점이 방지될 수 있다. 기화되는 액체 성분의 일부 또는 거의 전부가 중합 영역의 냉각수 또는 중합 영역 외부에서 냉각될 수 있다. 바람직한 양태에서, 고효율 점이 촉매상에 존재하고 열의 국부적 발생이 증가하는 경우, 액체 성분을 기화시켜 과도하게 유해한 고온이 달성되는 것을 방지한다. 몇몇 경우에 있어서, 국부적 영역에서 열이 발생하여 중합체 입자를 성장시켜 과도한 응집이 진행되는 경우, 액체 성분의 기화와 관련된 용적 증가는 응집물을 물리적으로 파쇄시키고 유동화 기체에 의한 영역의 냉각을 용이하게 한다.

본 발명의 또다른 바람직한 양태는 2개 이상의 단량체의 반응에 의해 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 단량체는 동시에 또는 개별적으로 중합 영역내로 연속적으로 또는 간헐적으로 도입될 수 있다. 성장 중합체 입자상 및 입자내에 수착(sorbing)되는 하나 이상의 액체 성분은, 다른 단량체 하나 이상과 비교하여, 하나 이상의 단량체가 중합체 내로 혼입하는 속도에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 성장 입자상에 흡수된 액체 성분은 바람직한 단량체 혼입을 촉진시키는 수단으로서 다른 단량체 하나 이상과 비교하여 하나 이상의 단량체중에 풍부하게 존재 할 수 있다. 실시예에 의해 하나 이상의 단량체는 액체 성분 중에서 바람직한 용해도를 가질 수 있고 따라서 촉매 부위에서의 공단량체의 농도 및 연속적인 기준에서 중합체로의 혼입의 상대 속도에 영향을 미친다. 한 양태에 있어서, 액체 성분이 상기 단량체를 고갈시킬 수 있으므로 중합 영역에 존재하는 시간 동안 중합체 입자의 조성을 변화시킬 수 있고, 제공된 중합체 쇄가 이의 길이에 걸쳐 상이한 양의 공단량체 혼입을 포함할 수 있다. 이러한 본 발명의 바람직한 양태에 있어서, 에틸렌은 단량체이고 하나 이상의 다른 단량체는 반응성 올레핀계 결합 및 3 내지 36의 탄소수를 갖는다.

본 발명의 또 다른 바람직한 양태는 기체상 공정에서 용액, 이온성 또는 유리 라디칼 촉매인 중합 촉매의 사용을 용이하게 하거나 가능하게 한다. 상기 양태에 있어서, 하나 이상의 액체 성분은 촉매가 중합을 수행하기에 충분한 양으로 촉매와 접촉된다. 따라서, 액체 성분은 촉매가 작용할 수 있거나 보다 효과적으로 작용할 수 있도록 하는 매질을 제공한다.

## [도면의 간단한 설명]

도면은 본 발명에 따르는 공정을 수행하기에 적합한 장치를 도시한 것이다.

## [발명의 상세한 설명]

본 발명에 따라 사용될 수 있는 액체 성분은 반응 영역에서의 물질 및 농도를 고려한 반응 영역의 온도 및 압력에 액상으로 존재할 수 있는 물질이다. 성분이 액상으로 존재할 수 있는지의 여부를 나타내는 한가지 수단은 환경에서의 이슬점을 참고로 하는 것이다. 이슬점은 한 성분을 함유한 기체상 매질이 성분 중에서 포화되는 온도이다. 그러므로, 이슬점은 기체 매질에서 다른 기체의 온도, 압력 및 물리적 성질을 고려한다. 기체 매질중의 성분의 이슬점 온도 또는 이슬점 미만의 온도에서, 액상의 성분은 기체 매질로 증발되거나 기화되지 않으나, 기체 매질의 온도가 이슬점 초과인 경우에는 기화되거나 증발된다. 기체 매질이 포화량을 초과하여 성분을 함유할 경우, 포화량 이상의 성분량은 기체 매질로부터 축합되거나 응결되어야 한다. 기체상 중합 영역은 국부적 온도 변이, 유동화를 위한 연속적 기체 공급, 반응 발생 등을 갖는 동적 시스템이므로 평형 시스템을 반영하여 계산된 이슬점은 중합 영역 내에서 조건을 정확하게 설명하지 못할 수 있다. 그러므로, 중합 영역에서 정상 상태 조건하에서, 온도가 중합 영역 조건하의 기체 매질내의 액체에 대해 계산된 이슬점 초과라 할지라도 액체는 중합 영역에 걸쳐 존재할 수 있다. 액체상의 액체 성분의 존재하에 기체 매질로의 액체의 순수한 기화가 정상 상태 작동 조건하에 발생하지 않는 중합 영역의 최대 평균 벌크 온도가 실제 이슬점으로 언급된다. 통상적으로, 실제 이슬점 온도는 2°C 이하이며, 때때로 0.5°C 이하로, 계산된 이슬점 온도 이하이다. 달리 언급하지 않는 한, 이슬점에 대한 언급은 계산된 이슬점에 대한 것이다.

액체 성분은 반응 영역의 조건하에 유동화 기체내의 액체 성분의 실제 이슬점이 중합 영역의 평균 벌크 온도에 거의 근접하지만, 층의 유동화에 부작용을 미치지 않을 정도인 양 또는 농도로 제공된다. 통상적으로, 액체 성분은 중합 영역의 조건하에 유동화 기체에서의 이의 계산된 이슬점이 반응 영역의 평균 벌크 온도의 약 2°C, 바람직하게는 약 0.5°C 이내인 정도의 양 또는 농도로 제공된다.

기체에 의해 유동화된 상업적인 규모의 유동층 또는 교반층의 특성은 유동상태를 유지하는데 필요한 유동화 입자의 순환류와 층을 관통하는 큰 용적의 기체로 인한 층을 통한 온도의 상대적 균일성이지만 국부적 온도 편차는 있을 수 있으며 종종 나타나기도 한다. 본 발명을 위하여, 반응 영역의 평균 벌크 온도를 중합점(층의 30 내지 70중량%의 영역)에서의 반응 영역 온도와 층의 상단 또는 이보다 약간 위의 온도의 평균에 의해 결정한다. 평균 벌크 온도를 확인하기에 적합한 온도 센서가 제공되지 않을 경우, 평균 벌크 온도는 층 상단의 인접 영역내에서의 기체의 온도로서 산정할 수 있다.

중합 영역에서의 압력은 층 높이에 따라 변화된다. 계산된 이슬점 산정을 위한 압력은 중합 영역의 상단을 이탈하는 기체의 압력이다.

액체 성분의 양 또는 농도는 층의 유동 특성에 부작용을 미치는 값 미만이다. 부작용에는 반응 용기의 벽 표면 또는 층 내에서의 유동화 중합체 입자의 바람직하지 못한 응집의 촉진, 및 반응 용기 또는 반응 용기의 기저에서 액체 성분이 과는 현상에 의해 명백한 바와 같은 유동층으로부터의 액체 성분의 과도한 분리가 포함된다. 바람직하게는, 액체 성분은 기체상이 중단되어 중합 영역에서 연속상이 되도록 하는 양, 즉 기체상이 중합 영역을 통과하는 연속 경로를 갖는 양을 초과하지 않는 양으로 제공된다.

액체 성분은 증기상 및 액체상으로 중합 영역에 존재할 수 있으며, 증기압이 매우 낮은 액체 성분만이 모든 실제적인 목적에서 실질적으로 완전히 액체상일 것이다. 액체상은 중합체 입자 또는 이의 혼합물 상에 흡착하거나 흡수된 액체 또는 유리 액적의 형태일 수 있다. 흡수된 액체 성분은 화학 반응을 하거나 중합체와 화학적 상호 반응하거나 관련이 있다. 흡수된 액체 성분은 기체상중의 액체 성분과 평형을 이룰 수 있지만, 기타 모든 상태가 동일하고, 흡수된 액체 성분과 평형을 이루는 불활성, 비축합성 기체의 물 분획은 액체 성분 자체와 평형을 이루는 물분획에 비해 실질적으로 소량이다. 그러므로, 흡수된 액체 성분은 중합체와 혼합성인 액체 성분을 갖는 것 이상을 의미한다. 흡착된 액체 성분은 물리적 인력 또는 응집력에 의해 중합체 상에 존재하는 액체이다.

흡수된 액체 성분은 일반적으로 이슬점 산정시 물질 효과를 갖지 않으며, 종종 중합 영역에의 전체 액체 성분을 기준으로 하여 이슬점을 측정하는 계산으로부터 배제될 수 있다. 따라서, 중합 영역에 존재하는 중합체가 중합 영역의 5kg의 액체 성분을 흡수하는 경우, 조건에서 기체를 7kg 함량의 액체 성분으로 포화시킨 다음, 12kg의 액체 성분을 제공하여 이의 이슬점에서 중합 영역을 작동시켜야 한다. 12kg을 초과하는 임의의 추가 액체 성분은 필수적으로 흡착되거나 유리 액체 성분으로 존재할 것이다.

중합체 내에 용해될 수 있는 양 미만의 중합체 입자 상의 액체의 총량은 흡착된 액체이다. 형성된 중합체 및 가공 조건에 따라, 상당한 격자간 공극 용적이 중합체 입자내에 존재할 수 있다. 이러한 공극 공간은 중합체가, 예를 들어 액체 성분에 의해 용매화되는 경우 증가될 수 있다. 따라서, 종종 중합체 입자의 약 15 내지 25중량%가 공극 공간일 수 있으며 액체 성분의 흡착에 이용할 수 있다.

본 발명의 유리한 양태에서, 액체 성분은, 액체상이 층의 중합체 입자상 또는 입자내에 실질적으로 전체적으로 있는 정도의 양으로 존재한다. 또 다른 유리한 양태에서, 액체 성분은 중합 영역 내에 미세한 액적으로서, 예를 들면, 안개(fog)로서 존재한다. 안개를 형성하기 위하여, 액적은 상향 유동 기체중에서 액적의 비교적 안정한 현탁액을 형성할 수 있을 정도의 크기이며, 즉, 기체의 속도에 비해 비교적 낮은 침강 속도를 갖는 액적이다. 일반적으로, 존재하는 경우, 액적은 약 10 $\mu$  미만의 직경을 갖는다. 안개는 사실상 유동 기체와 함께 유동하여 중합 영역으로 재순환된다. 전형적으로, 안개는 기체상 및 분류 액체(entrained liquid)의 총 중량을 기준으로 하여 액상의 액체 성분을 약 20중량% 미만, 종종 약 10중량% 미만 포함한다. 중합 영역으로부터 회수된 기체중의 액체상 액체 성분은, 어떤 경우에는, 기체의 재순환을 위한 장치 및 배관의 오염을 최소화하는데 도움이 될 수 있으며, 유리하게는 액체 성분은 오염을 감소시키기 위해 충분히 양으로 제공된다. 중합 영역으로 기체를 재순환시키기 위한 압축기에 가능한 손상을 최소화하는 것을 목적으로 하는 경우, 압축기내로 도입시키기 전에 기체를 예열하여 존재하는 액체량을 감

소시킬 수 있다.

중합 영역으로부터 회수된 기체중의 기체상내에 존재하는 어떠한 액체 성분도 중합 영역으로 재순환될 수 있다. 이러한 증기 액체 성분은 재순환 스트림의 가공 동안 냉각되어, 필요하다면, 액체로서 중합 영역 내로 도입될 수 있다. 어떤 경우에는, 액체상 액체 성분의 일부는 중합 영역 내로 도입되면서 플래시되어 중합영역을 냉각시키는 작용을 할 수 있다.

중중, 액체 성분 중의 액체상, 또는 하나 이상 존재하는 모든 액체 성분의 합은 유동층의 약 1중량% 이상, 중중 약 50중량% 미만, 때로는 약 1 내지 40중량%, 예를 들면 약 2 내지 25중량%이다. 유동층의 중량은 총 및 층의 단면적 전체에 걸쳐서 통과하는 기체의 압력 강하로부터 계산될 수 있다. 중합 영역에서 액체 성분의 총량(기체 및 액체인 것)은, 특히 액체 성분중의 상당량이 기체상인 경우 광범위하게 가변적일 수 있다. 일반적으로, 액체 성분의 총량은 유동층의 중량을 기준으로 하여 중중 약 1중량% 이상, 중중 약 75중량% 미만, 때때로 약 1 내지 60중량%, 예를 들면, 약 2 내지 30중량%이다. 중중, 약 75중량% 미만, 바람직하게는 약 50중량% 미만, 다수의 경우에, 실질적으로 0 내지 25중량% 미만의 액체 성분이 중합 영역에서 증기상이다.

액체 성분으로서 적합한 물질은 중합 영역의 바람직한 조건에 따른다. 따라서, 고온 및 저압 작업시, 고압 또는 저온 작업에 적합하지 않으면 재료는 배제될 것이다. 실제 이슬점에 영향을 주는 또 다른 조건은 반응 영역내의 액체 성분의 농도이다. 예를 들면, 반응 영역내의 조건에서 또는 그 이상에서 이슬점 계산치를 수득하기 위해 증기상에서 부당하게 높은 농도를 필요로 하는 성분은 상업적 작업시 비실용적일 수 있다.

액체 성분은 중합 반응시 반응성이거나 실질적으로 비반응성이지만, 액체 성분은 중합 촉매, 중합 반응 또는 중합체 생성물, 특히 양태 특성 및 기타 물리적 특성에 심하게 부작용을 미치지 않아야 한다. 환경학적 및 독물학적 문제가 액체 성분의 선정시 중요한 역할을 할 수 있다. 액체 성분의 예에는 실질적으로 불활성인 화학적 화합물, 중합 영역내로의 하나 이상의 단량체 또는 첨가제를 위한 용매, 단량체, 및 중합체 생성물로 화학적 또는 물리적으로 혼합하기 위한 중합체, 예를 들어, 탄소수 30 이하의 치환되거나 치환되지 않은 알칸, 알켄, 알카디엔, 지환족, 및 방향족 화합물, 예를 들면, 프로판, 프로필렌, 부탄, 이소부탄, 부텐-1, 부텐-2, 이소부텐, 1,2-부타디엔, 1,3-부타디엔, n-펜탄, 펜텐-1, 펜텐-2, 이소펜탄, n-헥산, 2-메틸 펜텐, 헥센-1, 헥센-2, 4-메틸 헥센, 사이클로헥산, 사이클로헥센, 벤젠, n-헵탄, 톨루엔, n-옥탄, 옥탄-1, 크실렌, n-데칸, 데센-1, 도데칸, 도데센-1, 세탄, 광유, 헥사데센-1, 옥타데칸 및 옥타데센-1 등이 포함된다. 헤테로원자를 함유한 물질 또한 액체 성분으로서 적용될 수 있다. 헤테로원자는 하나 이상의 질소, 산소, 규소, 인, 붕소, 알루미늄 및 황일 수 있다. 이러한 액체 성분은 탄소수가 약 30 이하이고 비환식 또는 환식이며, 아민, 에테르, 티오에테르, 포스핀 등을 포함한다. 당해 물질의 예는 트리에틸 아민, 트리에틸렌 테트라아민, 피리딘, 피페라진, 테트라하이드로푸란, 디에틸에테르, 디-t-부틸 에테르, 실란 및 실리콘 오일 등이다.

폴리올레핀이 중합체 생성물(본원에서 폴리올레핀은 하나 이상의 반응성 탄소-탄소 불포화 결합을 가지므로, 올레핀, 디엔, 트리엔 등을 포함하는 단량체로 구성되는 중합체로서 규정된다)인 경우, 액체 성분은 단량체를 하나 이상 함유할 수 있다. 이러한 단량체의 예는 다음을 포함한다:

- A.  $\alpha$ -올레핀(예: 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 이소부틸렌, 4-메틸 펜텐, 헥산-1, 옥텐-1, 데센-1 및 도데센-1) 및 스티렌.
- B. 디엔(예: 헥사디엔, 비닐 사이클로헥센, 디사이클로펜타디엔, 부타디엔, 이소프렌 및 에틸리덴 노르보로넨 등) 및
- C. 극성 비닐 단량체(예: 아크릴로니트릴, 말레산 에스테르, 비닐 아세테이트, 아크릴레이트 에스테르, 메타크릴레이트 에스테르 및 비닐 트리알킬 실란 등).

본 발명의 유리한 양태에서, 중합체 생성물은 폴리올레핀, 바람직하게는 중합 영역에서 촉합성인 비반응성 알칸과 알켄의 혼합으로 수득되는  $\alpha$ -올레핀 단량체를 사용하여 제조되는 에틸렌 공중합체, 프로필렌 공중합체 또는 폴리부텐 또는 부텐 공중합체이다. 따라서, 본 발명의 방법은 중합 영역내의 액체의 공급 능력 때문에 덜 순수하고, 따라서 보다 저렴한  $\alpha$ -올레핀 공급물을 사용할 수 있도록 한다. 중중, 공급 스트림은 일반적으로 알칸 및 알켄과 같은 실질적으로 비반응성인 탄화수소로 균형있게 통상적으로 구성되는 반응성  $\alpha$ -올레핀을 약 50중량% 이상, 바람직하게는 약 75중량% 이상, 가장 빈번하게는 약 90중량% 이상 약 95중량% 이하로 포함된다. 예를 들면, 부텐-1이 목적하는 단량체일 경우, 부텐 공정 스트림은 부텐-1을 약 50 내지 95mol%, 이소부텐을 0 내지 약 4mol%, 부텐-2를 0 내지 약 40mol%, 부탄을 0 내지 약 40mol% 그리고 이소부탄을 0 내지 약 40mol% 함유할 수 있다.

또 다른 유리한 양태에서, 중합체는 폴리올레핀, 특히 에틸렌 공중합체 또는 프로필렌 공중합체이고, 도입되는 공단량체 하나 이상은 고분자량  $\alpha$ -올레핀, 예를 들어 탄소수 약 12 내지 40인  $\alpha$ -올레핀이다. 공단량체의 도입은 폴리올레핀에 투명성, 가공성, 강도 및 가요성을 포함하여 유리한 특성을 제공한다. 또한, 폴리올레핀을 고분자량 올레핀으로 제조하여 고압 공정에 의해 수득되는 장 축쇄의 폴리올레핀의 성능에 있어서 필적하는 생성물을 기체상 공정에서 제조할 수 있다. 때때로 이러한 공정에서, 고분자량 올레핀을 또 다른 액체 성분을 갖는 용액으로 제공하여 목적하는 혼합 정도에 의해 성장 축쇄 입자에 바람직한 농도의 고분자량 올레핀을 제공한다. 고급 올레핀의 도입을 위한 촉매의 활성에 따라서, 촉매부에서 농도가 너무 크면 혼합되고 농도가 너무 작으면 공중합체 내로 고급 올레핀이 거의 또는 전혀 혼합되지 않는다. 중중, 전체 액체 성분중의 고급 올레핀의 농도는 중합체 중량을 기준으로 하여 약 0.1 또는 0.5 중량% 이상, 예를 들어 약 1 내지 75중량%, 중중 1 내지 30중량%이다.

본 발명의 또다른 유리한 양태에서, 액체 성분을 중합체, 물리적 또는 화학적 개질제 또는 첨가제를 포함한다. 중합체를 형성하는 동안 개질제 및 첨가제가 존재하기 때문에, 본질적이고 비교적 균일한 혼합을 발생할 수 있다. 또한, 에너지 집약적 블렌딩(blending) 및 분쇄 작업을 피할 수 있다. 추가로, 중합체 전체에 걸친 비교적 균일한 분산은 첨가제의 양을 동일한 효과를 달성하기 위해 블렌딩 작업 동안 필요로 하는 양에 비하여 감소시킬 수 있다. 개질제 및 첨가제는 중합반응에 부적합한 부작용을 미쳐서는 안된다.

일반적으로, 액체 성분에 의해 제공되는 개질제 및 첨가제의 양은 중합체 생성물 백만중량부당 약 10중량부 이상, 예를 들어 약 100중량부 이상이고, 중합체 생성물의 약 25중량% 이하, 종종 약 15중량% 이하이다. 중합체 생성물에 도입되도록 목적하는 첨가제의 양은 당해 분야의 통상 숙련가들의 기술 범위내이다.

중합체에 적용되는 것으로 밝혀진 개질제 및 첨가제의 예는 산화방지제, 안정화제, 가공 조제, 유동화 조제, 점착방지제, 잠재성 가교결합제, 그래프트화제, 상용화제(예를 들면, 중합체 블렌드를 형성할 수 있음); 무기성 고체, 충전제, 염료, 안료 등을 포함한다. 중합체에 적용가능한 것으로 밝혀진 개질제 및 첨가제의 예는 열- 및 광산화 안정화제(예: 장애된 페놀계 산화방지제, 디알킬티오에스테르 안정화제, 디알킬디설파이드 안정화제, 알킬 또는 아릴 포스파이드 또는 포스포나이트 안정화제 및 장애된 아민 광 안정화제); 가교결합제, 예를 들면 황 및 황 화합물(예: 금속성 티오카바메이트, 디쿠릴 퍼옥사이드, 부틸 쿠릴 퍼옥사이드 및 디-3-급-부틸 퍼옥사이드); 착색제(예: 카본 블랙 및 이산화티탄); 충전제 또는 중량제(예: 탄산칼슘, 카올린, 점토 및 활석); 충전제 커플링 시약(예: 실란 및 티타네이트); 내부 및 외부 윤활제 또는 가공 조제(예: 금속성 스테아레이트, 탄화수소 왁스, 지방산 아마이드, 글리세릴 스테아레이트 에스테르 및 실리콘 오일); 오일 증량제(예: 파라핀계 및 나프탈린계 광유 및 실리콘 오일); 그래프트화제(예: 말레산 무수물 및 비닐 실란); 화학적 발포제(예: 개질된 아조디카본아미드, 아조디카본아미드 및 디페닐옥사이드-4,4'-디설포하이드라지드); 상용화 화합물(예: 부타디엔) 또는 다른 중합성 탄화수소의 블록 중합체(예: 스티렌, 알킬 아크릴레이트 또는 카프로락톤 단편); 난연제(예: 브롬화 또는 염소화 유기물, 수산화된 알루미늄, 수산화마그네슘 및 산화안티몬); 및 목적인 바와 같은 중합체와 혼합될 수 있는 다른 통상의 물질을 포함한다. 유리하게는, 중합 영역의 조건하에 고체일 것으로 기대되는 첨가제 또는 개질제, 예를 들면, 디-n-옥틸 디페닐아민은 액체 성분에 용해시키거나 현탁시킴으로써 본 발명의 방법에 사용할 수 있다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 첨가제의 관심되는 부류는 특히 폴리올레핀에 대한 물리적 특성 개질제이다. 개질된 특성은 예를 들어 압출을 통한 가공성, 투명성; 및 응력 균열 부재를 포함한다. 개질제의 예는 광유, 도데실페놀, 도데실벤젠, 헥사데칸, 에이코산, 디페닐(2-에틸헥실)포스페이트, 트리(2-에틸헥실)포스페이트, 디이소옥틸 프탈레이트, 디(2-에틸헥실)프탈레이트, 디데실 프탈레이트, 디-n-옥틸 프탈레이트, 디-카프릴 프탈레이트, 투르펜틴, 송유, 테트라린, 디(2-에틸헥실)아디페이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(2-에틸헥소에이트), 디데실 아디페이트 및 이소옥틸 팔메이트이다.

본 발명의 방법에 따라 사용하기에 바람직한 첨가제 또는 다른 부류는 액체 성분에 용매화 또는 슬러리로 상용되고, 초기중합체를 포함하는 중합체이다. 이 중합체는 제조된 중합체와 블렌딩하거나 중합체와 반응시키기 위한 것일 수 있다. 상기한 방법에서 최종 생성물의 특성은 용이하게 최적화된다. 예를 들면, 독립적인 중합 영역으로부터의 중합체에는 본 발명의 방법의 유동중 중합 영역에서 수득할 수 없는 특성이 있을 수 있고, 이러한 중합체를 성장 중합체와 본질적으로 블렌딩하여 중합체 블렌드 또는 합금을 제조할 수 있다. 유리하게는, 블렌딩된 중합체가 제한된 상용성을 가질 경우, 액체 성분은 상호 용매 또는 상용화제를 함유한다. 또 다른 방법으로, 중합 영역에 도입되는 중합체는 중합 영역에서의 조건하에 반응성 부위를 갖고, 블록 중합체성 구조가 제조된다. 용이하게 이룰 수 있는 바와 같이, 본 발명의 방법은 도입된 중합체로부터의 생성물 품질의 균형 및 기체상 공정의 경제적 효율성을 달성하기 위해서 상이한 형태의 중합 공정과 기체상 공정의 결합을 허용한다. 일반적으로, 중합체가 도입될 경우, 중합체는 중합체 생성물 총 중량을 기준으로 하여, 약 1중량% 이상, 종종 약 2중량% 이상, 예를 들어 약 2 내지 60중량%이다. 특별히 관심을 끄는 방법은 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 약 10:1 내지 1:10, 예를 들어 약 5:1 내지 1:5의 중량비의 합금을 제조하는 것이다. 상기 방법에서, 중합체중의 하나, 예를 들어 폴리프로필렌은 상용화 액체 성분, 예를 들면 광유와 함께 중합 영역에 도입되고, 중합체 생성물은 합금이다. 또한, 당해 방법은 중간 생성물을 필요로 하지 않고 용액 또는 액체 현탁액 공정과 기체상 중합 공정의 연결로 용액 또는 액체 현탁액 공정으로부터 중합체와 함께 수반되는 실질적으로 모든 액체를 제거할 수 있다.

액체 성분은 중합체 생성물의 형태를 강화할 수 있다. 형태는 세가지 일반적인 부류에 해당한다: 표면 규칙성, 내부 구조 및 크기. 특정한 예에서, 유동중 중합으로부터 생성물의 표면 규칙성의 결핍은 감소된 유동성 및 미립자를 연마하고 형성하는 경향을 포함하는 어려움을 처리해야 하는 결과를 초래한다. 액체 성분의 존재는 종종 실질적으로는 동일한 방법에 의해 제조되거나 액체 성분 대신에 불활성, 비축합성 기체를 갖는 생성물과 비교하여 향상된 표면 형태를 가지는 중합체 입자의 생성을 강화한다. 소비자는 전형적으로 펠릿 형태 생성물을 목적으로 반면에 기체상 중합의 생성물은 종종 천연적으로 과립상이다. 소비자의 목적에 부합하기 위해 과립상 생성물을 펠릿 제조기에서 처리한다. 액체 성분의 존재는 보다 구형상의 과립 입자를 각각 제조할 수 있고 소수의 입자의 응집을 촉진시켜 펠릿 크기의 중합체 생성물, 예를 들어 약 0.5 또는 1 내지 약 10mm의 주요 치수를 형성할 수 있다. 필요한 액체 성분의 양은 중합체, 중합체 입자의 목적하는 크기 및 용매로서의 액체 성분의 효능성에 따라 달라진다. 액체 성분이 너무 적게 또는 너무 많이 존재할 경우, 과도한 응집이 발생할 수 있다. 예를 들어, 다량의 액체 성분은 중합체에 대해 용매화 또는 팽윤 효과를 가지고, 과도하게 다량의 액체 성분이 사용될 경우, 중합체 입자는 과도하게 연성이거나 점착성일 수 있어 반응 용기의 벽에 다량의 응집 또는 판금이 생성된다. 그러나, 용매화 효과는 중합체 생성물의 형태를 향상시키기 위한 유용한 특성일 수 있다.

#### [중합체 및 촉매]

본 발명의 실행은 어떤 특성의 부류 또는 종류의 중합 또는 촉매에 제한되지 않는다. 기체상 중합 반응의 수행에서 유용하거나 액체 성분의 존재하에 사용될 수 있는 모든 촉매는 본 발명의 실행에 사용하기에 적합하다.

본 발명은 올레핀의 중합, 특히 균질 중합 또는 공중합을 포함하는 올레핀 중합 반응에 특히 적용가능한 것으로 밝혀졌다. 본원에서 사용되는 용어 '중합'은 두개 이상의 상이한 단량체를 사용하는 중합을 포함한다. 유리하게는, 중합은 고도의 비점을 갖는 하나 이상의 단량체를 사용하는 중합을 포함한다. 단량체의 예는 상기에 기술되어 있다.

공중합체를 제조하고자 할 경우, 액체 성분은 단량체의 혼합의 상대 속도에 영향을 주도록 선택할 수 있

다. 예를 들어, 하나 이상의 단량체는 중합 조건하에 기체상태에서 실질적으로 존재할 수 있는 반면에 다른 하나 이상의 단량체는 상기 조건하에 액체상태에서 실질적으로 존재할 수 있다. 액체 성분은 실질적으로 액체 단량체로 구성되거나 액체 단량체와 혼화성인 액체를 포함할 수도 있다. 성장 촉매 입자상에 수착된 액체 성분중의 단량체의 농도는 중합체 색소의 상기 단량체의 혼입 속도에 영향을 줄 수 있다. 종종, 올레핀 공중합체 제조에서 경량의 단량체는 에틸렌 또는 프로필렌이고 액체상중 적어도 일부인 중량의 단량체는 프로필렌(여기서 에틸렌은 공단량체임) 또는 고급 올레핀, 예를 들어, 적어도 하나의 반응성 올레핀 결합을 갖고 탄소수가 3 내지 약 36일 단량체이다. 또한, 액체상 내의 단량체는 중합 영역 외부에서 제조되는 초기중합체를 포함할 수 있다. 적합한 초기중합체는 당해 분야의 숙련가에 의해 쉽게 식별될 수 있다. 또한 액체 성분은 하나 이상의 다른 단량체보다도 하나 이상의 단량체에 대해 더 큰 용해도 변수를 가진다. 예를 들어, 툴루엔 또는 n-헥산은 에틸렌과 비교하여 보다 우선적으로 비닐 아세테이트를 수착시키는 액체 성분으로서 사용되어 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체를 제조할 수 있다. 다른 예는 헥센-1 공단량체에 대한 n-헥산 및 옥텐-1 공단량체에 대한 n-옥탄 등과 같은 공단량체에 대한 구조와 유사하지 않은 사실상 비반응성인 화합물의 사용을 포함한다.

올레핀 중합에 대한 촉매는 금속 알킬 또는 수소화물을 전이 금속 화합물과 반응시킴으로써 형성되는 것을 의미하고, 본 발명의 실행에서 바람직한, 통상의 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매를 포함한다. 알루미늄 알킬을 주기올표의 1 내지 111족 금속의 화합물과 반응시켜 형성된 것들이 특히 유용하다.

본 발명의 실행에 있어 유용한 촉매의 예는 다음과 같다:

- A. 미국 특허 제4,376,062호 및 제4,379,758호에 기재된 바와 같은 티탄계 촉매.
- B. 미국 특허 제3,709,853호, 제3,709,954호 및 제4,077,904호에 기재된 바와 같은 크롬계 촉매.
- C. 미국 특허 제4,508,842호에 기재된 바와 같은 바나듐 옥시콜로라이드, 바나듐 아세틸 아세토네이트와 같은 바나듐계 촉매.
- D. 미국 특허 제4,530,914호, 제4,665,047호, 제4,752,597호, 제5,218,071호, 제5,272,236호 및 제5,278,272호에 기재된 바와 같은 메탈로센 촉매.
- E. 알루미늄 트리할라이드와 같은 할로겐화 금속의 양이온형.
- F. 미국 특허 제4,472,559호 및 제4,182,814호에 기재된 바와 같은 코발트 촉매 및 이의 혼합물.
- G. 미국 특허 제4,155,880호 및 제4,102,817호에 기재된 바와 같은 니켈 촉매 및 이의 혼합물.
- H. 희귀 토금속 및 이의 혼합물.

액체 성분의 존재로 인해 적용가능한 기타 촉매는 다음을 포함한다:

- A. 양이온성 촉매, 특히 이소부틸렌, 스티렌, 부틸 고무, 이소프렌 고무 및 비닐 에테르의 중합을 위한 양이온성 촉매[예: (수소화된) 삼불화붕소, 알루미늄 트리플루오라이드, 황산, (수소화된) 염산 및 사염화티탄];
- B. 음이온성 촉매, 특히 부틸 고무, 이소프렌 고무, 스티렌 및 부틸 고무 공중합체의 중합을 위한 음이온성 촉매, 및 아크릴로니트릴, 예를 들어 알킬 리튬,  $\text{NaNH}_2$  및  $\text{Li}(\text{Et})_2$ ; 및
- C. 유리 라디칼 촉매, 특히 부틸 고무, 이소프렌 고무, 스티렌, 비닐 할라이드, 스티렌 부틸 고무 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 3원공중합체 및 비닐 에스테르의 중합을 위한 유리 라디칼 촉매(예: 아조비스이소부티로니트릴, 벤조일 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 3급 부딕 퍼아세트산 아세테이트, 쿠밀 퍼옥사이드 및 3급 부딕 하이드로퍼옥사이드).

올레핀 중합을 위한 조건은 단량체, 촉매 및 장치 이용성에 따라 변화한다. 특정 조건은 공지되어 있거나 당해 기술 분야의 숙련가에게 쉽게 유도될 수 있다. 일반적으로 온도는 -10 내지 120°C, 종종 약 15 내지 90°C의 범위내이고, 압력은 0.1 내지 100bar, 예를 들어 약 5 내지 50bar의 범위내이다.

액체 성분의 존재로 인해 본 발명의 방법은 촉합 중합체의 제조에 유용할 수 있다. 촉합 방법에 의해 제조되는 중합체는 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리실록산, 페놀-포름알데히드 중합체, 우레아-포름알데히드 중합체, 멜라민-포름알데히드 중합체, 셀룰로스 중합체 및 폴리아세탈을 포함한다. 이 방법은 물 또는 메탄올과 같은 생성물에 의한 저분자량의 제거를 특징으로 한다. 촉합 반응은 일반적으로 평형 반응이기 때문에, 기체상 작업은 생성물에 의해 보다 가볍고 보다 휘발성인 것을 제거하는데 조력할 수 있다. 촉합 중합에서, 하나 이상의 단량체를 포함하는 액체 성분은 수착된 성장 중합체 입자를 제공하는 것이 일반적으로 바람직하다. 특정 예에서, 다공성 지지체는 액체 성분을 고정하는데 사용될 수 있고 이 다공성 지지체는 유동화된다. 중합체 입자는 다공성 지지체 내에서 성장할 수 있거나 반응은 한 단량체 이상이 액체 성분 내에 있고 하나 이상의 단량체가 기체상에 있으며, 중합체 성장이 액체/기체 표면에서 발생하는 상 변이 메커니즘에 의해 진행될 수 있다.

특정 예에서, 액체 성분의 일부분으로서 부산물에 의해 결합되는 물질을 제공하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 물이 부산물일 경우, 액체 성분은 탈수소화 성분 또는 공비 형성제 또는 유기 무수물 화합물(예: 메탄올)을 포함하여 반응 매질을 탈수소화시킬 수 있다. 촉합 중합 반응은 종종 약 60 내지 250°C의 온도에서 약 100bar 이하의 압력하에 수행된다. 일반적으로, 저압이 부산물의 제거에 바람직하다. 상기 방법은 알칼리성 및 산성 촉매를 포함하는 촉매의 사용을 포함할 수 있다. 상기 촉매 및 이의 작업 조건은 당해 분야의 숙련가에게 익히 공지되어 있다. 촉매의 예는 아세트산 무수물, 설폰산, p-톨루엔설폰산, 황산, 염산, 수산화칼슘, 칼슘 알콕사이드, 수산화나트륨, 나트륨 알콕사이드, 전이 금속의 하이드록사이드 및 알콕사이드, 안티몬 화합물, 아연, 및 마그네슘 및 알루미늄의 알칼리 염 등이다.

본 발명의 방법에서는, 불활성 기체를 반응기를 통해 순환시킬 수 있다. 이 목적에 적합한 물질에는 중합 영역에서 유지되도록 선택된 온도 이하의 온도에서는 기체로 잔존하는 포화 탄화수소 및 질소가



포함된다. 바람직하게는, 순환 기체 스트림 내의 모든 성분의 총 분압은, 기체가 순환 기체 스트림 내에 실제적이고, 정상 상태인, 연속적 작업을 수행하기에 충분한 양으로 존재하기에 충분하다. 이를 위해 적합한 것은 불활성 기체(예: 질소, 아르곤, 네온, 크립톤 등)이다. 포화 탄화수소(예: 에탄, 프로판, 부탄 등) 및 할로겐 치환된 알칸(예: 프레온) 등도 유용하다. 목적하는 조건하에서는 기체로 잔존하는 기타 물질(예: 이산화탄소)도 본질적으로 불활성이고 촉매 성능에 영향을 미치지 않는 한 사용할 수 있다.

질소는 이의 물리적 성질과 비교적 낮은 비용으로 인하여, 스티렌, 비닐 아세트산, 아크릴로니트릴, 메틸 아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트 등의 고비점 단량체로부터 중합체를 제조하는데 있어 바람직한 매질이다. 비교적 저온에서 기체상인 에탄 및 프로판 등의 알칸도 바람직하다.

본 발명에 따라서, 액체 성분을 중합 영역으로 직접 도입하거나, 재순환 기체 스트림 또는 촉매 또는 조촉매(사용된 경우) 공급물의 경우에서와 같이 중합 영역 내로 운반시킬 수 있다. 예를 들면, 액체 성분을 유동층 또는 교반층 상부 전반에 걸쳐 분무시켜 상기 층에서 방출되는 기체로부터 분류된 입자의 제거를 보조해준다. 팽창된 영역이 반응 용기에 존재하여 상기 층에서 방출되는 기체 내의 입자의 제거에 조력하는 경우에는, 액체 성분을 이의 표면과 접촉시켜, 이에 부착될 수도 있는 어떠한 중합체 입자도 제거할 수 있다. 액체 성분을 하나 이상의 위치에서 상기 층에 분무시킬 수 있다. 또한 액체 성분을 중합 영역을 둘러싸고 있는 반응 용기의 벽과 접촉시키고 이를 세척하여 입자의 제거에 조력할 수 있다. 또한 액체 성분은 촉매를 성장 중합체 입자에 부착시키는데 조력하여 입자가 목적하는 크기로 추가로 성장하는 것을 증진시킬 수 있다.

본 발명에 따른 중합체성 물질의 제조에 특히 적합한 유동층 반응 시스템을 도면에 도시하였다. 이를 참조하면, 반응기(10)는 반응 영역(12) 및 감속 영역(14)으로 이루어진다.

일반적으로, 반응 영역의 높이 대 직경비는 약 2.7:1 내지 약 4.6:1의 범위에서 변화할 수 있다. 물론, 이러한 범위는 보다 크거나 작을 수 있으며 목적하는 생산 수용량에 좌우된다. 감속 영역(14)의 단면적은 반응 영역(12)의 단면적의 약 2.6 내지 약 2.8배의 범위내인 것이 일반적이다.

반응 영역(12)은 반응 영역을 통해 보충(make-up) 공급물 및 재순환 유체 형태로 중합성 개질 기체상 성분을 연속적으로 유동시켜 유동화된 성장 중합체 입자층, 형성된 중합체 입자, 및 미량의 촉매 입자를 포함한다. 가시성 유동층을 유지하기 위해서는, 층을 통한 표면 기체 속도가 유동화에 요구되는 최소 유량을 초과해야만 하며, 최소 유량보다 0.1ft/sec 이상인 것이 바람직하다. 일반적으로, 표면 기체 속도는 5.0ft/sec를 초과하지 않고 통상적으로 2.5ft/sec 이하가 충분하다.

상기 층이 항상 입자를 함유하여 국부적 "과열점"의 형성을 방지하고 촉매를 포획하여 이를 반응 영역 전반에 걸쳐 분포시키는 것이 중요하다. 반응 개시시, 반응기를 기체 유동을 개시하기 전에 중합체 미립자 기재로 통상적으로 장입시킨다. 이러한 입자는 형성되는 중합체와 특성이 동일할 수 있거나, 상이할 수 있다. 상이한 경우, 이들을 최초 생성물로서의 목적하는 형성된 중합체 입자와 함께 회수한다. 결국에는, 목적하는 중합체 입자의 유동층이 개시층을 대신하게 된다.

상기 유동층에 사용된 부분 또는 전체 활성화 전구체 조성물 및/또는 촉매는 저장된 물질에 대해 불활성인 기체(예: 질소 또는 아르곤) 블랭킷하에 저장소(16) 내에 저장하는 것이 바람직하다.

유동화는, 전형적으로 보충 유체의 공급 속도보다 약 50 내지 약 150배의 고속으로 유체를 층 내로 재순환시켜 달성한다. 유동층은 층을 통하여 기체를 천공시킴으로써 생성된 바와 같이 개별적으로 이동하는 입자의 조밀한 매스의 일반적인 외관을 지닌다. 층을 통한 압력 강하는 층 중량을 단면적으로 나눈 것과 동일하거나 이보다 약간 크다. 따라서, 이는 반응기의 기하에 좌우된다.

보충 유체를 지점(18)에서 층에 공급할 수 있다. 보충 스트림의 조성을 기체 분석기(21)에 의해 측정한다. 기체 분석기는 재순환 스트림의 조성을 측정하고 보충 스트림의 조성은 이에 따라 조절하여 반응 영역 내에서 필수적으로 정상 상태 기체 조성을 유지하도록 한다.

기체 분석기는 공급 스트림 성분의 특정 비의 유지를 촉진시키는 재순환 스트림 조성을 측정하는 통상적인 방법으로 작동시키는 통상적인 기체 분석기이다. 이러한 장치는 여러 공급원으로부터 시판중이다. 기체 분석기(21)는 전형적으로 감속 영역(14)과 열 교환기(24) 사이에 위치한 샘플링 지점으로부터 기체를 공급받도록 위치시킨다.

액체 성분은 노즐(도면에 도시되지 않음)을 통한 층 속으로의 직접적인 주입을 포함한 다양한 방법으로, 또는 층 상부에 위치한 노즐(도시되지 않음)을 통한 층 상부로의 분무에 의해서 중합 영역에 도입할 수 있으며, 이는 순환 기체 스트림에 의해 얼마간의 미립자의 이월(carryover)을 제거하는데 도움을 줄 수 있다. 이러한 액체 성분은 반응기 기저로 들어가는 순환 기체 스트림 내의 현탁액에 의해 단순히 중합 영역 내로 도입시킬 수 있다.

유동화를 확실히 완성시키기 위하여, 재순환 스트림 및 경우에 따라, 보충 스트림 일부를 층 하부의 지점(26)에서 반응기 내로 재순환 라인(22)을 통해 회수한다. 층의 유동화를 보조하기 위하여 재순환 지점 위에 기체 분배판(28)이 있는 것이 바람직하다. 층을 통하여 통과할 때, 재순환 스트림은 중합 반응에 의해 생성되는 반응열을 흡수하게 된다.

층 내에서 반응하지 않은 유동 스트림 부분을, 바람직하게는 입자가 층 내로 다시 적하되는 층 위의 감속 영역(14) 내로 통과시킴으로써 중합 영역으로부터 제거한다.

재순환 스트림을 압축기(30)로 압축시킨 다음 여기서 순환 스트림이 층으로 순환되기 전에 열을 제거하는 열 교환 영역을 통해 통과시킨다. 열 교환 영역은 일반적으로 수평형이거나 수직형일 수 있는 열 교환기(24)이다. 경우에 따라, 다수의 열 교환기를 사용하여 순환 기체 스트림의 온도를 단계적으로 저하시킬 수 있다. 열 교환기의 하부 스트림 또는 수개의 열 교환기 사이의 중간 지점에 압축기를 위치시키는 것도 가능하다. 냉각 후, 재순환 스트림을 반응기의 기저부(26)에서 반응기 및 기체 분배판(28)을 통해 유동층으로 회수시킨다. 기체 전향기(32)는, 함유된 중합체 입자가 침강되어 고체 매스로 응집되는 것을 방지하고 반응기의 기저에 액체가 집적되는 것을 방지할 뿐만 아니라 순환 기체 스트림 내에 액체를 함유하는

공정과 그렇지 않은 공정 사이의 전이를 용이하게 촉진시키기 위하여 반응기의 유입구에 설치하는 것이 바람직하다. 이러한 목적에 적합한 기체 전향기의 예는 미국 특허 제4,933,149호에 기술된 장치이다.

총의 선택된 온도는 반응열을 일정하게 제거함으로써 정상 상태 조건하에서 필수적으로 항온으로 유지시킨다. 일반적으로, 어떠한 주목할만한 온도 구배도 총의 상부에서 관측되지 않는다. 온도 구배는 유입구 유체의 온도와 총의 나머지 온도 사이에서, 약 6 내지 12in의 총상의 기저에 존재한다.

우수한 기체 분포는 반응기의 작동에 있어 중요한 역할을 한다. 유동층은 성장하고 형성된 미립상 중합체 입자 및 촉매 입자를 함유한다. 중합체 입자가 뜨거워져서 활성화가 가능해짐에 따라, 이들의 침강은 방지되어야 하는데, 이는 정제된 매스가 존재하도록 하는 경우, 그 안에 함유된 활성 촉매가 계속 반응하여 응합을 야기시키기 때문이다. 따라서, 총을 통해 유동화를 유지시키기 위해 충분한 속도로 총을 통해 재순환 유체를 확산시키는 것은 중요하다.

기체 분배판(28)은 우수한 기체 분포를 수득하기 위한 바람직한 수단으로서, 스크린, 슬롯판, 다공판, 버블-캡형 판 들일 수 있다. 판의 부재들은 모두 고정성이거나, 미국 특허 제3,298,792호에 기재된 바와 같은 이동성 유형일 수 있다. 이의 디자인과 무관하게, 재순환 유체를 총의 기저부에서 입자를 통해 확산시켜 총을 유동화 조건에서 유지시키고, 또한 반응기가 작동하지 않는 경우 수지 입자의 정제된 총을 지지하는데 사용된다.

바람직한 유형의 기체 분배판(28)은 금속이고 그의 표면에 걸쳐 분포된 구멍을 갖는다. 구멍의 직경은 일반적으로 약 1/2in이다. 구멍은 판에 전체에 퍼져 있다. 각각의 구멍 위로, 판(28)위에 설치된 삼각형의 앵글재(36)가 위치한다. 이러한 앵글재는 유체가 판의 표면을 따라 유동하도록 배치함으로써 고체의 정제 영역을 방지한다. 또한, 이들은 총이 고정되어 있는 경우 구멍을 통해 중합체가 유동하는 것을 방지해준다.

촉매 및 반응물에 불활성인 어떠한 유체도 재순환 스트림에 존재할 수 있다. 사용할 경우, 활성화제 화합물은 바람직하게는 열 교환기(24)로부터 반응 시스템 하부 스트림에 첨가하는데, 이 경우 활성화제는 디스펜서(38)로부터 라인(40)을 통해 재순환 시스템으로 공급할 수 있다.

본 발명의 실행에 있어서 작업 온도는 약 -100 내지 약 150°C의 범위에 걸쳐 연장될 수 있고, 약 20 또는 40 내지 약 120°C 범위의 온도가 바람직하다.

유동층 반응기는 폴리올레핀 수지 제조에 대하여, 약 1000psi(3895kPa) 이하, 바람직하게는 약 100psi(390kPa) 내지 약 350psi(2413kPa)의 압력에서 작동시킬 수 있다. 보다 높은 압력에서의 작동은, 압력 증가가 기체의 단위 용적 열 용량을 증가시키기 때문에 열 전이를 촉진한다.

부분적으로 또는 전체적으로 활성화된 전구체 조성물 및 조촉매(이하, 총괄적으로 촉매로 언급함)는 총 속으로 분배판(28) 위의 지점(42)에서 이의 소모율과 동일한 속도로 주입된다. 바람직하게는, 촉매는 중합체 입자와의 우수한 혼합이 발생하는 총 내의 지점에서 주입된다. 분배판 위의 지점에서 촉매를 주입하여 유동층 중합 반응기의 만족스러운 작동을 제공한다. 분배판 아래의 영역 속으로 촉매를 주입하면 그곳에서 중합이 시작되어 결국 분배판이 막히게 된다. 직접적으로 유동층으로 주입하면 총 전반에 균일하게 촉매가 분포되는 것을 보조하고, "과열점"이 형성되도록 할 수 있는 고농도 촉매의 국부화 점의 형성을 방지하는 경향이 있다. 총 위의 반응기 속으로 촉매를 주입하면 재순환 라인 속으로 과도한 촉매 이월을 초래하여, 여기서 중합이 발생하여 라인 및 열 교환기가 막히게 할 수 있다.

촉매는 다양한 기술에 의해 반응기 내로 주입될 수 있다. 그러나, 예를 들면, 미국 특허 제3,779,712호에 기재된 바와 같이 촉매 공급기를 사용하여 반응기속으로 촉매를 연속적으로 공급하는 것이 바람직하다. 촉매는 반응기 벽으로부터 반응기 직경의 20 내지 40% 떨어져 있는 지점 및 총 높이의 약 5 내지 약 30% 높이의 지점에서 반응기 속으로 공급되는 것이 바람직하다.

질소 또는 아르곤과 같이 촉매에 불활성인 기체를 사용하여 촉매를 총 속으로 운반시키는 것이 바람직하다.

총에서의 중합체 제조 속도는 반응 영역 내의 단량체(들)의 농도 및 촉매 주입 속도에 좌우된다. 제조 속도는 촉매 주입 속도를 간단히 조정함으로써 용이하게 제어된다.

촉매 주입 속도의 어떠한 변화도 반응 속도 및 총 내에서 열이 생성되는 속도를 변화시키므로, 반응기 내로 들어오는 재순환 스트림의 온도를 상향 및 하향 조정하여 열 생산 속도의 변화를 조절한다. 이로써 총 내에서의 실질적인 항온의 유지를 보장한다. 유동층 및 재순환 스트림 냉각 시스템 둘 다 완전한 기구 사용은, 물론 총 내에서의 온도 변화를 감지하는데 유용하므로 작동기 또는 통상의 자동 조절 시스템이 재순환 스트림의 온도를 적절하게 조정하도록 할 수 있다.

제공된 작업 조건 세트하에서, 유동층은 입상 중합체 생성물의 형성 속도로 생성물로서의 총 부분을 회수함으로써 본질적으로 일정한 높이로 유지시킨다. 열 생산 속도는 생성물 형성 속도에 직접 비례하므로, 반응기에서의 유체의 온도 상승 크기는(유입 유체 온도와 배출되는 유체 온도간의 차이) 휘발성 액체가 유입 유체 중에 전혀 존재하지 않거나 무시할 정도의 양으로 존재하는 경우 일정한 유체 속도에서의 특정한 중합체 형성 속도를 지시한다.

반응기(10)로부터 입상 중합체 생성물을 배출할때, 생성물로부터 유체를 분리하여 이 유체를 재순환 라인(22)으로 되돌리는 것이 바람직하다. 이를 달성하기 위한 다수의 방법이 당해 기술분야에 공지되어 있다. 이중 하나의 바람직한 시스템이 도면에 도시되어 있다. 이와 같이, 유체 및 생성물은 지점(44)에서 반응기(10)를 출발하여, 볼(ball) 밸브일 수 있고 개방되었을때 유동을 최소한으로 제한하도록 설계된 밸브(48)를 통해 생성물 배출 탱크(46)로 들어간다. 생성물 배출 탱크(46) 상부 및 하부에는 통상의 밸브(50) 및 (52)가 위치하며, 이중 밸브(52)는 생성물 서지(surge) 탱크(54)속으로 생성물의 통로를 제공하도록 설계되어 있다. 생성물 서지 탱크(54)에는 라인(56)으로 도시된 배출 수단과 라인(58)으로 도시된 기체 도입 수단이 있다. 또한 생성물 서지 탱크(54)의 기저에는 배출 밸브(60)가 위치하며, 이는 개방 위치에서 저장소로 운반하기 위한 생성물을 배출한다. 개방 위치에 있는 경우의 밸브(50)는 유체를 서지 탱크

(62)로 방출한다. 서지 탱크(62)로부터의 유체는 필터 흡수기(64)를 통해서 압착기(66)을 통과하여 라인(68)을 통해 재순환 라인(22)으로 투입된다.

전통적인 작업 방식에서, 밸브(48)는 개방되어 있고 밸브(50) 및 (52)는 폐쇄된 상태이다. 생성물과 유체를 생성물 배출 탱크(46)로 도입시킨다. 밸브(48)를 폐쇄하여 생성물을 생성물 배출 탱크(46)에 정치시킨다. 이후 밸브(50)를 개방하여 유체를 생성물 배출 탱크(46)로부터 서지 탱크(62)로 유출시키며 이 탱크(62)로부터 유체는 지속적으로 재순환 라인(22) 속으로 다시 압축된다. 다음 밸브(50)를 폐쇄하고 밸브(52)를 개방하여 생성물 배출 탱크(46) 내의 어떠한 생성물도 생성물 서지 탱크(54) 내로 유출시킨다. 이후 밸브(52)를 폐쇄한다. 생성물을 불활성 기체, 바람직하게는 질소로 퍼징하며, 이 기체는 라인(58)을 통해 생성물 서지 탱크(54)로 도입하고 라인(56)을 통해 배출시킨다. 이후 생성물을 생성물 서지 탱크(54)로부터 밸브(60)를 통해 배출시키고 라인(20)을 통해 저장소로 수송한다.

밸브들의 특정한 타이밍 배열은 당해 분야에 공지된 통상의 프로그램되어 있는 조절기를 사용하여 달성한다. 또한, 밸브들은, 기체 스트림을 밸브를 통해서 주기적으로 유출시키고 다시 반응기 내로 공급함으로써 응집된 입자들이 실질적으로 존재하지 않도록 유지시킬 수 있다

대체하여 사용될 수 있는 또 다른 바람직한 생성물 배출 시스템은 미국 특허 제4,621,952호에 기재되고 청구되어 있다. 이와 같은 시스템에서는 연속적으로 배열된 정치 탱크 및 수송 탱크를 포함하고 정치 탱크의 상부로부터 유동층의 상부 근처의 반응기의 지점으로 회귀한 별개의 기체상을 갖는 한쌍 이상의 (평행) 탱크를 사용한다. 상기 선택적인 바람직한 생성물 배출 시스템에서는 도의 시스템에서 나타낸 바와 같은, 재압착 라인(64), (66) 및 (68)이 필요없다.

유동층 반응기에는 개시 및 중단 동안 층을 배출시키는 적합한 배출 시스템(도시되지 않음)이 갖춰져 있다. 반응기는 교반 및/또는 벽 스크래핑을 사용할 필요가 없다. 반응기 내 재순환 라인(22)과 이의 부품 [압착기(30) 및 열 교환기(24)]은 재순환 유체 또는 분류 입자의 유동을 방해하지 않도록 표면이 매끄럽고 불필요한 장애물이 없어야 한다.

반응기의 오염 및 중합체의 응집을 방지하기 위한 통상의 기술을 본 발명을 실행하는데 사용할 수 있다. 이러한 기술의 예는 미국 특허 제4,994,534호 및 제5,200,577호에 기술된 바와 같은, 응집을 방지하기 위한 미분된 입상 물질의 도입; 미국 특허 제4,803,251호에 기술된 바와 같은, 양전압의 균형을 이루기 위한 음전하 생성 화학 물질의 첨가 또는 음전위차를 중화시키기 위한 양전하 생성 화학물질의 첨가이다. 대전방지 물질도 정전하 생성물을 방지하거나 중화시키기 위해 연속적으로 또는 간헐적으로 가할 수 있다. 미국 특허 제4,543,399호 및 제4,588,790호에 기술된 바와 같은 냉각 방식 작업도 유동층 중합의 작업성을 보장하고 열 제거를 보조하는데 사용할 수 있다.

#### [실시예]

하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위해 제공된 것이다

#### [실시예 1]

본 발명의 방법의 실시예에서는 상술한 바와 같은 유동층 반응 시스템을 후술하는 바와 같이 자동시켜 에틸렌-프로필렌 디엔 3원중합체를 생성시킨다. 중합체는 40°C의 반응 온도 및 290psia의 반응기압하에서 제조한다. 반응기 내부의 단량체 및 공단량체의 분압(이슬점)은 에틸렌의 경우 90psia이고 프로필렌의 경우 198psia이다. 수소의 분압은 2.0psia이다. 단량체 에틸리덴-노르보르넨(ENB)을 반응기의 중합 영역 내에 0.53lb/h의 속도로 주입한다. 반응기 용적은 55ft<sup>3</sup>이고; 반응기 내부의 수지 중량은 112lb이다. 본 실시예에서 사용된 촉매 시스템은 바나듐 아세틸 아세토네이트와 조촉매로서의 디에틸알루미늄 클로라이드 및 촉진제로서의 에틸 트리클로로아세테이트이다. 생산 속도는 20lb/h이다. 생성물의 무니(Mooney) 값은 55이다.

주입된 ENB의 약 75%를 중합에 의해 중합체로 혼입시킨다. 중합체로 용해된, 잔여의 미반응 ENB는 중합체 0.66중량%에 해당한다. 반응기 내부의 수지 122lb에 대해, 총 미반응 ENB는 0.74lb이다. 미반응 ENB가 반응기 내부에서 완전히 증발되는 경우, 이의 분압은 0.6764psia이다.

40°C에서 포화압은 에틸렌의 경우 2187.7psia이고 프로필렌의 경우 337.1psia이고 ENB의 경우 0.262psia이다. 반응기 내부의 에틸렌 및 프로필렌의 분압이 이들의 포화압보다 훨씬 낮으므로, 에틸렌 또는 프로필렌의 축합은 전혀 일어나지 않는다. 그러나, 반응기 내부의 미반응 ENB의 계산된 분압은 이의 포화압보다 훨씬 높다. 따라서, ENB는 액체상태로 존재하고 중합체에 흡수되었음이 확실하다.

#### [실시예 2]

에틸렌-프로필렌 디엔 3원공중합체를 하기 반응 조건하에 상기 기술된 바와 같이 유동층 반응 시스템에서 제조한다: 반응기 온도 40°C 및 반응기 압력 363.4psia. 반응기 내부의 단량체 및 공단량체의 분압은 에틸렌의 경우 90psia이고 프로필렌의 경우 198.2psia이다. 수소의 분압은 2.2psia이고, 질소의 분압은 72.6이다. 단량체 에틸리덴 노르보르넨(ENB)을 0.53lb/h의 속도로 반응기의 중합 영역으로 주입한다. 반응기의 용적은 55ft<sup>3</sup>이고 반응기 내부의 수지 중량은 112lb이다. 본 실시예에 사용되는 촉매 시스템은 바나듐 아세틸 아세토네이트이고 조촉매로서 디에틸알루미늄 클로라이드 및 촉진제로서 에틸 트리클로로아세테이트를 함께 사용한다. 생산 속도는 20lb/h이다. 생성물의 무니 값은 55이다.

주입된 ENB 75%를 중합에 의해 중합체로 혼입시킨다. 중합체로 용해된, 미반응 ENB의 잔여물은 중합체 0.66중량%에 해당한다. 반응기 내부의 수지 112lb에 대해, 총 미반응 ENB는 0.74lb이다. 미반응 ENB가 반응기 내부에서 완전히 증발될 경우, 이의 분압은 0.6764psia이다.

40°C에서 포화압은 에틸렌의 경우 2187.7psia이고 프로필렌의 경우 337.1psia이고 ENB의 경우 0.262psia이다. 반응기 내부의 에틸렌 및 프로필렌의 분압은 이들의 포화압보다 훨씬 낮으므로, 에틸렌 또는 프로필렌의 축합은 전혀 일어나지 않는다. 그러나, 반응기 내부의 미반응 ENB의 계산된 분압은 이의 포화압보다 훨씬 높다. 따라서, ENB는 액체상태로 존재하고 중합체에 의해 흡수되었음이 확실하다.

## [실시예 3 내지 6]

실시예 3 내지 6은 본 발명에 따른 각종 상이한 중합체를 제조하기 위한 작업 조건을 표로 기술하였다. 이는 상이한 촉매 시스템 및 상이한 순환 기체 조성물을 사용하는 본 발명의 실행을 설명한다.

실시예 번호	3	4	5	6
생성물:	폴리부타디엔	SBR	ABS	폴리스티렌
반응 조건:				
온도(°C)	40	40	40	40
압력(psi)	100	110	200	100
표면 속도(ft/s)	1.75	2.0	1.5	1.5
생산 속도(lb/h)	30	25	20	40
총 반응기 용적(ft <sup>3</sup> )	55	55	55	55
반응 영역 용적(ft <sup>3</sup> )	7.5	7.5	7.5	7.5
층 높이(ft)	7.0	7.0	7.0	7.0
층 직경(ft)	1.17	1.17	1.17	1.17
층 중량(lb)	112	112	112	112
순환 기체 조성:				
N <sub>2</sub>	20	27.3	58.0	99.7
부타디엔	80	72.5	39.9	-
스티렌	-	.2	0.15	0.3
아크릴로니트릴	-	-	1.95	-
촉매:	Co(acac) <sub>3</sub> *	Co(acac) <sub>3</sub> *	Co(acac) <sub>3</sub> *	Cp <sub>2</sub> ZnMe <sub>2</sub> **
조촉매	트리에틸-알루미늄	트리에틸-알루미늄	트리에틸-알루미늄	MAO***
중 단량체 공급 속도(lb/h)				
부타디엔	46.2	9.62	2.46	-
스티렌	-	20.83	15.33	44.4
아크릴로니트릴	-	-	7.08	-
중합체 조성:				
부타디엔	100	25	8	-
스티렌	-	75	69	100
아크릴로니트릴	-	-	23	-

\* 코발트 트리아세틸아세토네이트  
 \*\* 디사이클로펜타디에닐지르코늄디메틸  
 \*\*\* 메틸알루미늄옥산

## [실시예 7 내지 10]

실시예 7: 상기 기술한 바와 같은 유동층 시스템을 하기에 기술한 바와 같이 작동시켜 폴리부타디엔을 생성시킨다. 중합체를 다음 반응 조건하에 제조한다: 55°C의 반응기 온도 및 100psia 총 반응기 압력. 반응기 내부의 부타디엔 단량체의 분압은 80psia이다. 질소의 분압은 20psia이다. 상기 실시예에서 사용되는 촉매 시스템은 코발트 트리스(아세틸아세토네이트)이다. 이는 실리카 상에 지지되거나 메틸렌 클로라이드 중의 용액으로서 공급될 수 있다. 메틸알루미늄옥산은 조촉매로서 사용된다. 촉매 및 조촉매 공급을 조정하여 시 대 Co의 몰비를 400:1로 수득한다. 정상 상태에서 단량체를 47.8lb/h의 속도로 반응 시스템에 공급한다. 무수 N-650 카본 블랙을 20lb/h의 속도로 반응기에 공급한다. 부타디엔 단량체는 배출 스트림에서 15lb/h의 속도로 반응기에서 방출한다. 생산 속도는 카본블랙 함량에 대해서 조정된 후 중합체 30lb/h이다. 생성물의 무니 점도 ML(1+4 @100°C)은 55이다. 실시예 7에 대한 다른 조건은 하기 표에 나타난다.

정상 상태에서 부타디엔 총 47.8lb/h를 반응기에 공급하고 총 45lb/h가 배출스트림 내의 기체 또는 중합체로서 반응기에서 배출된다. 2.8lb/h의 차이는 반응기에서 배출되는 중합체중 미반응 액체 부타디엔 단량체가 확실하다. 배출된 중합체는 총 속의 중합체와 동일하기 때문에, 총 속의 중합체는 동일한 비율의 액체 단량체를 함유해야 하며, 즉 112lb의 중합체 총에 용해된 10.4lb의 액체 단량체가 존재해야 한다.

반응기 용적은 55ft<sup>3</sup>이다. 80psia의 분압에서 반응기 기체상 내에서 37.6lb의 부타디엔이 존재한다. 따라서, 반응기 내의 중합되지 않은 총 부타디엔은 48.0lb(=37.6+10.4)이다. 상기 부타디엔 전체가 상기 반응기의 기체상에 동시에 존재하는 경우에 분압은 104psia이고 이의 촉매 온도는 61°C이다. 따라서 55°C에서 반응기는 중합 영역에 존재하는 단량체의 촉매 온도 미만에서 작동된다. 또한, 기체상 반응기 내의 상기 액체 단량체의 존재는 중합체의 응집을 일으키지 않는다.

실시에 번호	7	8	9	10
생성물:	폴리부타디엔	SBR	ABS	폴리이소프렌
반응조건:				
온도(°C)	55	55	55	65
총 압력(psia)	100	110	200	100
표면 속도(ft/s)	1.75	2.0	1.5	1.75
생산 속도(lb/h)	30	25	20	30
반응기 총 용적(ft <sup>3</sup> )	55	55	55	55
반응 영역 용적(ft <sup>3</sup> )	7.5	7.5	7.5	7.5
층 높이(ft)	7.0	7.0	7.0	7.0
층 직경(ft)	1.17	1.17	1.17	1.17
층 중량(lbs)	112	112	112	112
순환 기체 조성(mol%):				
N <sub>2</sub>	20	27.3	58.0	70
부타디엔	80	72.5	39.9	-
스티렌	-	0.2	0.15	-
아크릴로니트릴	-	-	1.95	-
이소프렌	-	-	-	30
촉매:	Co(acac) <sub>3</sub> *	CpTiCl <sub>3</sub>	CpTiCl <sub>3</sub>	TiCl <sub>4</sub>
조촉매:	MAO***	MAO***	MAO***	TEAL***
단량체 공급 속도(lb/h)				
부타디엔	47.8	9.62	2.46	-
스티렌	-	20.83	15.33	-
아크릴로니트릴	-	-	7.08	-
이소프렌	-	-	-	35.4
총 단량체 배출 속도(lb/h)	15	1	1	2
중합체 조성(중량%):				
부타디엔	100	25	8	-
스티렌	-	75	69	-
아크릴로니트릴	-	-	23	-
이소프렌	-	-	-	100

\* 코발트 트리아세틸아세토네이트  
\*\* 역시 디페닐 에테르  
\*\*\* 메틸알루미늄옥산

## [실시에 11 내지 21]

실시에 11: 22°C의 항온에서 유지되는 기체상 교반층 반응기에 무수 카본 블랙 분말 4.2lb를 첨가하여 유동화 조제로서 작용시킨다. 여기에 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드(EASC) 0.039lb를 첨가한다. 이어서 1,3-부타디엔 0.61lb 및 충분한 질소를 첨가하여 총 반응기 압력이 315psia가 되도록 한다. 지지된 CoCl<sub>2</sub>(피리딘)<sub>4</sub> 촉매를 소량 공급하기 시작한다. 동시에, 이소펜탄 중의 10중량% 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드 조촉매 용액을 소량 공급하기 시작한다. 공급을 조정하여 Al:Co의 몰비를 15:1로 수득한다. 2.2시간의 중합 반응 동안, 총 6.84lb의 부타디엔을 추가로 공급하여 이미 중합되었거나 배출된 부타디엔을 대체한다. 반응기에서 방출되는 소량의 배출 스트림으로 인해, 중합 동안 총 0.22lb의 부타디엔이 제거된다. 중합의 말기에, 촉매 및 조촉매의 공급을 중단한다. 상기 반응기를 감압시키고, 질소를 사용하여 상기 반응기 내용물을 퍼징하여 잔류 부타디엔을 제거한다. 상기 중합체를 상기 반응기로부터 방출시킨다. 생성물은 응집이 발생하였음을 지시해주는 어떠한 덩어리도 함유하지 않는다. 반대로, 생성물은 이류동성의 미립상 분말이다. 상기 반응기를 개방하고 세척하여, 생성물을 전부 회수한다. 회수된 고체 생성물의 총 중량을 초기에 장입시킨 카본 블랙에 대해 조정한다. 잔류물(5.73lb)은 배치(batch) 동안 형성된 부타디엔 중합체의 양이며 이는 작업 중단시 반응기에 존재한다. 총 7.45lb(=6.84+0.61)의 부타디엔을 반응기에 장입시켰고 총 5.95lb(=5.73+0.22)의 부타디엔이 중합체 상태로, 그리고 계속적인 배출 스트림으로 반응기에서 방출된 것으로 집계되므로, 중합의 종료시 반응기에 부타디엔 단량체는 1.50lb가 존재해야 한다. 반응기를 감압하고 내용물을 퍼징하면 상기 단량체는 반응기로부터 제거된다.

상기 반응기 용적은 61.7ℓ (또는 2.18ft<sup>3</sup>)이다. 22°C에서 1,3-부타디엔의 증기압은 35psia이다. 포화상태 기체로서 반응기에 존재하는 부타디엔의 질량은 0.73lb일 것이다. 작업 중단시 반응기에 존재할 것으로 나타나는 중합되지 않은 부타디엔 총 1.50lb 중, 0.73lb 이하가 증기상이고 나머지(0.77lb)는 촉합상, 예를 들면 상기 중합체에 용해된 상태로 존재해야 한다. 따라서, 반응기를 존재하는 단량체의 촉합 온도 미만의 온도에서 작동시킨다. 중합체 5.73lb와 배합된 액상 단량체 0.77lb의 양은 폴리부타디엔 100lb당 촉합된 부타디엔 단량체 13.4lb에 해당한다. 그러나, 기체상 반응기 내에서의 상기 액체 단량체로 인하여 상기 중합체가 응집되지는 않는다. 표는 이러한 실시예를 추가로 요약한다.

실시에 12 내지 21을, 하기 표에 지시된 변화를 제외하고는, 실시예 11과 마찬가지로 수행한다. 여러 특정한 변화가 하기에서 더 상세히 주지된다.

실시에 12에 사용되는 지지된 촉매의 제조: 무수 질소로 퍼징시킨 500mL 플라스크에 실리카(600°C 활성) 31.9g 및 CoCl<sub>2</sub>(피리딘)<sub>4</sub> 7.272g을 첨가한다. 여기에 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 150mL를 첨가한다. 슬러리를 수분간 교반한 다음 용매를 진공하에서 제거한다.

실시에 18에 사용되는 용매 촉매의 제조: 무수 질소로 퍼징시킨 플라스크에 코발트 트리아세틸아세토네이트 1.648g을 장입시킨다. 여기에 무수 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 100mL를 첨가한다. 이 혼합물을 수분간 교반하고 내압 금속 실린더에 장입시키고 상기 반응기에 용액 상태로 공급한다.

실시에 14: 20°C의 항온에서 유지되는 기체상 교반층 반응기에 무수 카본 블랙 분말 4.2lb를 첨가하여 유동화 조제로서 작용하도록 한다. 여기에 메틸 알루미늄옥산(MAO) 0.045lb를 첨가한다. 이어서 1,3-부타디엔

1.01b 및 충분한 질소를 첨가하여 총 반응기 압력이 315psia가 되도록 한다. 지지된  $\text{CoCl}_2(\text{피리딘})_4$  촉매를 소량 공급하기 시작한다. 동시에, 톨루엔 중의 10중량% MAO 조촉매 용액을 소량공급하기 시작한다. 공급을 조정하여 Al:Co 몰비를 607:1로 수득한다. 1.33시간의 중합 반응 동안, 총 6.50lb의 부타디엔을 추가로 공급하여 중합되거나 배출된 부타디엔을 대체한다. MAO 용액의 초기 및 계속적인 공급 동안에 총 1.02lb의 톨루엔을 공급한다. 반응기에서 배출한 소량의 배출 스트림으로 중합 동안에 총 0.21lb 부타디엔 및 0.005lb 톨루엔을 제거한다. 중합의 말기에, 촉매 및 조촉매의 공급을 중단한다. 상기 반응기를 감압시키고, 질소를 사용하여 상기 반응기 내용물을 퍼징하여 잔류 부타디엔 및 톨루엔을 제거한다. 상기 중합체를 상기 반응기로부터 방출시킨다. 생성물은 응집이 발생하였음을 지시해주는 어떠한 덩어리도 함유하지 않는다. 반대로, 생성물은 이유동성의 미립상 분말이다. 상기 반응기를 개방하고 세척하여 생성물을 전부 회수한다. 회수된 고체 생성물의 총 중량을 초기에 장입시킨 카본 블랙에 대해 조정한다. 잔류물(5.81lb)은 배치동안 형성된 부타디엔 중합체의 양이며 이는 작업 중단시 반응기에 존재한다. 총 7.51lb(=6.50+1.01)의 부타디엔을 반응기에 장입시키고 총 6.02lb(=5.81+0.21)의 부타디엔이 중합체 상태로, 그리고 계속적인 배출 스트림으로 반응기로부터 배출된 것으로 집계되므로, 중합 반응의 종료시 반응기에 존재하는 부타디엔 단량체는 1.49lb이어야 한다. 반응기를 감압시키고 상기 내용물을 퍼징하면 상기 단량체는 반응기로부터 제거된다.

반응기 용적은 61.7ℓ (또는 2.18ft<sup>3</sup>)이다. 20°C에서 1,3-부타디엔의 증기압은 35psia이다. 포화시 기체로서 반응기 내에 존재하는 부타디엔의 질량은 0.73lb이다. 가동 중단시 반응기에 존재하는 것으로 나타난 중합되지 않은 부타디엔 총 1.49lb 중에서 0.73lb 이하가 증기 상으로 존재하며 나머지(0.76lb)는, 예를 들면, 중합체에 용해된 축합된 상으로 존재해야 한다. 따라서, 반응기는 존재하는 단량체의 축합 온도 미만의 온도에서 작동시킨다. 중합체 5.81lb와 배합된 액체 단량체 0.76lb는 폴리부타디엔 100lb당 축합된 부타디엔 단량체 13.1lb에 달한다.

유사하게는, 총 1.02lb의 톨루엔이 반응기에 충전되고 총 0.005lb의 톨루엔이 연속 배출 스트림에서 반응기를 출발하기 때문에, 중합 종결시에는 반응기에 1.015lb의 톨루엔이 존재해야 한다. 이 톨루엔은 감압하고 내용물을 퍼징하면 반응기로부터 제거된다. 20°C에서 톨루엔의 증기압은 0.46psia이다. 포화시 기체로서 반응기 내에 존재하는 톨루엔의 질량은 0.016lb일 것이다. 가동 중단시 반응기에 존재하는 톨루엔 총 1.015lb 중에서, 0.016lb 이하가 증기상으로 존재하고 나머지(1.01b)는, 예를 들면, 중합체에 용해된 축합된 상으로 존재해야 한다. 따라서, 반응기는 존재하는 톨루엔의 축합 온도 미만의 온도에서 작동시킨다. 중합체 5.81lb와 배합된 액체 톨루엔 1.01b는 폴리부타디엔 100lb당 축합된 부타디엔 단량체 17.2lb에 달한다.

따라서, 이 실시예에서는 기체상 반응기에 폴리부타디엔 100lb당 축합된 부타디엔과 톨루엔 총 30.31b가 존재하나, 이들 액체 성분의 존재로 중합체가 응집되지는 않는다. 표에서 이 실시예를 더욱 상세히 설명한다.

실시예 번호	11	12	13	14
생성물:	폴리부타디엔	폴리부타디엔	폴리부타디엔	폴리부타디엔
촉매 세목				
촉매	실리카 상의 코발트 디클로 라이드 피리딘	실리카 상의 코발트 디클로 라이드 피리딘	실리카 상의 코발트 아세틸 아세토네이트	실리카 상의 코발트 디클로 라이드 피리딘
조촉매	이소펜탄 중의 10% EASC	톨루엔 중의 15% DEACO	이소펜탄 중의 10% EASC	톨루엔 중의 10% MAO
공정 조건				
반응 온도(°C)	22	23	20	20
BD 분압(psia)	30	30	30	30
생성된 중합체(lb)	5.7	6.3	5.4	5.8
반응 시간	2시간 10분	3시간	2시간 15분	1시간 20분
생성물 분석				
카본블랙 N-650 분석(%)	44	38	44	45
씨브 분석에 의한 평균 입자 크기(in)	0.016	0.019	0.015	0.034
알루미늄/촉매 공급비	15	28	11	607
중합체 중의 코발트 함량(ppm)	55	81	94	19
감소된 점도(dl/g)	1.5	1.0	1.0	3.6
무니 점도 ML(1+4 @ 100°C)		42		
시스-1,4(%)	93	92	92	98.4
* 연속 공급물에서의 전이 금속에 대한 알루미늄의 몰비				

실시예 번호	15	16	17	18
생성물:	폴리부타디엔	폴리부타디엔	폴리부타디엔	폴리부타디엔
촉매 세목				
촉매	실리카 상의 코발트 디클로라이드 피리딘	실리카 상의 코발트 디클로라이드 피리딘-IPPO* 디아민	실리카 상의 코발트 옥토에이트	테틸렌 클로라이드 중의 코발트 아세틸 아세토네이트
조촉매	톨루엔 중의 10% MAO	톨루엔 중의 15% EASC	톨루엔 중의 15% DEACO	이소펜탄 중의 10% DEAC
공정 조건				
반응 온도(°C)	20	20	20	20
BD 분압(psia)	30	30	30	25
생성된 중합체(ib)	4.2	6.5	6.8	5.7
반응 시간	1시간	4시간 30분	3시간 10분	4시간 30분
생성물 분석				
카본블랙 N-650 분석(%)	56	44	41	44
씨브 분석에 의한 평균 입자 크기(in)	0.036	0.016	0.013	크기는 측정되지 않음
Al/촉매 공급 비*	385	62	10	45
중합체 중의 코발트 함량(ppm)	45	84	195	45
감소된 점도(dl/g)	1.0	1.1	1.0	0.7
부니 점도 ML(1+4 @ 100°C)	40			
시스-1.4(%)	95.7	96	92.1	90

+ N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민은 코발트 몰당 15mol로 촉매상에 존재함  
\* 연속 공급물중의 전이 금속에 대한 알루미늄의 몰비

실시예 번호	19	20	21
생성물:	폴리부타디엔	폴리부타디엔	폴리이소프렌
촉매 세목			
촉매	사이클로펜타디엔 티탄 트리클로라이드	니켈 옥토에이트	TiCl <sub>4</sub> /디페닐-에테르
조촉매	톨루엔 중의 10% MAO	10% BF <sub>3</sub> 에테레이트 중의 10% TEAL	TIBA
공정 조건			
반응 온도(°C)	50	50	50
단량체 분압(psia)	60	60	25
반응 시간	2시간	4시간	4시간
생성물 분석			
카본블랙(%) N-650 분석	40	40	40
조촉매/촉매 공급비*	500	60	10

\* 연속 공급물중의 전이 금속에 대한 알루미늄의 몰비

## [실시예 22 내지 29]

실시예 22: 60°C의 항온에서 유지되는 기체상 교반층 반응기에, 무수 카본 블랙 분말 3.81b를 가하여 유동화 조제로서 작용시킨다. 여기에 TIBA, 즉, 트리이소부틸알루미늄 0.0551b를 첨가한다. 이어서, 1,3-부타디엔 1.861b와 충분한 질소를 가하여 총 반응기 압력이 315psia로 되도록 한다. DEAC 처리된 실리카상 네오디움 네오데카노에이트로 이루어진 지지된 촉매의 소량 공급을 시작한다. 동시에, 이소펜탄 중의 10 중량% 트리이소부틸알루미늄 조촉매 용액의 소량 공급을 시작한다. 공급을 조절하여 Al:Nd의 몰비를 7:1로 수득한다. 2.8시간의 중합 반응 동안, 중합되거나 배출된 부타디엔을 대체하기 위해서 총 6.131b의 추



가 부타디엔을 공급한다. 중합 동안 반응기에서 방출된 소량의 배출 스트림으로 부타디엔 0.95lb를 제거한다. 중합 말기에 촉매와 조촉매 공급을 중단한다. 반응기를 감압시키고 반응기 내용물을 질소를 사용하여 퍼징하여 잔류 부타디엔을 제거한다. 반응기로 부터 중합체를 방출한다. 생성물은 응집이 발생하였음을 지시하는 덩어리를 함유하지 않는다. 반대로, 생성물은 이유동성의 미립상 분말이다. 반응기를 개방하고 세척하여 모든 생성물의 회수를 확실히 한다. 회수한 고체 생성물의 총 중량을 초기에 장입시킨 카본 블랙에 대해 조정한다. 나머지(5.35lb)는 배치 동안 형성되어 작업 중단시 반응기 내에 존재하는 부타디엔의 양이다. 반응기에 부타디엔 총 8.79lb(=6.93+1.86)를 장입시키고 중합체로서 및 연속 배출 스트림으로서 반응기에서 방출되는 부타디엔이 총 6.30lb(=5.35+0.95)이기 때문에, 중합 종료시 반응기에 존재하는 부타디엔 단량체는 2.49lb이어야 한다. 이 단량체는 반응기를 감압시키고 내용물을 퍼징하면 반응기로 부터 제거된다.

반응기 용적은 61.7ℓ (또는 2.18ft<sup>3</sup>)이다. 60°C에서 1,3-부타디엔의 증기압은 103psia이다. 따라서, 포화시 기체로서 반응기에 존재하는 부타디엔의 질량은 1.88lb이다. 작업 중단시 반응기에 존재하는 중합되지 않은 부타디엔의 총 2.49lb중, 1.88lb이하는 증기상으로 존재하고 나머지(0.61lb)는, 예를 들면, 중합체에 용해된 축합상으로 존재해야만 한다. 따라서, 반응기는 존재하는 단량체의 축합 온도 미만의 온도에서 작동시킨다. 중합체 5.35lb와 합한 액체 단량체 0.61lb는 폴리부타디엔 100lb당 축합된 부타디엔 단량체 11.34lb에 해당한다. 그러나, 기체상 반응기 내의 상기 액체 단량체의 존재로 중합체가 응집되지 않는다.

기재된 바와 같은 변화를 제외하고는, 실시예 23 내지 29는 실시예 22와 마찬가지로 수행한다.

실시예 23에서 사용하는 용액 촉매의 제조: 무수 질소 퍼징된 플라스크에 네오디를 네오데카노에이트의 헥산 용액(헥산 중의 Nd 5.4 중량% Nd) 12.32g을 장입시킨다. 여기에 무수 헥산 85ml를 가한다. 당해 용액에 1.5M Et<sub>2</sub>AlCl(1.0당량의 Al/Nd) 3.0ml를 가한다. 혼합물을 교반하고, 가압 금속 실린더에 장입시킨 다음 용액으로서 반응기에 공급한다.

실시예 24의 지지된 촉매 제조: 무수 질소 퍼징된 500ml 플라스크에 실리카(600°C 활성화) 78.15g 및 무수 헥산 250ml를 가한다. 1.5M Et<sub>2</sub>AlCl 40ml를 서서히 가하고 혼합물을 실온에서 60분 동안 교반한다. 용액을 냉각시키고 네오디움 베르사테이트(4.9중량%의 Nd)의 헥산 용액 117g을 서서히 가한다. 혼합물을 30분동안 교반한 다음 용매를 진공하에 제거한다.

실시에 번호	23	24	25	26
생성물:	폴리부타디엔	폴리부타디엔	폴리부타디엔	폴리부타디엔
족매 세목				
족매	헥산 중의 네오디움 네오데카노에이트	DEAC 처리된 실리카 상의 네오디움 베타사테이트	DEAC 처리된 실리카 상의 네오디움 베타사테이트	DEAC 처리된 실리카 상의 네오디움 네오데카노에이트
조족매	이소펜탄 중의 10% TIBA	이소펜탄 중의 10% TIBA	이소펜탄 중의 1:3 DIBAH:TIBA	이소펜탄 중의 10% DIBAH
공정 조건				
반응 온도(°C)	50	60	60	60
단량체 분압 (psia)	63	63	63	63
생성된 중합체 (lb)	6.8	5.8	6.4	4.5
반응 시간	5시간	2시간 30분	2시간 15분	3시간
생성물 분석				
분석에 의한 카본 블랙 N-650(%)	42	41	41	42
찌브 분석에 의한 평균 입자 크기(in)	0.076	0.017	0.018	0.013
조족매/족매 공급 비	21	7	9.5	11
중합체중의 네오디움 함량 (ppm)	132	288	179	415
감소된 점도 (dl/g)	12.8	10.3	7.6	4.9
무니 점도 (est. gum) ML(1+1 @ 100°C)				90
시스-1.4(%)	99.1	97	96.2	97

\* 연속 공급물중의 희토류 금속에 대한 Al의 몰비

실시예 번호	27	28	29
생성물:	폴리부타디엔	폴리부타디엔	폴리이소프렌
축매 세목			
축매	DEAC 처리된 실리카 상의 네오디뮴 네오데카노에이트	DEAC 처리된 실리카 상의 네오디뮴 네오데카노에이트	DEAC 처리된 실리카 상의 네오디뮴 네오데카노에이트
조축매	이소펜탄 중의 10% DIBAH	이소펜탄 중의 10% DIBAH	이소펜탄 중의 10% TIBA
공정 조건			
반응 온도(°C)	60	60	65
단량체 분압(psia)	63	63	35
생성된 중합체(Ib)	5	4	
반응 시간	1시간 45분	1시간 35분	4
생성물 분석			
분석에 의한 카본 블랙 N-650(%)	36	39	40
씨브 분석에 의한 평균 입자 크기(in)	0.027	0.030	
조축매/축매 공급 비*	28	29	
중합체중의 네오디뮴 함량(ppm)	150	200	
감소된 점도(dl/g)	4.5	3.7	
무니 점도(est. gum) ML(1+4@100°C)	62	39	
시스-1.4(%)	95.5	95.6	
* 연속 공급물중의 희토류 금속에 대한 Al의 몰비			

## [실시예 30]

본 발명의 방법의 실시예에서, 상술한 바와 같은 유동층 반응 시스템을 하기와 같이 작동시켜 폴리부타디엔을 제조한다. 중합체는 하기 반응 조건하에 생성된다: 반응기 온도 60°C 및 총 반응기 압력 120psia. 반응기 내부의 부타디엔 단량체의 분압은 96psia이다. 질소의 분압은 24psia이다. 당해 실시예에서 사용된 축매 시스템은 DEAC 처리된 실리카 상에 지지된 네오디뮴 네오데카노에이트와 함께 조축매로서 트리이소부틸아루미늄이다. 축매 및 조축매 공급물을 조정하여 Nd에 대한 Al의 몰비를 60:1로 수득한다. 정상 상태에서 단량체를 반응 시스템으로 46.2lb/h의 속도로 공급한다. 무수 N-650 카본 블랙을 반응기에 20lb/h의 속도로 공급한다. 부타디엔 단량체는 배출 수-트림에서 13lb/h의 속도로 반응기에서 방출한다. 카본 블랙의 함량에 대해 조정된 후 중합체의 생산 속도는 30lb/h이다. 생성물의 무니 점도 ML(1+4 @ 100°C)은 55이다. 다른 조건은 표에 나타난 실시예 30의 조건과 같다.

정상 상태에서 부타디엔 총 46.2lb/h를 반응기에 공급하고 이들 중 총 43lb/h가 배출 스트림 중의 기체로서 또는 중합체로서 반응기에서 방출되는 것으로 집계된다. 3.2lb/h의 차이는 반응기에서 방출된 중합체중의 미반응 액체 부타디엔 단량체임에 틀림없다. 배출된 중합체가 총에 존재하는 중합체와 동일하기 때문에, 총중의 중합체는 액체 단량체를 동일한 비율로 함유해야만 하며, 즉 112lb 중합체 중에 용해된 액체 단량체가 11.9lb 존재해야만 한다.

반응기 용적은 55ft<sup>3</sup>이다. 96psia의 분압에서, 반응기 기체상에는 44.4lb의 부타디엔이 존재한다. 따라서, 반응기 내의 중합되지 않은 부타디엔의 총량은 56.3lb(=44.4+1.9)이다. 이러한 부타디엔이 모두 상기 반응기의 기체상인 경우— 이의 분압은 125psia이고, 축합 온도는 69°C이다. 따라서 60°C에서 반응기는 본 중합 영역에 존재하는 단량체의 축합 온도 미만에서 작동시킨다. 또한, 기체상 반응기 내에서의 액상 단량체의 존재를 중합체가 응집되지는 않는다.

## [실시예 31]

본 발명의 중합 방법의 또다른 실시예에서는 축매인 네오디뮴 네오데카노에이트를 헥산 중의 용액으로 공급하는 것을 제외하고는 실시예 30에서 기술한 바와 같이 실시한다. 하기의 표는 본 실시예에 대한 추가의 세부사항을 제공한다.

## [실시예 32]

본 발명의 방법의 실시예에서 상기한 유동층 반응 시스템을 하기에 기술한 바와 같이 작동시켜 폴리이소프렌을 제조한다. 중합체는 다음 반응 조건하에서 제조한다: 반응기 온도 65°C, 반응기 총 압력 100psia, 반응기 내부의 이소프렌 단량체의 분압은 30psia이다. 질소의 분압은 70psia이다. 본 실시예에서 사용된 축매 시스템은 DEAC 처리된 실리카 상에 지지된 네오디뮴 네오데카노에이트와 조축매로서 트리이소부틸알루미늄이다. 축매 및 조축매의 공급량을 조정하여 Al:Nd의 몰비를 60:1로 수득한다. 정상 상태에서 단량체를 35.4lb/h의 속도로 반응 시스템에 공급한다. 무수 N-650 카본 블랙을 20lb/h의 속도로 반응기에 공급한다. 이소프렌 단량체를 배출 스트림에서 21lb/h로 반응기에서 방출시킨다. 중합체의 생산 속도는 카

본 블랙 함량에 대하여 조정 한 후 30lb/h이다. 생성물의 무니 점도 ML(1+4 @ 100℃)는 55이다. 기타 조건은 하기 표에서 실시예 32 항목에 나타내었다.

정상 상태에서 총 35.4lb/h의 이소프렌을 반응기로 공급하고, 총 32lb/h가 배출 스트림 중의 기체로서 또는 중합체로서 반응기에서 방출되는 것으로 집계된다. 3.4lb/h의 차이는 반응기에서 방출된 중합체중의 미반응 액체 이소프렌 단량체임에 틀림없다. 배출된 중합체가 종종 중합체와 동일하기 때문에, 종종 중합체는 동일한 비율의 액상 단량체를 함유해야 하며, 즉 112lb 중합체 중에 용해된 액상 단량체 12.7lb가 존재하여야 한다.

반응기 용적은 55ft<sup>3</sup>이다. 30psia 분압에서, 반응기의 기체상중에 17.2lb의 이소프렌이 존재한다. 따라서, 반응기 내에 중합되지 않은 이소프렌의 총량은 29.9lb(=17.2+12.7)이다. 이러한 이소프렌이 모두 상기 반응기의 기체상인 경우, 이의 분압은 54.5psia이고, 축합 온도는 80℃이다. 따라서, 65℃에서의 반응기는 중합 영역에 존재하는 단량체의 축합 온도 미만에서 작동되는 것이다. 또한, 기체상 반응기 내에서의 액상 단량체의 존재로 중합체가 응집되지는 않는다.

#### [실시예 33]

본 발명의 방법의 또다른 실시예에서는 중합은 네오디움 네오데카노에이트를 헥산 중의 용액으로서 공급하는 것을 제외하고는 실시예 32에서 기술한 바와 같이 수행한다. 하기의 표는 본 실시예에 대한 추가의 세부 사항을 제공한다.

실시예 번호	30	31	32	33
생성물:	폴리부타디엔	폴리부타디엔	폴리이소프렌	폴리이소프렌
반응 조건:				
온도(℃)	60	60	65	65
총압(PSIA)	120	120	100	100
표면 속도(ft/s)	1.75	1.75	1.75	1.75
생산 속도(Lb/h)	30	30	30	30
총 반응기 용적(ft <sup>3</sup> )	55	55	55	55
반응 영역 용적(ft <sup>3</sup> )	7.5	7.5	7.5	7.5
총 높이(ft)	7.0	7.0	7.0	7.0
총 직경(ft)	1.17	1.17	1.17	1.17
총 중량(lbs)	112	112	112	112
순환 기체 조성(mol%):				
N <sub>2</sub>	20	20	70	70
부타디엔	80	80	-	-
이소프렌	-	-	30	30
촉매:				
	Nd	Nd	Nd	Nd
	DEAC 처리된 실리카 상의 네오데카노에이트	DEAC 처리된 실리카 상의 네오데카노에이트	DEAC 처리된 실리카 상의 네오데카노에이트	DEAC 처리된 실리카 상의 네오데카노에이트
조촉매:				
	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
단량체 공급 속도(lb/h)				
부타디엔	46.2	46.2	-	-
이소프렌	-	-	35.4	35.4
단량체	13	13	2	2
배출 속도(lb/hr)				
중합체 조성(중량%):				
부타디엔	100	100	-	-
이소프렌	-	-	100	100

#### [실시예 34]

실시예 34에서는, 도면에 개괄적으로 도시된 유형의 유동층 반응기를 사용한다. 반응기는 높이가 약 3m이고 직경이 0.36m인 하부와 높이가 약 4.5m이고 직경이 0.6m인 상부를 갖는다. 실시예 34에서, 전구체를 사용하여 반응을 촉매한다. 전구체를 염화마그네슘/염화티탄/테트라하이드로푸란 용액을 열분해법 실리카를 사용하여 분무 건조시켜 제조한다. 생성된 고체를 약 28중량%의 고체 농도로 케이톨(Kaydol) 광유를 사용하여 슬러리화한다. 전구체는 담체로서 이소펜탄 및 질소를 사용하여 중합 영역에 도입한다. 표면 기체 속도는 약 0.55m/s이다. 또한 5중량%의 이소펜탄 용액중의 트리에틸알루미늄을 반응기에 가한다. 광유(케이톨)를 액체 성분으로서 사용하여 반응 용기로서의 도입 직전에 재순환 기체에 가한다. 본 실시예를 하기에 요약한다.

촉매:	
티탄(고체 중량%)	2.47
THF(고체 중량%)	25
전구체 고체 농도(중량%)	28
반응 조건:	
반응기 온도(°C)	85
반응기 압력(psig)	350
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> (mol)	0.009
C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> (mol)	0.035
C <sub>2</sub> 분압(psi)	33
iC <sub>3</sub> 농도(mole%)	10
체류 시간(hr)	2.6
촉매 공급 속도(cc/hr)	8.5
조촉매 공급 속도(cc/hr)	190
액체 조성(총 내 중량%)	9.05

## [실시에 35 내지 37]

다음의 실시예에서는, 도면에 개괄적으로 도시된 유형의 유동층 반응기를 사용한다. 반응기는 높이가 약 3m이고 직경이 0.33m인 하부와 높이가 약 4.8m이고 직경이 0.6m인 상부를 갖는다. 각각의 실시예에서, 염화마그네슘/염화티탄/테트라하이드로푸란 착체를 트리에틸알루미늄 처리된 실리카 지지체상에 함침시켜 제조한 전구체로부터 수득한 촉매를 사용한다. 실리카를 먼저 600°C로 건조시켜 물 및 대부분의 표면 실란올을 제거하고, 트리에틸알루미늄으로 화학적으로 처리하여 잔류하는 실란올을 추가로 불활성화시킨다. 이어서 무수 이류동성 전구체를 테트라하이드로푸란 용액중의 디에틸알루미늄 클로라이드로 추가로 환원시켜 완성된 촉매로 만든다. 촉매를 질소 담체 기체를 사용하여 중합 영역에 도입한다. 표면 기체 속도는 약 0.55m/s이다. 이소펜탄 용액의 중량을 기준으로 5중량%의 트리에틸알루미늄을 반응기에 가한다.

실시에 35에서는, 실리콘 오일(L-45, 500센티스토크, 판매원: OSi Specialty Chemicals Inc., Donbury, Connecticut, United States of America)을 액체 성분으로서 사용한다. 실시예 36에서는, n-옥탄을 액체 성분으로서 사용한다. 실시예 37에서는, 광유중의 C<sub>16</sub> 알칼 올레핀 혼합물(약 75% 센텐)의 35중량% 용액("뉴졸 (Nujd)")을 사용한다. 다음의 표에서 실험을 요약하였다.

실시에	35	36	37
촉매 조성:			
티탄(중량%)	1.22	1.08	1.15
DEAC/THF(mol)	0.6	0.2	0.4
TnHAl/THF(mol)	0	0.23	0.16
반응 조건:			
반응기 온도(°C)	82	68	80
반응기 압력(psia)	315	315	315
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> (mol)	0.253	0.218	0.202
C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> (mol)	0.073	0.075	0.0
액체 조성(총 내 중량%)	10.23	12.53	9.27
C <sub>2</sub> 분압(psia)	38	35	32
N <sub>2</sub> (용적%)	82	81.6	87
체류 시간(hr)	3.2	3.8	3.4
조촉매 공급 속도(cc/hr)	135	135	135

각각의 실시예에서는, 유동화를 유지시키고, 이류동 생성물을 수득한다. 실시예 37에서는, 세텐을 폴리에틸렌 중합체로 혼합시킨다. 실시예 36에서는 총으로 부터의 중합체 입자 및 반응 기체 약 500ml 샘플을 회수하고, 입자를 약 315psia의 압력에서 에틸렌의 존재하에 냉각하지 않으면서 정치시킨다. 샘플은 약간 발열하지만, 입자는 융합되지 않고 옥탄은 증발된다. 실시예 36의 공중합체 내의 헥산의 혼합은 옥탄이 존재하지 않는 유사한 방법의 혼합량보다 약간 많다. 각각의 실시예에서, 생성물중의 미립자량은 액체 성분을 사용하지 않는 유사한 방법과 비교하여 감소된다. 이로써 중합 영역 내의 액체 성분은 중합체 입자 형태에 영향을 줄 수 있음이 입증된다.

## [실시에 38]

냉 모델 시험을 수행하여 유동층 내의 유리 액체의 효과를 증명한다. 용적 32ft<sup>3</sup>(907ℓ)의 기체 유동화 시스템은 실시예 2의 중합체 55lb(25kg)를 함유한다. 질소를 순환시켜 유동화시키고, 온도를 약 40°C로 유지시킨다. 유동화 혼합물에 옥텐 9.3lb(4.2kg)를 가한다. 40°C에서, 유동화 시스템을 포화시키는데 필요한 옥텐의 양은 0.34lb(155g)이고, 중합체에 의해 흡수될 수 있는 양은 약 6.1lb(약 2.75kg)이다. 옥텐의 미세 소적을 시스템 전체에 순환시킨다. 시험은 5시간 동안 계속한다.

[실시예 39 내지 43]

이들 실시예에서, 개괄적으로 도면에 도시된 유형의 유동층 반응기를 사용한다. 반응기는 높이 약 40.5ft(약 12.3m) 및 직경 12.67ft(약 3.9m)의 하부를 갖는다. 전구체를 사용하여 반응을 촉매시킨다. 전구체는 열분해법 실리카로 염화마그네슘/염화 티탄/테트라하이드로푸란 용액을 분무 건조시켜 제조하고, 실시예 35에 사용된 것과 유사하다. 생성된 고체를 약 28중량% 고체의 농도에서 케이틀 광유로 슬러리화한다. 전구체를 담체로서 n-헥산 및 질소 둘 다를 사용하여 중합 영역 내로 도입한다. 반응기 내의 표면 기체 속도는 약 0.63m/s이다. 또한, n-헥산의 용액 5중량% 중의 트리에틸알루미늄을 반응 용기에 도입하기 직전에 재순환 기체 스트림 속으로 주입함으로써 반응기에 가한다. 또한, 반응기 속으로 도입하기 직전에 재순환 기체 스트림에 액체 n-헥산의 공급물을 제공한다. 이 스트림을 주위 온도에서 공급한다. 공급된 n-헥산의 양은 반응기에 대한 기체중의 촉매물 중량%가 실질적으로 일정하도록 배출된 폴리에틸렌과 함께 중합 영역으로부터 손실된 것을 보충하기에 충분하다. 실시예를 하기에 요약하였다.

실시예	39*	40	41*	42	43
생성물:					
밀도(g/cc)	0.963	0.963	0.926	0.926	0.926
용융 지수	8.2	8.2	49	48	52
반응 조건:					
온도(°C)	108	108	89	88	87
압력(psig)	350	350	350	350	350
C <sub>2</sub> 압력(psia)	178	175	108	111	110
공단량체			부텐	부텐	부텐
C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub>			0.32	0.32	0.32
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	0.33	0.32	0.80	0.79	0.79
촉매 생성도 (lb 생성물/lb 촉매)	4960	5630	2960	3220	3990
액체 성분	n-헥산	n-헥산	n-헥산	n-헥산	n-헥산
반응기 유입구 온도(°C)	64	85	49	65	65
순환 기체 밀도(lb/ft <sup>3</sup> )	1.23	1.78	1.38	1.64	1.74
에틸렌(mol%)	49	49	30	30	30
질소(mol%)	15.4	10.6	22.9	20.8	19.1
부텐-1(mol%)			9.6	9.7	9.7
수소(mol%)	16	16	24	24	24
관용기 유입구에서 순환 기체중의 응축 액체(중량%)	0	21.5	0	17.9	23.9
계산된 이슬점(°C)	-35	108	22	89	95
생산 속도(lb/시간)	30100	53600	31600	47000	49700
*비교 실시예					

실시예 39 내지 43은 이슬점에 도달할 때 반응기의 증가되는 생산성을 입증한다. 실시예 42 및 실시예 43에서 이슬점 계산치는 실제 작동 온도를 초과한다는 것을 주목한다. 사실상, 이슬점은 중합 영역의 작동 온도이도, 응축 헥산은 액체상으로 존재한다. 중합체에 흡수된 헥산은 이슬점 계산치에 포함되지 않는다. 실시예 42 및 실시예 43에 있어서, 소량의 이월 액체 헥산이 반응기 배출구에서 기체에 존재한다. 실시예 42에서는 반응기 주위의 질량 균형을 기준으로 하여 약 0.5 내지 0.7중량%의 액체가 반응기에서 방출되는 기체중에 함유되어 있고, 실시예 43에서는 약 5 내지 8중량%의 액체가 기체중에 함유되어 있다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

(a) 하나 이상의 말단 올레핀 잔기를 함유하는 단량체 하나 이상을 성장 중합체 입자층을 함유하는 중합 영역으로 연속적으로 또는 간헐적으로 도입시키고; (b) 하나 이상의 부가 중합 촉매를 중합 영역에 연속적으로 또는 간헐적으로 도입시키고; (c) 하나 이상의 액체 성분을 중합체 입자에 의해 흡수될 수 있는 양을 초과하는 양으로 중합 영역에 제공하고, 평균 벌크 온도가 실제 이슬점 이하이도록 하는 조건하에 중합 영역을 유지함으로써, 중합체 입자에 의해 흡수될 수 있는 양을 초과하는 액체 성분의 양이 중합 영역 전체에 걸쳐 액체상으로 존재할 수 있도록 하고; (d) 중합 영역으로부터 중합체 생성물을 연속적으로 또는 간헐적으로 회수하고; (e) 중합 영역으로부터 기체를 연속적으로 회수하고, 이 기체를 중합 영역으로 재순환시키기 위해 압축 및 냉각시키며; (f) 기체유동은 중합 영역으로부터 회수된 재순환된 기체를 포함하는 상태에서 유동층을 유동화시키기에 충분한 양의 기체 유동을 중합 영역을 통해 연속적으로 유지시키는 것을 포함하여, 성장 중합체 입자층을 함유하는 중합 영역을 갖는 유동층 반응 용기내에서 하나 이상의

단량체를 반응시켜 중합체를 제조하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 중합 영역으로부터 회수된 기체가 액체상중에 하나 이상의 액체 성분의 적어도 일부를 함유하는 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 하나 이상 액체 성분의 액체상으로부터 기체 매질로의 순수 증발이 중합 영역에서 실질적으로 전혀 발생하지 않는 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 액체 성분이 총의 중량을 기준으로 하여, 1 내지 40중량%의 양으로 제공되는 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 중합 영역으로부터 회수된 기체중의 액체 성분의 액체상이 안개(fog)를 형성하는 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 충분한 액체 성분 및 분류 액체(entrained liquid)가 중합 영역으로부터 회수된 기체에 함유되어 기체를 중합영역으로 재순환시키는데 사용되는 배관 및 장치의 오염을 감소시키는 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 중합 영역에 존재하는 모든 액체 성분의 중합체 입자에 또는 중합체 입자상에 흡수되거나 수착되는 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 중합체가 폴리올레핀이고 발열반응에 의해 제조되는 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 하나 이상의 단량체가 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 이소부텐, 1,3-부타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 폴리올레핀이 에틸렌의 공중합체이고, 하나 이상의 공단량체가 액체 성분에 함유되는 방법.

#### 청구항 11

제9항에 있어서, 하나 이상의 공단량체가 탄소수 12 내지 40의  $\alpha$ -올레핀을 포함하는 방법.

#### 청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 폴리올레핀이 공중합체이고 중합 영역중의 하나 이상의 액체 성분이 하나 이상의 다른 단량체와 비교하여 하나 이상의 단량체의 혼입 속도에 영향을 미치는 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 하나 이상의 단량체가 중합 영역의 조건하에 액체이고 하나 이상의 단량체가 중합 영역의 조건하에 기체인 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 하나 이상의 액체 단량체와 혼화성인 액체가 중합 영역에 제공되는 방법.

#### 청구항 15

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 중합 촉매가 이온성 또는 유리 라디칼 촉매이고, 액체 성분이 중합을 수행하기에 충분한 양의 촉매와 접촉되는 방법.

#### 청구항 16

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 액체 성분이 중합체용의 물리적 또는 화학적 개질제 또는 첨가제를 하나 이상 포함하는 방법.

#### 청구항 17

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 액체 성분이 중합 영역으로부터 회수된 기체중에 100 $\mu$ 미만의 주 치수(major dimension)를 갖는 중합체 입자의 존재를 사실상 제거하기에 충분한 양으로 제공되는 방법.

**청구항 18**

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 충분한 액체 성분이 제공되어 불활성, 비축합성 기체로 대체된 액체 성분을 갖는 것을 제외하고는 동일한 방법에 의하여 수득할 수 있는 수준 미만의 높이로 층을 감소시킬 수 있는 방법.

**청구항 19**

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 촉매가 메탈로센 화합물을 포함하는 방법.

**청구항 20**

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 액체 성분이 중합 영역중의 정전기의 발생을 사실상 제거하기에 충분한 양으로 중합 영역에 제공되는 방법.

**청구항 21**

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 액체 성분의 적어도 일부가 중합체 층 위로 도입되는 방법.

**청구항 22**

제21항에 있어서, 하나 이상의 액체 성분의 적어도 일부가 중합 영역을 둘러싼 반응 용기의 벽과 접촉하는 방법.

**청구항 23**

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 성장 중합체 입자가 중합 영역의 온도에서 점착성이고, 중합시 하나 이상의 액체 성분이 중합 영역중의 중합체 입자의 과도한 응집을 방지하기에 충분한 양으로 제공되는 방법.

**청구항 24**

제23항에 있어서, 하나 이상의 액체 성분이 중합체중에서 제한된 용해도를 갖고, 당해 액체 성분이 중합체에 용해될 수 있는 양의 초과량으로 중합 영역에 제공되는 방법.

**청구항 25**

제23항에 있어서, 중합 공정이 불활성 입상 물질의 존재하에 수행되는 방법.

**청구항 26**

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 액체 성분이 유해하도록 높은 국부화 온도로부터 촉매를 보호하기 위해 충분한 농도로 제공되는 방법.

**도면****도면1**