

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08F 10/06 C08F 2/00	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2004년04월30일 10-0414235 2003년12월23일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문제출일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원일자 (81) 지정국	10-1998-0702640 1998년04월10일 1998년04월10일 PCT/FI1996/000534 1996년10월10일 국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 브라질 캐나다 중국 일본 북한 대한민국 멕시코 노르웨이 미국 루마니아 EA 유라시아특허 : 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 오스트리아 독일 스페인 핀란드 영국 포르투갈	(65) 공개번호 (43) 공개일자 (87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자
(30) 우선권주장	954814 1995년10월10일 핀란드(FI) 650104 1996년05월17일 미국(US)	
(73) 특허권자	보레알리스 에이/에스	
(72) 발명자	덴마크 디케이-2800 링비 링비 호베드가데 96 안드르스죄, 헨릭 핀란드 에프아이엔-06150 포르부 요우시티에 29 펜티티, 이스모 핀란드 에프아이엔-06850 쿨루 린네티에 12 아스.1 할린, 알리 핀란드 에프아이엔-01450 반타 퀴르프핀네 1	
(74) 대리인	남상선	

심사관 : 김장강

(54) 프로필렌단일중합체또는공중합체를제조하는방법

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 프로필렌 매질에서 프로필렌 중합체 또는 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 프로필렌 중합체를 제조하기 위한 루프 반응기 벌크 중합 방법은 잘 공지된 방법으로서, 중합 반응이 루프 반응기에서 수행되는데, 중합체는 프로필렌 단량체를 주성분으로 포함하는 액체에 현탁된 고형 입자로 형성된다. 반응기 내용물은, 반응물 및 중합체를 함유하는 반응 혼합물을 순환 펌프에 의해 비교적 높은 속도로 반응기 루프 주위를 순환시킴으로써, 강하게 교반된 상태로 유지된다. 중합 반응열은 각각의 반응기 레그를 둘러싸는 냉각수 자켓에 의해 제거된다. 중합체는 배출 밸브를 연속적으로 또는 정기적으로 개폐하여 액체 및 고체 반응 혼합물 둘 모두를 방출시킴으로써 반응기로부터 제거된다.

<3> 통상적인 루프 반응기 중합에서는 3가지 이상의 큰 문제점이 있다. 반응기 온도 및 압력은, 전체 반응기가 반응물 및 중합체를 함유하는 반응 혼합물로 완전히 충전되고 증기 버블이 순환 펌프에서 캐비테이션(cavitation)을 초래하지 않을 정도이어야 한다. 반응기 희석제는, 특히 공중합체에 의한 오염으로 인한 열 제거의 감소를 방지하는 최소 중합체 용해도를 제공하도록 선택되어야 한다. 반응기 희석제는 최종 중합체 분말로부터 희석제를 분리하기 위한 가열의 필요성을 최소화하도록 휘발성이어야 한다.

<4> 에틸렌 중합에 있어서, 초임계 조건을 이용할 경우에는 상기 문제점들을 피할 수 있다. 작업 온도 및 압력이 초임계 범위일 경우에는, 일반적으로 이용되는 희석제인 이소부탄을 프로판으로 대체할 수 있으며, 루프 반응기중의 버블 형성 및 캐비테이션이 발생하지 않는다. 또한, 중합체는 초임계 프로판에 덜 가용성이고, 단량체의 플래싱(flashing)은 더욱 용이한데, 그 이유는 유체가 중합 반응기로부터 보다 많은 열을 함유하기 때문이다(WO 92/12181호 참조). 그러나, 슬러리 방법에 의한 에틸렌 중합에 있어서, 반응 매질중의 단량체의 농도는 일반적으로 다소 낮다 (예를 들어, 5 내지 15중량%).

<5> 프로필렌 중합체를 제조하기 위한 또 다른 공지된 방법으로는 프로필렌 단량체가 중합체 입자를 형성하는 유동층에서 중합되는 기체상 방법이 있다. 중합층은 냉각기를 경유하여 반응기의 상단부로부터 프로필렌과 임의적으로 단량체 및 수소의 기체성 혼합물을 순환시키고, 상기 혼합물을 반응기의 하단부로 회귀시킴으로써 냉각된다.

- <6> 또한, 하나 이상의 반응기가 연속적으로 사용되는, 폴리프로필렌을 제조하기 위한 다단계 방법도 공지되어 있다.
- <7> 모든 공지된 방법들은 일부 제한점을 갖고 있다. 따라서, 고분자량에서 저분자량 범위 및 좁은 분자량 분포에서 넓은 분자량 분포를 갖는 다양한 종류의 프로필렌 중합체를 제조할 수 있는 융통성 있는 방법이 필요하다.
- <8> 프로필렌은 심지어 프로판 보다 낮은 임계 온도를 가진다(91.4°C/96.8°C). 프로필렌-에틸렌 공중합체를 제조하기 위한 다단계 공중합 방법은 미국 특허 제 4,740,550호에 개시되어 있다. 상기 방법에 있어서는, 프로필렌을 하나 이상의 파이프-루프 반응기에서 마그네슘 및 티탄 함유 촉매의 존재하에 단일중합시켜 단일 중합체 반응 현탁물을 생성시키고, 단일중합체 반응 현탁물을 분리기로 옮겨 미분화된(reduced-fine) 단일중합체 입자의 스트림을 분리시키고, 상기 미분화된 단일 중합체 입자의 스트림을 기체상 유동층 단일중합체 반응기로 옮겨, 추가의 프로필렌을 단일중합시키고, 프로필렌 단일중합체 입자의 스트림을 분리하여, 이를 기체상 유동층 공중합체 반응기로 옮기고, 에틸렌 및 프로필렌을 공중합시켜 프로필렌-에틸렌 임팩트 공중합체(impact copolymer)를 제조한다.
- <9> 상기 특허 문헌에 있어서, 파이프 루프 반응기에서 초임계 상태에서 프로필렌을 단일중합시키는 것이 대안적인 방법으로서 언급되었다. 상기 검토는 이론적인 것이며, 상기 특허 문헌에는 초임계 조건을 이용한 실시예는 포함되어 있지 않다. 단지 예측예에서 아임계 조건, 즉 67°C, 422psia, 및 10분 이하의 적은 잔류시간하에서의 중합이 언급되어 있고, 상기 조건 모두 보다 낮은 생산성, 보다 높은 회분 함량, 낮은 이소탁틱성 인덱스(isotacticity index), 및 보다 덜 제어된 분자량 분포와 관련되어 불리하다. 약 400m의 상당히 긴 길이를 갖는 직경 6인치의 파이프 루프 반응기가 설명되어 있다. 반응기는 예비중합 반응기의 전형적인 크기인 6.78m³의 총 용적을 가지며, 보통의 루프 반응기와 비교하면 더 작다(35 내지 60 m³, 22 내지 24인치 파이프). 이러한 반응기에서, 잔류 시간은 단지 10분이다. 그렇지 않으면, 파이프 반응기에서 중합체 반응 매질을 순환시키는 것은 불가능할 것이다. 게다가, 상기 특허 문헌에 설명된 방법은 3개의 반응기를 포함하는 다소 복잡한 방법이며, 프로필렌-에틸렌 임팩트 공중합체를 제조하기 위한 것이다.
- <10> 영국 특허 제 853,127호에는, 극고압하에 프로필렌을 용액 중합시키는 방법이 개시되어 있다. 극고압의 사용은 특수한 반응기가 필요하다는 점에 있어서 불리하며, 이는 생산 비용을 상당히 증가시킨다. 고압 및 고온은 형성되는 중합체가 반응 매질에 용해되도록 한다. 따라서, 상기 특허 문헌에 따른 방법은 입자 형성 방법은 아니다. 더욱이, 보다 많은 단량체가 압출기로 공급되고, 화재 위험이 증가되기 때문에, 안전성에 대한 문제점이 발생한다. 또한, 플래싱 및/또는 임의의 분리가 복잡하다. 이러한 고압 조건하에서는, 단량체로부터 생성물을 분리하기가 특히 어려운데, 그 이유는 압력 강하후에 생성물이 입자 형태로 회복되지 않으며, 용점을 초과한 온도에서 작업한 경우, 다소 부착된 형태 또는 용융된 매스의 형태를 띠기 때문이다.
- <11> 본 발명은 종래 기술 방법과 관련된 상기 단점을 처리하기 위해 이루어졌다.

발명의 상세한 설명

- <12> **발명의 요약**
- <13> 본 발명은 단일중합 또는 공중합 프로필렌을 제조하기 위한 개선된 방법에 관한 것이며, 상기 방법에서 프로필렌은 주성분이 프로필렌인 반응 매질에서 촉매의 존재하에 승온에서 중합된다. 본 발명은 중합체가 반응 매질에 용해되는 소위 용액 중합에 관한 것이 아니라, 중합 반응이 본질적으로 단량체 반응물 및 촉매 사이에서 일어나는 입자형 중합에 관한 것이다. 본 발명에 있어서, 중합 반응이 하나 이상의 연속 교반형 반응기(CSTR) 또는 루프 반응기에서 수행되며, 중합 반응이 반응 매질의 해당 임계 온도 및 압력을 초과하는 온도 및 압력에서 수행되고, 잔류시간은 15분 이상이다.
- <14> 본원에 사용된 용어 "초임계" 조건 또는 상태는 반응기내의 온도 및 압력 둘 모두가 반응 매질의 해당 임계 온도 및 압력을 초과함을 의미한다.
- <15> 적당한 촉매를 사용한 초임계 작업 방식에서는, 고형물로 전환되는 프로필렌의 1회 통과(once-through) 전환율을 보다 높게, 예를 들어 통상적인 70°C 루프의 50% 대신 57%로 달성할 수 있다. 이것은 고체의 부피 농도를 고려할 경우, 촉매의 절감 및 회수 구역의 비전환 단량체가 보다 적게 될 가능성에 대해 큰 효과가 있다. 또한, 여전히 잘 허용되는 작업 압력에서 보다 작은 반응기 용적의 사용을 허용하는 보다 높은 반응기 생산성의 관점에서도 마찬가지일 수 있다. 초임계 루프에서 전체적인 열전달 계수는 1200W/m²°C이며, 이것은 아임계 조건, 예를 들어 70°C에서의 값과 대등하다. 이것은 반응 매질과 냉각수 사이의 유용한 온도 기울기 증가로 인해, 두드러지게 더 높은 유용한 냉각 능력을 초래한다. 작업 반응기에서, 50% 증가된 촉매 생산성 때문에, 25%에 이르는 현저한 촉매 절감 및 18% 이상의 생산을 증가가 달성될 수 있다.
- <16> 하나 이상의 반응기가 CSTR 반응기 또는 루프 반응기이고, 초임계 조건하에 작동한다는 반응기 개념은 새로운 것이며, 상이한 폴리프로필렌 등급의 더욱 융통성 있는 생산을 가능하게 한다. 상기 반응기에서, 수소를 첨가하지 않거나 소량의 수소만을 첨가함으로써, 2,000,000 이상에 이르는 매우 고분자량의 중합체를 생산할 수 있다. 온도가 높기 때문에, 분자량 분포는 좁을 것이다. 한편, 반응 혼합물을 순환시키는 반응기 펌프의 블레이드(blade)에서 캐비테이션을 일으킬 위험 없이 매우 다량의 수소를 반응기에 첨가할 수 있다. 이로 인해, 저분자량 또는 높은 멜트 인덱스를 가진 중합체 제조가 가능해진다. 유사하게, 에틸렌과 같은 공단량체를 임의의 원하는 양으로 반응기에 첨가할 수 있다.
- <17> 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 본 방법은 직렬로 연결된 두 개의 루프 반응기를 포함하며, 반응기 둘 모두가 초임계 압력하에 작동하고, 제 1 반응기는 반응 매질의 임계 온도 보다 낮거나 높은 온도에서 작동하며, 제 2 반응기는 임계 온도 보다 높은 온도에서 작동한다. 제 1 반응기에서 보다 낮은 온도가 이용되고, 수소가 반응기에 공급되지 않거나 소량만이 공급되는 경우, 비교적 광범위한

분자량 분포를 갖는 고분자량의 중합체가 제조될 수 있다. 보다 높은 온도가 이용되는 경우, 분자량 분포는 보다 좁아질 것이다. 제 2 반응기가 반응 매질의 임계 온도 보다 높은 온도에서 작동하며, 보다 다량의 수소가 첨가되는 경우, 이봉(bimodal) 분자량 분포를 갖는 최종 중합체가 제공된다.

- <18> 본 발명의 또 다른 구체예에 따르면, 제 1 반응기는 초임계 조건하에서 작동하는 루프 반응기이며, 제 2 반응기는 기체상 반응기이다. 이러한 경우에, 중합 매질은 기체상 반응기에서 중합이 계속되기 전에 생성물 흐름으로부터 분리되거나, 중합체를 포함한 중합 매질이 중합 매질의 분리 없이 기체상 반응기에 공급될 수 있다.
- <19> 본 발명의 추가의 구체예에 따르면, 반응 혼합물의 임계 온도는 낮은 임계 온도를 갖는 불활성 성분의 첨가에 의해 낮추어진다. 따라서, 더 낮은 온도에서 작동하지만, 초임계 상태의 잇점을 여전히 얻을 수 있다.
- <20> 모든 구체예에서, 생성되는 미분의 양은 루프 또는 CSTR 반응기에서 장기간 잔류하기 때문에 매우 적다.
- <21> **바람직한 구체예의 상세한 설명**
- <22> 본 발명의 제 1 구체예에 따르면, 본 방법은 초임계 조건하에서 작동하는 단지 하나의 CSTR 반응기 또는 루프 반응기를 포함한다. 이것은 온도가 반응 매질의 해당 임계 온도 보다 높아야 하고, 압력이 반응 매질의 해당 임계 압력 보다 높아야 함을 의미하며, 프로필렌에 있어서 이러한 조건은 92°C 및 46바이다. 최고 상한 온도는 생성된 중합체의 용점이지만, 불필요하게 높은 온도는 중합체의 용해도를 증가시킨다. 따라서, 바람직한 온도는 92 내지 110°C이며, 특히 가장 바람직하게는 100°C이다. 바람직한 압력은 46 내지 100바이며, 바람직하게는 50 내지 70바이다.
- <23> 일부 경우에는, 반응 매질의 임계 온도를 감소시키는 것이 바람직하다. 예를 들어, 프로필렌 공중합체 제조에 있어서, 92°C에서 반응 매질중의 공중합체의 용해도가 불필요하게 높을 수 있다. 일부 촉매들은 90°C를 초과하는 온도에서 적당하게 작용하지 않을 수 있다. 이러한 경우에 있어서, 반응 매질의 임계 온도를 감소시키는 반응 매질 성분을 첨가하는 것이 가능하다. 이러한 성분의 예로는 메탄 및 에탄이 있다. 메탄의 초임계 온도 및 압력은 -82.1°C, 45.8바이다. 에탄의 해당 값은 32.3°C, 48.2바이다. 따라서, 상기 성분을 20% 이하의 양으로 반응 혼합물에 첨가함으로써, 90°C 보다 낮은 반응 매질의 임계 온도를 달성할 수 있다.
- <24> 중합은 촉매계, 즉 반응 희석제로서 작용하는 프로필렌 및 임의적으로 수소 및 공단량체의 혼합물을 반응기에 공급하고, 상기 혼합물을 펌프로 순환시킴으로써 수행된다. 중합열은 냉각 자켓으로 반응기를 냉각시킴으로써 제거된다. 루프 또는 CSTR 반응기에서의 잔류 시간은 충분한 중합도를 달성하기 위해 15분 이상, 바람직하게는 20 내지 60분이어야 한다. 이것은 25kg PP/g cat h이상의 중합체 수율을 달성하고, 반응기에서 주성분인 생성물을 제조하기 위해 필요하다.
- <25> 목적하는 생성물이 매우 고분자량의 폴리프로필렌인 경우, 수소가 반응기에 공급되지 않거나 소량으로 공급된다. 이러한 방법으로, 2,000,000 이상에 이르는 분자량이 달성될 수 있다. 온도가 높기 때문에, 중합체의 분자량 분포가 좁은 경향이 있다.
- <26> 저분자량의 폴리프로필렌이 목적하는 생성물인 경우, 수소가 반응기에 공급될 수 있다. 반응 혼합물이 초임계 상태이기 때문에, 수소의 첨가량에 제한이 없다. 이로 인해, 순환 펌프의 블레이드에서 캐비테이션을 일으킬 수 있는, 반응기 내부에서의 가스 버블의 발생 위험 없이 다량의 수소를 반응 혼합물에 첨가할 수 있다. 매우 높은 멜트 인덱스가 달성될 수 있다. 초임계 반응 매질에 대한 중합체의 용해도는 보다 낮은 아임계 온도에서의 용해도 보다 낮다.
- <27> 상기 설명된 방법은 낮은 값에서 높은 값까지 다양한 분자량 및 멜트 인덱스, 및 높은 이소탁틱성 인덱스를 갖는 폴리프로필렌 제조를 가능하게 한다. 생성물은 높은 탄성 또는 높은 결정화도 및 높은 굴곡 탄성률(flexural modulus)을 갖는다. 중합체는 입자 형태로 제조된다. 긴 잔류 시간 때문에, 미분은 전혀 또는 거의 형성되지 않는다. 일반적으로, 본 발명에 따라 제조된 중합체는 0.3mm 보다 작은 입자를 3% 미만으로 함유한다.
- <28> 촉매는 프로필렌 중합 반응을 위한 모든 입체 특이적 촉매를 사용할 수 있고, 이러한 촉매에는 프로필렌 중합 반응을 위한 지글러-나타 촉매가 포함된다. 전형적인 전구촉매 조성물은 염화 마그네슘 당체상의 할로겐화 티탄 화합물을 포함한다. 전형적인 조촉매는 C₁-C₁₀ 알킬 알루미늄 화합물이다. 촉매계는 전자 공여체 화합물과 같이 촉매적 특성을 향상시키거나 개질시키는 화합물을 추가적으로 포함할 수 있다. 전자 공여체는 입체특이적 특성을 조절하고/거나 촉매계의 활성을 향상시킨다. 에테르, 에스테르, 폴리실란, 폴리실록산 및 알콕시실란을 포함하는 다수의 전자 공여체가 당업계에 공지되어 있다.
- <29> 본 발명에 따라 이용가능한 촉매계의 실예는, 예를 들어 미국 특허 제 5,234,879호, EPO 627449 및 EPO 586390에 개시되어 있다.
- <30> 초임계 루프 반응기에서 일반적인 고온을 견딜 수 있는 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 프로필렌의 이소탁틱 중합을 위한 통상적인 지글러-나타 촉매는 일반적으로 약 80°C의 작업 온도 한계를 가지며, 상기 온도를 초과하면 불활성화되거나 입체선택성을 상실한다. 이러한 낮은 중합 온도는 루프 반응기의 열제거 효율을 실제적으로 제한할 수 있다.
- <31> 본 발명에 따라 이용되는 한 바람직한 촉매는 EPO 591224에 개시되어 있다. 상기 출원 문헌에는 염화 마그네슘, 티탄 화합물, 저급 알코올 및 탄소수가 5개 이상인 프탈산 에스테르로부터 전구촉매 조성물을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 상기 특허 문헌에 따르면, 에스테르 교환 반응이 승온에서 저급 알코올과 프탈산 에스테르간에 수행됨으로써, 저급 알코올과 프탈산 에스테르로부터 에스테르기의 교환이 일어난다.
- <32> MgCl₂가 그 자체로 사용될 수 있거나, 예를 들어 MgCl₂를 함유하는 용액 또는 슬러리로 실리카를

흡수시킴으로써 실리카와 배합되어 사용될 수 있다. 이용되는 저급 알코올은 메탄올 또는 에탄올이 바람직하며, 특히 에탄올이 바람직하다.

- <33> 전구촉매의 제조에 이용되는 티탄 화합물은 산화 상태가 3 또는 4인 유기 또는 무기 티탄 화합물이 바람직하다. 또한, 바나듐, 지르코늄, 크롬, 몰리브덴 및 텅스텐 화합물과 같은 다른 전이 금속 화합물이 티탄 화합물과 혼합될 수 있다. 티탄 화합물로는 일반적으로 할로겐화물 또는 옥시할로겐화물, 유기 금속 할로겐화물, 또는 유기 리간드만이 전이 금속에 결합되어 있는 순수한 금속 유기 화합물이 있다. 할로겐화 티탄 화합물, 특히 $TiCl_4$ 가 바람직하다.
- <34> 이용되는 프탈산 에스테르의 알콕시기는 탄소수가 5개 이상, 바람직하게는 8개 이상이다. 따라서, 에스테르로서, 예를 들어 프로필헥실 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 디-이소데실 프탈레이트 및 디트리데실 프탈레이트가 이용될 수 있다. 프탈산 에스테르 및 할로겐화 마그네슘의 몰비는 약 0.2가 바람직하다.
- <35> 에스테르 교환 반응은, 예를 들어 자발적으로 또는 전구촉매 조성물을 손상시키지 않는 촉매의 도움으로, 승온에서 촉매를 에스테르 교환시키는 프탈산 에스테르-저급 알코올 쌍을 선택하여 수행될 수 있다. 110 내지 150°C, 바람직하게는 130 내지 140°C의 온도에서 에스테르 교환 반응을 수행하는 것이 바람직하다.
- <36> 상기 방법에 따라 제조된 촉매는 알루미늄 트리알킬과 같은 유기금속 조촉매, 바람직하게는 시클로헥실 메틸메톡시 실란(CHMMS) 또는 디시클로펜틸 디메톡시실란(DCPDMS)과 같은 외부 공여체와 함께 이용될 수 있다.
- <37> 본 발명에 따르면, 이러한 촉매는 통상적으로 제 1 반응기에만 도입된다. 촉매의 성분은 개별적으로 또는 동시에 반응기로 공급될 수 있거나, 촉매계의 성분은 반응기에 앞서 예비접촉(precontacting)될 수 있다.
- <38> 이러한 예비접촉은 중합 반응기로의 공급 전에 촉매 예비중합 반응을 또한 포함할 수 있다. 예비중합에 있어서, 촉매 성분은 반응기로 공급되기 전에 단량체와 짧은 기간 동안 접촉된다.
- <39> 촉매로서 또한 메탈로센형 촉매가 이용될 수 있다. 이러한 촉매는 균일계로서 사용되거나 담체, 예를 들어 무기 산화물 담체상에 증착되어 사용되는 것으로 제안되어 왔다. 따라서, 이러한 촉매는 통상적으로 전구촉매 성분으로서 메탈로센 화합물, 예를 들어 1,2-에틸렌-비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 디메틸 실릴비스-(인데닐)지르코늄 디클로라이드 또는 당해 분야에 공지된 다른 화합물, 및 통상적으로 알루목산 또는 이온성 활성화제와 같은 활성화제 성분을 포함한다. 이러한 촉매의 예는 WO 94/14856호에 개시되어 있다.
- <40> 수소는 수소 0.001 내지 100mol/프로필렌 kmol, 바람직하게는 수소 1.5 내지 15mol/프로필렌 kmol로 반응기에 첨가될 수 있다. 초임계 조건은 다량의 수소가 반응기에 첨가되는 것을 허용한다.
- <41> 공단량체는 임의의 원하는 양, 바람직하게는 공급 단량체의 0 내지 20%로 반응기에 첨가될 수 있다. 특히, 에틸렌, 부틸렌 및 헥센이 블로우 성형 시이트, 파이프 및 필름용 중합체의 제조를 위한 공단량체로서 이용될 수 있다.
- <42> 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 두 개의 루프 반응기를 포함하며, 제 1 반응기가 아임계 온도 및 제 2 반응기와 동일한 압력에서 작동한다. 제 1 반응기에서, 온도는 50 내지 80°C이며, 압력은 50 내지 70바이다. 수소는 수소 0 내지 15mol/공급 프로필렌 kmol, 바람직하게는 수소 0 내지 3mol/프로필렌 kmol로 존재할 수 있다. 중합 온도가 낮기 때문에, 분자량 분포는 광범위한 경향이 있다.
- <43> 제 2 반응기는 온도 및 압력 상태가 상기에 설명된 바와 같은 초임계 조건하에 작동한다. 상기 반응기에서 잔류 시간은 15분 이상, 바람직하게는 20 내지 60분 이상이어야 한다.
- <44> 수소는 수소 0.001 내지 100mol/프로필렌 kmol, 바람직하게는 수소 1.5 내지 15 mol/프로필렌 kmol로 제 2 반응기에 첨가될 수 있다. 모든 경우에서, 제 2 반응기로의 수소 공급량은 제 1 반응기로의 공급량 보다 많다. 초임계 조건은 제 2 반응기로 보다 다량의 수소 첨가를 허용한다.
- <45> 공단량체는 임의의 원하는 양, 바람직하게는 공급 단량체의 0 내지 20%로 제 1 반응기에 첨가될 수 있다. 특히, 에틸렌, 부틸렌 및 헥센이 블로우 성형 시이트, 파이프 및 필름용 중합체의 제조를 위한 공단량체로서 이용될 수 있다.
- <46> 이러한 방식으로, 광범위한 또는 이봉 분자량 분포를 갖는 단일중합체 및 공을 갖는다.
- <47> 본 발명의 또 다른 구체예에 따르면, 제 1 반응기는 초임계 조건하에 작동하는 루프 반응기이며, 제 2 반응기 시스템은 하나 이상의 기체상 반응기, 바람직하게는 하나의 기체상 반응기를 갖는다. 기체상 중합은 60 내지 100°C의 온도 및 10 내지 40바의 압력에서 수행될 수 있다. 수소는 기체상 반응기에 공급되지 않거나 소량이 공급되는 것이 바람직하다. 따라서, 중합체를 기체상 반응기에 공급하기 전에, 반응 혼합물로부터 수소를 제거하는 것이 바람직하다. 이는 일반적인 방법, 예를 들어 사이클론 분리기 또는 저압 플래싱에 의해 수행될 수 있다.
- <48> 본 발명은 하기의 비제한적인 실시예에 의해 더욱 상세히 설명될 것이다.
- <49> **실시예 1:**
- <50> 프로필렌을 5ℓ의 용적을 갖는 교반 탱크 반응기에서 중합시켰다. 조촉매로서 트리에틸 알루미늄 476.7mg, 외부 공여체로서 시클로헥실 메틸디메톡시 실란 39.3mg, 및 n-헵탄 30ml를 혼합하고, 5분 동안 반응시켰다. 혼합물의 반을 중합 반응기에 첨가하고, 나머지 반은 EPO 591224에 따라 제조한 촉매 성분 20mg과 함께 혼합하였다. 추가로 5분 후에, 촉매/TEA/공여체/n-헵탄 혼합물을 반응기에 첨가하였다. Al/Ti 몰비는 500이었고, Al/외부 공여체는 20mol/mol이었다. 70mmol의 수소 및 1400g의 프로필렌을 반응기에 도입하고, 혼합하면서 온도를 30분내에 93°C로 승온시켰고, 압력은 48바로 하였다. 따라서, 중합을

초임계 조건하에 수행하였다. 중합 시간은 60분이었고, 그 후 형성된 중합체를 반응기로부터 꺼냈다.

<51> 중합체는 하기 특성을 가졌다:

활성(kgPP/g cat*h)	41.3
MFR ₂ (g/10분)	23.8
굴곡 탄성율 (MPa)	1720

<53> 체 분석

체 mm	5.0	4.0	2.0	1.0	0.5	0.18	0.1	<0.1
%	13.9	11.4	52.0	18.1	3.2	1.3	0.1	0

<55> 실시예 2(비교예):

<56> 실시예 1을 반복하되, 중합을 아임계 조건, 예를 들어 70℃ 온도에서 수행하였다. 70℃까지 도달 시간은 15.5분이었다. 그 밖의 다른 사항은 동일하였다.

활성(kgPP/g cat*h)	32.2
MFR ₂ (g/10분)	5.6
굴곡 탄성율 (MPa)	1650

<58> 실시예 3:

<59> 수소를 사용하지 않고, DCPDMS를 공여체로 이용한 것을 제외하고는 실시예 1에 따라 수행하였다.

<60>

중합체는 하기 특성을 가졌다:

활성(kgPP/g cat*h)	21.1
MFR ₂ (g/10분)	<0.05
이소탁성 인덱스(%)	99.6
분자량(M _w *10 ³)	>2000
다분산도	n.d
G" = 2000Pa에서의 탄성	n.d
G" = 5000Pa에서의 탄성	n.d
용점(°C)	166.1
T _{결정화} (°C)	114.2
결정화도(%)	45.6
굴곡 탄성율 (MPa)	n.d

<62>

체 분석

체 mm	5.0	4.0	2.0	1.0	0.5	0.18	0.1	<0.1
%	11.7	9.4	51.1	22.1	3.9	1.9	0.1	0

<64>

실시예 4:

<65>

프로필렌을 5 l의 용적을 갖는 교반 탱크 반응기에서 초임계 조건하에 두 단계로 중합시켰다. DCPDMS를 전자 공여제로 이용한 것을 제외하고는, 촉매를 실시예 1과 같이 제조하였다. 20mg의 상기 촉매 혼합물을 반응기에 장입하였다. 프로필렌을 반응기내로 도입하고, 혼합하면서 온도를 28분간 93°C까지 승온시켰고, 압력은 46바로 하였다. 중합 시간은 30분이었으며, 그 후 수소 4.6바/용기 1000ml를 첨가하고, 중합을 30분간 더 계속하였다. 그 후, 형성된 중합체를 반응기로부터 꺼냈다.

<66>

중합체는 하기 특성을 가졌다:

활성(kgPP/g cat*h)	44.8
MFR ₂ (g/10분)	1.4
이소타틱성 인덱스(%)	99.4
분자량(M _w *10 ³)	410
다분산도	14.4
G" = 2000Pa에서의 탄성	1070
G" = 5000Pa에서의 탄성	3540
용점(℃)	165.2
T _{결정화} (℃)	114.3
결정화도(%)	48.9
굴곡 탄성율 (MPa)	1770

<68>

체 분석

체 mm	5.0	4.0	2.0	1.0	0.5	0.18	0.1	<0.1
%	30.4	16.7	43.7	7.6	1.0	0.5	0.2	0

<70>

실시에 5:

<71>

프로필렌의 3.65중량%의 에틸렌을 제 1 단계에 첨가하고, 수소 5.0바/1000ml를 제 2 단계에 첨가한 것을 제외하고는, 실시에 4에 따라 프로필렌을 두 단계로 중합시켰다.

<72>

중합체는 하기 특성을 가졌다:

활성(kgPP/g cat*h)	39.1
MFR ₂ (g/10분)	0.3
이소탁틱성 인덱스(%)	
분자량(M _w *10 ³)	890
다분산도	13.7
G" = 2000Pa에서의 탄성	910
G" = 5000Pa에서의 탄성	3010
융점(℃)	151.3
T _{결정화} (℃)	101.4
결정화도(%)	34.4
에틸렌 함량(%)	2.0
굴곡 탄성율 (MPa)	814

<74> 실시예 6-7:

<75>

프로필렌을 100 l의 용적을 갖는 루프 반응기에서 중합시켰다. EPO 591224에 따라 제조한 전구 촉매, 조촉매로서 트리에틸 알루미늄, 및 외부 공여체로서 시클로헥실 메틸메톡시 실란을 포함하는 촉매계를 촉매로서 이용하였다. 촉매 1부당 폴리프로필렌 5부의 예비중합도를 달성하도록, 촉매를 폴리알파올레핀 오일과 폴리에틸렌 왁스의 혼합물중에서 프로필렌과 예비중합시켰다. Al/Ti 비는 100이고, Al/D 비(CHMMS가 이용됨)는 10이었다. 반응기에 20kg/h의 프로필렌, 0.6g/h의 상기 촉매, 및 MFR 조절을 위한 수소를 반응기중 농도가 24000ppm(실시예 6) 및 8700ppm(실시예 7)이 되도록 공급함으로써 중합을 수행하였다. 반응기 온도는 93℃, 압력은 53bar이었으며, 이는 초임계 조건이다. 생산률은 5.7 내지 5.8kg/h이었다. 중합체는 하기의 특성을 가졌다.

실시예 6 실시예 7

MFR ₂ (g/10분)	8.1	52
이소탁틱성 인덱스(%)	97.2	96.2
부피 밀도(kg/dm ³)	0.44	0.44
G" = 2000Pa에서의 탄성	550	470
G" = 5000Pa에서의 탄성	1940	1830
용점(℃)		
굴곡 탄성율(MPa)	1590	1730

<77> 실시예 8-10:

<78> Al/Ti 비가 75, Al/D 비가 5, 공여체가 DCPDMS이며, MFR이 상이한 수소 농도에 의해 조절되는 것을 제외하고는, 실시예 6-7에 따라 150 ℓ의 용적을 갖는 루프 반응기에서 수행하였다.

실시예 8 실시예 9 실시예 10

MFR ₂ (g/10분)	6.5	22.8	60.9
이소탁틱성 인덱스(%)	98.0	99.6	99.4
T _{cn} °C	118.6	119	115
T _{m1} °C	164	164.6	163
결정화도, %	53	54.6	52.6
영점도(zero viscosity), Pas	5320	1370	520
다분산도 인덱스 P1	3.8	3.8	3.6
탄성 인덱스 (G"2000) Pa	530	520	510
인장 강도, Mpa	36.4	37.0	37.5
항복 신장율, %	9.0	8.4	7.3
장력 계수, Mpa	1660	1700	1700
굴곡 탄성율, Mpa	1630	1700	1730
아이조드 노치(Izod notched), RT, kJ/m ²	5.25	3.7	3.29
아이조드 노치, -30°C, kJ/m ²			

<80> 실시예 11-12:

<81> 루프 반응기중의 제 1 중합 반응의 생성물을 플래시 탱크를 경유하여, 기계적 교반기가 장착된 유동층 반응기로 옮긴 것을 제외하고는, 실시예 9에 따라 수행하였다. 기체상에서의 압력은 10바이며, 중합 온도는 70°C이었다. 기체 비율 $[C_2]/([C_2] + [C_3])$ 은 0.30이었다.

실시예 11 실시예 12

루프 반응기:

MFR ₂ (g/10분)	16.3	19.0
총 가용분, %	1.5	1.5

최종 생성물:

MFR ₂ (g/10분)	13.8	8.0
에틸렌 함량	3.4	5.8
크실렌 가용분, %	10.6	18.8
고무중의 에틸렌, %	25.5	23.9
고무 고유 점도	2.71	3.2
낙추 충격(falling weight impact) RT	29.4	
	0℃	20.3 46.5
	-20℃	49.2
인장 탄성율, Mpa	1290	990
굴곡 탄성율, Mpa	1310	1060
아이조드 노치, RT, kJ/m'	7.9	18.3
아이조드 노치, 0℃, kJ/m'	5.7	10.3
아이조드 노치, -30℃, kJ/m'	4.8	6.7

<84> 실시예 13:

<85> 0.83중량%의 에틸렌을 루프 반응기에 공급한 것을 제외하고는, 실시예 9에 따라 수행하였다.

MFR ₂ (g/10분)	2.1
에틸렌 함량	1.07
인장 탄성율, Mpa	1290
굴곡 탄성율, Mpa	1310
아이조드 노치, RT, kJ/m ²	7.9
아이조드 노치, 0℃, kJ/m ²	5.7
아이조드 노치, -30℃, kJ/m ²	4.8

<87> 실시예 14:

<88> 촉매를 트리에틸알루미늄(TEA) 및 시클로헥실 메틸메톡시 실란(CHMMS)(Al/Ti비 3, Al/공여체 비 3(mol))과 접촉시킴으로써 예비중합을 수행한 것을 제외하고는, 실시예 9에 따라 수행하였다. 프로필렌(15kg/h)으로 상기 혼합물을, 40바의 압력, 20℃의 온도에서 작동하며, 평균 잔류 시간이 약 10분인 연속 예비중합 반응기로 플러싱(flushing)하였다. 촉매 생산성은 20kgPP/g cat h이었고, 생산율은 8kg/h이었다.

MFR ₂ (g/10분)	16.2
인장 탄성율, Mpa	1570
굴곡 탄성율, Mpa	1600
아이조드 노치, RT, kJ/m ²	4.2
회분 함량, ppm	290

<90> 실시예 15:

<91> 반응기로의 프로필렌 공급을 증가시킴으로써 루프 반응기에서의 잔류 시간을 감소시키고, 루프 반응기의 생산율이 5.5kg/h인 것을 제외하고는, 실시예 14에 따라왔다. 촉매 생산성은 6.7kgPP/g cat h이었다.

MFR ₂ (g/10분)	19.6
인장 탄성율, Mpa	1530
굴곡 탄성율, Mpa	1530
아이조드 노치, RT, kJ/m ²	4.4
회분 함량, ppm	380

<94> 실시예 16(비교예):

<95> 중합 온도가 70℃인 것을 제외하고는, 실시예 6에 따랐다. 촉매 생산성은 15.5kgPP/g cat h이었다.

MFR ₂ (g/10분)	10
이소탁틱성 인덱스	95.5
굴곡 탄성율, Mpa	1490

<97> 실시예 17-19:

<98> 이중 루프 PP 방법을 시뮬레이션하였다. 설계 기초는 두 개의 루프, 전체 열전달 계수 1200W/(m²℃), 공급 온도 25℃, 총 루프 용적 79m³, 두 개 루프 모두 동일한 크기로 하였다. 냉각 자켓으로의 최소 냉각수 유입 온도는 37℃로 설정하였다. 상기 자켓수를 유입 온도 27℃인 물로 냉각시켰다. 유체 밀도는 65바에서 프로필렌의 해당 물리적 특성을 기준으로 하였다. 촉매 반응속도론은 실험실의 시험 중합 반응을 기준으로 하였다. 전체 열전달 계수 값은 초임계 루프 반응기 작동시 관찰하였다.

<99> 냉각 능력은 하기의 경우로 제한되지 않으며, 따라서 설명은 생략하였다.

<100> 변수는 온도 70℃(대조) 및 94℃이었다.

	17(대조)	18	19
중합 온도, ℃	70	94	94
총 생산율, t/h	18.75	18.75	22.2
촉매 공급, kg/h	0.623	0.415	0.555
생산성, kgPP/kgcat	30126	45187	39910

<102> 실시예 18에서, 대조 실시예 17과 비교하여 25%의 촉매 절감이 입증되었다. 실시예 17의 0.623kg/h와 비교하여 0.45kg/h의 촉매 공급으로 동일한 생산율을 달성하였다. 촉매의 생산성은 50%까지 증가하였다. 또한, 실시예 19에서, 생산율이 18%까지 증가하였음을 알 수 있다. 총생산율을 실시예 17의

18.75t/h와 비교하여 22t/h으로 증가시킬 수 있었다.

<103> **실시에 20-23:**

<104> 메탈로센 촉매를 초임계 조건하에 실험실에서 중합시켰다. 실리카상에 함침시킨 두 개의 상이한 촉매, 즉 1,2-에틸렌-비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드를 함유한 MPP-1 및 디메티실릴-비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드를 함유한 MPP-2를 제조하였다. 촉매에 있어서, Zr은 0.2중량%, Al은 11중량%이었고, Al/Zr은 200이었다.

<105> 반응기에 수소, 조촉매 및 공여체를 공급하지 않은 것을 제외하고는, 실시에 1에 따라 실시에 20-23의 중합을 수행하였다.

	20	21	22	23
촉매	MPP-1	MPP-1	MPP-2	MPP-2
중합 온도, °C	50	94	50	94
활성, gPP/gcat	130	250	220	510

<107> **실시에 24**

<108> 중합 반응을 교반 가압멸균기에서 수행하였다. 가압멸균기에 25바 메탄, 0.5바 수소, 및 5000ml의 프로필렌을 첨가하였다. Zr 0.15중량% 및 Al/Zr 280인 MPP-2와 같은 촉매를 이용하였다. 총 350mg cat를 반응기에 공급하였다. 중합 온도는 70°C, 압력은 54바이었고, 상기 값은 반응 매질의 대응하는 임계값을 초과하는 값이다 유동성이 양호한 미분 180g을 수득하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

프로필렌을 단일중합 또는 공중합시켜 프로필렌 중합체 또는 공중합체 입자를 형성시키는 방법으로서, 프로필렌을 촉매의 존재하에 하나 이상의 연속 교반형 반응기 또는 루프 반응기에서 반응 매질의 해당 임계 온도 및 압력을 초과하는 온도 및 압력하에 15분 이상 동안 중합시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 중합이 92°C를 초과하는 온도 및 46바를 초과하는 압력의 초임계 조건하에 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 반응 매질이 수소 0.001 내지 100mol/프로필렌 kmol을 함유함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 두 개의 루프 반응기에서 중합을 수행하는 단계를 포함하며, 제 1 중합 단계가 제 1 루프 반응기에서 아임계 온도하에 수행되고, 제 2 중합 단계가 제 2 루프 반응기에서 초임계 온도 및 압력하에 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 제 1 루프 반응기에서의 중합 온도가 50 내지 80°C이고, 제 2 루프 반응기에서의 중합 온도 및 압력이 92 내지 110°C 및 46 내지 80바임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 4항에 있어서, 제 1 루프 반응기에 수소 0 내지 15mol/프로필렌 kmol의 농도로 수소를 공급하고, 제 2 루프 반응기에 수소 0.001 내지 100mol/프로필렌 kmol의 농도로 수소를 공급하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 4항에 있어서, 제 2 루프 반응기에만 수소를 첨가하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 두 중합 단계 모두를 92℃를 초과하는 온도 및 46바를 초과하는 압력의 초임계 조건하에 수행하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 루프 반응기에서 92℃를 초과하는 온도 및 46바를 초과하는 압력의 초임계 조건하에 제 1 중합 단계를 수행하는 단계; 생성된 중합체를 기체상 반응기로 공급하는 단계; 및 기체상 반응기에서 제 2 중합 단계를 수행하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 기체상 반응기내의 온도 및 압력이 60 내지 100℃ 및 10 내지 40바임을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 촉매가 염화 마그네슘, 티탄 화합물, 및 저급 알코올과 프탈산 에스테르의 에스테르 교환 반응 생성물을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 저급 알코올이 메탄올 또는 에탄올이고, 프탈산 에스테르가 디알킬프탈레이트 (여기서, 알킬기는 탄소수가 5개 이상임)이며, 에스테르 교환 반응이 110 내지 150℃에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 촉매의 성분들이 반응 매질내로 공급되기 전에 예비접촉됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 11항에 있어서, 촉매가 반응기에 공급되기 전에 20 내지 80℃에서 프로필렌과 예비중합됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 1항에 있어서, 프로필렌이 아닌 다른 공단량체가 반응 매질에 첨가됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 15항에 있어서, 공단량체가 에틸렌 또는 부틸렌임을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 1항에 있어서, 20% 이하의 메탄 또는 에탄올 반응 혼합물에 첨가하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제 1항에 있어서, 메탈로센 촉매의 존재하에 중합 반응을 수행하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제 6항에 있어서, 수소를 수소 0 내지 3mol/프로필렌 kmol의 농도로 제 1 루프 반응기에 공급하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제 6항에 있어서, 수소를 수소 1.5 내지 15mol/프로필렌 mol의 농도로 제 2 루프 반응기에 공급하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제 5항에 있어서, 수소를 초임계 조건하에 작동하는 루프 반응기에만 공급하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제 5항에 있어서, 제 1 루프 반응기에 수소 0 내지 15mol/프로필렌 kmol의 농도로 수소를 공급하고, 제 2 루프 반응기에 수소 0.001 내지 100mol/프로필렌 kmol의 농도로 수소를 공급하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

제 1항에 있어서, 단일중합체 또는 공중합체 입자가 0.3mm보다 작은 입자를 3% 미만으로 가짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제 9항에 있어서, 생성된 중합체를 기체상 반응기로 공급하기 전에, 중합 매질을 생성된 중합체로부터 부분적으로 또는 전부 분리시키는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

요약

본 발명은 프로필렌을 단일중합 또는 공중합시키는 방법으로서, 프로필렌을 촉매의 존재하에 승온에서 반응 매질의 주요 성분이 프로필렌인 반응 매질에서 중합시키고, 중합을 하나 이상의 CSTR 또는 루프 반응기에서 수행하며, 중합 반응을 반응 매질의 해당 임계 온도 및 압력을 초과하는 온도 및 압력하에 수행하고, 잔류 시간이 15분 이상인 방법에 관한 것이다. 또한, 상기 방법은 초임계 단계 중합전에 아임계 루프 중합을 포함하거나 초임계 단계 중합후에 기체상 중합을 포함할 수 있다.