世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 **C08F 297/08, 2/00**	**A1**	(11) 国際公開番号	**WO99/46311**
		(43) 国際公開日	1999年9月16日(16.09.99)

(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01216

(22) 国際出願日 1999年3月12日(12.03.99)

(30) 優先権データ
特願平10/60791 1998年3月12日(12.03.98) JP

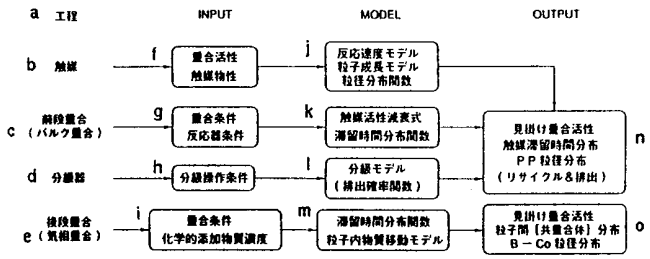
(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
三菱化学株式会社
(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP]
〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
光谷憲治(MITSUTANI, Kenji)[JP/JP]
コ エイチ グレン(Ko H. Glen)[CA/JP]
湯川 潔(YUKAWA, Kiyoshi)[JP/JP]
渡邊文尚(WATANABE, Fuminao)[JP/JP]
〒712-8054 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地
三菱化学株式会社 水島事業所内 Okayama, (JP)
(74) 代理人
弁理士 宮越典明, 外(MIYAKOSHI, Noriaki et al.)
〒107-6029 東京都港区赤坂1丁目12番32号
アーク森ビル29階 信栄特許事務所 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 CA, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT)

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: METHOD OF ESTIMATING GEL CONTENT OF PROPYLENE BLOCK COPOLYMER

(54)発明の名称 プロピレン系ブロック共重合体のゲル含量の推定方法



a ... STEP
b ... CATALYST
c ... FIRST-STAGE POLYMERIZATION (BULK POLYMERIZATION)
d ... CLASSIFIER
e ... SECOND-STAGE POLYMERIZATION (GAS PHASE POLYMERIZATION)
f ... POLYMERIZATION ACTIVITY (CATALYST PROPERTIES)
g ... POLYMERIZATION CONDITIONS REACTOR CONDITIONS
h ... CLASSIFICATION CONDITIONS
i ... POLYMERIZATION CONDITIONS CHEMICAL-ADDITIVE CONCENTRATION

j ... REACTION RATE MODEL PARTICLE GROWTH MODEL FUNCTION OF PARTICLE DIAMETER DISTRIBUTION
k ... EQUATION FOR CATALYTIC ACTIVITY ATTENUATION FUNCTION OF RESIDENCE TIME DISTRIBUTION
l ... CLASSIFICATION MODEL (DISCHARGE PROBABILITY FUNCTION)
m ... FUNCTION OF RESIDENCE TIME DISTRIBUTION INTRAPARTICULATE MATERIAL MOVEMENT MODEL
n ... APPARENT POLYMERIZATION ACTIVITY CATALYST RESIDENCE TIME DISTRIBUTION PP PARTICLE DIAMETER DISTRIBUTION (RECYCLING & DISCHARGE)
o ... APPARENT POLYMERIZATION ACTIVITY INTERPARTICULATE (COPOLYMER) DISTRIBUTION B-Co PARTICLE DIAMETER DISTRIBUTION

(57) Abstract

A method which comprises: calculating the rubber ingredient concentration distribution in block copolymer particles based on the operating conditions for a polymerizer, an equation expressing a model growth of polymer particles on a solid catalyst component, and the particle residence time distribution in each of a homopolymerization zone and a copolymerization zone; and estimating the gel content of the block copolymer particles based on the calculation results. By this method, the gel content of a propylene block copolymer can be precisely estimated.

(57)要約

重合装置の操作条件、固体触媒成分上での重合体粒子の成長モデル式、及び単独重合部、共重合部のそれぞれにおける粒子の滞留時間分布に基いて、ブロック共重合体粒子におけるゴム成分の濃度分布を算出し、これに基いて当該ブロック共重合体のゲル含量を推定する。この方法によって、プロピレン系ブロック共重合体のゲル含量を精度よく推定することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明　　細　　書

プロピレン系ブロック共重合体のゲル含量の推定方法

技術分野

本発明はプロピレン系ブロック共重合体の重要な特性の一つであるゲル含量を、ブロック共重合体を実際に製造せずに、設定した製造条件に基いて精度よく予測する方法に関するものである。

背景技術

ブロック共重合体はポリプロピレンの代表的な製品の一つであり、耐衝撃性に優れているので広く用いられている。ブロック共重合体は、前段重合と後段重合との２段階の重合過程を経て製造されている。前段重合では固体触媒成分の存在下に、プロピレンを実質的に単独で重合して、内部に固体触媒成分を含むポリプロピレン粒子を生成させる。後段重合では、このポリプロピレン粒子の存在下にプロピレンと他のα－オレフィン、通常はエチレンとを共重合させる。この共重合は、前段重合で生成したポリプロピレン粒子中の固体触媒成分の触媒作用により行われる。従って、個々のブロック共重合体粒子は、前段重合で生成した単独重合体部分と、後段重合で生成した共重合体部分との両者から成っている。

プロピレン系ブロック共重合体の重要な特性の一つにゲル含量がある。ゲルとは、ブロック共重合体を溶融混練したのちフィルム状に成形した際に、フィルム中に異物状に析出する成分であり、溶融混練しても溶融して均一にならなかった部分であると考えられている。

ゲルは、ブロック共重合体から製造される製品の外観を損ずるだけでなく、応力の集中点となって製品の強度を低下させる。従って、プロピレン系ブロック共重合体の製造に際しては、ゲルの生成をできるだけ低減させることが求められている。

しかしながら、ゲルの生成機構を解明した報告は未だなされていない。また、設定された重合条件下におけるゲルの生成量についても、経験に基づく定性的な

予測はできても、定量的予測は不可能であった。従って、試作によりゲル含量を確認し、ゲル含量が所望の値以下になるように試作条件を変更して試作を反復し、所望のゲル含量となる製造条件を決定するというのが従来のやり方である。しかしながら、この方法は多大の時間と労力を要するので、その改善が望まれている。従って本発明は、想定製造条件に基いて、製造されるプロピレン系ブロック共重合体のゲル含量を定量的に予測する方法を提供しようとするものである。

発明の開示

本発明者らはゲルの生成機構につき検討した結果、ゲルは、ブロック共重合体粒子に占める共重合体部分、すなわち、ゴム成分の部分の割合が大きい粒子に由来することを見出した。従って、重合装置から得られる個々のブロック共重合体粒子についてそのゴム成分の濃度を推定できれば、ゲルの発生量を推定することができる。

プロピレン系ブロック共重合体粒子は、固体触媒成分上での重合及び共重合により生成し、かつその粒子全体に占める単独重合体及び共重合体の割合は、重合装置の操作条件並びに前段重合部及び後段重合部におけるそれぞれの重合体粒子の滞留時間に依存して定まる。

従って、重合装置の操作条件、固体触媒成分上で重合体粒子が成長する状態を表わす成長モデル式、並びに前段重合部及び後段重合部における重合体粒子の滞留時間分布に基いて、製造されるブロック共重合体粒子におけるゴム成分の濃度分布を算出することにより、当該ブロック共重合体のゲル含量を推定することができる。

図面の簡単な説明

第1図は、ブロック共重合体に占める共重合体の割合と２５０ｃｍ^{2}当りのゲル数との関係の1例を示すグラフである。

第2図は、ゲル含量の推定法の概要を示す図である。

第3図は、計算手順の1例を示す図である。

第4図は、前段重量部における重合体粒子の粒径分布の計算値（棒グラフ）と

実測値（累積重量曲線）との１例を示すグラフである。

第５図は、分級器から排出される重合体粒子の粒径分布の計算値（棒グラフ）と実測値（累積重量曲線）との１例を示すグラフである。

第６図は、平均共重合体含有量１８．５％のブロック共重合体粒子について、共重合体の含有量の分布（累積重量曲線）の計算値と実測値とを対比した１例のグラフである。但し、分級器を用いず、且つ化学的添加物質も供給しない場合の例である。

第７図は、第６図と同様であるが、分級器を用いず、化学的添加物質を供給した場合の例である。

第８図は、第６図と同様であるが、分級器を用い、化学的添加物質を供給しない場合の例である。

第９図は、第６図と同様であるが、分級器を用い且つ化学的添加物質を供給した場合の例である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、ゲルが共重合体部分、すなわちゴム成分の割合の大きいブロック共重合体粒子に由来するという本発明者らの新たな知見に基くものである。このことは、重合反応器に固体触媒成分とプロピレンとを供給して単独重合体を生成させ、次いで引続きプロピレンとエチレンとを供給して、エチレン－プロピレンの共重合体を生成させる回分式反応により製造したポリプロピレン系ブロック共重合体を、共重合成分を含まないポリプロピレンに添加して溶融混練し、ゲルの発生状況を観察することにより容易に確認できる。

回分方式で製造したプロピレン系ブロック共重合体は、全ての重合体粒子が同一割合の共重合体部分を含有していると見做すことができる。このブロック共重合体を共重合成分を含まないポリプロピレンに少量添加して溶融混練し、ゲルの発生状況を観察すると、共重合体の占める比率が小さいブロック共重合体を添加した場合には、ゲルは殆ど発生しないが、共重合体の占める比率の大きいブロック共重合体を添加した場合にはゲルが発生し、しかもその発生量はブロック共重

合体の添加量に比例する。本発明者らの検討によれば、ブロック共重合体粒子中の共重合体の占める比率が約５０（重量）％付近が、当該粒子がゲルを発生させるか否かの分岐点であり、これよりも共重合体の占める比率が大きいブロック共重合体粒子はほぼ確実にゲルを発生させるのに対し、これよりも共重合体の占める比率が小さいブロック共重合体粒子はゲルを発生させる可能性が著しく小さい。例えば第１図は、ブロック共重合体において、共重合体含有量が５０重量％以上のものの占める比率と、ゲルの発生量との関係の１例を示す図である。

共重合体の占める比率が５０（重量）％を越える粒子が何故ゲルを発生させるかの詳細は不明であるが、共重合体の含有量が約５０（重量）％の点で相の転換が起るのではないかと考えられる。すなわち共重合体の含有量が５０（重量）％未満では重合体粒子は共重合体が単独重合体中に島状に点在する海－島構造を有しているが、５０（重量）％を越えるとこれが逆転して共重合体中に単独重合体が点在する海－島構造に変化するのではないかと考えられる。そして重合体粒子の混練に際し、後者の構造の粒子は大部分を占める前者の構造の溶融物中に溶解し難いため、ゲルとなって析出するものと考えられる。

いずれにしても、重合体粒子に占める共重合体の比率が約５０（重量）％を越えるものがゲルの原因である以上、重合装置から排出される全重合体粒子に占めるこのような粒子の量を算出することにより、ゲルの発生状況を予測することができることは明らかである。

連続重合プロセスでブロック共重合体を製造する場合に、ブロック共重合体全体としては共重合体の含有量が少ないにもかかわらずゲルが発生するのは、製造される個々の重合体粒子において共重合体の占める比率が異なっており、重合体粒子のあるものは共重合体の占める比率が約５０（重量）％以上に達しているからに外ならない。そして個々の重合体粒子において共重合体の占める比率が異なるのは、個々の重合体粒子が前段重合部及び後段重合部のそれぞれにおいて異なる滞留時間を有することによる。すなわち個々の重合体粒子の有する単独重合体量及び共重合体量は基本的に前段重合部及び後段重合部における滞留時間に依存すると考えられるので、連続重合プロセスでは重合体粒子の滞留時間分布が不可避である以上、重合体粒子に占める共重合体の比率に分布が生ずるのは避けられ

ない。本発明では重合装置の操作条件その他に基いて重合体粒子に占める共重合体の濃度分布を確率的に算出することにより、製造されるブロック共重合体のゲル含量を予測する。

重合体粒子に占める共重合体の濃度分布は、基本的に前段重合部及び後段重合部のそれぞれにおける粒子の滞留時間分布と、触媒活性の減衰速度により決定されると考えられる。また、前段重合部から後段重合部に移る際に重合体粒子が分級を受けるならば、この分級も滞留時間分布に大きく影響する。そしてこの場合には、投入する固体触媒成分の粒度分布も考慮する必要がある。何故ならば大粒径の固体触媒成分を含む重合体粒子と、小粒径の固体触媒成分を含む重合体粒子とでは、粒径が同一ならば分級に際して同様に行動する可能性が高いが、その重合体含有量は大きく異なるからである。従って本発明では、固体触媒成分の活性の減衰状況を示す固体触媒成分上での重合体粒子の成長モデル式と、前段重合部及び後段重合部における重合体粒子の滞留時間分布及び重合装置の操作条件に基いて、製造される重合体粒子に占める共重合体の濃度分布を確率的に計算する。

本発明のゲル含量の推定方法が適用されるプロピレン系ブロック共重合体の製造プロセスは、プロピレンを単独で重合する前段重量部とプロピレンと他のα－オレフィン、通常はエチレンとを共重合する後段重合部から成っているが、その具体的態様は種々変更可能である。例えば前段重合部と後段重合部との間に分級部を設けたり、前段重合部と後段重合部とをそれぞれ多段に設けることができる。また重合反応器も完全混合槽以外にループ反応器や気相反応器を用いることができる。

本発明によるゲル含量の推定法の概要を第2図に示す。入力条件は次の通りである。

触媒：重合活性（反応速度データ）

触媒物性（平均粒径、粒径分布）

前段重合：重合条件（重合温度、圧力、滞留時間、ガス組成）

反応器条件（容量、反応速度）

分級器：分級操作条件（向流流量、抜出流量）（分級器構造）

（化学的添加物質濃度）

各プロセスユニット毎の計算手法は、ヘテロジカルなプロセス変数を用いて確率分布が算出できるものが必要で、モンテカルロ法・ポピュレーションバランス法・確率分布関数演算法等、必要に応じ任意に選べる。これにより各プロセスユニット別に滞留時間分布が推算できる。

計算手順の1例を第3図に示す。計算そのものは例えば次の文献を参考にして行えばよい。

(1) Debling, J. A., "Modeling Particle Growth and Morphology of Impact Polypropylene Produced in the Gas Phase", Ph. D. Thesis, University of Wisconsin (1997)。

(2) Nishio, T., T. Nomura, T. Yokoi, H. Iwai, N, Kawamura, "Development of Super Olefin Bumpers for Automobiles", Presented at SAE Automotive Body Panel and Bumper System Materials and Design, Detroit (October 1992)。

(3) Zacca, J., J. A. Debling, and W. H. Ray. "Reactor Residence Time Distribution Effects on the Multistage Polymerization of Olefin", 5th DECHEMA Workshop, Berlin (1995)。

(4) Kang S., P. Yoon, and W. K. Lee, "Steady state particle growing with segragation in fluidized bed granular", J. Chem. Eng. Japan, 22, 272 (1989)。

各プロセスユニット別の固有のモデルとしては、触媒粒径モデル、重合反応器における滞留時間分布モデル、分級モデル、重合動力学モデル、粒子成長モデル、および粒子内物質移動モデルなどがある。重合体粒子間の共重合体含量分布を

もとめることは、投入された触媒粒子ごとの単独重合体と共重合体のそれぞれの反応部での滞留時間を求めることに帰着する。以下にこれらの各モデルについて詳細に説明する。

触媒粒径分布モデル：

一般にＺｉｅｇｌｅｒ－Ｎａｔｔａ系触媒の粒径分布は、次に示すＲｏｓｉｎ－Ｒａｍｍｌｅｒ分布でよく表現できる。

（式１）

$$R(Dc) = \exp\left(-\ln(2) \cdot \left(\frac{D_c}{D_{c.50}}\right)^n\right)$$

ここで、

Ｒ（Ｄｃ）は、触媒粒径に関する重量積分分布

Ｄｃは触媒粒径

$D_{c.50}$は触媒の５０重量％平均粒径

をそれぞれあらわす。

なお、上記式は粒子の重量分布を表現しているので、各粒径に注目した計算を実施するに際しては、これを数分布に変換して使用する必要がある。

滞留時間分布モデル：

前段重合部および後段重合部においては、重合粒子は滞留時間分布を有する。ステップ応答法やその他の測定法にて分布が既知であればこれを数式化して用いることができる。撹拌が理想的に実施されていると目される場合には、次に示す完全混合槽にもとづくモデルを適用することができる。

（式２）

$$F(\tau) = 1 - \exp(-\tau)$$

$$\tau = \frac{\theta}{\overline{\theta}}$$

ここで、

Ｆ（τ）は排出累積分布関数

θは滞留時間

バーθは平均滞留時間

をそれぞれあらわす。

分級モデル：

前段重合部と後段重合部との間に分級部を設けている場合には、次式で示される分級部モデルを用いて粒径に依存した滞留時間の制御を表現する。分級部では分級器下部より排出されなかったものは再び前段重合部へ返還される。次式は、各粒径に対する分級器下部から排出される確率を表しており、前記の文献(4)で述べられているＳｉｚｅ　Ｓｅｌｅｃｔｉｏｎ　Ｆａｃｔｏｒと同一の関数形をとっている。

（式３）

$$P(D_p) = \exp(aD_p - b)$$

ここで、

Ｐ（Ｄｐ）は排出確率関数

Ｄｐは分級器に供給される重合体の粒子径

ａおよびｂは分級器やその操作条件に依存するパラメータ

をそれぞれあらわす。

重合動力学モデル：

一般に、Ｚｉｅｇｌｅｒ重合における反応収量の表現法として、触媒効率、すなわちＣＥを用いる方法がある。ＣＥの定義としては、次式のようにＩｇあたりの触媒から重合される重合体のｇ数である。この定義は、ブロック共重合体の重合において、単独重合体及び共重合体の両者に使用することができる。

（式４）

$$CE_{Homo}(g/g) = \frac{\text{単独重合体重量（g）}}{\text{触媒重量（g）}}$$

（式５）

$$CE_{EPR}(g/g) = \frac{\text{共重合体重量（g）}}{\text{触媒重量（g）}}$$

一方、単独重合体及び共重合体それぞれの重合反応において、上記のＣＥは次の式にて計算する。

（式６）

$$CE_{Homo} = \int_0^{\theta} K_{H.inst} P_H \cdot d\theta$$

（式７）

$$CE_{EPR} = \int_0^{\theta} K_{E.inst} P_E \cdot d\theta$$

ここで、

$K_{H.inst}$，$K_{E.inst}$はそれぞれ単独重合と共重合の瞬間重合活性

P_H，P_Eはそれぞれ単独重合と共重合反応でのモノマー圧力

をあらわす。

瞬間重合活性は、擬似１次反応速度式を用いて、次のように表現できる。

（式８）

$$K_{H.inst} = K_{H.o} \exp(-k_{H.d} \cdot \theta_H)$$

（式９）

$$K_{H.inst} = K_{E.o} \exp(-k_{HE.d} \cdot \theta_H - k_{E.d} \cdot \theta_E)$$

ここで、

$K_{H.o}$，$K_{E.o}$はそれぞれ瞬間活性定数

$k_{H.d}$，$k_{HE.d}$，$k_{E.d}$はそれぞれ重合時間活性減衰係数

θ_H，θ_Eはそれぞれ単独重合体と共重合体の滞留時間

をあらわす。

これらの重合動力学式を用いれば、単独重合と共重合での重合条件と重合時間を与えればそれぞれのＣＥを決定することができる。

粒子成長モデル：

（式１０）

$$D_{Homo} = D_c \left(1 + \frac{\rho_{cat}}{\rho_{pp}} CE_{Homo}\right)^{1/3}$$

（式１１）

$$D_{B-CO}=D_C\left(1+\frac{\rho_{cat}}{\rho_{pp}}\left(CE_{HOmO}+CE_{EPR}\right)\right)^{1/3}$$

ここで、

D_{HOmO}，D_{B-CO}はそれぞれ単独重合体とブロック共重合体の粒径

ρ_{cat}，ρ_{pp}はそれぞれ触媒と重合体の密度

をあらわす。

化学的添加物質の粒子内反応モデル：

共重合において、とくに化学的添加物質の供給により触媒活性の一部が減衰もしくは失活する場合には、次に示す粒子内物質移動モデルを用いる。本モデルは、下記文献に見られるモデルに基づき導出したものである。

（式１２）

$$\theta_{EPR}=\frac{\rho_A R^2}{6D_e C_{Ag}}\left(1-3G^2+2G^3\right)$$

ここで、

θ_{EPR} は共重合時間

ρ_A は添加物質の粒子内密度

D_e は添加物質の有効拡散係数

C_{Ag}は添加物質の濃度

Ｒは当該粒子の半径

Ｇは当該粒子の有効活性率（コア率）

をそれぞれあらわす。なお、重合活性の計算には、当該粒子ごとの有効活性率をかけあわせたものを用いることになる。

文献“Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｒｅａｃｔｉｏｎ Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ”Ｓｅｃｏｎｄ Ｅｄ.，Ｏｃｔａｖｅ Ｌｅｖｅｎｓｐｉｅｌ １９７２ Ｊｈｏｎ Ｗｉｌｅｙ ＆ Ｓｏｎｓ，Ｉｎｃ.

粒子内における物質移動律速モデル：

重合は触媒成分を含む固体中にて進行するが、モノマー成分は粒子表面を透過してポリマーを生成することになる。このとき、モノマーの粒子内拡散が重合反応によって消費される量に比して大きい場合には、粒子内部に有効な活性触媒成分が存在していても、総括的な触媒効率は低下することになる。これらの影響を表現するモデルとしては、よく知られた次のＴｈｉｅｌｅ　ｍｏｄｕｌｕｓを用いることができる。

（式１３）

$$mL = \frac{R}{3}\sqrt{\frac{k}{D_{AB}}} \cdot \eta = \frac{\tanh mL}{mL}$$

ここで、

D_{AB}はモノマーの拡散係数

ｋは重合による反応速度定数

ηは当該粒子の触媒有効係数

をそれぞれあらわす。なお、重合活性の計算には、当該粒子ごとの触媒有効係数をかけあわせたものを用いることになる。

以上の各モデルを触媒粒径をベースとして解決を求めることにより、それぞれの重合体粒子単位での単独重合体と共重合体の滞留時間、もしくはそれぞれのＣＥが計算される。なお、共集合体含量は次の式により算出される。

（式１４）

$$[\text{共重合体}]\ (\text{wt}\%) = \frac{CE_{EPR}}{CE_{Homo} + CE_{EPR}} \times 100$$

上記の式から計算によって、ブロック共重合体粒子の粒径分布及びブロック共重合体のゴム成分の濃度分布が算出される。第４図はこのような計算によって算出された前段重合部での粒径分布（棒グラフ）と、実際に測定した粒径分布（累積分布曲線）との１例である。また第５図は、同じく分級器から排出された粒子についてのものである。また第６図～第９図は、ブロック共重合体のゴム成分の

濃度分布を示すものであり、第６図は分級器も化学的添加物質も用いない場合であり、第７図は分級器を用いない場合であり、第８図は化学的添加物質を用いない場合であり、第９図は分級器と化学的添加物質とを用いた通常運転の場合である。

本発明のプロピレン系ブロック共重合体中のプロピレン単独重合体部の重量平均分子量Mw_{Homo}は、以下のように算出できる。

仮定条件：

重合方法……バルク重合法

仮定条件……重量平均分子量は、液相中の水素濃度およびプロピレン中の滞留時間によって制御される。

〔液相中の水素濃度は（式１６）で示される式で仮定できる。〕

（式１５）

$$Mw_{Homo}=1/\left(\begin{array}{l}1.0968\times10^{-6}+4.2083\times10^{-4}[H_2]_L-6.822\times10^{-3}[H_2]_L^2\\-0.34481[H_2]_L^3+13.02244[H_2]_L^4\end{array}\right)$$
$$-21333\cdot T_{Homo}$$

ここで、

$[H_2]_L$：液相中の水素濃度 [mol/mol]

T_{Homo}：プロピレン中の滞留時間 [Hr]

（式１６）

$$[H_2]_L=0.00011-0.34833[H_2]_G+0.1352[H_2]_G^2$$
$$+0.00643[H_2]_G\cdot Temp$$

ここで、

$[H_2]_G$：気相中の水素濃度 [mol/mol]

Temp：温度 [℃]

本発明のプロピレン系ブロック共重合体中のエチレン－プロピレン共重合体部の重量平均分子量（Mw_{epr}）は、以下のように算出できる。

（式１７）

$$Mw_{epr}=10^4(3.8236EXP(-0.08273[H_2]_G+2.98593)$$
$$-0.1964[P]_G-6.0T_{Homo}+9.0)$$

ここで、

$[H_2]_G$：気相中の水素濃度 [mol %]

T_{Homo}：プロピレン単独重合体部中の滞留時間 [Hr]

$[P]_G$ ：共重合体中のプロピレン濃度 [mol %]

本発明のプロピレン系ブロック共重合体中のエチレン－プロピレン共重合体部（ＥＰＲ）中のプロピレン濃度は、以下のように算出できる。

仮定条件：共重合がMayo －Lewis方程式により表現され得る。

（式１８）

$$\frac{d[P]_P}{d[E]_P} = \frac{[P]_M}{[E]_M} \cdot \frac{\gamma_1[P]_M + [E]_M}{[P] + \gamma_2[E]_M}$$

ここで、

$[P]_P$ ：ＥＰＲ中のプロピレン濃度 [mol.%]

$[E]_P$ ：ＥＰＲ中のエチレン濃度 [mol.%]

$[P]_M$ ：共重合単量体中のプロピレン濃度 [mol.%]

$[E]_M$ ：共重合単量体中のエチレン濃度 [mol.%]

γ_1 ：プロピレンの反応比率 [-]

γ_2 ：エチレンの反応比率 [-]

上記の方程式を変換すると、$[P]_{EPR}$(wt. %)by $[P]_G$ が表現できる。

（式１９）

$$[P]_{EPR} = \frac{4200[P]_G(\gamma_1[P]_G + 100 - [P]_G}{\left(\begin{array}{l}42\gamma_1[P]_G^2 + 28\gamma_2[P]_G^2 - 70[P]_G^2 \\ +7000[P]_G - 5600\gamma_2[P]_G + 280000\gamma_2\end{array}\right)}$$

ここで、

$[P]_{EPR}$ ：ＥＰＲ中のプロピレン濃度 [wt. %]

$[P]_G$ ：共重合単量体の気相中のプロピレン濃度 [mol.%]

また上記の式（１）～（１９）を用いて算出した計算値と実測値との対比の１例を下記に示す。運転条件は、次の通りである。

触媒；平均粒径＝１０μ、Ｒｏｓｉｎ－Ｒａｍｍｌｅｒ式におけるｎ項＝８

前段重合条件；重合温度７０℃、滞留時間１時間

後段重合条件；重合温度７０℃、滞留時間１時間

共重合体の平均濃度１８．５％（共重合成分はエチレン）

分級器を用いず、且つ後段重合部に化学的添加物質を供給しなかった場合には、共重合体濃度の分布が極めてブロードとなることが算出され、これは実測値とも一致した。また２５０ｃｍ^{2}当りのゲル数は計算値が１９００であるのに対し、実測値は２０００であり、良く一致していた。

また分級器は用いないが、後段重合部に化学的添加物質を供給した場合には、ゲル数は計算値が１２００であるのに対し、実測値は１０００以上であった。

さらに分級器を用いたが後段重合部に化学的添加物質を供給しなかった場合には、ゲル数は計算値が４００であるのに対し、実測値は５００であり、良く一致していた。

産業上の利用可能性

本発明によれば、従来のように、多大の時間と労力を要することがなく、想定製造条件に基いて、製造されるプロピレン系ブロック共重合体のゲル含量を定量的に容易に予測する方法を提供することができる。

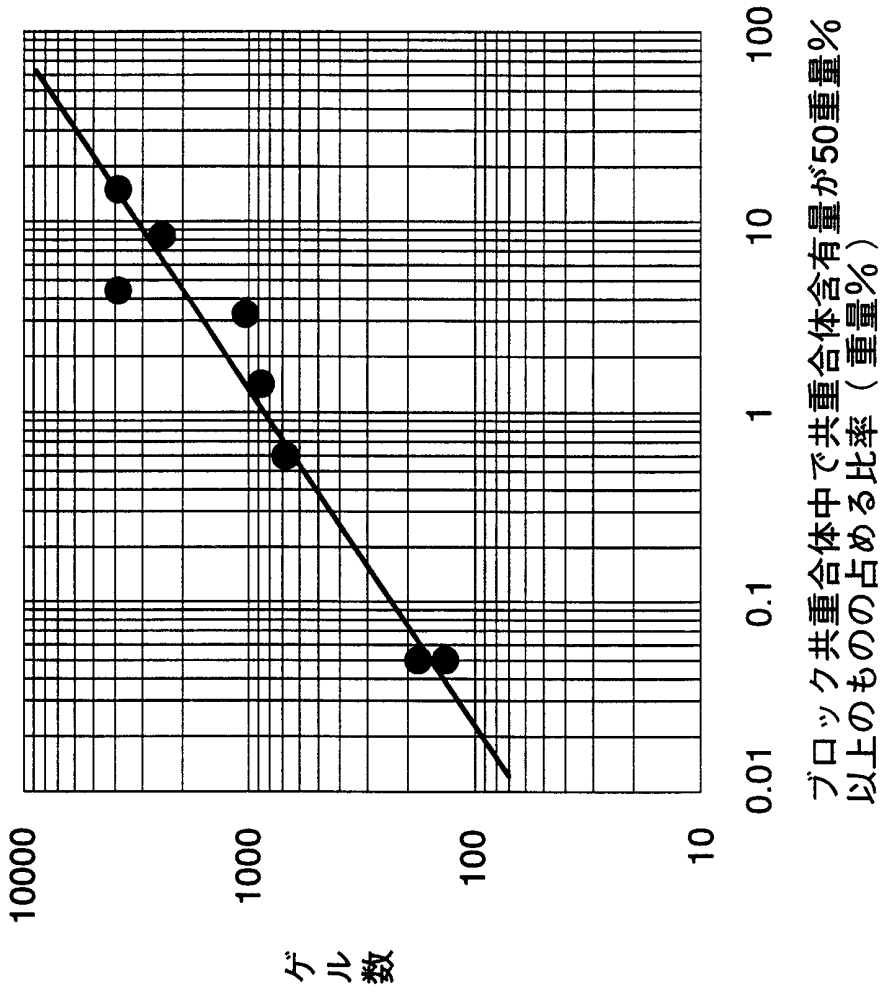
請 求 の 範 囲

1．固体触媒成分の存在下にプロピレンを実質的に単独で重合する前段重合部と、ここで生成した重合体の存在下にプロピレンと他のα－オレフィンとを共重合する後段重合部とを備えた重合装置を用いて、プロピレン系ブロック共重合体を連続的に製造するプロセスから得られるプロピレン系ブロック共重合体のゲル含量の推定方法であって、重合装置の操作条件、固体触媒成分上での重合体粒子の成長モデル式、及び前段重合部及び後段重合部における重合体粒子の滞留時間分布に基いて、製造されるブロック共重合体粒子におけるゴム成分の濃度分布を算出し、この算出値に基いて当該ブロック共重合体のゲル含量を推定することを特徴とする方法。

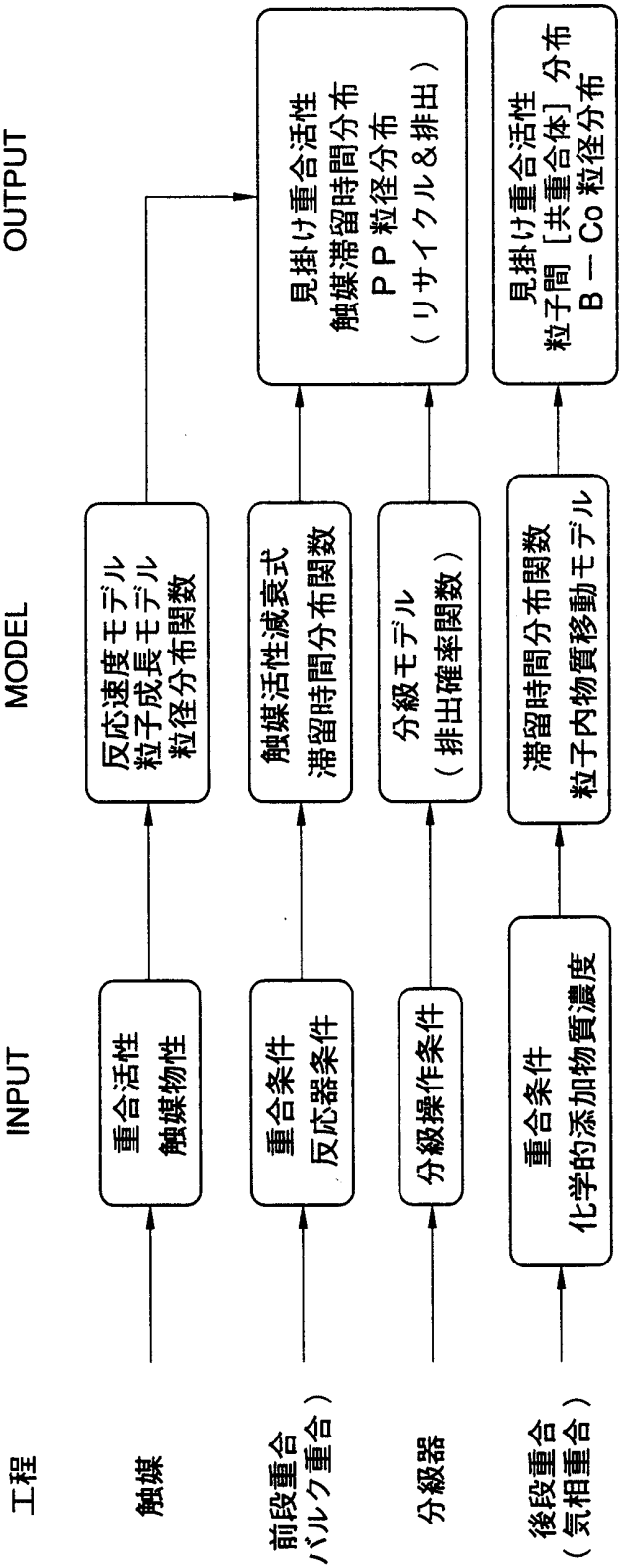
2．前段重合部、分級部及び後段重合部を備えた重合装置を用い、前段重合部では固体触媒成分の存在下にプロピレンを実質的に単独で連続的に重合し、ここで生成した重合体粒子を分級部で分級して大粒子のものを後段重合部に移送し、後段重合部ではこの前段重合部で生成した重合体粒子の存在下にプロピレンと他のα－オレフィンとを連続的に共重合するプロピレン系ブロック共重合体の製造プロセスから得られるプロピレン系ブロック共重合体のゲル含量の推定方法であって、重合装置の操作条件、固体触媒成分の粒径分布、固体触媒成分上での重合体粒子の成長モデル式、及び前段重合部及び後段重合部における重合体粒子の滞留時間分布に基いて、製造されるブロック共重合体粒子におけるゴム成分の濃度分布を算出し、この算出値に基いて当該ブロック共重合体のゲル含量を推定することを特徴とする方法。

3．ブロック共重合体粒子のうち、ゴム成分の濃度が５０重量％以上のものの割合を算出し、この算出値に基いて当該ブロック共重合体のゲル含量を推定することを特徴とする請求項１又は２に記載の方法。

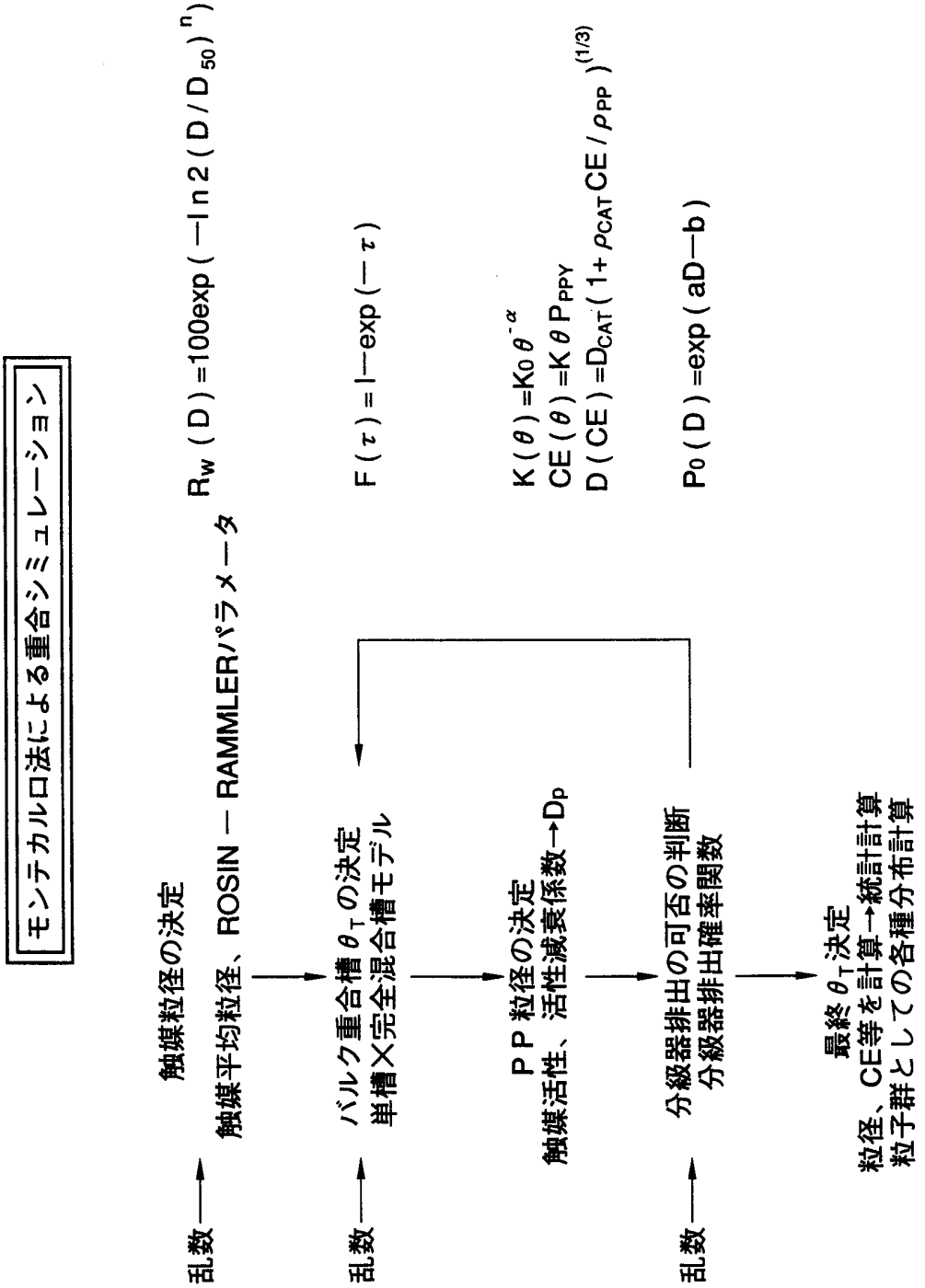
第1図


10000
1000
100
10
ゲル数
0.01
0.1
1
10
100
ブロック共重合体中で共重合体含有量が50重量%以上のものの占める比率（重量%）

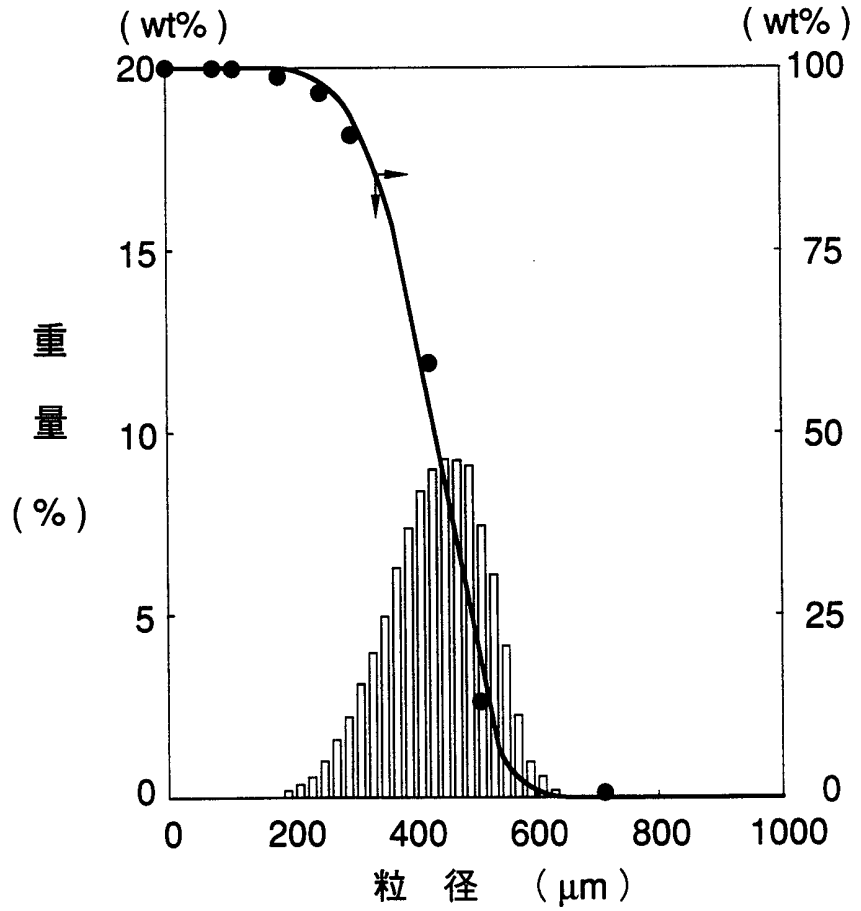
第2図


工程
INPUT
MODEL
OUTPUT
触媒
重合活性
触媒物性
反応速度モデル
粒子成長モデル
粒径分布関数
前段重合
（バルク重合）
重合条件
反応器条件
触媒活性減衰式
滞留時間分布関数
分級器
分級操作条件
分級モデル
（排出確率関数）
後段重合
（気相重合）
重合条件
化学的添加物質濃度
滞留時間分布関数
粒子内物質移動モデル
見掛け重合活性
触媒滞留時間分布
ＰＰ粒径分布
（リサイクル&排出）
見掛け重合活性
粒子間［共重合体］分布
Ｂ－Ｃｏ粒径分布

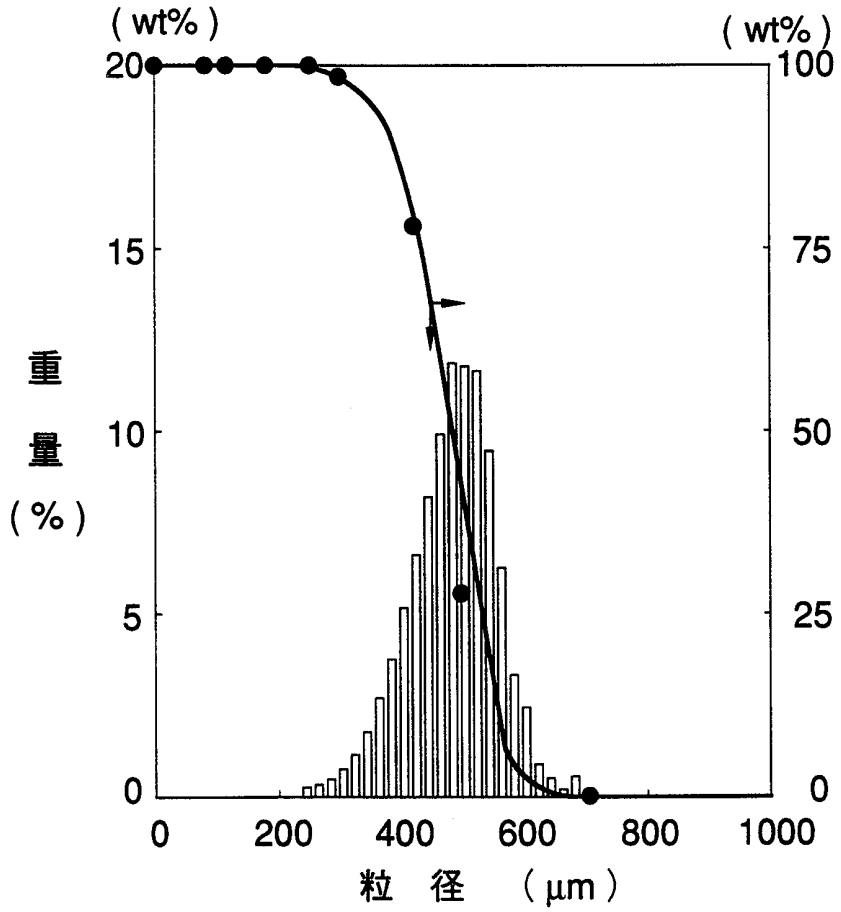
第3図


モンテカルロ法による重合シミュレーション
触媒粒径の決定
触媒平均粒径、ROSIN — RAMMLERパラメータ
$R_w(D)=100\exp(-\ln 2(D/D_{50})^n)$
乱数
バルク重合槽 θ_T の決定
単槽×完全混合槽モデル
$F(\tau)=1-\exp(-\tau)$
乱数
PP粒径の決定
触媒活性、活性減衰係数→Dp
$K(\theta)=K_0\theta^{-\alpha}$
$CE(\theta)=K\theta P_{PPY}$
$D(CE)=D_{CAT}(1+\rho_{CAT}CE/\rho_{PP})^{(1/3)}$
分級器排出の可否の判断
分級器排出確率関数
$P_0(D)=\exp(aD-b)$
乱数
最終 θ_T 決定
粒径、CE等を計算→統計計算
粒子群としての各種分布計算

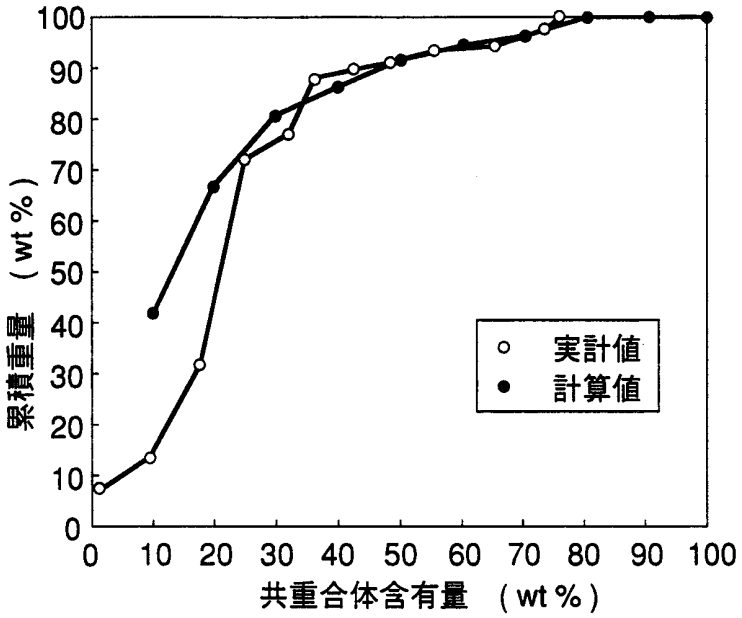
第4図



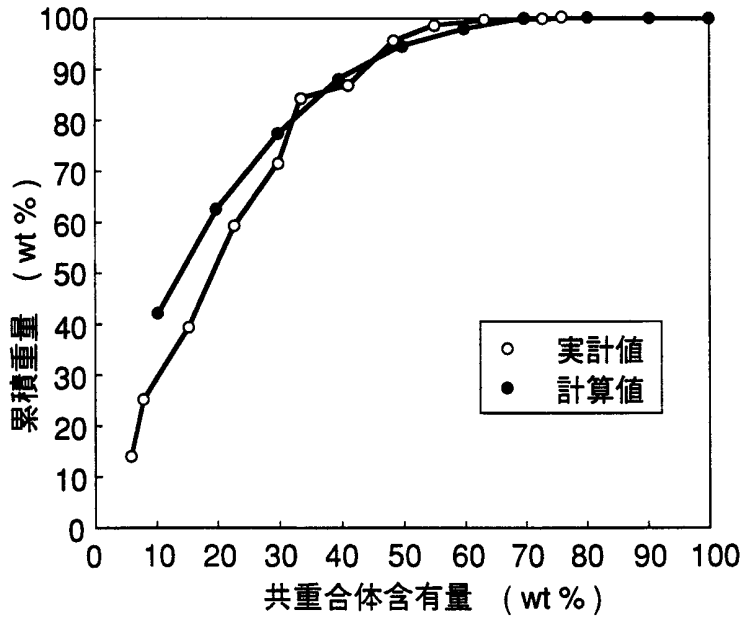
第5図



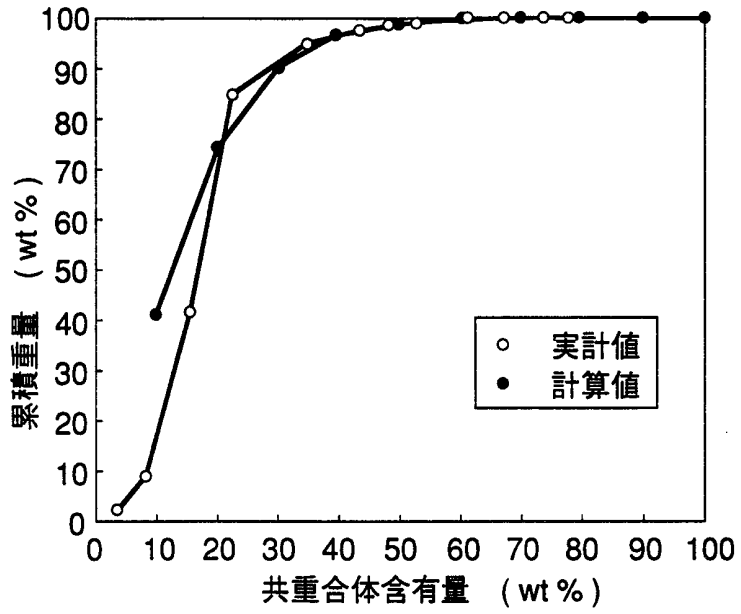
第6図


累積重量 (wt%)
共重合体含有量 (wt%)
実計値
計算値
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

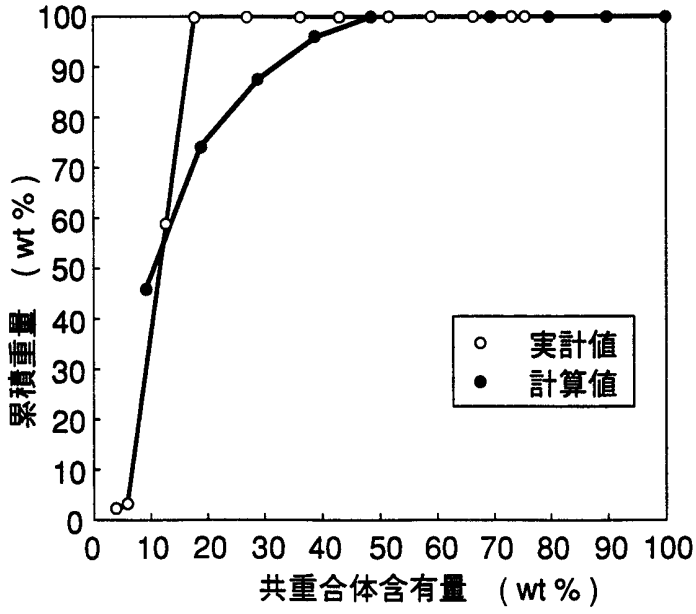
第7図


累積重量 (wt%)
共重合体含有量 (wt%)
実計値
計算値
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

第8図


累積重量 (wt%)
共重合体含有量 (wt%)
実計値
計算値
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

第9図


累積重量 (wt%)
共重合体含有量 (wt%)
実計値
計算値
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/01216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[6] C08F297/08, C08F2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[6] C08F293/00-297/08, C08F2/00, C08F10/06, C08F110/06, C08F210/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-25960, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 27 January, 1995 (27. 01. 95) (Family: none)	1-3
PA	JP, 10-218954, A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 August, 1998 (18. 08. 98) (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 May, 1999 (19. 05. 99)	1 June, 1999 (01. 06. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９９／０１２１６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ[6] Ｃ０８Ｆ２９７／０８，Ｃ０８Ｆ２／００

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ[6] Ｃ０８Ｆ２９３／００－２９７／０８，Ｃ０８Ｆ２／００，Ｃ０８Ｆ１０／０６，Ｃ０８Ｆ１１０／０６，Ｃ０８Ｆ２１０／０６

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＪＰ，７－２５９６０，Ａ（三菱油化株式会社）２７．１月．１９９５（２７．０１．９５）（ファミリーなし）	１－３
ＰＡ	ＪＰ，１０－２１８９５４，Ａ（三菱化学株式会社）１８．８月．１９９８（１８．０８．９８）（ファミリーなし）	１－３

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １９．０５．９９	国際調査報告の発送日 01.06.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員） 一色　由美子　印　４Ｊ　７５３７ 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５８

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）