

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08F 10/02
C08F 2/06
C08F 4/62

(45) 공고일자 1994년02월23일
(11) 공고번호 특허1994-0001513

(21) 출원번호	특 1987-0003946	(65) 공개번호	특 1987-0010084
(22) 출원일자	1987년04월24일	(43) 공개일자	1987년11월30일
(30) 우선권주장	86.10126 1986년04월25일 영국(GB)		
(71) 출원인	듀우판 캐나다 인코포레이티드 에이 제이 브룩스 캐나다국 온테리오주 엘5엠 2에이취3(L5M 2H3) 미시소가 스트리이츠빌 사서 함 2200		
(72) 발명자	배클라브 조오지 즈보릴 캐나다국 온테리오주 케이7엠 5티이7(K7M 5T7) 킹스턴시 핼리코 푸레이스 613 데이비드 존 밋첼 캐나다국 온테리오주 케이7엘 4제이1(K7L 4J1) 킹스턴시 월링던 아바뉴 242		
(74) 대리인	차윤근, 차순영		

심사관 : 황여현 (책자공보 제3548호)

(54) 알파-올레핀 중합체의 용액 중합 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

알파-올레핀 중합체의 용액 중합 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 알파-올레핀, 특히 에틸렌 또는 에틸렌과 고급 알파-올레핀과의 혼합물을 중합하는 용액공정에서 중합촉매를 비활성화 시키는 방법에 관한 것이다. 특히 본 발명은 비활성화된 촉매가 중합체로 부터 분리되지 않는 공정에서의 그와같은 비활성화에 관한 것이다.

에틸렌 중합체, 특히 에틸렌 단독 중합체 및 에틸렌과 고급 알파-올레핀과의 공중합체는 다양한 범위의 최종용도를 위해 예컨대, 필름, 섬유, 성형 또는 열성형 물품, 파이프, 코우팅 및 그와 유사한 형태로써 대량으로 사용된다.

에틸렌 단독중합체와 에틸렌과 고급 알파-올레핀과의 공중합체의 제조방법은 공지되어 있다. 특히 바람직한 알파-올레핀 중합 반응은 고온 또는 "용액" 중합방법이며, 이것의 예는 A.W. Anderson, E. L. Fallwell 및 J. M. Bruce의 캐나다 특허 제660 869호(특허일자 1963년 4월 9일)에 기술되어 있다. 용액 공정에서, 공정 매개변수는 단량체와 중합체 모두가 반응 매질속에서 용해될 수 있는 방식으로 선택된다. 이러한 상태하에서, 중합도 및 획득한 중합체의 분자량에 대한 정확한 조절은 예컨대, 반응온도를 조절함에 의해 도달할 수 있다. 또한, V.G. Zboril의 유럽 특허 공보 제193 262호(공고일자 1986년 9월 3일)에서 용액공정이 기재되어 있다.

용액 중합공정에서 보통 중합반응은 소위 "비활성화제" 라는 것의 첨가에 의해 종결된다. 특히 용액 중합 공정에서 사용된 고온에서 광범위한 종류의 화합물은 배위촉매를 비활성시킬 수 있다. 그러나, 비활성화제는 상업적공정에서 사용하기 위해 허용될 수 있도록 하기 위하여 더욱 엄격한 다른기준과 일치해야 한다. 예를들면, 촉매 제거라 불리는 공정이 사용된다면, 비활성화된 촉매 잔사와 비활성화제 모두는 이와같은 제거공정에서 반응 혼합물로부터 제거될 수 있어야만 한다. 비활성화된 촉매가 중합체속에 남아 있다면, 비활성화제 및 비활성화된 촉매잔사는 용매와 미반응 단량체로부터의 중합체의 분리, 수득된 중합체의 가공 및 생성조립품에 문제를 야기하지 말아야 한다. 어쨌든, 중합체는 상업적으로 허용될 수 있는 색, 향기 및 특성을 가져야만 한다. 용액중합공정에서 도달된 고온하에서 특히 공단량체의 이성질화, 비활성화제의 분해, 유색중(俚)의발생, 항산화제와 다른 안정제 및 유사한 것과의 반응에 관해 잠재적 비활성화제의 가능한 효과를 평가하는 것은 특히 어렵다. 더구나, 비활성화제의 작용은 용액공정작업의 변화에 아주 민감할 수 있다.

용액 중합 공정시에 비활성화제는 보통 중합공정의 용매인 탄화수소 용매와 흔히 혼합시키고, 중합 혼합물에 도입시킨 바로 후에 그 혼합물을 반응기로 통과시킨다. 이 같은 공정은 예컨대 전술한 V.G Zboril

의 공보 및 B.B. Baker, K.M. Brauner와 A.N. Oemler의 캐나다 특허 제732 279호(특허일자 1966년 4월 12일)에 나타난 바와 같다.

바나듐을 함유한 배위촉매는 중합공정에서 사용한 탄화수소 용매에 용해된 지방족 모노카르복실산과 알칼리토금속 또는 아연의 염의 용액과 중합 혼합물을 접촉시켜 편리하게 비활성될 수 있다. 바나듐함유 배위촉매의 이같은 비활성화는 V.G. Zboril의 캐나다 특허 제1 165 499호(특허일자 1984년 4월 10일)에서 나타난 바와 같이 향상된 색을 갖는 중합체를 야기시킨다. 또한 N.A. Hamilton, D.A. Harbourne와 V.G. Zboril의 캐나다 특허 1 173 599호(특허일자 1984년 8월 28일)와 D.J. Metcalf와 V.G. Zboril의 공개된 유럽 특허 출원 제 193 261 및 V.G. Zboril과 R.A. Zelinka의 공개된 유럽 특허 출원 제 193 263호(공개일자는 모두 1986년 9월 3일)에 나타난 바와 같이, 배위촉매는 중합 혼합물을 임의에 따라 수용액 형태로 질소염기, 물, 이산화탄소, 일산화탄소, 디알킬 카르보네이트 또는 디옥솔론으로, 이후에는 탄화수소 용매에 용해된 알칼리토금속 또는 아연과 지방족 모노카르복실산의 염의 용액으로 계속적으로 접촉시켜 비활성화 될 수 있다.

W. Kolodchin 일행(특허일자 1984년 6월 12)의 미합중국 특허 제 4 454 270호에는 트리이소프로파놀아민과 N,N-비스(2-히드록시메틸) 소아민을 함유한 알카놀 아민을 폴리올레핀에 첨가하고, 촉매를 비활성화시키고 용매로부터 중합체를 분리하는 것이 기재되었다. 폴리올레핀의 색을 향상시키는 트리에타놀아민의 사용은 O.C. Ainsworth 일행의 미합중국 특허 제 3 773 743호(특허일자 1973년 11월 20일)에 기재되어 있다. 폴리올레핀 조성물에서 디에타놀아민의 사용은 G.R. Lappin의 미합중국 특허 제 3 349 059호(특허일자 1967년 10월 24일)와 R.W. Sherrill의 미합중국 특허 제 3 389 119호(특허일자 1968년 6월 18일)에 나와 있다.

이제, 아래에 정의한 바와 같은 트리알카놀아민 최소한 하나를 가지고 중합 혼합물을 비활성화시킨다면 명확한 중합체의 색은 향상될 수 있다는 것이 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은 에틸렌 단독 중합체와 에틸렌과 C_3-C_{12} 탄화수소 알파-올레핀과의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 알파-올레핀의 고분자량 중합체를 다음과 같이 제조하는 용액중합 방법을 제공한다. 상기 방법은 에틸렌 및 최소한 하나의 C_3-C_{12} 탄화수소 알파-올레핀과 에틸렌과의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 단량체, 배위촉매(티탄-기제 및/또는 바나듐-기제 배위촉매)와 불활성 탄화수소 용매를 반응기에 도입시키고, 상기 단량체를 320°C 이하의 온도 및 25MPa 이하의 압력하에서 중합시키고, 그렇게 하여 얻어진 용액과 일반식 $N(ROH)(R' OH)_2$ (R 은 이소프로필이고 R' 는 탄소원자 2-4개의 알킬이다)인 트리알카놀아민 비활성화제 최소한 하나를 혼합시켜 촉매를 비활성화시키고, 결과로서 생성되는 용액으로부터 탄화수소 용매와 다른 휘발성 물질을 분리시키고, 상기 고분자량 중합체 조성물을 회수하는 것으로 이루어지는데, 이때 비활성화제의 양은 배위촉매내의 할로겐과 알킬라디칼 합계의 몰당 2.5몰이하로 한다.

본 발명의 바람직한 구체예에서, 트리알카놀 아민은 유일한 비활성화제이다.

다른 구체예에서, 배위촉매는 상기 용액을 트리알카놀아민과 혼합하고, 뒤이어 탄화수소 용매에 용해된 지방족 모노카르복실산과 알칼리토금속 또는 아연의 염의 용액을 계속적으로 혼합시켜 비활성화된다.

또 다른 구체예에서, 배위촉매는 상기 용액과 (a)물, 질소염기 이산화탄소, 일산화탄소, 디알킬 카르보네이트 및 디옥솔론과 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 비활성화제 소량과, (b)트리알카놀아민(임의에 따라, 탄화수소 용매에 녹아있는 지방족 모노카르복실산과 알칼리토금속 또는 아연의 염의 용액과 혼합된 것)을 혼합시켜 비활성화된다. 소량의 비활성화제 즉, 상기 (a)와 트리알카놀아민 즉 상기 (b)는 반응기로부터 나온 용액과 혼합되기 전에 함께 혼합될 수 있지만, 바람직한 구체예에서 (a)와 (b)는 반응기를 통과한 용액과 동시에 혼합되거나 어떠한 순서로도 용액과 계속적으로 혼합된다. 질소염기는 일반식 $NR^1R^2R^3$ 인 것인데, R^1 , R^2 와 R^3 는 독립적으로 H, 탄소원자 1-20개를 갖는 포화알킬과 $-SiR^4R^5R^6R^7$ (R^4 , R^5 및 R^6 는 각각 독립적으로 탄소원자 1-20개를 갖는 포화 알킬로부터 선택된다)로 이루어진 군으로부터 선택된다(단, 질소염기는 두개보다 많이 $-SiR^4R^5R^6R^7$ 를 갖지 않아야 한다.). 디알킬 카르보네이트는 탄소원자 3-20개를 가지며 디옥솔론은 탄소원자 3-20개를 갖는다.

또다른 구체예에서, 트리알카놀아민의 두개의 R' 기는 같으며, 이소프로필 또는 에틸이다. 또한, 트리알카놀아민의 혼합물, 특히 두개의 R' 기가 이소프로필인 트리알카놀아민, 두 개의 R' 기가 에틸인 트리알카놀아민, 그리고 하나의 R' 기는 이소프로필이고 다른 것은 에틸인 트리알카놀아민들의 혼합물을 사용할 수 있다.

본 발명은 고 분자량의 알파-올레핀 중합체를 제조하는 용액 중합 공정에 관한 것이다. 특히 알파-올레핀 중합체는 에틸렌 단독 중합체 또는 에틸렌과 탄화수소 알파-올레핀과의 공중합체이다. 특히 그러한 알파-올레핀은 탄소원자 3 내지 12개를 가지며, 즉, C_3-C_{12} 특히 C_4-C_{12} 알파-올레핀으로서 비시클릭 알파-올레핀을 포함한다. 이러한 알파-올레핀의 예는 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1, 옥텐-1과 비시클로-(2,2,1)-2-헵텐이다. 그밖에 또 G.T. Elston의 캐나다 특허 제 980 498호(특허일자 1975년 12월 23일)에 기술된 바와 같이 시클릭 엔도 메틸렌 디엔을 에틸렌 또는 에틸렌과 C_3-C_{12} 알파-올레핀과의 혼합물과 함께 공정으로 도입할 수 있다.

본 발명의 용액 중합 공정에서, 단량체, 배위촉매 및 불활성 탄화수소 용매는 반응기로 도입된다. 용액 중합 공정에 있어서 배위촉매는 공지되어 있다. 예를들면 전술한 캐나다 특허 제 660 869호, A.N. Mollison과 V.G. Zboril의 캐나다 특허 제 1 119 154호(특허일자 1982년 3월 2일)와 M.A. Hamilton, D.A. Harbourne, C. G. Russell, V.G. Zboril과 R.A. Mulhaupt의 유럽특허 공보 제 131 420호(공고일자 1985년 1월 16일)에 나타난 것이다. 이같은 배위촉매는 티탄-기제 및/또는 바나듐 기제촉매, 특히 티탄-기제 또는 티탄/바나듐-기제 촉매일 수 있고, 배위촉매에서 전이 금속의 20-100%는 티탄이다. 단량체는

에틸렌 또는 에틸렌과 하나 또는 그 이상의 고급 알파-올레핀과의 혼합물이다.

용액 중합 공정분야에서 숙려된 사람들에 의해 이해될 수 있는 바와 같이 용액 중합공정 320℃ 이하 및 특히 105-310℃ 범위의 온도에서, 더 낮은 온도로는 중합체의 가장 낮은 가용화 온도 이상에서 수행될 수 있다. 본 발명의 공정에서 사용한 압력은 용액 중합 공정에 있어서 공지된 압력, 즉, 25MPa 이하 및 특히 약 4-25MPa의 범위이다. 미반응 단량체와 형성된 중합체 모두가 용액에 남도록 압력과 온도를 조절한다.

중합 공정에서 사용한 탄화수소 용매는 배위촉매에 대해 불활성인 탄화수소 용매이다. 이러한 용매는 공지되어 있으며, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산과 수소첨가된 나프타를 포함한다. 또한 바람직하게 중합 공정에서 사용한 용매는 배위촉매의 제조시에 사용된다. 탄화수소 용매는 반응기로 도입된 중합 혼합물의 주요성분이며, 보통 반응혼합물의 최소한 60중량%를 구성한다. 공정에서, 단량체는 용매에 용해된다.

중합 반응기를 통과한 혼합물은 중합체, 미반응 단량체, 그중 일부가 활성 상태로 남아있는 배위촉매와 탄화수소 용매로 이루어진다. 비활성화제를 혼합물에 첨가하여 중합공정을 종결시킨다.

본 발명의 공정에서, 비활성화는 일반식 $N(ROH)(R'HO)_2$ 인 최소한 하나의 트리알카놀아민(R은 이소프로필이고 R'는 탄소원자 2-4개의 알킬이다)이다. 바람직한 구체예에서, 두개의 R'기는 같으며 에틸 또는 이소프로필이다. 또한, 트리알카놀아민은 트리알카놀아민의 혼합물, 특히 두개의 R'기가 이소프로필인 트리알카놀아민, 두개의 R'기가 에틸인 트리알카놀아민과 하나의 R'기는 이소프로필이고 다른 것은 에틸인 트리알카놀아민의 혼합물일 수 있다. 트리아이소프로판올아민이 바람직한 비활성화제이다.

트리알카놀아민은, 보통 중합반응기로 도입되는 것과 같은 탄화수소 용매속에서 용액 형태로 보통 중합공정에 도입될 것이다. 다른 용매가 사용된다면, 중합공정에서 사용한 용매와 양립해야만 하고, 중합 혼합물의 어떤 성분을 침전시키거나 중합공정과 연합한 용매 회수계(system)에 역효과를 비치지 않아야 한다.

트리알카놀아민은 중합 공정에서 사용하는 유일한 비활성화제 일 수 있다. 또한, 배위촉매는 중합 반응기를 통과한 용액과 (a)트리알카놀아민 최소한 하나 및 (b)탄화수소 용매에 용해된 지방족 모노카르복실산과 알칼리토금속 또는 아연과의 비-화학적용적 염의 용액(특히 염은 용해를 촉진하기 위해 과량의 산을 갖는다)을 계속적으로 혼합하여 비활성화될 수 있다.

두번째 비활성화제 용액의 염은 용매속에 용해되어서, 촉매와 첫번째 비활성화제와의 반응 생성물과 비활성화제 사이의 밀접한 접촉을 이루고, 비활성화 후의 촉매 형태인 촉매 잔사와 비활성화제가 중합체에 균질하게 분산되어 있는 용액을 얻어서 그것에 의해 균질한 성질을 갖는 중합체의 제조를 용이하게 해야만 한다.

두번째 비활성화제 용액의 염에서, 금속은 알칼리토금속 또는 아연, 특히 마그네슘 또는 칼슘이다. 이 염의 나머지는 지방족 카르복실산 최소한 하나, 특히 탄소원자 6 내지 20개를 갖는 이와 같은 산으로 부터 유도된다. 바람직한 구체예에서 산은 탄소원자 8 내지 12개를 갖는다. 직쇄 지방산 및 환식 지방산이 사용될 수 있지만 바람직하게 산은 측쇄 지방산이다. 더우기, 산은 포화 또는 불포화 산일 수 있다. 그러나 산은 본 발명의 공정에서 사용한 그의 염이 본원에 사용한 탄화수소 용매속에서 용해되도록 해야 한다. 바람직한 구체예에서 염은 칼슘 1-에틸 헥사노에이트, 칼슘 나프테네이트, 칼슘 이소-스테아레이트 또는 그와 유사한 것이다.

대안의 구체예에서, 중합 반응기를 통과한 용액은 (a)소량의 첫번째 비활성화제 및 (b)트리알카놀아민(임의에 따라 전술한 지방족 카르복실산과 알칼리토금속 또는 아연의 염과 혼합된 것)을 혼합시킴으로써 비활성화된다. 이 구체예에서, 첫번째 비활성화제는 소량의 물 또는 소량의 질소염기일 수 있다. 소량의 비활성화제 즉 상기한 (a)와 트리알카놀아민 즉 상기한 (b)를 함께 혼합시키고 난후에 반응용액과 혼합하여 배위촉매를 비활성화시킬 수 있지만, 바람직한 구체예에서, (a)와 (b)는 동시에 반응용액과 혼합되거나 또는 독립적으로 둘중 어느쪽을 먼저 그 용액과 혼합할 수 있다.

질소염기는 $NR^2R^3R^4$ 이며, R^2 , R^3 와 R^4 는 독립적으로 H, 탄소원자 1-20개를 갖는 포화 알킬과 $-SiR^5R^6R^7$ (각각의 R^5 , R^6 및 R^7 은 독립적으로 탄소원자 1-20개를 갖는 포화 알킬로 부터 선택된다)로 이루어진 군으로부터 선택된다(이때 단, 질소염기는 $-SiR^5R^6R^7$ 기를 두개이상 함유하지 않아야 한다) 바람직하게, 각각의 R^2 , R^3 와 R^4 는 H이고, 즉, 질소염기는 암모니아이다. 바람직한 구체예에서, 질소염기는 질소 염기에 대한 물의 몰비가 5이하인 수용액 형태이다. 구체예에서 R^2 , R^3 및 R^4 중 최소한 하나는 메틸 또는 에틸이다. 또한, 상기한 (a)인 비활성화제는 이산화탄소, 일산화탄소, 탄소원자 3-20개를 갖는 디알킬 카르보네이트, 특히 디메틸 카르보네이트 이거나 디에틸카르보네이트이거나, 또는 탄소원자 3-20개를 갖는 디옥솔론일 수 있다. 바람직한 디옥솔론은 1,3-디옥솔론-2-온이다. 비활성화제의 혼합물이 사용될 수 있다. 중합반응이 공단량체의 사용을 포함하는 경우에, 비활성화제 일부는 다른 비활성화제, 예컨대 디옥솔론 보다 덜 바람직하며 디에틸 카르보네이트는 이성질화될 수 있는 공단량체를 이성질화시키는 것이 가능하다.

첫번째 비활성화제 또는 트리알카놀아민(이것이 유일한 비활성화제라고 가정 한다면)의 양은 배위촉매속에서 할로겐과 알킬라디칼을 합한 몰당 비활성화제 2.5몰 이하이다; 본원에서 사용한 바와 같은 촉매성분 예컨대 촉매 제조시에 사용한 디에틸 알루미늄 클로라이드의 물은 에틸기 2당량과 염소 1당량을 함유한다고 생각되고, 이러한 당량의 합은 " 할로겐과 알킬기와의 합의 몰"을 가리키며 비활성화제의 양에 대한 계산은 이와 같은 기준으로 한다. 바람직하게 촉매속의 할로겐과 알킬 라디칼과의 합의 몰당 이와 같은 비활성화제를 0.25-1.5몰로 첨가한다.

본 발명의 공정에서 비활성화되고 처리된 중합 혼합물은 분리기(다단식일 수 있다)에 도입되어 중합체로

부터 미반응 단량체, 탄화수소 용매와 기타의 다른 휘발성 물질을 분리한다. 용액 공정에서의 통상의 실시와 대조할때, 흡착제 또는 다른 기술을 사용하여 중합체로부터 촉매 잔사를 제거하기 위한 단계가 필요치않다. 용매와 미반응 단량체를 분리한 후에, 중합체를 물로 압출시키고 펠릿(pellet) 또는 다른 적당한 분쇄 형으로 절단시킬 수 있다.

이후 회수된 중합체는 상압하에서, 포화 증기(임의에 따라 공기와 혼합된 것)로 처리하여 예컨대, 휘발성 물질의 양을 감소시키고 중합체 색을 향상시킬 수 있다. 약 1시간 내지 16시간동안 처리를 수행하고, 뒤이어 중합체를 1시간 내지 4시간 동안 공기스팀으로 건조 및 냉각시킬 수 있다. 중합체를 펠릿 또는 다른 분쇄 형으로 성형하기전 또는 후에 안료, 향산화제 및 다른 첨가제를 중합체에 첨가할 수 있다.

구체예인 본 발명의 공정에서 얻은 중합체에 혼합된 향산화제는 단일 향산화제, 예컨대, 붕화된 페놀성 향산화제, 또는 향산화제 혼합물, 예컨대, 제2의 향산화제, 예컨대, 아인산염과 혼합한 붕화된 페놀성 향산화제일 수 있다. 두가지 형의 향산화제 모두는 당분야에서 공지되어 있다. 예를들면, 페놀 향산화제 대 제2의 향산화제의 비율은 0.25 : 1 내지 1 : 1의 범위이며, 향산화제의 총량은 400 내지 2000ppm의 범위이다. 적당한 붕화된 페놀성 향산화제의 예는 옥타데실-3,5-디-3차부틸-4-히드록시 신나메이트, 테트라키스-메틸렌-3-(3',5'-디-3차 부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트 메탄과 옥타데실-3-(3,5-디-3차 부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트이다. 제2의 향산화제의 예는 디(스테아릴)-펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-3차 부틸 페닐) 포스파이트, 디라우릴 티오프로피오네이트와 비스(2,4-디-3차 부틸페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트이다.

향산화제에 첨가하여, 다른 안정제 특히 자외선의 효과에 대항하는 안정제는 중합체에 혼합할 수 있다. 중합체가 펠릿으로 형성되기 전에 보통 이러한 다른 안정제를 중합체에 혼합시킨다. 자외선 안정제의 예는 2-히드록시-4-n-옥토시벤조페논, 2-(3'-3차 부틸-2'-히드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 비스-(2, 2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜) 세바케이트와 폴리-(N-히드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딜) 숙시네이트이다.

본 발명의 방법에 의해 제조된 중합체는 에틸렌 단독 중합체와 에틸렌과 고급 알파-올레핀과의 공중합체에 있어서 공지된 바와 같은 광범위한 종류의 물질로 조립되기 쉽다. 본 발명은 특히 중합체가 자외선 또는 관련 안정제를 포함할때 향상된 색을 갖는 이러한 중합체를 제공한다.

다른 언급이 없으면, 하기의 실시예에서 다른 방법을 사용하였다 : 반응기는 직경 66.7mm의 6개의 날개를 갖는 휘저어 섞는 장치, 가열 자켓, 압력 및 온도조절기, 3개의 공급 라인(Line)과 배출 라인이 설치된 95ml 압력 용기(깊이=15.1mm, 직경 =88.9mm)를 사용한다. 2개의 공급라인은 휘저어 섞는 장치의 날개 끝에 인접하여 위치하며, 다른 공급라인과 배출라인은 휘저어 섞는 장치의 중앙에 인접한다. 촉매 전구체와 다른 성분은 물, 산소, 이산화탄소 및 다른 산화된 화합물을 제거하기 위해서 정제된 시클로헥산속에 용액으로 제조된다. 단량체는 직접 반응기로 개량되었다. 반응기속에 원하는 상태를 만들기 위해 첫 번째 및 두번째 촉매성분의 공급비율을 조절한다.

첫번째 비활성화제를 주입하기전에 반응기 유출액은 296℃의 온도로 가열시킨 4.57mm 내부 직경(ID) 튜브를 통과시켰다. 튜브속의 보압시간(hold-up time)은 약 0.2분이었다. 첫번째 비활성화제를 주입한 후에, 결과로서 생성되는 스트림을 4.57mm ID 튜브에 더 통과시키고 약 2.8분의 보압시간 동안 320℃로 가열시켰다. 이후 두번째 비활성화제를 스트림에 주입하였다. 그렇게 하여 얻은 비활성화된 중합체 스트림은 약 1.2분 동안 320℃에서 유지시킨후 약 220℃로 가열된 램(ram) 압출기의 배럴(barrel)로 유출시키고 수득한 기체 물질을 압출기로 부터 제거하였다. 수득한 용융 중합체를 깊이 1mm와 직경 40mm를 갖는 주형에 주기적으로 압출시킨후 주위 온도로 급격히 냉각시켰다. 그렇게 하여 얻은 플라크(plaque)를 이후에 상압하에서 포화된 증기와 공기의 혼합물(7 : 1, 부피에 의함)로 8시간 동안 스트립(strip)시킨후 100℃에서 공기를 사용하여 4시간 동안 건조시켰다. 플라크의 색은 헌터(hunter) L, a, b 비색계에서 측정하였고 흰색배경을 사용하여 각각의 플라스크를 측정하였다.

본 발명은 다음 실시예에 의해 예증된다. 실시예에서 사용한 용매는 시클로헥산이었다.

[실시예 I]

촉매는 (i) 시클로헥산 속에 사염화 티탄(0.5밀리몰/리터)과 바나듐 옥시트리클로라이드(0.5밀리몰/리터)가 함유된 용액과 (ii) 시클로헥산 속에 염화 디에틸알루미늄이 1.9밀리몰/리터로 함유된 용액을 즉시 혼합하여 제조하였다(알루미늄 대 티탄과 바나듐 합 의 원자비율은 1.67 : 1이다). 약 20초 후에, 뜨거운 시클로헥산 스트림을 촉매 혼합물에 주입하였고, 생성 스트림은 220℃의 온도를 갖는다. 1분 동안 이온도에서 스트림을 유지시켰다.

상기한 방법을 사용하여 얻은 촉매를 반응기에 공급하였다. 또한 트리에틸 디메틸 실록살란인 조-촉매를 반응기에 공급하였다. 조촉매는 시클로헥산내의 4.0밀리/리터 용액으로 사용하고 반응기로의 공급속도는 상기한 (i)인 전이금속 혼합물 용액의 공급속도와 같았다. 단량체는 에틸렌이었다. 반응기 유출액을 전술한 바와 같이 처리하였다.

첫번째 비활성화제는 디메틸 카르보네이트이었고 시클로헥산내의 30밀리몰/리터 용액으로 주입하였다. 주입속도는 디메틸 카르보네이트 대 촉매내의 염소와 알킬라디칼의 합 의 몰비가 0.35가 되도록 하였다. 두번째 비활성화제는 하기 표 I에 열거한 바와 같이 비활성화제와 칼슘 카프릴레이트/카프레이트(칼슘 카프릴레이트/카프레이트 용액은 시클로헥산속에 6밀리몰/리터를 함유한 용액으로 주입된다)의 비-화학량론 혼합물의 2.6 : 1 혼합물(몰기준)이었다 : 칼슘 대 촉매내의 염소와 알킬 라디칼의 비율은 0.18 : 1이었다.

중합체 용액을 압출기에 유출시키고 바로전에, 옥타데실 3-(3,5-디-3차 부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 트리스(2,4-디-3차 부틸페닐)아인산염, 폴리-(N-히드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시 피페리딜 숙시네이트)와 2-히드록시-4-n-옥토시벤조페논 안정제를 톨루엔 속에 1.5 : 1 : 3.67 : 1.22의 비율 및 3.1중량% 총농도로 함유한 중합체 첨가 용액을 중합체 내의 안정제 농도가 5440ppm이 되도록 하

는 속도로 중합체 용액에 주입하였다. 세부사항과 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다. 표 1에 나타난 순서로 실행하였다.

[표 1]

실험번호	비활성화제*	색	
		"a"값	"b"값
1	Ca 카프릴레이트/카프레이트	-1.53	3.01
2	트리아이소프로파놀아민	-1.24	2.26
3	옥타데실디에타놀아민	-1.56	3.68
4	Ca 카프릴레이트/카프레이트	-1.46	2.75
5	디에타놀이소프로파놀아민	-1.18	2.31
6	N,N-비스(2-히드록시에틸)소야민	-1.63	3.8
7	Ca 카프릴레이트/카프레이트	-1.55	3.05
8	트리스(3,6-디옥사헵틸)아민	-1.47	3.06
9	트리아이소프로파놀아민	-1.25	2.33
10	N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌디아민	-1.49	5.62
11	Ca 카프릴레이트/카프레이트	-1.48	3.17
12	트리에타놀아민	-1.2	2.87

* (a) Ca 카프릴레이트/카프레이트는 "대조" 비활성화제이고, 두번째 비활성화제는 칼슘 카프릴레이트/카프레이트의 용액이다. 이것에서 칼슘 대 염소와 알킬 라디칼의 합의 비율은 0.35 : 1이다.

(b) 옥타데실디에타놀아민은 아르마크회사, 인더스트리알케미칼 디비전의 에토민** (Ethomeen) 18/12로서 상업적으로 입수가능하다.

(c) N,N-비스(2-히드록시에틸)소야민은 에토민 S/12로서 상업적으로 입수가능하다.

(d) 단지 실험 2,5 및 9만이 본 발명에 속하며 ; 다른 모든 실험은 비교실험이다.

본 실시예에서는 단지 본 발명의 비활성화제만이 중합체의 색에 있어서 상당히 향상(특히 "b" 또는 노란색 값으로 측정되는 것과 같은)을 나타낸다고 예증한다.

[실시예 II]

실험은 첫번째 및 두번째 비활성화제를 톨루엔 용매속에 용해된 단독의 비활성화제로 대체하는 것을 제외하고 실시예 1의 방법을 반복하였다. 단독 비활성화제를 비활성화제 대 촉매속의 염소와 알킬 라디칼의 합의 몰비가 0.47 : 1이 되도록 공정에 주입하였다.

세부 사항과 획득한 결과는 표 II에 나타낸다. 실험을 표 II에 나타난 순서로 실시 하였다.

[표 2]

실험번호*	비활성화제	색	
		"a"값	"b"값
13	트리에타놀아민	-1.18	3.13
14	트리아이소프로파놀아민	-1.21	2.34
15	옥타데실디에타놀아민	-1.37	4.78
16	디에타놀이소프로파놀아민	-1.19	2.68
17	트리스(3,6-디옥사헵틸)아민	-1.22	3.56

* 실험 13, 15 및 17은 비교 실험이다.

실시예 I에서와 같이 트리아이소프로파놀아민과 디에타놀이소프로파놀아민 만이 허용할 수 있는 색을 갖는 중합체를 제조하는데 우수한 성능을 나타냈다.

[실시예 III]

전술한 V.G. Zboril 및 R.A. Zelonka의 유럽 특허 공보 제 193 263의 실시예 I 방법을 사용하여, 에틸렌과 부텐-1과의 공중합에서 부텐-1이 부텐-2로 이성질화 될때 첫번째 비활성화제인 트리아이소프로파놀아민의 효과를 조사하였다. 획득한 결과는 다음과 같고, 실험은 다음의 순서로 수행하였다 :

[표 3]

실험번호	첫번째 비활성화제	비율	이성질화의 양(%)
18	디메틸 카르보네이트	0.42	4.3
19	트리아소프로파놀아민	0.65	1.3
20	디메틸 카르보네이트	0.39	3.6
21	물	0.73	7.8
22	물/트리아소프로파놀아민	0.78/0.65	2.7
23	트리아소프로파놀아민	0.65	1.8
24	디메틸 카르보네이트	0.36	3.2
25	물	0.60	11.1

* 첫번째 비활성화제의 물 : 촉매속의 염소와 알킬 라디칼의 합 의 물

본 실시예는 첫번째 비활성화제로 트리아소프로파놀아민은 시험된 다른 첫번째 비활성화제 보다 부텐-1의 이성질화를 덜 야기한다고 나타낸다.

[실시예 IV]

실험은 첫번째 비활성화제로 디메틸 카르보네이트 또는 물중 하나를 사용하고 두번째 비활성화제로 단일 비활성화제를 사용하는 것을 제외하고 실시예 I의 방법을 반복하였다.

세부 사항과 획득한 결과는 표 IV에 나타낸다. 실험은 표 IV에 나타난 순서로 실시 하였다.

[표 4]

실험번호*	두번째 비활성화제	두번째 비활성화제의 양	계	
			"a"값	"b"값
26	트리아소프로파놀아민	0.47	-1.11	2.17
27	N,N-비스(2-히드록시에틸)소아민	0.47	-1.46	5.35
28	트리에타놀아민	0.47	-1.29	4.11
29	디에틸아민	0.47	-1.21	3.56
30	2,2'-비페리딘	0.47	-1.30	3.51
31	트리아소프로파놀아민	0.47	-1.12	2.23
32	헥실아민	0.47	-1.31	3.32
33	Ca 카르릴레이트/카프레이트	0.35	-1.60	3.33
34	트리아소프로파놀아민	0.47	-1.14	2.13
35	헥실아민	0.47	-1.22	3.02
36	N,N-비스(2-히드록시에틸)소아민	0.47	-1.41	5.21
37	2,2'-비페리딘	0.47	-1.30	4.23
38	트리아소프로파놀아민	0.47	-1.17	2.47
39	Ca 카르릴레이트/카프레이트	0.35	-1.48	3.10

* 실험 26-33은 촉매속의 염소화 알킬라디칼의 합에 대한 디메틸 카르보네이트의 몰비를 0.35가 되도록 첫번째 비활성화제로서 디메틸 카르보네이트를 사용했다. 실험 34-39는 촉매속의 염소와 알킬 라디칼의 합에 대한 물의 몰비를 0.53이 되도록 첫번째 비활성화제로서 물을 사용했다. 두번째 비활성화제의 양은 촉매속의 염소와 알킬 라디칼의 합에 대한 두번째 비활성화제의 몰비이다.

본 실시예는 획득한 중합체의 색에 있어서 트리아소프로파놀아민이 상당한 향상을 준다는 것을 나타낸다.

[실시예 V]

에틸렌과 부텐-1 또는 옥텐-1중 하나를 중합반응기에 도입하고 시클로헥산 용매와 촉매의 존재하에 공중합하였다. 촉매는 사염화 티탄/바나듐 옥시트리클로라이드를 염화디에틸알루미늄과 혼합하고, 열처리하여 트리에틸 디메틸 실록산과 혼합하고 어떤 촉매 성분도 분리하지 않고 반응기에 공급함으로써 실시예 1의 방법을 사용하여 제조하였다. 촉매성분은 부피에 의해 사실상같은 속도로 도입하였다.

단량체는 용액 중합 조건하에서 중합시켰다. 반응기를 통과한 반응 혼합물을 비활성화시키고 비활성화된 촉매를 분리하지 않고 생성용액으로부터 중합체를 회수하였다. 첨가제 혼합물 즉, 항산화제/자외선(A/U) 안정제 또는 항산화제/실리카/슬립제 (A/S)중 하나를 용융 중합체에 첨가하였다. 펠릿형으로 중합체를 회수하고 펠릿속의 잔류 시클로헥산 용매 수준을 감소시키기 위해 증기(S) 또는 증기와 공기의 혼합물(SA)중 하나로 펠릿을 처리하였다.

촉매의 비활성시에는, 기구속에 연속적으로 위치한 두개의 흡입구중 하나 또는 두개의 비활성화제를 주입하였다.

세부 사항과 획득한 결과는 표 V에 나타낸다.

본 실시예는 용액 공정 동안에 다른 비활성화제와 비교하여 본 발명 비활성화제의 사용을 예증한다.

[표 5]

실험번호*	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
공단양자	C4	C4	C4	C4	C4	C4	C4	C4	C4	C8	C8	C8
속												
티	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.34	0.20	0.21	0.20	0.54	0.43	0.42
V	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.37	0.24	0.20	0.24	0.58	0.66	0.64
DEAC	1.02	0.79	0.79	0.79	0.84	1.07	0.75	0.82	0.83	1.73	1.56	1.52
실속실란	3.86	2.93	3.03	3.06	3.19	3.59	2.83	2.73	2.70	5.80	4.73	4.62
비활성화제												
첫번째용입구	A	A	A	A	A/B	A	C	C	C	A	A	A
두번째용입구	-	-	-	B	-	-	A	D	-	-	-	A
비활성화제 농도												
첫번째용입구	0.49	0.49	0.32	0.32	0.34/ 0.25	0.25	0.34	0.37	0.37	0.43	0.30	0.31
두번째용입구	-	-	-	0.25	-	-	0.47	1.3	-	-	-	0.22
중 합 제												
밀 도	0.924	0.924	0.924	0.924	0.924	0.921	0.921	0.921	0.921	0.927	0.927	0.925
멜트 인덱스	4.9	4.8	5.0	4.9	4.7	1.4	1.5	1.3	1.5	1.0	1.1	1.1
공단양자합량(%)	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	6.3	6.3	6.3
색												
L	74.8	74.5	76.0	75.9	75.4	71.4	70.5	69.7	68.0	72.0	66.7	69.9
b	0.10	0.07	0.22	0.16	0.48	2.06	0.42	2.25	3.31	5.67	5.70	3.97
스트리칭방법	SA	S	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	S	S
첨 가 제	A/U	A/U	/AU	A/U	A/U	A/S	A/S	A/S	A/S	A/S	A/S	A/S

* 촉매농도는 밀리몰/1로 기록한다.

DEAC=염화 디에틸알루미늄 ; 비활성화제는 다음과 같다 :

A=트리이소프로파놀아민 ; B=물

C=디메틸카르보네이트 ; D=칼슘 카프릴레이트/카프레이트 ;

비활성화제 농도는 할로겐, 알킬과 R₃SiO의 합의 몰에 대한 비활성화제의 몰로 나타내고, 할로겐, 알킬과 R₃SiO의 합은 실속실란으로 부터 유래된다 ; 중합체 밀도는 g/cm³으로 나타냈다.

멜트인덱스(Melt index)는 dg/분으로 나타냈다 ; 측정은 플라크대신에 100ml의 펠릿 건본 위에서 실시하는 것을 제외하고, L과 b색 평가는 헌터 비색계와 전술한 방법을 사용하여 측정하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

에틸렌 및 에틸렌과 최소한 하나의 C₃-C₁₂ 탄화수소 알파-올레핀의 혼합물로 이루어진 군으로 부터 선택된 단량체, 배위촉매(티탄-기체 및/또는 바나듐-기체 배위촉매) 및 불활성 탄화수소 용매를 반응기에 도입하고, 320℃ 이하의 온도 및 25MPa 이하의 압력하에서 상기 단량체를 중합시키고 그렇게하여 얻어진 반응기 용액과 일반식 N(R₁H)(R'₁OH)₂(R은 이소프로필이고 R'는 탄소원자 2-4개의 알킬이다)인 트리알카놀아민 비활성화제 최소한 하나를 혼합시켜 촉매를 비활성화시키고, 결과로서 생성되는 용액으로부터 탄화수소 용매와 다른 휘발성 물질을 분리시키고, 상기 고분자량 중합체 조성물을 회수하는 것으로 구성되는(이때 비활성화제의 양은 배위촉매내의 할로겐과 알킬라디칼의 합의 몰당 2.5몰이하로 한다.) ; 에틸렌 단독중합체 및 에틸렌과 C₃-C₁₂ 탄화수소 알파-올레핀과의 공중합체로 이루어진 군으로 부터 선택된 고분자량의 알파-올레핀 중합체를 제조하기 위한 용액 중합 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 트리알카놀아민이 유일한 비활성화제인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 반응기 용액을 트리알카놀아민과 혼합시킨후 계속해서 지방족 모노카르복실산과 알칼리토금속 또는 아연의 염의 용액(염은 탄화수소 용매에 용해됨)과 혼합시킴으로써, 배위촉매를 비활성화시키는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 반응기 용액을 각각의 (a)물, 일반식이 NR²R³R⁴인 질소염기(여기서 R², R³와 R⁴는 독립적으로 H, 탄소원자 1-20개를 갖는 포화알킬과 -SiR⁵R⁶R⁷(여기서 각각의 R⁵, R⁶ 및 R⁷은 독립적으로 탄소원자 1-20개를 갖는 포화알킬로 부터 선택된다)로 이루어진 군으로부터 선택되고, 단, 이때 질소염기는 두개보다 많이 -SiR⁵R⁶R⁷기를 함유하지 않는다.), 이산화탄소, 일산화탄소, 탄소수 3-20인 디알킬 카르보네이트와 탄소수 3-20인 디옥솔론, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로 부터 선택될 소량의 비활성화제 및 (b)트리알카놀아민과 혼합시킴으로써 배위촉매를 비활성화시키는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 비활성화제(b) 보다 앞서서 비활성화제(a)를 상기 반응기 용액과 혼합하는 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 비활성화제(a) 보다 앞서서 비활성화제(b)를 상기 반응기 용액과 혼합하는 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 비활성화제(a)와 (b)를 동시에 상기 반응기 용액과 혼합하는 방법.

청구항 8

제4항에 있어서, 트리알카놀아민을 탄화수소 용매속에 녹아있는, 지방족 모노카르복실산과의 알칼리토금속 또는 아연의 염의 용액과 혼합시키는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항중 어느 한 항에 있어서, 트리알카놀아민의 두개의 R' 기가 모두 이소프로필인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제8항중 어느 한 항에 있어서, 트리알카놀아민의 두개의 R' 기가 모두 에틸인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제8항중 어느 한 항에 있어서, 트리알카놀아민이 상기 일반식의 트리알카놀아민들의 혼합물인 방법.