(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C08F 10/06
C08F 4/64

(45) 공고일자 1992년01월23일
(11) 공고번호 특1992-0000784

(21) 출원번호	특1986-0010580	(65) 공개번호	특1987-0006088
(22) 출원일자	1986년12월11일	(43) 공개일자	1987년07월09일

(30) 우선권주장 276,694 1985년12월11일 일본(JP)

(71) 출원인 미쯔이도오아쯔가가꾸 가부시기가이샤 도쓰까 야스아끼
일본국 도오교오도 지요다구 가스미가세끼 3죠오메 2반 5고

(72) 발명자 아사누마 다다시
일본국 오오사까후 다까이시시 도리이시 3죠오메 4-1-133
후지오 이찌로오
일본국 오오사까후 다까이시시 도리이시 3죠오메 4-1-144
우찌가와 노부다까
일본국 오오사까후 다까이시시 히가시하고로오 6죠오메 21-4

(74) 대리인 신중훈

심사관 : 황여현 (책자공보 제2633호)

(54) 프로필렌의 중합방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

프로필렌의 중합방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 유기알루미늄/전이금속촉매의 중량비와 단위시간당 폴리프로필렌의 생산량과 생성되는 폴리프로필렌의 분자량분포 및 입체규칙성간의 관계를 도시하는 개략도.

제2도는 유기알루미늄의 장입속도를 변화시키는 경우의 반응조의 유기알루미늄 보유량 변화를 도시하는 개략도.

제3도는 본 발명의 종합방법을 실시하는데 적합한 장치의 일례.

제4도는 실시예의 시간경과와 트리에틸알루미늄의 장입량, 발열량에 의해 산출한 폴리프로필렌의 생산량(순간치) 및 폴리프로필렌의 생산량의 관계를 도시하는 개략도.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 반응조 2 : 환류냉각기

3 : 송풍기

4 : 전이금속촉매 혼합슬러리 장입용 펌프

F-1 : 응축액의 유량계 및 온도계 F-2 : 장입냉각수의 유량계 및 온도계

F-3 : 배출냉각수의 온도계 F-4 : 장입프로필렌의 유량계

F-5 : 장입유기알루미늄의 유량계 F-6 : 배출슬러리의 유량계

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 프로필렌 단일중합체 또는 공중합체의 제조방법에 관한 것으로서, 특히 일정한 생산량으로 균질의 프로필렌 단일중합체 또는 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

종래, 지글러-나타촉매의 존재하에 프로필렌을 중합하여 폴리프로필렌을 제조하는 다수의 방법이 공지되어 있으며, 일일생산량 수백톤규모로써 공업적으로 폴리프로필렌을 제조하고 있다. 공업적 규모의 폴리프로필렌제조에 있어서는, 일정한 생산량으로 균질의 폴리프로필렌을 제조하는 것이 바람직하다. 대형반응에서는 중합열의 제거가 곤란하다. 따라서, 통상적으로 폴리프로필렌은 2조 이상의 중합조가 직렬연결된 반응기를 이용하여 연속적으로 생산한다.

폴리프로필렌을 제조하는데 사용되는 다양한 지글러-나타촉매가 공지되어 있으며, 실제로 폴리프로필렌의 공업적제조에 많은 종류의 지글러-나타촉매가 사용된다. 그러나, 촉매의 성능은 사실상 제조로트마다 변동한다. 따라서 반응기에 일정한 비율로 촉매를 장입하는 경우에는 생산량이 변동되기 때문에 촉매의 장입량을 변동시켜서 행한다.

상술한 방법에 있어서, 촉매의 단위중량량 생산량은 촉매의 성능에 따라서 변동되어 생성되는 폴리프로필렌에 잔재하는 촉매잔여량이 변동되기 때문에 균질의 생성물을 알지 못한다. 이 방법은 고가임과 동시에 그 제조 및 장입용장치가 비교적 복잡한 전이금속촉매의 사용량을 변동시켜야하는 문제도 있다.

상술한 바와같이, 대형반응조를 사용하는 경우에는 열의 제거가 곤란하기 때문에 복수의 중합조가 서로 접속된 다조의 반응계에서 중합을 행하는 것이 바람직하다. 또한, 각조의 제열능력에도 한계가 있기 때문에, 각조의 중합량을 각각 제어하는 것이 아니라 제열능력이 최저인 중합조에 의해서 전체의 반응계가 제어되는 문제도 있다.

본 발명의 목적은 일정한 생산량으로 균질의 프로필렌 단일중합체 또는 공중합체를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

본 발명자는 상술한 문제를 해소하고자 광범위한 연구를 행하였다. 그 결과, 상술한 문제점들은 특정한 방법에 의해 프로필렌 단일중합체 또는 공중합체의 생산량을 제어함으로써 해결할 수 있다는 사실을 밝혀내어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

따라서, 본 발명은 전이금속촉매와 유기알루미늄화합물로 구성되는 촉매의 존재하에 일정한 생산량으로 프로필렌단일중합체 또는 프로필렌 공중합체를 연속적으로 제조하는 방법에 있어서, 반응기의 단위시간당 제열량과 방열량의 합으로써 미리 설정한 반응기의 단위시간당 발열량으로부터 반응기의 단일중합체 또는 공중합체의 생산량을 산출하고, 반응기에 잔재하는 전이금속촉매에 대한 유기알루미늄화합물의 중량비가 소정치 미만인 경우에, 전이금속촉매의 장입속도를 일정하게 유지하면서 단일중합체 또는 공중합체의 생산량이 소정치로 유지되도록 유기알루미늄화합물의 장입량을 제어하고, 반응기에 잔재하는 전이금속촉매에 대한 유기알루미늄화합물의 중량비가 소정치 이상인 경우에는, 단일중합체 또는 공중합체의 생산량이 소정치로 유지되도록 전이금속 촉매의 잔입량을 제어하는 것을 특징으로하는 프로필렌 단일중합체 또는 공중합체의 제조방법을 제공한다.

본 명세서의 “프로필렌 공중합체”는 프로필렌과 에틸렌, 부텐 -1, 헥센-1등의 일종이상의 프로필렌과 공중합할수 있는 α-올레핀과의 공중합체를 의미한다. 본 발명에 의한 프로필렌공중합체의 제조시, 일종 이상의 α-올레핀의 사용량에는 특별한 제한은 없으나, 총중합체에 대하여 대략 40중량%인 것이 바람직하다.

편의상 하기의 설명에서는, 단독 프로필렌은 물론 프로필렌과 프로필렌과의 공중합성 α-올레핀의 혼합물을 합하여 “프로필렌”으로 표기하고, 프로필렌단열중합체는 물론 상기 혼합물의 공중합체를 합하여 “폴리프로필렌”으로 표기한다.

실제의 공업적규모의 전이금속촉매 제조에 있어서, 소기의 일정한 조건하에서 제조하더라도 얻어지는 전이금속촉매의 성능은 일정하지 않다. 또한, 공업적규모의 프로필렌제조에 있어서는 동일촉매를 사용하더라도 여러 가지 미지의 요인에 의해서 폴리프로필렌의 생산량이 변동된다. 본 발명을 구성하는데 중요한 것으로서는 전이금속촉매의 단위중량당 폴리프로필렌의 생산량은 전이금속촉매에 대한 유기알루미늄의 중량비에 의해서 대폭적으로 변동될 수 있음은 물론 폴리프로필렌의 생산량은 각 반응조의 각 촉매성분 잔재량에 의해 변동될 수 있다는 사실을 본 발명의 기초로 하였고, 또한, 유기알루미늄/전이금속촉매의 중량비가 광범위하게 변화하더라도 생성되는 폴리프로필렌의 물성에 현저한 영향을 미치는 입체규칙성 및 분자량분포의 변동은 무시된다는 것이다.

상기 특성을 광범위한 유기알루미늄/전이금속촉매의 중량비에서 실현할수 있는 촉매의 예로서는 삼염화티탄촉매와 디알킬알루미늄 할라이드로 이루어지는 촉매계 및 마그네슘할라이드에 티탄할라이드를 담지시킨 전이금속촉매와 유기알루미늄화합물로 이루어지는 촉매계를 들 수 있으며, 이중에서, 마그네슘할라이드에 티탄 할라이드를 담지시킨 전이금속촉매와 유기알루미늄화합물로 구성된 촉매계가 적합하다. 특히, 통상의 제조로트간의 활성변화를 거의 흡수할 정도로 넓은 범위에 걸쳐 유기알루미늄/전이금속촉매의 중량비가 변화 하더라도 상기 특성을 실현할 수 있는 촉매계로서는, 마그네슘할라이드에 티탄할라이드를 담지시킨 전이금속촉매, 함산소유기화합물, 디알킬알루미늄할라이드 및 트리알킬알루미늄으로 이루어진 촉매계를 들수 있으며, 트리알킬 알루미늄/전이금속촉매의 중량비를 변화시켜서 프로필렌의 중합량을 제어하는 것이 적합하다.

본 발명에 있어서, 프로필렌의 중합은 불활성액상매체를 사용하는 용매중합법, 액상프로필렌자체를 매체로서 이용하는 벌크중합법, 실질적으로 액상매체의 부재하에서 행하는 기상중합법중 한방법에 의해서 행할 수 있다.

본 발명에 있어서는, 유기알루미늄의 장입량과 전이금속촉매의 단위중량당 폴리프로필렌의 생산량간의 관계를 미리 설정해야한다. 이관계는 실제의 중합장치에서 행하는 것과 유사한 연속중합법으로 설정하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 중요한 것은 발열량을 검출하여 주기적으로 폴리프로필렌의 생산량을 알아내는 것이다. 전이금속촉매는 통상적으로 회분식으로 제조되는데, 이것은 회분식 제조법에 의해서 성능이 우수한 전이금속촉매가 제조되며, 설비가 간단하고 제조에 사용되는 각종 화합물의 회수장치가 간단하기 때문이다. 따라서, 촉매의 성능은 제조로트마다 변동된다. 촉매의 장입량을 일정하게 하여 중합반응을 행하는 경우에, 폴리프로필렌의 생산량은 변동된다. 폴리프로필렌의 취득량으로부터 폴리프로필렌 생산량의 변동을 검출한후에 유리알루미늄의 장입속도를 변화시키면, 그 장입속도의 변화가 폴리프로필렌생산량의 대폭적인 변화를 유발한다. 따라서 제조로트당 전이금속촉매의 양이 증가하고, 동일 로트의 전이금속촉매를 장시간 사용할수 있고, 중합계에서 전이금속촉매의 보유시간을 연장함에 따라 본 발명의 효과가 증대될 수 있다.

제1도는 3조연속중합법에서 전이금속촉매의 장입속도를 일정하게 유지하면서 유기알루미늄의 장입속도를 변화시켰을때의 직렬연결된 3개반응조의 전이금속촉매단위중량당 폴리프로필렌의 생산량과 생성된 폴리프로필렌의 입체규칙성 및 분자량분포의 관계를 도시한 것이다. (본 발명의 실시예에서 설명하는 것과 동일한 촉매계를 사용하여 트리에틸렌알루미늄/전이금속촉매의 중량비를 변화시켰다.) 전이금속촉매에 대한 유기알루미늄의 중량비를 변화시킴으로써 활성, 즉 전이금속촉매의 단위중량당 폴리프로필렌의 생산량을 제1도의 상부에 화살표로 나타낸 범위내에서 3배정도(분자량분포 및 입체규칙성을 변화시키지 않고) 변화시킬수 있다는 사실을 나타낸다. 또한 특정의 상한 및 하한치내에서 상술한 중량비를 변화시켜서 폴리프로필렌의 생산량을 제어할 수 있다는 것도 알 수 있다. 또한 다조연속중합에서도, 촉매활성은 전체조에서 일정하게 유지될 수 있다는 것도 알 수 있다. (완언하면, 전중합조에서 촉매자체가 비활성화함에도 불구하고 후중합조에서는 촉매의 활성이 저하되지 않는 조건하에서 운전가능하다는 것이다.)

각 중합조의 폴리프로필렌 생산량은 중합조의 발열량을 검출하여 산출할 수 있다. 즉, 각 반응조의 정확한 발열량은 반응조의 온도유지를 위한 가열량 및/또는 제열량을 장치 및 주위환경에 의한 중합조의 발열량으로 보정하여 검출할 수 있다. 정확한 발열양을 프로필렌중합시의 중합열량으로 나누어서 얻어진 값이 폴리프로필렌의 생산량이다.

상술한 방법에 의하면, 순간의 폴리프로필렌생산량을 검출할 수 있다. 연속중합에서 각조를 일정보유시간으로 운전하는 경우에, 단순히 생산량의 소정치를 상기 방법에 의해 산출한 순간치와 비교하여, 예를들면 제1도에 도시한 관계에 따라서 유기알루미늄의 장입속도를 변화시키는 것은 바람직하지 않다. 특히 각조의 보유시간이 길어지는 경우에, 실제의 폴리프로필렌 생산량과 소정의 생산량간의 차이는 시간이 길어질수록 커지게 된다. 따라서 유기알루미늄의 장입속도는 하기의 방법으로 결정한다. 폴리프로필렌 생산량 검출시의 각조의 유기알루미늄잔재량을 그때까지 반응조에 누가적으로 장입한 유기알루미늄의 적분치로써 산출한다. 각조는 완전혼합조이기 때문에, 각조의 유기알루미늄 잔재량, 즉 적분치는 유기알루미늄, 중합용매, 프로필렌 및 폴리프로필렌의 장입속도는 물론 그들의 배출속도에 따라 간단한 계산에 의해 산출할 수 있다.

연속적인 제어를 위해서는, 각 성분의 장입 및 배출속도를 온-라인 시스템에 따라 컴퓨터에 입력하여 연속적으로 상기 계산을 행하는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라서 유기알루미늄의 소비속도도 상기 계산시에 함께 고려할 수 있다.

생산량의 순간치와 상기 방법으로 산출한 생산량의 비율과 그때의 유기알루미늄잔재량을 바탕으로 소정의 생산량을 성취하는데 필요한 유기알루미늄잔재량(유기알루미늄목표량)을 산출할 수 있다. 이어서 유기알루미늄목표량을 성취하기 위하여 유기알루미늄의 장입속도를 설정한다. 예를들면, 목표량을 성취하기위한 단위시간당 유기 알루미늄의 장입속도를 특정계수로 곱하거나 장입속도를 특정식에 도입하여 산출한 장입속도로 주어진 시간동안 유기알루미늄을 장입하여, 일정시간이 경과한후에도 유기알루미늄의 목표량을 성취할 수 있다. 그후에는 단위시간당 일정한 장입량으로 유기알루미늄을 장입한다. 제2도는 상기 제어방법의 특정한 예를 도시하는 것으로서, 경과시간(t_0-t)와 유기알루미늄의 장입속도 및 잔재량간의 관계를 도시하는 것이다.

본 발명은, 전이금속촉매의 단위중량당 폴리프로필렌의 생산량은 특정범위내에서 전이금속촉매에 대한 유기알루미늄의 중량부를 특정 범위내로 변화시켜서 생성되는 폴리프로필렌의 물성을 변하게 하는 일없이 제어할 수 있다는 사실을 바탕으로 완성하였다. 촉매잔여물인 유기알루미늄은 제거하기가 상당히 용이하기 때문에, 폴리프로필렌의 물성에 대한 악영향은 전이금속촉매에 비하여 비교적 작다. 따라서, 본 발명의 방법으로 프로필렌을 중합하여 일정한 생산량으로 균질의 폴리프로필렌을 제조할 수 있다.

본 발명의 방법을 실시하면 일정한 생산량으로 균질의 폴리프로필렌을 제조할 수 있기 때문에, 본 발명은 공업적측면에서 가치가 있다.

제3도는 본 발명의 중합방법을 실시하는데 적합한 장치의 일례를 도시하는 것으로서, 반응조(1), 환류냉각기(2), 송풍기(3), 전이금속촉매혼합슬러리 장입용 펌프(4), 용출액의 유량계 및 온도계(F-1), 장입냉각수의 유량계 및 온도계, (F-2), 배출냉각수의 온도계(F-3), 장입프로필렌의 유량계(F-4), 장입유기알루미늄의 유량계(F-5), 배출슬러리의 유량계(F-6)이 도시되어 있다.

이하, 실시예에 의거하여 본 발명을 설명한다.

[실시예]

1로트당 100g인 마그네슘할라이드에 삼염화티탄으로 담지된 전이금속촉매 4로트를 하기의 방법으로 제조하였다.

[전이금속촉매의 제조]

내용적이 600ml이고 직경이 12mm인 쇠볼 80개를 포함하는 분쇄포트가 부착된 발진분쇄기를 설치하였다. 질소분위기에서, 분쇄포트에 20g의 염화마그네슘, 4ml의 레트라에톡시실란 및 2ml의 α,α,α-

트리클로로 톨루엔을 장입한 후에 이들을 분쇄하였다. 상기 분쇄된 혼합물 10g과 50ml의 삼염화티탄을 200ml의 둥근바닥플라스크에 첨가하고 내용물을 2시간 동안 80℃에서 교반한 후에, 경사법으로 상청액을 제거하고 100ml의 n-헵탄을 첨가하였다. 이 혼합물을 15분동안 80℃에서 교반한 후에 경사법으로 상청액을 제거하였다. 이 세정작업을 7회 반복하였다. 이어서, 100ml의 n-헵탄을 첨가하여 전이금속촉매슬러리를 얻었다.

[프로필렌의 종합]

내용적인 500l인 3개의 오오토클레이브가 직렬연결된 반응기(제3도에 도시한 것과 동일한 구조의 2개의 반응조와 촉매를 비활성화 하기 위하여 환류냉각기를 부착하지 않은 하나이상의 반응조로 구성된 반응기)를 이용하여, 프로필렌 자체를 매체로 사용하면서 벌크중합법에 의해 프로필렌을 중합하였다. 촉매의 비활성화 후에, 얻어진 중합체를 후향류세정탑에서 프로필렌으로 세정하였다. 이어서, 미반응 프로필렌을 증발제거하여 프로필렌분말을 얻었다. 촉매는, 상기 제조법에 의해 얻어진 전이금속촉매와, 메틸톨루엔레이트 및 디에틸알루미늄 클로라이드를 100g, 200ml 및 425ml의 비율로 혼합한 혼합물을 전이금속촉매로서 제1반응조에 만 4g/시간의 장입속도로 장입하였다. 제1반응조의 중합체슬러리를 제2반응조로 연속적으로 이송한 후에 제3반응조로 이송하여 촉매를 비활성화 하였다. 제1 및 제2반응조의 폴리프로필렌 생산량(순간치)는 환류냉각기에 의한 제열량(즉, 응축액의 양 및 온도와 냉각기의 장입 및 배출가스의 양 및 온도로부터 사출한)과 재킷에 의한 제열량(즉, 재킷의 냉각수 공급량과 재킷의 유입 및 유출냉각수의 온도로부터 산출한)의 합을 반응조의 전체구조와 운전조건을 고려하여 산출한 방열량으로 보정하여 얻은 값으로부터 산출하였다. 제1 및 제2반응조의 생산량계산치가 당해소정치와 일치하는 장입속도, 즉 제1 및 제2반응조의 유기알루미늄 잔재량을 소정치로 하기위한 각각의 유기알루미늄 필요량과 일치하는 장입속도로 제1 및 제2반응조에 트리에틸알루미늄을 장입하면서 프로필렌을 중합하였다. 이 결과, 제4도에 도시한 바와같이, 균질의 폴리프로필렌(비등 n-헵탄중에서 6시간 추출한 후의 잔재물의 비율; 96.8±0.2%; MW/MN; 6.4±0.2)을 일정한 생산량(40kg/시간±0.5kg/시간)으로 얻었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

담체로서 마그네슘할라이드에 담지된 티탄할라이드와 트리알킬알루미늄으로 구성되는 촉매의 존재하에 실질적으로 일정한 소정수준의 생산량으로 프로필렌단일중합체 또는 프로필렌공중합체를 연속적으로 제조하는 방법에 있어서, 반응기의 단위시간당 제열량과 방열량의 합으로써 미리 설정한 반응기의 단위시간당 발열량으로부터 반응기의 단일중합체, 또는 공중합체의 생산량을 산출하고; 상기 산출된 생산량이 소정수준이 아닐경우, 반응기에 잔재하는 티탄할라이드 촉매에 대한 트리알킬알루미늄의 중량비가 소정치 미만일 경우에는, 티탄할라이드 촉매의 장입속도를 일정수준으로 유지하면서 단일중합체 또는 공중합체의 생산량을 소정수준으로 반환하여 생산량이 상기 수준으로 유지되도록 반응기에 장입되는 트리알킬알루미늄의 장입량을 변동시키고; 반응기에 잔재하는 티탄할라이드촉매에 대한 트리알킬알루미늄의 중량비가 소정치 이상인 경우에는 단일중합체 또는 공중합체의 생산량을 소정수준으로 반환하여 생산량이 상기 수준으로 유지되도록 반응기에 장입되는 티탄할라이드촉매의 장입량을 변동시키는 것을 특징으로 하는 프로필렌의 중합방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응기에 잔재하는 티탄할라이드촉매에 대한 트리알킬알루미늄의 중량비가 소정치 이하인 경우에는, 반응기에 트리알킬알루미늄을 부가적으로 장입하는 것을 특징으로 하는 프로필렌의 중합방법.

청구항 3

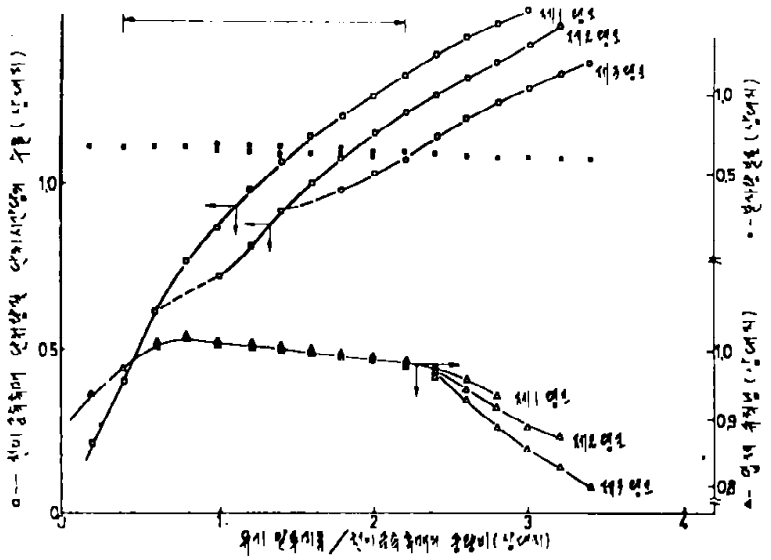
제2항에 있어서, 트리알킬알루미늄은 트리에틸알루미늄인 것을 특징으로하는 프로필렌의 중합방법.

청구항 4

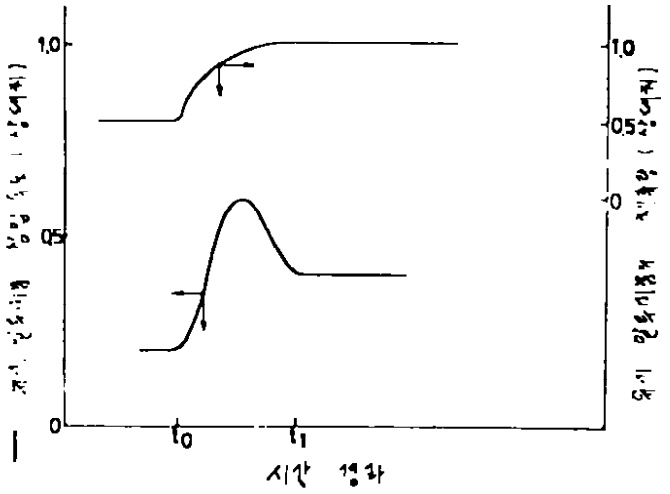
제1항에 있어서, (i) 상기 상출된 단일중합체 또는 공중합체의 생산량, (ii) 적분치로서 산출한 반응조내 트리알킬알루미늄의 잔재량, (iii) 단일중합체 또는 공중합체의 측정생산량, (iv)(i)값과 (ii)값에 대한 (iii)값의 비율을 기초로 소정의 생산량을 달성하기 위해 요구된 트리알킬알루미늄의 잔재량에 따라서 단일중합체 또는 공중합체의 생산량을 소정수준으로 반환하도록 트리알킬알루미늄의 장입량을 결정하여, 단일중합체 또는 공중합체의 생산량을 소정치로 일정하게 유지하는 것을 특징으로 하는 프로필렌의 중합방법.

도면

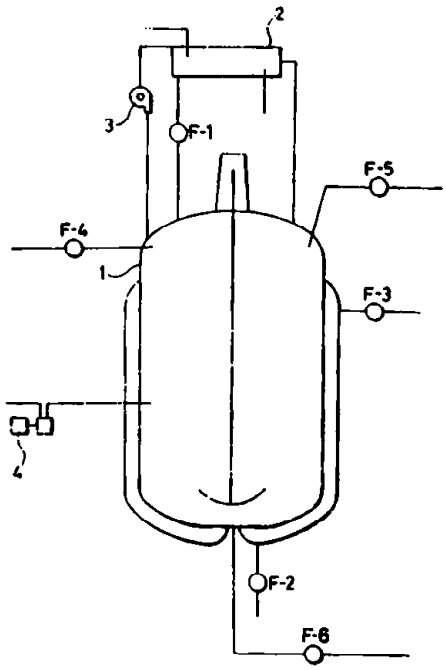
도면1



도면2



도면3



도면4

