(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 110/02

(45) 공고일자 1999년11월01일
(11) 등록번호 10-0229255
(24) 등록일자 1999년08월16일

(21) 출원번호	10-1993-0700273	(65) 공개번호	특1993-0701501
(22) 출원일자	1993년01월30일	(43) 공개일자	1993년06월11일
(86) 국제출원번호	PCT/EP 92/01731	(87) 국제공개번호	WO 99/00001
(86) 국제출원일자	1992년07월30일	(87) 국제공개일자	1999년01월01일
(81) 지정국	국내특허 : ,		
(30) 우선권주장	MI91A002142 1991년07월31일 이탈리아(IT)		

(73) 특허권자 몬텔 노쓰 아메리카 인코포레이티드 간디 지오프리 에이치
미국 19850-5439 델라웨어 웰밍톤 센터빌 로오드 2801 쓰리 리틀 폴즈 센터
(72) 발명자 가브리엘고보니
이탈리아공화국 페라라 44100 비아 필라스트로 63
마시모코베치
이탈리아공화국 페라라 44100 비아 코미타토 디 리베르라치온 19
(74) 대리인 박해선, 조영원

심사관 : 백영란

(54) 선형의 저밀도 폴리에틸렌의 제조방법

요약

순서에 상관없이 반응기중의 하나에서, 에틸렌 및 알파 -올레핀 CH_2=CHR(여기서, R은 탄소수 1～10의 알킬이다)의 혼합물을 중합하고, 다른 반응기에서는 프로필렌 및 알파-올레핀 CH_2=CHR' (여기서, R'는 탄소수 2～10의 알킬 라디칼이다)의 혼합물을 중합하여 총중합체 중량에 대해서 5～30%의 양으로 알파-올레핀 5～40중량%를 함유하는 공중합체를 수득하고, 1차 반응기에서 수득한 중합체-촉매계를 다른 반응기에 공급하는, 둘이상의 반응기로 가스상 중합을 수행하여 가공성이 개선된 LLDPE를 제조하는 방법에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

선형의 저밀도 폴리에틸렌의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 반응기에서 동일단 촉매를 사용하여 순서에 상관없이 두개 이상의 유동층 반반응기 또는 기계적 교반 층반응기에서 하나의 반응기에서 에틸렌 및 알파-올레핀 CH_2=CHR (R=탄소수 1 ～ 10 의 알킬)의 혼합물을 중합시켜 LLDPE를 수득하고, 다른 반응기에서는 프로필렌 및 알파-올레핀 CH_2=CHR' (여기서, R'는 탄소수 2 ～ 18의 알킬 라디칼이다)의 혼합물을 중합하도록 가스상에서 단량체를 중합시켜서 가공성 (processablity)이 개선된 선형의 저밀도 폴리에틸렌의 제조방법에 관한 것이다.

LLDPE 는 다양하게 이용되지만, LLDPE 필름은 LDPE 필름에 비해 기계적 성질 및 광학적 성질이 개선되었기 때문에, 특히 필름의 제조에 사용한다.

그러나, LLDPE 필름의 제조는 용융 상태에서 중합체의 용융 강도는 충분히 높지 않은 반면, 용융 상태에서 점도는 상당히 높다는 사실 때문에 주로 기인되는 몇몇의 난점을 나타낸다.

생산성을 변화시키지 않고 유지하기 의해서는 필름 압출기의 변영, 예컨대 슬릿(slit)의 폭을 넓히거나 압출기 헤드의 온도를 증가시키는 것이 필요하다.

이와 같은 변형은 압출기의 유출구에서 불어 나오는 기포의 냉각이 어렵고 필름두께의 불균일을 야기한다.

이러한 결점 뿐만 아니라, LLDPE필름의 고온 용접은 내열성이 불량함을 보여준다.

상기의 결점을 극복하기 위해서, 프로필렌과 알파-올레핀 CH_2=CHR'(여기서, R'는 탄소수 2～10의 알킬 라디칼, 특히 1-부텐이다)의 반결정성 공중합체와 LLDPE의 혼합물이 제안되었다(미합중국 특허 제4,871,813호).

알파-올레민 7～40중량%를 함유하는 공중합체는 75J/g미만의 용융 엔탈피를 가지며, 첨가량은 1 ～ 25 중량 % 이다.

LLDPE-공중합체 혼합물은 고형상태에서 예비 혼합된 성분(분말 또는 과립 형태)을 용융상태로 혼합함으로

써 제조된다.

고형 상태에서 상기 성분을 혼합하고, 이와 같은 혼합물을 직접 압출기에 공급하여, 완성 물품을 성형하는 것이 의도된다.

LLDPE는 통상의 중합법으로 수득하는 반면, 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 75J/g 보다 크지 않은 용융 엔탈피를 갖는 반결정성 공중합체를 수득할 수 있는 입체특이성 촉매를 사용하여 별도로 제조된다.

상기 혼합물의 제조에는 두종의 중합성분을 제조하는 두개의 분리된 중합 라인 및 다음 압출기에서 용융상태의 성분을 섞는 혼합단계를 필요로 한다.

용융 상태에서 중합체를 혼합하는 것은 고에너지-소모 조작이다.

각각의 반응기에서 동일한 촉매를 사용하여 순서에 상관없이 하나의 반응기에서는 LLDPE, 기타 반응기에서는 프로필렌-알파 올레핀 공중합체를 합성하는 적어도 두개의 일련의 반응기를 사용하여 직접 중합하여 양호한 기계적 성질 및 광학적 성질을 나타내며 가공성이 개선된 필름을 형성할 수 있는 프로필렌-알파 올레핀 CH_2=CHR' 공중합체와 LLDPE의 혼합물을 제조할 수 있음을 알게 되었다.

일련의 각종 반응기에서 동일한 촉매를 사용하는것은 두개의 제조라인 대신 단일 제조라인을 사용하는 이점을 가질 뿐만아니라 각각의 촉매 입자 상에 중합체 혼합물이 성장되기 때문에 성분이 분리 공정에 의해 제조되는 경우에 필요한 펠릿화 단계가 필요없이 성분이 고형 상태로 균일하게 혼합된 조성물이 수득된다.

따라서, 중합체를 필름 압출기에 직접 공급하여, 필름 생산율이 높으며 낮은 에너지 소모율로 얻을 수 있다. 사실상, 펠릿화 단계의 용융-고형화공정을 거치지 않은 비-펠릿화 과립은 결정화도가 낮으며 용융지수가 높다.

또한, 본 발명의 방법에 의해 달성할 수 있는 각각의 단일 입자의 수준에서 균질화도는 필름의 성질에 유용한 효과를 준다.

본 발명의 방법은 하기 단계로 구성된다:

a) 중합성 올레핀류(이 올레핀류는 중합체 약 1g/고형 촉매 성분(g)을 초과 생산하는 양으로 존재하여서는 안됨)가 실질적으로 부재한 상태에서, 촉매 형성 성분을 예비-접촉시켜, 하기 중합단계 (C2) 동안 25℃ 에서 크실렌에 대한 불용성이 적어도 80% 인 공증합체를 수득할 수 있는 입체특이성 촉매를 수득하는 단계;

b) 상기 단계 a)에서 수득한 촉매를 사용하여 프로필렌 또는 에틸렌 및/또는 알파-올레핀류 CH_2=CHR (여기서 R 은 부텐-1, 헥센 -1, 4 - 메틸-펜텐-1 등과 같은 탄소수 1 ~ 10의 알킬 라디칼이다)과의 혼합물을 예비-중합시켜 25℃에서 크실렌에 대한 불용성이 60%보다 높은 중합체를 고형 촉매 성분 (g) 당 약 1 ~ 약 1000g 의 양으로 수득할 수 있도록 하는 단계:

c) 순서에 상관없이 하기와 같은 연속적으로 배열된 두개 이상의 유동층반응기 또는 기계적 교반층반응기에서,

(c1) 어느 하나의 반응기에서, 에틸렌 및 알파 - 올레핀 CH_2=CHR (여기서, R은 탄소수 1~10의 알킬 라디칼이다)의 혼합물 중합시켜, 약 20몰까지의 알파-올레핀을 함유하는 에틸렌-알파 올레핀 공중합제를 수득하고,

(c2) (c1)이 1차 반응기이면, (c1)반응기에서 유래한 비반응 단량체를 제거한 다음, 다른 반응기에서는 프로필렌 및 알파-올레핀 CH_2=CHR'(여기서, R'는 탄소수 2~10의 알킬 라디칼이다) 의 혼합물을 중합시켜 (c1) 및 (c2)에서 수득한 중합체 총중량에 대하여 5~30중량%의 양으로 알파-올레민 5~40 중량 % 를 함유하는 공중합체를 수득하도록 조작되는 가스상에서 단량체를 중합시키는 단계로 구성되며: 여기서, b)에서 수득한 예비 중합체-촉매제를 (c1)의 반응기에 공급하고, (c1) 에서 수득한 중합체-촉매제를 (c2)의 반응기에 공급한다. 1차 반응기가 (c2) 에서 사용된 경우, (c2)에서 유래한 비반응 단량체는 (c2)에서 수득찬 중합체-촉매계와 함께, (c1)반응기에 공급하기 전에 제거한다.

바람직하게는, 가스상 반응을 효율적으로 조절하기 위해서, 단소수 3~5의 알칸, 바람직하게는 프로판을, 특히 촉매의 반응성이 높은 1차 반응기에서 총가스를 기준으로 20~90몰%의 농도인 반응성가스로 유지시킨다.

바람직하게는, (c2) 에서 형성된 공중합체는 10 ~ 15 중량 % 의 알파-올레핀을 함유하고, (c1) 및 (c2) 에서 중합체 총중량의 15 ~ 25 % 를 형성한다.

놀랍고도 예기치 못하게, 촉매의 예비 형성, 프로필렌으로의 예비-중합처리 및 상기 몰 농도의 가스상 알칸의 존재는, 선행 기술의 방법에서 통상 직면하는 결점, 즉 가스상의 낮은 열 전달 용량 및 정전하의 형성에서 기인하고 촉매와 중합체 입자가 반응기 내벽에 점착되는 경향을 결정하는 결점없이, 가스상에서의 중합 방법을 조절할 수 있게 한다.

본 발명의 방법에 사용하는 촉매는 더나아가, 고형 촉매 성분 각각의 단일 입자상에 중합체 혼합물이 성장되도록하여, 양호하게 균질화된 중합체 혼합물을 얻을 수 있다.

단계 a)에서 사용된 촉매 성분은 하기를 포함한다:

1) 활성형태의 마그네슘 할라이드 상에 담지되고, 적어도 하나의 티탄-할로겐 결합을 함유하는 티탄 화합물을 포함하는 고형 성분.

상기 고형 성분은 또한, 촉매 자체가 단계 (c2) 에서, (c2)에 기재된 불용성을 갖는 프로필렌 공중합체의 제조를 위한 입체특이성이 충분하지 못한 경우, 전자 공여 화합물(내부 공여체)를 함유한다.

공지된 바와 같이, 마그네슘 디할라이드상에 담지된 촉매의 입체특이성은 내부 공여체를 사용하는 경우에 증가한다.

일반적으로, 내부 공여체는 크실렌에 대한 불용성이 80%를 초과하고, 바람직하게는 85~94% 가 함유된 프로필렌 -알파 올레핀 CH_2=CHR' 공중합체를 단계 c2)에서 수득할 수 있는 촉매를 얻기 위해서 항상 사용된다.

2) 알킬 알루미늄 화합물

3) 상기 고형 성분1)에 존재하는 공여체와 동일 또는 상이한 형태의 임의 전자 공여 화합물(외부 공여체). 외부 공여체는 촉매에 필요한 고입체특이성을 부여함에 사용된다. 그러나, 유럽 특허출원 A-344755 호에 기재된 것과 같이, 특히 디에테르를 내부 공여체로서 사용하는 경우, 촉매의 입제특이성은 충분히 높기 때문에, 외부 공여체가 필요치 않다.

단계 a) 에서 형성된 촉매는 연속적 또는 불연속적으로 단계 b)에 공급된다.

단계 b) 는 액상 또는 가스상으로 수행할 수 있다. 바람직하게는 단계 b)는 프로필렌 자체, 또는 n-헥산, n-헵탄, 시클로헥산 또는 프로판, 부탄 [b)에서 사용되는 조건에서 액체 상태로 유지됨]등과 같은 저비점을 갖는 알칸과 같은 탄화수소 용매를 액체 매질로서 사용하여 액상에서 수행한다.

단계 b)에서 프로필렌의 예비-중합은 0 ~ 80℃를 포함하는 범위, 바람직하게는 5~50℃의 온도에서 수행된다.

프로필렌 또는 프로필렌과 에틸렌 및/또는 부텐-1, 헥센-1, 4-메틸-펜텐-1등과 같은 기타 알파 올레핀류의 혼합물을 중합하여 크실렌에 대한 불용성이 60%를 초과하는 중합체를 수득단다. 이 예비중합체는 고형 촉매 성분(g)당 중합체 약 1 ~~ 1000g의 범위, 바람직하게는 고형 촉매 성분(g)당 5 ~ 500g의 범위로 수득된다.

단계 b)는 연속적 또는 불연속적으로 수행할 수 있다. 연속적으로 수행하는 경우, 단계 b)의 예비중합체-촉매제를 가스상 반응기에 공급하기 전에, 비반응 프로필렌을 제거하는 적절한 방법이 사용된다.

단계 c)의 가스상 중합은 일련으로 연결된 둘이상의 유동층 반응기 또는 기계적 교반충 반응기로 조작하는 공지 기술에 따라 수행된다.

원하는 조성을 갖는 공중합체를 수득할 수 있는 비율로서 단량체를 두개의 반응기에 공급한다.

상기한 바와같이, 비반응 단량체는 1차 반응기의 반응혼합물을 2차 반응기에 공급하기 전에 제거한다.

이 공정은 중합체의 합성 온도 미만의 온도에서 수행된다. 통상 이 온도는 50~120℃, 바람직하게는 60~100℃의 온도 범위내이다. 총 압력은 1.5~ 3MPa 범위내이다.

상기한 바와 같이, 에틸렌-알파 올레핀 혼합물이 먼저 중합되어 LLDPE 공중합체를 형성하거나 프로필렌-알파 올레핀 CH_2=CHR' 혼합물이 먼저 중합되어 대응 공중합체를 형성하는지의 여부는 중요하지 않다.

그러나, 유동성이 우수하고 용적 밀도가 높은 중합체를 얻기 위해서 1차 반응기에서 프로필렌- 알파 올레핀 공중합체를 합성하는 것이 바람직하다. 프로필렌-알파 올레민 공중합체는 70J/g 를 초과하는 용융 엔탈피(미합중국 특허 제 4,871,813 호에 기재된 방법에 따라 측정), 바람직하게는 75~95J/g의 범위내의 용융엔탈피 및 80을 초과하는 이소텍틱 지수(25℃에서 크실렌에 불용성인 공중합체 분획을 측정함으로써 결정), 통상 85 ~94 범위내의 이소텍틱 지수로서 특징지어진다.

선행기술에서 사용한 프로필렌-알파 올레민 공중합체의 특성과 비교해서, 놀랍게도 본 발명의 방법은 공중합체의 결정도 및 이소텍티서티(isotacticity)가 높은 경우에도 가공성이 양호한 LLDPE를 얻을 수 있다.

상기한 바와 같이, 각종 반응기에 존재하는 가스상은 층가스에 대하여 20~90% 몰량으로 C_3~C_5 알칸을 함유하는 것이 바람직하다. 적절한 알칸류의 예는, 프로판, 부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜단, 시클로프로만, 시클로부탄 등이다. 프로판이 바람직한 알칸이다.

알칸은 단량체 혼합물과 함께 또는 별도로 1차 반응기에 공급하고, 재순환 가스, 즉 층에서 반응하지 않고, 바람직하게는 속도가 감소되고 가스 중에 포착된 입자가 다시 층에 유임될 수 있는, 층 위의 영역으로 이송함으로써 중합 영역으로부터 제거된 가스 부분과 함께 재순환된다.

다음, 층에 재순환되기전에 재순환 가스를 압축하여, 열교환기를 통과시켜, 반응열을 제거한다(예컨대, 가스상 기술의 기재에 관한 미합중국 특허 제 3,298,792 호 및 제 4,518,750 호 참조).

질소와 같은 비활성가스를 사용하는 것은 비효율적인 반면, 알칸류는 가스상 반응을 매우 양호하게 조절할 수 있다는 것은 놀랍고도 완전히 예기치 못한 사실이다. 사실상, 질소의 사용은 공장설비(plant)의 조작중단을 필연적으로 유발하는 큰중합제의 집합체("괴" (chunks))의 형성을 억제하지 못한다.

바람직한 구현에 의하면, 1차 반응기의 알칸농도는 2차 (또는 다음) 반응기 보다 높게 유지된다.

통상, 알칸은 1차 및 2차 반응기를 통해 순환한다.

유동화를 달성하기 위해서, 재순환 가스 및 바람직하다면, 구성 가스의 일부 또는 전부를 층하의 한 지점에 있는 반응기에 재도입한다. 순환 지점상에 위치안 가스 분배 플레이트는 가스를 효율적으로 분배하고 더 나아가 가스 흐름이 중단되는 경우에 중합체 층의 지지체로 작용한다.

수소는 중합체의 분자량을 조절하는 사슬 이동제로서 사용할 수 있다.

본 방법의 전형적인 단순화 도식은 첨부한 제 I도상에 도시되어 있다. 도면 번호 1은 촉매 성분이 예비 -

접촉되는 장치를 나타낸다. 루우프 반응기 2는 예비-증합 반응기이다. 가스상 반응기는 각각, 4 및 6으로 나타나고, 고체-유체 분리기는 3, 5 및 7 로 나타난다. 촉매 성분 및 희석제(프로판)은 화살표 A로 나타낸바, 예비-접촉 반응기1로 공급된다. 예비 -접촉 촉매는 화살표 B로 나타낸바, 루우프 반응기 2로 공급되며; 프로필렌은 화살표 E로 나타낸 바 상기의 루우프반응기로 공급된다.

예비 중합체-촉매계는 분리기 3에 공급되고, 이어서 가스상 반응기 4로 공급되며, 여기서 가스 순환라인에서, 화살표 C로 도시된바, 프로필렌, 알파 올레핀 CH_2=CHR', 수소 및 프로판이 공급된다. 반응기 4에서 유출된 중합체는 분리기 5를 통과한 다음, 반응기 6에 도입되며, 여기에서, 화살표D로서 표시된바, 에틸렌, 알파올레핀 CH_2=CHR, 수소 및 프로판이 공급된다. 구형 과립 형태의 중합체가 반응기 6에서 분리기 7로 배출된다.

지글러-나타 (Ziegler-Natta) 촉매용 담체로서 사용된 활성 마그네슘 디할라이드류는 특히 문헌상에 광범위하게 기재되어 있다. 이와 같은 디할라이드류의 사용은 미합중국특허 제 4,298,718 호 및 제 4,495,338 호에 처음 기재되었다.

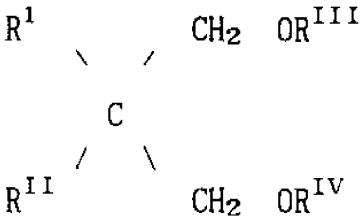
본 발명의 방법에 사용되는 촉매 성분용 담체를 형성하는 마그네슘 디할라이드류는 비활성 할라이드의 스펙트럼에 나타나는 가장 강한 회절선이 강도가 낮으며, 최고 강도가 가장 강한 선에 대하여 낮은 각도로 이동되는 할로(halo)에 의하여 대치되는 X-선 스펙트럼으로 특징지어 진다.

마그네슘 디할라이드류의 최고 활성 형태 있어서, 가장 강한 선은 더 이상 존재하지 않으며, 상기한 바와같이, 이동되는 최고강도가 할로에 의해서 대치된다.

고형 촉매 성분의 제조용에 적합한 티탄 화합물은 $TiCl_3$ 및 바람직하게는 $TiCl_4$ 등과 같은 티탄 할라이드류 및 트리클로로페녹시 티탄 및 트리클로로부톡시 티탄 등과 같은 할로 알코올레이트류 등을 포함한다.

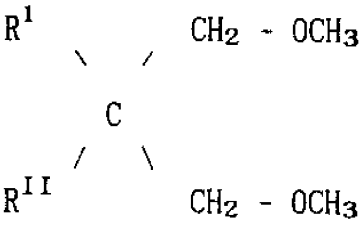
티탄화합물은 바나듐, 지르코늄 및 하프늄등과 같은 기타 전이 금속과의 혼합물로서 사용할 수 있다.

적합한 내부 전자 공여체는 에테르류, 에스테르류, 아민류, 케톤류 및 하기 일반식의 디에테르류등을 포함한다:



[상기식에서, R^{I} 및 R^{II}는 서로 동일 또는 상이하고, 탄소수 1~18의 알킬, 시클로알킬 및 아릴 라디칼을 나타내고, R^{III} 및 R^{IV}는 서로 동일 또는 상이하며, 탄소수 1~4 의 알킬 라디칼을 나타낸다.

바람직한 화합물은 알킬, 시클로알킬 및 프탈산 및 말레산 등과 같은 폴리카르복실산의 아릴 에스테르류 및 하기식의 디에테르 등이다:



[상기식에서, R^{I} 및 R^{II}는 상기의 정의와 같다].

이와 같은 화합물의 예는, 디-n-부틸-프탈레이트, 디-이소부틸-프탈레이트, 디-n-옥틸-프탈레이트, 2-메틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시-프로판, 2-메틸-2-이소부틸-1,3-디메톡시-프로판, 2, 2-디-이소부틸-1,3-디메톡시프로판 및 2-이소프로필-2-이소펜틸-1, 3-디메톡시프로판 등이다.

내부 공여체는 통상, Mg에 대하여 1:8~1:14의 몰비로 존재한다.

Ti으로 나타내는 티탄 화합물의 양은 0.5~10중량%이다.

고형 촉매 성분은 미합중국 특허 제 4,748,221호 및 제 4,803,251호에 기재된 방법에 따라 제조할 수 있다.

수득한 촉매의 입체특이성이 본 발명의 목적에 불충분하다면, 상기한 공지 기술에 따라 용이하게 변형할 수 있다.

유럽 특허출원 EP-A-344,755에 기재된 촉매 성분으로 제조한 촉매를 사용하여, 고 용적 밀도 및 유동성이 부여된, 300~5000μ의 평균 입경을 지닌 구형 중합체를 높은 고유 활성도로 (통상, 고형 촉매 성분(g)당 10~100kg/h)수득할 수 있다.

실시예에서 촉매 성분의 제조에 사용하는 절차는, 본 명세서에서 참조로서 편입시킨 유럽 특허출원 EP-A-344,755 에 기재된 방법의 바람직한 구현이다.

특히, 상기의 유럽출원에서, 촉매 성분은 약 50 ~ 약 100℃ 의 상승온도에서 가열함으로써 알코올이

부분적으로 제거된 소구체형 부가물 $MgCl_2 \cdot nROH$ (R는 탄소수 2 ~ 10의 알킬 또는 시클로알킬 라디칼이고, n은 약 3.5 ~ 2.5 의 수이다)로 부터 제조할 수 있다.

상기식에서, n은 약3이고; 가열함으로써 n은 2.5~1또는 그 이하의 값으로 낮아진다.

소구체형이면서 부분적인 탈 - 알코올화 생성물은 약 80 ~ 약 135℃ 의 온도에서 과량의 $TiCl_4$와 반응시키고 ; 과량의 $TiCl_4$는, 예컨대 고온 여과법으로 제거된다.

통상 $TiCl_4$에 의한 처리를 반복하고, 다음, 염소이온의 반응이 없어질때까지 비반응 $TiCl_4$ 가 제거된 고체를 비활성 탄화수소로 세척한다.

$TiCl_4$ 에 의한 반응은 특히 디-n-부틸-프탈레이트, 디-이소부틸-프탈레이트, 디-n-옥틸-프탈레이트 등과 같은 프탈산의 알킬 에스테르류 및 상기의 일반식을 갖는 디에테르류에서 선택되는 전자 공여 화합물의 존재하에서 수행된다.

전자 공여 화합물은 또한, 티탄 화합물과 반응하기전에, 부가물과 반응할 수 있다.

조-촉매로서 사용하는 알킬 알루미늄 화합물은 Al-트리에틸, Al-트리이소부틸, Al-트리-n-부틸, Al-트리-n-옥틸 등과 같은 트리알킬 알루미늄 화합물에서 선택된다. 트리알킬 알루미늄 화합물과 Al-알킬 할라이드류 또는 $AlEt_2Cl$ 및 $Al_2Et_3Cl_3$ 등과 같은 Al-알킬 세스퀴할라이드류의 혼합물도 사용할 수 있다.

단계 a)에서 형성된 촉매의 Al/Ti의 비는 1보다 크며, 통상 20~800 범위내이다.

외부 공여체는 내부 공여체로서 존재하는 전자 공여 화합물과 동일하거나 상이할 수 있다.

알킬 알루미늄 화합물/외부 공여체의 몰비는 통상, 2~30범위내이다.

내부 공여체가 폴리카르복실산의 에스테르, 특히 프탈레이트, 예컨대 이소부틸프탈레이트 또는 n-옥틸프탈레이트인 경우, 외부 공여체는 식 $R_1R_2Si(OR)2$ 또는 $R_1Si(OR)_3$ (상기 각각의 식에서, R_1 및 R_2 는 탄소수 1 ~ 18의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이고, R은 탄소수 I~6의 알킬 라디칼이다)의 규소 화합물에서 선택되는 것이 바람직하다. 상기 실란류의 예는 메틸-시클로헥실-디메톡시 실란, 디페닐-디메톡시 실란, 메틸-t-부틸-디메톡시 실란 및 트리페닐 메톡시 실란 등이다.

상기에 기재된 일반식의 디에테르류는 또한, 통상 외부공여체로서 사용할 수 있다.

단계 b) 에서 제조한 프로필렌 및 프로필렌-알파 올레핀 공중합체의 크실렌중의 용해도는, 135℃ 에서 계를 교반하면서 크실렌 250ml에 중합체 2g을 용해시킴으로써 측정한다. 20분후에 용액을 25℃ 로 식힌다. 30분 후에 침전물을 여과하고; 그 용액을 질소류에서 증발시켜, 그 잔류물을 80℃로 건조시킨다.

이와 같은 방법으로 실온에서 크실렌중의 중합체% 및 불용성 중합체의 %를 계산한다.

하기의 실시예들은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 본 발명의 한정하는 것으로 해석하면 안된다.

별도의 지적이 없다면, 모든 데이타는 중량으로 표현된다.

[일반 절차]

실시예에서 사용되는 고형 촉매 성분은 하기와 같이 제조된다:

$MgCl_2$ 28.4g, 무수 에탄올 49.5g, 바셀린 오일 ROL OB/30 10ml 및 350 cs의 점도를 갖는 실리콘오일 100ml를 비활성 대기에서 교반기가 장착된 반응기에 도입하여, $MgCl_2$가 용해될 때까지 120℃로 가열한다. 다음, 고온의 반응 혼합물을 교반기 Ultra Turrax T-45 N이 장착되고 바셀린 오일 150ml 및 실리콘 오일 150ml 가 들어 있는 내용적 1,500ml의 용기에 옮긴다. 3,000 r.p.m.으로 3분간 교반하면서 온도를 120℃로 유지한다. 다음, 그 혼합물을 교반기가 장착되고 0℃로 냉각된 무수 n-헵탄 1,000ml가 들어 있는 내용적 2ℓ의 용기에 배출한다. 그 혼합물을 0℃의 온도로 유지하면서 약 20분간 6m/s의 속도로 교반한다. 수득한 입자는 여과회수하고, n -헥산 500ml로 세척하여, 알코올 함량을 3몰 내지 실시예에 지시된 몰함량으로 감소시키기에 c충분한 시간동안 50℃ ~ 100℃ 로 온도를 증가시켜 점차적으로 가열한다.

실시예에 지적된 양으로 알코올을 함유하는 부가물(25g)을 교반기가 장착되고, $TiCl_4$ 625ml가 들어 있는 0℃에서 교반하의 반응기에 옮긴다. 다음, 100℃로 1시간 가열한다. 온도가 40℃ 인 경우, 디-이소부틸프탈레이트는 Mg/프탈레이트 몰비가 8이 되는 양으로 첨가된다.

다음, 반응기 내용물을 100℃로 2시간 가열한 다음, 침강법으로 고체를 분리한다.

고온 액체를 사이펀으로 제거한다. $TiCl_4$ 500ml를 첨가하고 그 혼합물을 120℃로 1시간 교반하에 가열한다. 교반을 중단하고 고체를 침강법으로 분리한다. 고온의 액체를 사이펀으로 제거한다. 고체를 60℃에서 n-헥산의 일부로서 세척한다음, 실온에서 세척한다.

[실시예 1]

촉매 성분을 혼합하여 촉매를 형성하는 반응기, 전 단계에서 형성된 촉매를 수용하면서, 액체 프로필렌 및 프로판이 공급되는 루우프식 반응기 및 1차반응기가 전단계에서 형성된 예비-중합체를 수용하고, 비반응 단량체를 제거한 다음, 중합체를 2차 반응기에 배출하는 일련으로 연결된 두개의 유동층 반응기로 구성되어 연속적으로 작동하는 장치를 사용한다.

본 방법은 알코올 35 중량 % 을 함유하는 $MgCl_2$/에탄올 부가물, n-헥산중의 트리에틸 알루미늄 (TEAL)의

용액 및 전자 공여체로서 메틸-시클로 헥실-디메톡시실란을 TEAL/실란의 중량비가 4이고 TEAL/Ti의 비는 120 몰인 양으로 사용하여 상기에 기재된 일반적 방법에 따라 제조한 고형 촉매 성분을 일정하게 20℃로 유지되는 예비-접촉 반응기에 공급함으로써 수행된다. 동일한 반응기에 비활성 매질로서 프로판도 공급한다. 체류시간은 약 8.8분이다.

다음, 반응기에서 배출되는 생성물을 50℃로 유지되는 루우프식 예비-중합 반응기에 공급한다. 루우프식 반응기에서의 체류시간은 80분이다.

전단계에서 제조된 예비-중합체를 수용하는 1차 반응기는 60℃의 온도 및 1.8MPa의 반응 압력에서 작동한다.

반응기의 내부에서 형성된 중합체의 평균 체류시간은 약80분이다.

반응기에 공급되는 반응 단량체 및 가스는 하기와 같다:

- 프로필렌 및 부텐;
- 분자량 조절제로서 수소;
- 프로판.

1차 반응기는 중합체를 2차 중합 단계에 공급하기 전에 목적하지 않은 단량체(프로필렌)를 제거하는 가스-고체 분리계에 배출된다.

주요 조작 조건

예비 - 접촉 단계

- 온도 (℃) = 20
- 체류시간 (분) = 8.8

예비 - 중합 단계

- 온도 (℃) = 50
- 체류시간 (분) = 80

1차 가스상 반응기

- 온도 (℃) = 60
- 압력 (MPa) = 1.8
- 체류시간 (분) = 68

- 프로필렌 (몰 %) = 4.8

- 부텐 - 1 (몰 %) = 1.2

- 수소 (몰 %) = 0.6

- 프로판 (몰 %) = 89

- 중합 % = 11

- 결합 부텐 (중량 %) = 9.8

- MIL (230℃) (g/10 분) = 21

<u>2차 가스상 반응기</u>

- 온도 (℃) = 90

- 압력 (MPa) = 1.75

- 체류시간 (분) = 76

- 부텐 - 1 (몰 %) = 8.6

- 에틸렌 (몰 %) = 34

- 수소 (몰 %) = 9.2

- 프로판 (몰 %) = 44

- 중합 % = 89

- 결합부텐 (중량 %) = 7

(최종)

- MIE (190℃, 2.16 kg)

(최종) (g/10 분) = 1.1

- F/E (21.6 kg/2.16 kg)

(최종) = 35

- 밀도 (최종) (g/cc) = 0.916

[실시예 2]

실시예 1에서와 동일한 장치를 사용한다. 촉매 성분을 9.5분의 체류시간으로 0℃의 일정한 온도로 유지되는 예비-접촉 반응기에 공급함으로써 수행된다.

다음, 반응기에서 배출된 생성물은 루우프식 예비-중합 반응기에 공급되며, 여기에 비활성 매질로서 특정량의 액상 프로필렌 및 프로판도 공급된다.

예비-중합반응기에서의 체류시간은 약 80분이고 온도는 50℃로 유지한다.

전단계에서 형성된 예비-중합체를 수용하는 1차 반응기는 60℃의 온도 및 1.8MPa의 반응 압력에서 작동한다.

반응기에 공급되는 반응 단량체 및 가스는 하기와 같다:

- 에틸렌;
- 분자량 조절제로서 수소;
- 프로판.

주요 조작 조건

예비 - 접촉 단계

- 온도 (℃) = 0
- 체류시간 (분) = 9.5

예비 - 중합 단계

- 온도 (℃) = 50
- 체류시간 (분) = 80

1차 가스상 반응기

- 온도 (℃) = 60
- 압력 (MPa) = 1.8
- 체류시간 (분) = 45
- 프로필렌 (몰 %) = 15
- 부텐 -1 (몰 %) = 3.5
- 수소 (몰 %) = 0.5
- 프로판 (몰 %) = 80
- 중합 % = 24

- 결합 부텐 (중량 %) = 11.2

- MIL (230℃) (g/10 분) = 6.1

2차 가스상 반응기

- 온도 (℃) = 90

- 압력 (MPa) = 1.75

- 체류시간 (분) = 83

- 부텐 - 1 (몰 %) = 4.8

- 에틸렌 (몰 %) = 23

- 수소 (몰 %) = 4.2

- 프로판 (몰 %) = 68

- 중합 % = 76

- 결합부텐 (중량 %) = 7.5

(최종)

- MIE (190℃, 2.16 kg)

(최종) (g/10 분) = 1.14

- F/E (21.6 / 2.16)

(최종) = 50

- 밀도 (최종) (g/cc) = 0.915

실시예1 및 2에서 수득한 중합체의 입경 분포는 표 1에 기재되어 있다.

[표 1]

		실시예 1	실시예 2
입경 분포	단위		
2,800 μ 이상	중량%	0.5	1.0
2,000 μ 이상	중량%	18.3	18.0
1,400 μ 이상	중량%	45.0	41.6
1,000 μ 이상	중량%	29.2	30.3
710 μ 이상	중량%	5.0	7.5
500 μ 이상	중량%	0.6	0.8
300 μ 이상	중량%	0.3	0.4
180 μ 이상	중량%	0.2	0.3
106 μ 이상	중량%	0.1	0.1
잔류물	중량%	---	---
용적 밀도			
연화형	g/cm^3	0.398	0.425
경화형	g/cm^3	0.425	0.464
유동성	s	10.0	9.0

(57) 청구의 범위

청구항 1

알킬 알루미늄 화합물을 티탄 할라이드 또는 할로-알코울레이트를 포함하고 활성 형태의 마그네슘 할라이드상에 담지된 전자-공여화합물을 포함할 수도 있는 고형성분과 반응시켜 수득한 생성물을 포함하는 촉매를 사용하여 에틸렌과 올레핀 CH_2=CHR(여기서, R은 탄소수 1~10의 알킬이다)을 중합하여 가공성이 개선된 에틸렌중합체의 제조방법으로서,

a) 중합성 올레핀류가 실질적으로 부재한 상태에서 촉매-형성 성분을 예비-접촉시켜, 하기 단계 (c2)의 프로필렌 및 알파 올레핀류의 혼합물을 중합하는 동안 25℃에서 크실렌에 대한 불용성이 적어도 80%인 공중합체를 수득할 수 있는 입체특이성 촉매를 형성하는 단계;

b) 상기 단계 a)에서 수득한 촉매를 사용하여, 프로필렌, 또는 에틸렌 및/또는 알파-올레핀 CH_2=CHR(여기서, R은 탄소수 1~10의 알킬이다)과의 혼합물을 예비-중합시켜, 25℃에서 크실렌에 대한 불용성이 60%보다 높은 중합체를 고체 촉매 성분(g)당 약 1~약 1000g 의 양으로 수득할 수 있도록 하는 단계;

c)순서에 상관없이, 하기와 같은 연속적으로 배열된 두개이상의 유동층 반응기 또는 기계적 교반층 반응기에서,

(c1) 어느 하나의 반응기에서, 에틸렌 및 알파-올레핀 CH_2=CHR(여기서, R은 탄소수 1~10의 알킬 라디칼이다)의 혼합물을 중합시켜, 약 20몰%까지의 알파-올레핀을 함유하는 상기의 알파올레핀 공중합체와 에틸렌의 공중합체를 수득하고, 상기 1차 반응기에서 유래한 비반응 단량체를 제거한 다음,

(c2) 다른 반응기에서, 프로필렌 및 알파-올레핀 CH_2=CHR'(여기서, R'는 탄소수 2~10의 알킬 라디칼이다)의 혼합물을 중합시켜 (c1) 및 (c2)에서 수득한 중합체 총중량에 대하여 5~30 중량%의 양으로, 알파-올레핀 5~40중량%를 함유하는 공중합체를 수득하도록 조작되는 가스상에서 단량체를 중합시키는 단계로 구성되며;

b)에서 수득한 예비 중합체-촉매계를 1차 반응기에 공급하고, 1차 반응기에서 수득한 중합체-촉매계를 다른 반응기에 공급함을 특징으로 하는 가공성이 개선된 에틸렌 중합체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, (c2)에서 형성된 공중합체가 알파-올레핀 10~15 중량%를 함유하고, (c1) 및 (c2)에서 수득한 중합체 총중량의 15~25%를 구성함을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 2항에있어서, (c2)에서 형성된 공중합체는 25℃에서 크실렌에 대한 불용성이 85%보다 높은 프로필렌-부텐 공중합체임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에있어서, 단계c)에서, 먼저(c2)의 프로필렌-알파올레핀 CH2=CHR' 혼합물을 중합하고, 이어서 (c1)의 에틸렌-알파 올레핀 혼합물을 중합시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 촉매는 알킬 알루미늄 화합물, 전자 공여 화합물 및 고형성분을 반응시킴으로써 수득됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 전자 공여 화합물은 식 $R_1R_2Si(OR)_2$ 또는 $R_1Si(OR)_3$ (상기 각 식에서, R_1 및 R_2는 동일 또는 상이하며, 탄소수 1~18의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼을 나타내고, R은 탄소수 1~6의 알킬 라디칼이다)의 실란임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 반응 가스 중에 탄소수 3~5의 알칸이 총 가스에 대하여 20~90몰 %의 농도로 유지됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

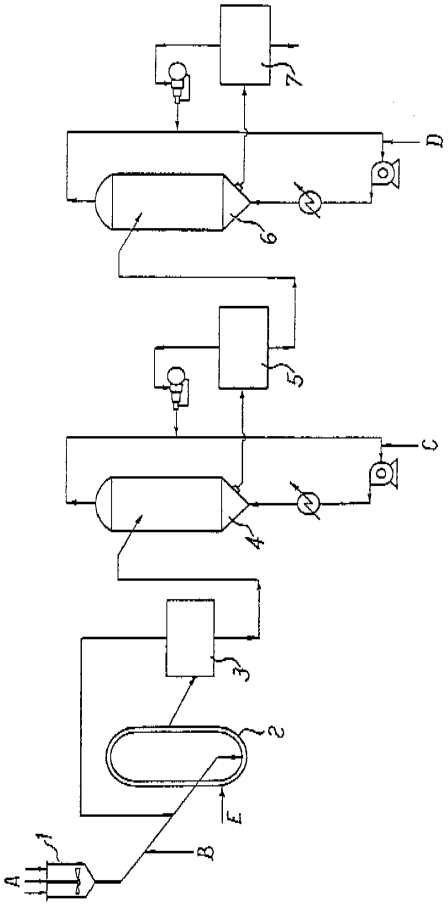
제7항에 있어서, 알칸이 프로판임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 고형 촉매 성분은 알코올이 부분적으로 제거되어, 하기 n의 값이 약 2.5~0.5인 소구체형 부가물 $MgCl_2.nR'OH$(여기서, R' 는 탄소수 1~10의 알킬 또는 시클로알킬 라디칼이고, n은 약 3.5~약 2.5 이다)로부터 수득함을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

혼합물 총중량에 대하여 70~95중량%의 양으로 알파-올레핀 20몰%이하를 함유하는 에틸렌과 알파-올레핀 $CH_2=CHR$(여기서, R은 탄소수 1~10의 알킬 라디칼이다)의 선형 공중합체, 및 혼합물 총중량에 대하여 5~30 중량%의 양으로 알파-올레핀 5~30 중량%를 함유하는 프로필렌과 알파-올레핀 $CH_2=CHR'$(여기서, R'는 탄소수 2~10의 알킬 라디칼이다)의 공중합체의 혼합물을 함유하며, 반응기에 의해 만들어진 혼합물로서, 상기 공중합체가 크실렌에 대한 불용성이 80%이상이면서 용융 엔탈피가 70J/g을 초과함을 특징으로 하는, 입자 형태의 에틸렌 중합체.

도면

도면1