

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3836219号
(P3836219)

(45) 発行日 平成18年10月25日(2006.10.25)

(24) 登録日 平成18年8月4日(2006.8.4)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 2/42 (2006.01)

C O 8 F 2/42

C O 8 F 2/01 (2006.01)

C O 8 F 2/01

C O 8 F 2/34 (2006.01)

C O 8 F 2/34

C O 8 F 10/00 (2006.01)

C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-170670
 (22) 出願日 平成9年6月26日(1997.6.26)
 (65) 公開番号 特開平10-139802
 (43) 公開日 平成10年5月26日(1998.5.26)
 審査請求日 平成16年1月8日(2004.1.8)
 (31) 優先権主張番号 特願平8-241689
 (32) 優先日 平成8年9月12日(1996.9.12)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 100081994
 弁理士 鈴木 俊一郎
 (72) 発明者 大 谷 悟
 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化
 学工業株式会社内
 (72) 発明者 荒 瀬 智 洋
 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化
 学工業株式会社内
 (72) 発明者 山 本 良 一
 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化
 学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン気相重合の停止方法、オレフィン気相重合の開始方法およびオレフィンの気相重合装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

流動層反応器内にガス状オレフィンを供給し、触媒を含む固体粒子を流動状態に保持しながら該オレフィンを重合させてポリオレフィンを製造した後、オレフィンの重合を停止させるに際して、

流動層反応器内に設けられたガス分散板を起点とした流動層方向高さを H [cm] とし、流動層反応器内径を D [cm] とするとき、失活剤を、(a) $H a = -0.3 D \sim 0.3 D$ [cm] の範囲内の高さに少なくとも1ヶ所と、(b) $H b = 0.3 D \sim 2.0 D$ [cm] の範囲内の高さに少なくとも1ヶ所と、に設けられた失活剤導入口から導入して重合を停止させることを特徴とするオレフィン気相重合の停止方法。

【請求項 2】

流動層高さが3 m以上であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン気相重合の停止方法。

【請求項 3】

前記失活剤が、一酸化炭素、二酸化炭素、酸素、水、炭素数1～6のアルコール類、炭素数1～6のケトン類および炭素数1～6のアルデヒド類から選ばれる少なくとも1種であり、かつ気相重合条件下にガス状であることを特徴とする請求項1または2に記載のオレフィン気相重合の停止方法。

【請求項 4】

前記失活剤を、不活性ガスおよび/またはオレフィンガスとともに反応器内に導入する

ことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のオレフィン気相重合の停止方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかの方法により気相重合を停止させた後、次いで反応器内に残存する固体粒子の存在下に、オレフィンを供給して気相重合させることを特徴とするオレフィン気相重合の開始方法。

【請求項 6】

底部にオレフィン供給口、側部に触媒供給口およびポリオレフィン回収口を有し、オレフィンガスを気相重合させるための気相重合装置において、

該気相重合装置に失活剤導入口が、気相重合装置内のガス分散板を起点とした流動層方向高さを H [cm] とし、流動層反応器内径を D [cm] とするとき、(a) $H_a = -0.3D \sim 0.3D$ [cm] の範囲内の高さに少なくとも 1 ヶ所と、(b) $H_b = 0.3D \sim 2.0D$ [cm] の範囲内の高さに少なくとも 1 ヶ所と、に設けられていることを特徴とするオレフィンの気相重合装置。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、オレフィン気相重合の停止方法、オレフィン気相重合の開始方法および気相重合装置に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

20

ポリオレフィンたとえば直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) から形成されるフィルムは、ヒートシール性に優れ、柔軟でかつ強靱であり、耐水性、耐湿性、耐薬品性に優れ、しかも安価であるなどの諸特性に優れており、従来より広く利用されている。

【0003】

このようなポリオレフィンの製造は、従来、一般的に溶液重合あるいは懸濁重合などの液相重合法によって実施されており、たとえば LLDPE は、通常チタン系 (チーグラ) 触媒を用い、液相重合法によりエチレンと炭素数 4 以上の α -オレフィンとを共重合させることによって製造されている。また近年、オレフィンをより高活性で (共) 重合させることができる触媒として、シクロペンタジエニル骨格を有する基を配位子とするジルコニウムなどの周期律表第 IVB 族金属化合物を触媒成分とするメタロセン系触媒が開発されて

30

【0004】

ところでポリオレフィンの製造を気相重合法で実施すると、重合後にポリオレフィンを粒子状で得ることができ、重合溶液からの粒子析出工程、粒子分離工程などが不要となり、製造プロセスを簡略化することができる。オレフィンの気相重合法は、反応器下部からオレフィンガスを供給することによって、触媒および生成ポリオレフィンからなる固体粒子を流動化させて流動層を形成して行なわれる。

【0005】

このような気相重合において、ポリオレフィンを製造した後に重合を停止させる際には、触媒および重合モノマーの補給を停止するとともに、反応器内を脱圧して反応系内ガスを

40

パージし、必要に応じてモノマーガスを不活性ガスに置換したり、あるいはモノマー供給ラインから失活剤を供給したりしている。

【0006】

ところが上記メタロセン触媒のように高活性でかつ寿命の長い触媒系では、反応器内を脱圧した後も一定時間触媒活性が保持されるため、オレフィンの重合反応が進行し、その発熱によって反応器内に残存するポリオレフィンが融着して塊化してしまうという問題点がある。ポリオレフィンが塊化すると、流動性が損なわれるなどして種パウダーとして利用することができないだけでなく、塊化ポリオレフィンを反応器内から抜き出さなければならず、経済性が低下してしまう。

【0007】

50

このような高活性で長寿命の触媒系では、オレフィンの重合を速やかに停止させる必要があるが、オレフィンの重合を停止するために反応器に失活剤を供給しようとする、失活剤の浸透が律速となるため、重合停止作業を開始するに先立って、ポリオレフィンを抜き出すことにより流動層反応器内の固体粒子量を少なくしたり、あるいは重合活性が低下するような条件で重合を行なうなどの停止準備工程を設けている。

【0008】

しかしながらこのような停止準備工程で生産されるポリオレフィン（停止時製品）は利用価値が極めて低く、停止時製品を生産することなく重合を速やかに停止させることが望まれている。

【0009】

また失活剤を高濃度で多量に用いてオレフィンの重合を停止させると、反応器内に残存するポリオレフィンを次の重合反応の種パウダーとして使用する際には失活剤除去処理を加える必要がある。

【0010】

このため特に高活性で長寿命の触媒系オレフィンの気相重合において、停止時製品を生産することなく、また失活剤の使用量が少量であっても重合を速やかに停止させることができ、しかも重合停止後には反応器内に残存する種パウダーをそのまま次の気相重合に用いることができるようなオレフィン気相重合の停止方法、およびオレフィン気相重合の開始方法さらには流動層反応器の出現が望まれていた。

【0011】

【発明の目的】

本発明は、停止時製品の生産を少量とすることができ、また失活剤の使用量が少量であっても重合を速やかに停止させることができるオレフィン気相重合の停止方法、該停止方法により重合停止後に得られる固体粒子を重合開始用種パウダーとするオレフィン気相重合の開始方法およびこれらを実施するに好ましいオレフィンの気相重合装置を提供することを目的としている。

【0012】

【発明の概要】

本発明に係るオレフィン気相重合の停止方法では、流動層反応器内にガス状オレフィンを供給し、触媒を含む固体粒子を流動状態に保持しながら該オレフィンを重合させてポリオレフィンを製造した後、オレフィンの重合を停止させるに際して、流動層反応器内に設けられたガス分散板を起点とした流動層方向高さを H [cm]とし、流動層反応器内径を D [cm]とするとき、失活剤を、(a) $H_a = -0.3D \sim 0.3D$ [cm]の範囲内の高さに少なくとも1ヶ所と、(b) $H_b = 0.3D \sim 2.0D$ [cm]範囲内の高さに少なくとも1ヶ所と、に設けられた失活剤導入口から導入して重合を停止させることを特徴としている。反応器内に形成される流動層の高さは、通常、3 m以上である。

【0014】

失活剤としては、一酸化炭素、二酸化炭素、酸素、水、炭素数1～6のアルコール類、炭素数1～6のケトン類および炭素数1～6のアルデヒド類から選ばれる少なくとも1種であり、かつ気相重合条件下にガス状であるものを用いることが好ましい。

【0015】

上記失活剤は、不活性ガスおよび/またはオレフィンガスとともに反応器内に導入することができる。

本発明では、上記のような方法により気相重合を停止させた後、次いで反応器内に残存する固体粒子の存在下に、オレフィンを供給して気相重合を開始させており、このような方法により重合を開始してオレフィンを気相重合させることによりポリオレフィンを得ることができる。

【0016】

本発明に係るオレフィンの気相重合装置は、底部にオレフィン供給口、側部に触媒供給口およびポリオレフィン回収口を有し、オレフィンガスを気相重合させるための気相重合装

10

20

30

40

50

置において、該気相重合装置に失活剤導入口が、気相重合装置内のガス分散板を起点とした流動層方向高さを H [cm] とし、流動層反応器内径を D [cm] とするとき、(a) $H_a = 0.3D \sim 0.3D$ [cm] の範囲内の高さに少なくとも 1ヶ所と、(b) $H_b = 0.3D \sim 2.0D$ [cm] の範囲内の高さに少なくとも 1ヶ所と、に設けられていることを特徴としている。

【0018】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係るオレフィン気相重合の停止方法、オレフィン気相重合の開始方法および気相重合装置について具体的に説明する。

【0019】

なお本発明において、「重合」という語は単独重合のみならず共重合を包含した意味で用いられることがあり、また「重合体」という語は単独重合体のみならず、共重合体を包含した意味で用いられることがある。

【0020】

オレフィン気相重合の停止方法

本発明では、流動層反応器内にガス状オレフィンを供給し、触媒を含む固体粒子を流動状態に保持しながら該オレフィンを重合させてポリオレフィンを製造した後、オレフィンの重合を停止させるに際して、流動層反応器に設けられた少なくとも 2 以上の失活剤導入口から失活剤を導入して重合を停止させている。

【0021】

まず一般的なオレフィンの気相重合について図 1 を参照しながら簡単に説明する。触媒は供給口 4 から反応器 1 内に供給される。オレフィンをガスブロー 9 により流動層反応器 1 底部の流動化ガス供給口 2 から多孔板などのガス分散板 3 を介して反応器 1 内に連続的に吹き込み、これによって触媒を含む固体粒子を流動状態に保持し、流動層（反応系）7 を形成する。

【0022】

本発明では、上記のようにして高さ 3 m 以上の流動層を形成することが好ましい。この流動層の高さは、流動層底部（ガス分散板 3）から流動層粉面までの距離 H_{TOP} として、たとえば図 2 を参照して下記式 (i) から求めることができる。

【0023】

【数 1】

$$H_{TOP} [\text{cm}] = \frac{\Delta P_1 (h_2 - h_1)}{\Delta P_1 - \Delta P_2} + h_1 [\text{cm}] \quad \cdots(i)$$

【0024】

（ここで、 $h_2 - h_1 > 0$

ΔP_1 [g/cm²]：流動層底部からの高さが h_1 [cm] である流動層内の地点と流動層上部の非流動空間区域との差圧

ΔP_2 [g/cm²]：流動層底部からの高さが h_2 [cm] である流動層内の地点と流動層上部の非流動空間区域との差圧）

上記差圧は、一般的に広く差圧を測定する際に用いられている装置によって測定することができ、たとえばダイヤフラム型差圧発振機などによって測定することができる。なお下部位置高さ h_1 はなるべく小さい（流動層底部に近い）値となるように、また上部位置高さ h_2 は流動層高さ H の 1/2 以上の値となるように設定することが好ましい。

【0025】

本発明では、触媒としてチーグラ型チタン系触媒、フィリップ型酸化クロム触媒などのオレフィン重合用触媒として公知の触媒を広く用いることができるが、このような触媒のうちでも特に高活性のメタロセン系触媒を用いることが望ましい。このような触媒および

10

20

30

40

50

オレフィンについては詳細を後述する。

【0026】

この供給口2から吹き込まれる流動化ガスは、オレフィンとともに窒素などの不活性ガスを含んでいてもよい。流動化ガスは、通常 $0.4 \sim 1.5 \text{ m/sec}$ 、好ましくは $0.6 \sim 1.2 \text{ m/sec}$ 程度の線速で吹き込まれる。

【0027】

重合で消費されるオレフィンは任意の場所から補給することができ、たとえばライン11を介して通常ガス状で供給される。

上記共重合は必要に応じて水素などの分子量調節剤の存在下に行なうこともでき、任意の場所たとえばライン11から供給することができる。

10

【0028】

流動層7において生成したポリオレフィン粒子は、ポリオレフィン回収口5から連続的または断続的に抜き出される。

一方上記のような反応器1上部のガス排出口6から排出されたガスは、未反応オレフィンおよび不活性ガスなどを含有しており、循環ライン8からガスブロー9を介して反応器1に循環される。この際には、排出ガスの重合熱を熱交換器10で除去してから反応器1に循環させることが好ましく、また該重合熱を利用してライン11から循環ライン8に供給された新たなオレフィンを加熱することもできる。なお図1には、熱交換器10がブロー9の下流に配置された態様を示したが、熱交換器10はブロー9の上流に配置されていてもよい。

20

【0029】

本発明では、上記のようにポリオレフィンを製造した後、オレフィンの重合を停止させるに際して、触媒供給口4、流動化ガス供給口2以外に流動層反応器1に設けられた少なくとも2以上の失活剤導入口（フィードノズル）から失活剤を導入して重合を停止させている。

【0030】

ここで図1を参照しながら、本発明をより具体的に説明する。

重合を停止させるに際しては、通常、触媒およびオレフィンの補給を停止して、ブロー9を停止させ、フレアーバルブBを開けて反応系内ガスをパージ（反応器内を脱圧）し、バルブAを閉じて失活剤を導入する。

30

【0031】

本発明では、この失活剤を上記のように2以上の失活剤導入口から導入するが、具体的に、反応器1内に設けられたガス分散板3を起点とする流動層方向高さを $H [\text{cm}]$ とし、流動層反応器の内径を $D [\text{cm}]$ とするとき、失活剤を、

(a) $H_a = -0.3D \sim 0.3D [\text{cm}]$ 、好ましくは $-0.25D \sim 0.25D [\text{cm}]$ の範囲内の高さに設けられた失活剤導入口a、および

(b) $H_b = 0.3D \sim 2.0D [\text{cm}]$ 、好ましくは $0.5D \sim 1.0D [\text{cm}]$ の範囲内の高さに設けられた失活剤導入口bの少なくとも2以上の失活剤導入口から導入することが好ましい。

【0032】

40

すなわち失活剤導入口aは、ガス分散板3を起点として、流動層の高さを $H [\text{cm}]$ とし、反応器の内径を $D [\text{cm}]$ とするとき、 $-0.3D \sim 0.3D$ の範囲、具体的にガス分散板3の直上および/または直下たとえばガス分散板 $\pm 30 \text{ cm}$ の範囲に、通常2～20ヶ所好ましくは3～15ヶ所より好ましくは4～6ヶ所設けられていることが望ましい。

【0033】

また失活剤導入口bは、ガス分散板3を起点として、流動層の高さを $H [\text{cm}]$ とし、反応器の内径を $D [\text{cm}]$ とするとき、 $0.3D \sim 2.0D$ で示される範囲に、通常2～20ヶ所好ましくは3～15ヶ所より好ましくは4～6ヶ所設けられることが望ましい。

【0034】

本発明では、高さ範囲 H_a または H_b のいずれか一方に設けられた2以上の失活剤導入口

50

から失活剤を導入してもよく、H aおよびH b両方に設けられた失活剤導入口から失活剤を導入してもよい。これらのうちでも、H aおよびH b両方から、すなわち失活剤導入口aおよび失活剤導入口bから失活剤を導入することが望ましい。

【0035】

上記の各範囲に複数の失活剤導入口が設けられている場合には、それぞれ範囲内において高さの異なる場所に複数個設けられていてもよく、また各範囲内において同一高さに複数個設けられていてもよい。後者の場合には各失活剤導入口は反応器の同一円周上に等間隔で離隔していることが好ましい。

【0036】

このように各高さ範囲H aおよびH bの同一円周上にそれぞれ失活剤導入口が複数個ずつ設けられているときには、図3に示すように反応器上部からみたときに交互に等間隔になるように失活剤を導入することが好ましい。図3（平面図）において、各高さ範囲H aおよびH bの同一円周上には、それぞれ4カ所ずつ失活剤導入口 $a_1 \sim a_4$ （第一系列）および失活剤導入口 $b_1 \sim b_4$ （第二系列）が設けられている。

10

【0037】

本発明では、失活剤の導入は、上記のような失活剤導入口に加えて、触媒供給口4、流動化ガス供給口2を介して行ってもよい。

失活剤としては、反応器内に存在する活性点を速やかに失活させて重合を阻害しうるものであって、気相重合条件下でガス状となりうる揮発性化合物であればオレフィン重合失活剤として公知のものを広く用いることができ、具体的に、一酸化炭素、二酸化炭素、酸素、水、炭素数1～6のアルコール類、炭素数1～6のケトン類および炭素数1～6のアルデヒド類から選ばれる少なくとも1種が用いられる。これらのうちでも、特に炭素数1～2のアルコールまたはアルデヒド、炭素数2～3のケトン、一酸化炭素、二酸化炭素が好ましい。

20

【0038】

失活剤は、反応器内の触媒にもよるが、通常 $0.3 \sim 1000$ モル/ $m^3 \cdot hr$ 、好ましくは $0.5 \sim 100$ モル/ $m^3 \cdot hr$ の量で、また反応器中の重合体に対しては通常1モル/kg-重合体程度の量で導入することができる。

【0039】

上記のような失活剤は反応器にガス状で直接導入されてもよく、あるいは不活性ガスまたはオレフィンガスで希釈して供給してもよい。

30

不活性ガスとしては、重合不活性なガスであればよいが、たとえば窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、メタン、エタン、プロパン、i-プロパン、ブタン、i-ブタンが用いられる。

【0040】

失活剤の供給に際しては、反応器から排出された失活剤を含有するモノマーガスをプロアーなどに供給して失活剤を反応器に循環させると、重合触媒の失活が一層効果的となる。

【0041】

本発明では、上記のように失活剤を多点から導入することにより、低濃度でかつ少量の失活剤であっても、反応器内に存在する触媒の活性点に速やかに浸透して、迅速かつ容易に重合を停止させることができ、したがって反応器中に塊状物を形成することなく反応を停止することができる。これにより高活性で長寿命の重合触媒を用いた場合にも、停止準備工程を行わずに直接重合停止作業を開始することができ、停止時製品を最小限とすることができる。また上記のようにして重合停止操作を行うと、反応器内には流動性固体粒子が残存し、この流動性固体粒子をそのまま重合開始用種パウダーとして利用することができる。なお流動性固体粒子を種パウダーとして用いる際には、失活剤の除去処理を行ってもよいが、失活剤の除去処理を行わなくても次の重合を開始することができる。

40

【0042】

オレフィン気相重合の開始方法

本発明では、上記のように重合を停止させた後、反応器内に残存する固体粒子の存在下、

50

オレフィンを供給して該固体粒子を種パウダーとして、気相重合を開始することができる。この固体粒子は、上述したように塊化物となることがなく極めて良好な流動性を保っており、重合開始用種パウダーとして適している。本発明では、上記のように重合を停止させた後、反応器内はそのままの状態での重合を開始することもできるが、重合を開始するに先立って反応器内を窒素などの不活性ガスで置換することが望ましい。

【0043】

このように開始されるオレフィンの気相重合は前述したような方法で実施されるが、本発明では、オレフィンとしては具体的に、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどの炭素数2～18の α -オレフィン、炭素数2～18のシクロオレフィンを用いることができる。これらは単独重

10

【0044】

またオレフィンとともに必要に応じて他の重合性モノマーを共重合させてもよく、たとえばスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸メチル、テトラフルオロエチレン、ビニルエーテル、アクリロニトリルなどのビニル型モノマー類、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ポリエン類、アセチレン、メチルアセチレンなどのアセチレン類、ホルムアルデヒドなどのアルデヒド類などを共重合させることもできる。

【0045】

重合はオレフィンの種類および共重合割合、流動化ガス線速などによっても異なるが、通常、重合圧力は常圧～100 kg/cm²好ましくは常圧～50 kg/cm²の範囲内で、重合温度は、通常、50～120℃好ましくは60～100℃の範囲内で行なわれる。重合は反応条件の異なる2段以上で行うこともできる。

20

【0046】

得られるポリオレフィンの分子量は、重合温度などの重合条件を変更することにより、また水素（分子量調節剤）の使用量を制御することにより調節することができる。

【0047】

本発明では、触媒としてたとえば

[A] 周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物、および

[B] (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

30

(B-2) 有機アルミニウム化合物、および

(B-3) メタロセン化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物を含むメタロセン系触媒が好ましく用いられる。

【0048】

上記メタロセン化合物[A]は、具体的に、次式(i)で示される。



(式中、MはZr、Ti、Hf、V、Nb、TaおよびCrから選ばれる遷移金属であり、Lは遷移金属に配位する配位子であり、少なくとも1個のLはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキ

40

ルシリル基またはSO₃R基（ここでRはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数1～8の炭化水素基）であり、xは遷移金属の原子価である。）シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、ハロゲ

50

ン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

【0049】

これらの中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子として、具体的にハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられ、炭素数1～12の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基などが挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられ、アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられ、 SO_3R 基としては、p-トルエンスルホナト基、メ

10

【0050】

上記一般式で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。メタロセン化合物[A]は2種以上組み合わせることもできる。

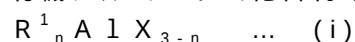
【0051】

また(B-1)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のベンゼン可溶性のアルミノキサ

20

【0052】

有機アルミニウム化合物(B-2)は、たとえば下記一般式(i)または(ii)で示される。

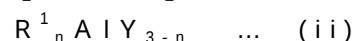


(式(i)中、 R^1 は炭素数1～12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1～3である。)

上記一般式(i)において、 R^1 は炭素数1～12の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

30

【0053】



(R^1 は上記(i)と同様であり、Yは $-\text{OR}^2$ 基、 $-\text{OSiR}^3_3$ 基、 $-\text{OAlR}^4_2$ 基、 $-\text{NR}^5_2$ 基、 $-\text{SiR}^6_3$ 基または $-\text{N}(\text{R}^7)\text{AlR}^8_2$ 基であり、nは1～2であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^8 はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^5 は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^6 および R^7 はメチル基、エチル基などである。)

メタロセン化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)としては、特開平1

40

【0054】

ルイス酸としては、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、 MgCl_2 、 Al_2O_3 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ などを挙げることもできる。

【0055】

50

イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ*n*-ブチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、*N,N*-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることができる。

【0056】

カルボラン化合物としては、ドデカボラン、1-カルバウンデカボラン、ビス*n*-ブチルアンモニウム（1-カルベドデカ）ボレート、トリ*n*-ブチルアンモニウム（7,8-ジカルバウンデカ）ボレート、トリ*n*-ブチルアンモニウム（トリデカハイドライド-7-カルバウンデカ）ボレートなどを挙げることができる。

【0057】

本発明では、共触媒成分[B]として、上記のような成分(B-1)、(B-2)および(B-3)から選ばれる少なくとも1種の化合物が用いられ、これらを適宜組合わせて用いることもできる。これらのうちでも共触媒成分[B]として少なくとも(B-2)または(B-3)を用いることが望ましい。

【0058】

上記のようなメタロセン化合物[A]および/または共触媒成分[B]は、通常粒子状担体化合物と接触させ、固体触媒を形成してから用いられる。

担体化合物としては、粒径10～300μm好ましくは20～200μmの顆粒状ないしは微粒子状固体が用いられる。この担体の比表面積は通常50～1000m²/gであり、細孔容積は0.3～2.5cm³/gであることが望ましい。

【0059】

このような担体としては、多孔質無機酸化物が好ましく用いられ、具体的にはSiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、BaO、ThO₂などまたはこれらの混合物、たとえばSiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-Cr₂O₃、SiO₂-TiO₂-MgOなどが用いられる。これらの中では、SiO₂および/またはAl₂O₃を主成分とするものが好ましい。

【0060】

上記無機酸化物には少量のNa₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃、Na₂SO₄、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、Na₂O、K₂O、Li₂Oなどの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分が含有されていてもよい。

【0061】

また担体として有機化合物を用いることもでき、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2～14のα-オレフィンを生成分として生成される(共)重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを生成分として生成される重合体あるいは共重合体を用いることができる。

【0062】

担体と上記各成分の接触は、通常-50～150℃好ましくは-20～120℃の温度で、1分～50時間好ましくは10分～25時間行なうことが望ましい。この接触は、不活性炭化水素溶媒中で行なうこともできる。

【0063】

上記のようにして調製される固体触媒は、担体1g当り、メタロセン化合物[A]が遷移金属原子として5×10⁻⁶～5×10⁻⁴グラム原子、好ましくは10⁻⁵～2×10⁻⁴グラム原子の量で、成分[B]は、担体1g当りアルミニウム原子またはホウ素原子として10⁻³～5×10⁻²グラム原子好ましくは2×10⁻³～2×10⁻²グラム原子の量で担持されていることが望ましい。

【0064】

さらに本発明では、上記のような固体触媒をそのまま重合に用いることができ、この固体触媒にオレフィンを予備重合させて予備重合触媒を形成してから用いることもできる。

【0065】

10

20

30

40

50

本発明では、固体状触媒または予備重合触媒は、重合容積1リットル当りメタロセン化合物〔A〕中の遷移金属原子に換算して、通常0.00001～1.0ミリモル/時間、好ましくは0.0001～0.1ミリモル/時間の量で用いられることが望ましい。

【0066】

また予備重合触媒を用いるときには成分〔B〕を用いても用いなくてもよいが、重合系中の遷移金属に対する成分〔B〕中のアルミニウムまたはホウ素の原子比（A1またはB/遷移金属）で、5～300好ましくは10～200さらに好ましくは15～150となる量で必要に応じて用いることができる。

【0067】

このようなオレフィンの気相重合は、バッチ式、連続式、半連続式のいずれの方式で実施されてもよい。

10

本発明では、上記のような気相重合により、ポリオレフィンを顆粒状粒子で得ることができる。この粒子の平均粒径は、250～3000μm程度好ましくは400～1500μm程度であることが望ましい。

【0068】

気相重合装置

本発明に係る気相重合装置は、底部にオレフィン供給口、側部に触媒供給口およびポリオレフィン回収口を有し、オレフィンガスを気相重合させるための気相重合装置において、該気相重合装置に失活剤導入口を少なくとも2ヶ所を有している。この気相重合装置は、高さ3m以上の流動層を形成しうる塔高を有していることが望ましい。図1に具体的な態

20

【0069】

すなわち本発明の気相重合装置は、底部に流動化ガス供給口2、重合器の下部にガス分散板3、ガス分散板3の上方位置に触媒供給口4およびポリオレフィン回収口5、および上部にガス排出口6を有するとともに、失活剤導入口は、ガス分散板3を起点とした流動層方向高さをH〔cm〕とし、流動層反応器内径をD〔cm〕とするとき、該気相重合装置側部に、

(a) $H_a = -0.3D \sim 0.3D$ 〔cm〕、好ましくは $-0.25D \sim 0.25D$ 〔cm〕の範囲内の高さ、たとえばガス分散板±30cm範囲内の高さ、すなわちガス分散板の直上および/または直下（失活剤導入口a）、および

30

(b) $H_b = 0.3D \sim 2.0D$ 好ましくは $0.5D \sim 1.0D$ 〔cm〕の範囲内の高さ（失活剤導入口b）に少なくとも2ヶ所設けられている。

このような失活剤導入口は、好ましくは H_a および H_b の両方の高さ範囲にそれぞれ設けられていることが望ましい。

【0070】

失活剤導入口aおよび/または失活剤導入口bは、各高さ H_a または H_b 範囲内において少なくとも1ヶ所、通常それぞれ2～20ヶ所好ましくは3～15ヶ所より好ましくは4～6ヶ所設けられていることが望ましい。

【0071】

このように失活剤導入口aおよび/または失活剤導入口bがそれぞれ複数個設けられている場合には、各高さ範囲内において、高さの異なる場所に複数個設けられていてもよく、同一高さに複数個ずつ設けられていてもよい。

40

【0072】

同一高さに複数個設けられている場合には、各失活剤導入口は反応器の同一円周上に等間隔で離隔していることが好ましく、さらには図3に示すように失活剤導入口aおよび失活剤導入口bが、反応器上部から見たときに交互に等間隔になるように設けられていることが望ましい。図3（平面図）に、高さ範囲 H_a および H_b の同一円周上に、それぞれ4カ所ずつ失活剤導入口 $a_1 \sim a_4$ （第一系列）および失活剤導入口 $b_1 \sim b_4$ （第二系列）が設けられて態様を示す。

【0073】

50

本発明に係る気相重合装置は、前述のようなオレフィン気相重合の停止方法を実施するのに好適であり、該気相重合装置を用いれば、少量失活剤の使用により重合を速やかに停止させることができる。

【 0 0 7 4 】

【発明の効果】

本発明によれば、失活剤の使用が少量であっても速やかに重合を停止させることができ、反応器中のポリオレフィンを塊状化させることがない。このような本発明によれば重合条件にかかわらず、停止準備工程を行わずに重合を停止させることができ、停止時製品の生産量を少なくすることができる。また重合停止後には流動性固体粒子が得られ、該固体粒子は失活剤除去処理を行なわなくても重合開始用種パウダーとして利用することができる。また本発明によれば、生産銘柄を容易に変更することができる。

10

【 0 0 7 5 】

【実施例】

以下本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【 0 0 7 6 】

【実施例 1】

図 1 に示すような反応器内径 D が 3.5 m である連続式流動層（床）気相重合装置を用いて、高さ 10 m の流動層を形成しながら重合および重合の停止を実施した。

【 0 0 7 7 】

20

この気相重合装置には、分散板より $-20\text{ cm} (= 0.057D)$ の位置に失活剤導入口 $a_1 \sim a_4$ （第一系列）と、分散板より $3.5\text{ m} (= 1.0D)$ の位置に失活剤導入口 $b_1 \sim b_4$ （第二系列）が設けられており、これら失活剤導入口は、重合装置上部から見たとき図 3 に示すように、交互に均等に隔離している。

なお各失活剤導入口の開閉は、それぞれ独立に行なうことができる。

【 0 0 7 8 】

〔重合〕

ビス（1,3-*n*-ブチルメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、メチルアルミノキサン、シリカよりなる固体触媒成分、エチレンと1-ヘキセンとを共重合させて予備重合触媒として用いた。

30

【 0 0 7 9 】

予備重合触媒は、嵩比重 0.40 g/cm^3 、極限粘度 $[\eta] 2.1\text{ dl/g}$ 、1-ヘキセン含量が 4.8 重量%であり、固体触媒成分 1 g 当たり、予備重合体を 3 g およびジルコニウムを 3.2 mg 含有している。

【 0 0 8 0 】

上記予備重合触媒を用いて、全圧 $20\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 、重合温度 80°C 、ガス線速 70 cm/秒 で、エチレンと1-ヘキセンとを共重合させ、密度 0.920 g/cm^3 、メルトフローレート（MFR：ASTM D 1238； 190°C 、 2.16 kg 荷重下） 2.0 g/10分 のエチレン・1-ヘキセン共重合体を 10 ton/hr で連続的に製造した。

【 0 0 8 1 】

40

〔重合の停止〕

上記の共重合を下記のように停止させた。ブローア 9 を停止し、フleaー弁 B を開き脱圧を開始するとともに、弁 A を閉じ、失活剤導入口 $a_1 \sim a_4$ （第一系列）および失活剤導入口 $b_1 \sim b_4$ （第二系列）から、失活剤ガス（CO を 4 モル含有する窒素ガス） 985.6 リットル を導入して反応を停止させた。

【 0 0 8 2 】

失活剤ガスは、各失活剤導入口（8 ノズル）から均等に反応器内に供給した。反応停止後、反応器内部には塊状重合物はなく、そのまま運転開始することが可能な状態であった。

【 0 0 8 3 】

〔参考例 1〕

50

〔重合の停止〕実施例 1 と同様の重合を行なった後、失活剤ガスを第 1 系列 $a_1 \sim a_4$ のみから導入した以外は、実施例 1 と同様に反応を停止させた。

【 0 0 8 4 】

反応停止後、反応器内部には小塊状重合物の存在が認められたが、そのまま運転開始することが可能な状態であった。

【 0 0 8 5 】

【比較例 1】

〔重合の停止〕

実施例 1 と同様の重合を行なった後、失活剤ガスを第一系列の一つの失活剤導入口（ノズル a_1 ）のみから導入した。

10

【 0 0 8 6 】

反応器内の固体粒子の約半分が溶融し、塊状生成物を形成しており、開放清掃なしに運転開始することができなかった。

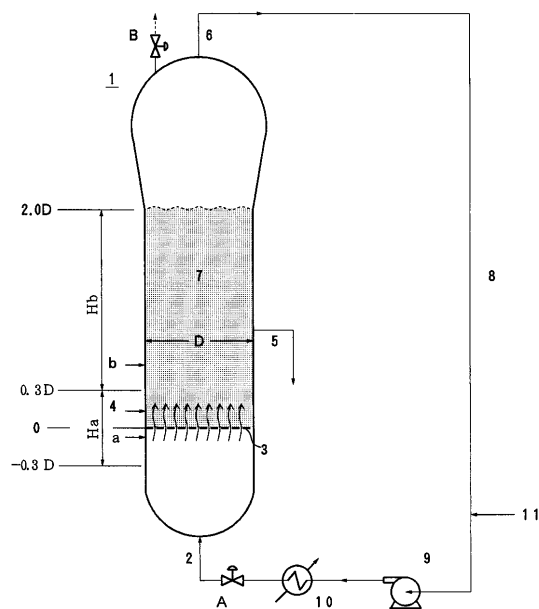
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る流動層反応器の一態様（概略縦断面図）を示す。

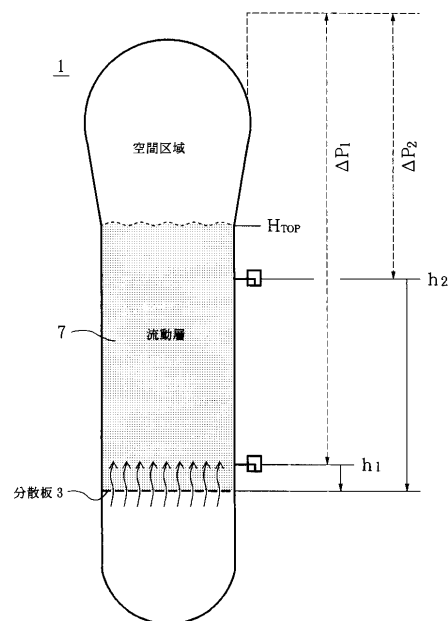
【図 2】流動層高さ測定時の差圧計の位置を示す。

【図 3】本発明に係る流動層反応器の失活剤導入口部分の一態様（概略平面図）を示す。

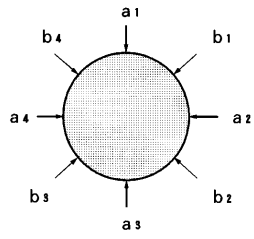
【図 1】



【図 2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 土 居 賢 治

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

審査官 ▲吉▼澤 英一

(56)参考文献 特開平02-113004(JP,A)

特開平06-199949(JP,A)

特開平04-233922(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08F 2/00-2/60