

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-290099

(P2005-290099A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08F 4/654

C08F 10/00

F I

C08F 4/654

C08F 10/00 510

テーマコード (参考)

4J128

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-104343 (P2004-104343)

(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004.3.31)

(71) 出願人 000002093

住友化学株式会社

東京都中央区新川二丁目27番1号

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆

(74) 代理人 100113000

弁理士 中山 亨

(74) 代理人 100119471

弁理士 榎本 雅之

(72) 発明者 森 二郎

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 清田 照義

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用固体触媒成分の乾燥方法および製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 活性の低下を抑えつつ、付着している溶媒の量をより少なくするオレフィン重合用固体触媒成分の乾燥方法、および付着している溶媒の量がより少なく高活性なオレフィン重合用固体触媒成分の製造方法を提供すること。

【解決手段】 チタン原子、マグネシウム原子およびハロゲン原子を含有するオレフィン重合用固体触媒成分であって溶媒が付着しているものについて、減率乾燥期の終点温度が88以下となる条件で不活性気体気流下に加熱する通気乾燥を行い、次いで12時間以上減圧乾燥するオレフィン重合用固体触媒成分の乾燥方法。該乾燥方法を行う工程を含むオレフィン重合用固体触媒成分の製造方法。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

チタン原子、マグネシウム原子およびハロゲン原子を含有するオレフィン重合用固体触媒成分であって溶媒が付着しているものについて、減率乾燥期の終点温度が 88 以下となる条件で不活性気体気流下に加熱する通気乾燥を行い、次いで 12 時間以上減圧乾燥するオレフィン重合用固体触媒成分の乾燥方法。

**【請求項 2】**

請求項 1 記載の乾燥方法を行う工程を含むオレフィン重合用固体触媒成分の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

10

**【0001】**

本発明は、チーグラール・ナッタ触媒に使用されるオレフィン重合用固体触媒成分の乾燥方法および製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

エチレン、プロピレン、ブテン - 1 などのオレフィンの重合体を製造する方法として、周期律表の第 4 ~ 6 族の遷移金属化合物を用いて調製されるオレフィン重合用固体触媒成分（以下、単に固体触媒成分ということがある）と、第 1 ~ 3 族の有機金属化合物とからなるいわゆるチーグラール・ナッタ触媒を使用することは、よく知られている。

かかる固体触媒成分については、保存性や運搬性を容易にするため、付着している溶媒を除去したほうがよいことがある。そのような場合には、特許文献 1 のような減圧乾燥や加熱乾燥等がなされることが多かった。

20

**【0003】**

**【特許文献 1】**特開 2001 - 278910 号公報

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、特許文献 1 に記載のような簡単な減圧乾燥では、十分な乾燥ができていないことがあった。また、その他の乾燥方法では、乾燥時に活性の低下を招くことがあった。本発明の目的は、活性の低下を抑えつつ、付着している溶媒の量をより少なくするオレフィン重合用固体触媒成分の乾燥方法、および付着している溶媒の量がより少なく高活性なオレフィン重合用固体触媒成分の製造方法を提供することにある。

30

**【課題を解決するための手段】****【0005】**

本発明は、チタン原子、マグネシウム原子およびハロゲン原子を含有するオレフィン重合用固体触媒成分であって溶媒が付着しているものについて、減率乾燥期の終点温度が 88 以下となる条件で不活性気体気流下に加熱する通気乾燥を行い、次いで 12 時間以上減圧乾燥するオレフィン重合用固体触媒成分の乾燥方法にかかるものであり、また本発明は、該乾燥方法を行う工程を含むオレフィン重合用固体触媒成分の製造方法にかかるものである。

40

**【発明の効果】****【0006】**

本発明によれば、活性の低下を抑えつつ、付着している溶媒の量をより少なくするオレフィン重合用固体触媒成分の乾燥方法、および付着している溶媒の量がより少なく高活性なオレフィン重合用固体触媒成分の製造方法が提供される。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0007】**

本発明に適用する固体触媒成分としては、公知のチタン原子、マグネシウム原子およびハロゲン原子を含有するオレフィン重合用固体触媒成分が使用される。

**【0008】**

50

かかるチタン原子、マグネシウム原子およびハロゲン原子を含有する固体触媒成分としては、例えば、特公昭46-34092号公報、特公昭47-41676号公報、特公昭55-23561号公報、特公昭57-24361号公報、特公昭52-39431号公報、特公昭52-36786号公報、特公平1-28049号公報、特公平3-43283号公報、特開平4-80044号公報、特開昭55-52309号公報、特開昭58-21405号公報、特開昭61-181807号公報、特開昭63-142008号公報、特開平5-339319号公報、特開昭54-148093号公報、特開平4-227604号公報、特開平6-2933号公報、特開昭64-6006号公報、特開平6-179720号公報、特公平7-116252号公報、特開平8-134124号公報、特開平9-31119号公報、特開平11-228628号公報、特開平11-80234号公報、特開平11-322833号公報等に記載された固体触媒成分が挙げられる。なかでも、チタン原子、マグネシウム原子およびハロゲン原子のほかにさらに電子供与体を含有する固体触媒成分が好ましい。

10

#### 【0009】

かかる固体触媒成分は、溶媒の存在下に調製されていたり、溶媒による洗浄を施されて、溶媒が付着した状態のものが得られる。

付着している溶媒が沸点の高いものである場合は、低沸点溶媒で洗浄してから乾燥を施すのが好ましい。かかる低沸点溶媒としては、ペンタン、ヘキサンなどの低級脂肪族飽和炭化水素や、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの低級脂環式飽和炭化水素が通常用いられ、ペンタンまたはヘキサンが好ましく用いられる。

20

#### 【0010】

その操作方法は、例えば、固体触媒成分 1kg に対して、3リットル以上、より好ましくは5リットル以上の低沸点溶媒を予め加圧下で10 ~ 110、好ましくは50 ~ 90 に加熱して使用する。固体触媒成分の入った濾過装置に加熱した低沸点溶媒を全量投入後、攪拌により均一なスラリー状態とし、加圧下で10分間~20分間、攪拌を継続後、濾過操作を行う。

濾過操作は、加圧濾過が操作効率上好ましい。

この処理は、濾液中の高沸点溶媒濃度が、容量比で1/50以下、より好ましくは1/1000以下となるまで、複数回行うのが好適である。

通常この洗浄処理を2回以上、好ましくは4回以上行う。

30

#### 【0011】

本発明は、かかる固体触媒成分であって溶媒が付着しているものについて、まず、減率乾燥期の終点温度が88以下となる条件で不活性気体気流下に加熱する通気乾燥を行う。

不活性気体気流下に加熱する通気乾燥においては通常、操作開始後、時間の経過とともに温度が低下していく恒率乾燥期と、その後、時間の経過とともに温度が上昇していく減率乾燥期とが存在する。本発明においては、時間の経過とともに温度が上昇していく減率乾燥期において、終点温度が88以下となる条件で通気乾燥を行う。該終点温度が高すぎると、乾燥後に得られる固体触媒成分の活性が低下する。該終点温度は、好ましくは85以下であり、さらに好ましくは80以下であり、特に好ましくは77以下である。該終点温度は低すぎると、十分な乾燥が困難となることがあるため、該終点温度は好ましくは50以上であり、より好ましくは55以上であり、さらに好ましくは60以上であり、特に好ましくは70以上である。

40

#### 【0012】

本発明においては、通気乾燥の開始前にあらかじめ固体触媒成分を加熱しておくことが好ましい。そのときの温度は前記(減率乾燥機の)終点温度と同様である。

該通気乾燥時や該通気乾燥開始前に加熱する手段としては、乾燥機の周囲に装着したジャケットにより加熱する方法、や、装置内部に配管を設置し、熱媒体等をその配管内に流通させる方法等が挙げられる。

また該通気乾燥時に加熱する手段としては、温度の高い不活性気体を使用することも好

50

ましく、上記加熱手段と温度の高い不活性気体を使用する方法とを併用することが好ましい。不活性気体の温度として好ましくは、80～100 である。

【0013】

本発明における通気乾燥に使用される不活性気体としては、固体触媒成分の性質に悪影響を与えない気体を使用され、特に窒素ガスが好ましく使用される。

本発明において、不活性気体気流の流速は通常、装置内の空筒樋速度基準で、5～15 cm/秒であり、好ましくは7～12 cm/秒である。

【0014】

通気乾燥に用いられる装置としては、本発明の通気乾燥を実施できるものを適宜選択して用いればよく、攪拌機、装置周囲に配して加熱媒体を導入できるジャケット、外部から装置底部へ不活性気体を導入するノズルを備え、攪拌機回転速度数制御、装置周囲のジャケット内を通す加熱媒体の圧力制御装置、乾燥対象物の温度測定が可能な温度計、通気ガスの流量制御装置、および通気ガス加温制御装置を併設する乾燥装置が好ましく用いられる。

10

【0015】

また、乾燥機内部を、静電容量式露点計で露点 - 65 以下の不活性気体で充分乾燥、置換を行った後、ジャケットに加熱媒体（蒸気等）を導き、圧力制御装置で、乾燥中は一定圧力となるよう制御するのが好適である。制御する圧力は、1ないし70 Kpa G（ゲージ圧）、より好ましくは3ないし20 Kpa G、さらに好ましくは5ないし10 Kpa Gである。該圧力が低すぎると、乾燥時間が長く掛かり効率的ではなく、高すぎる圧力は、余熱により、乾燥終了後の温度上昇を招くので、好適ではない。

20

【0016】

通気乾燥に用いられる不活性気体は静電容量式露点計で露点 - 65 以下の不活性気体が好ましく用いられ、好ましくは30ないし85 に加熱し、乾燥装置内に通気する。通気量は通常、乾燥対象とする固体触媒成分 1 Kg、1時間あたり、0.01ないし0.6 Nm<sup>3</sup> である。また、不活性気体の装置内空筒速度は、2 cm/秒以下であることが好ましい。

【0017】

乾燥中、固体触媒成分を攪拌することが好ましいが、連続した攪拌や、断続的であっても回転速度が速い攪拌や頻繁な攪拌は、固体触媒成分の粒子が砕け微粉化するために、得策ではない。1時間以内の間隔で、5分間以下、5 RPM以下の回転数で、断続的に攪拌することが好適である。また乾燥中、乾燥装置の圧力は、装置内に圧力が籠らないようにする。

30

【0018】

本発明においては、上記通気乾燥を行ったのちに、12時間以上、好ましくは15時間以上、さらに好ましくは17時間以上減圧乾燥する。減圧乾燥の時間はかなり長くてもよいが、あまり長くしても期待するほどの効果が得られなくなってくるので、効率を考慮すると、好ましくは24時間以下であり、より好ましくは20時間以下である。

【0019】

本発明においては、減圧乾燥を加熱下を実施するのが好ましい。減圧乾燥時の温度として好ましくは、60～80 である。

40

該減圧乾燥において加熱する手段としては、乾燥機の周囲に装着したジャケットにより加熱する方法、や、装置内部に配管を設置し、熱媒体等をその配管内に流通させる方法等が挙げられる。

【0020】

減圧乾燥に用いられる乾燥機としては、攪拌機、装置周囲に配して加熱媒体を導入できるジャケット、乾燥対象物の温度測定が可能な温度計および内部圧力計、吸引ポンプを併設する減圧乾燥装置が好ましく用いられる。このような乾燥装置としては、例えば、神鋼パンテック社製SVミキサーなどが挙げられる。

【0021】

50

通常、乾燥機内部を、静電容量式露点計で露点 - 65 以下の不活性ガスで充分乾燥、置換を行った後、ジャケットに温水を通じさせる等により加熱する。加熱温度は通気乾燥と同様の観点から、70ないし85 とする。

【0022】

この状態で通気乾燥を終了した固体触媒成分を減圧乾燥機に投入し、吸引ポンプにて吸引し、乾燥機内部を減圧状態とする。内部圧力は、700 Pa A (絶対値)以下、好ましくは200 Pa A以下である。

【0023】

乾燥中の攪拌は、2時間以内の間隔で、10分間以下で、断続的に攪拌することが好適である。

10

【0024】

減圧乾燥を終えたのちには通常、不活性気体で常圧に戻す。該不活性気体としては、前記通気乾燥に用いられるものと同様のものが使用される。

【実施例】

【0025】

以下に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、もとより本発明はこの実施例に限定されるものではない。

実施例における重合体の各種物性の評価方法を、下記(1)、(2)、(3)に示す。

【0026】

(1) 固体触媒成分中に単独で存在する溶媒含量の分析

20

固体触媒成分中に単独で存在する溶媒の含量は、定量した固体触媒成分を定量のアセトンに溶解させ、更にクメンを内部標準物質として加えた物を試料とし、充填剤を液相PEG6000(10%)、担体をシマライト60~80メッシュとしたFID付ガスクロマトグラフィーによる分析で行った。固体触媒成分中に単独で存在する溶媒含量の成分とは、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素成分の内、固体触媒成分の乾燥状態により、その量が増加するものを示す。

【0027】

(2) 固体触媒成分の活性測定

3リットルのかき混ぜ式ステンレス製オートクレーブをアルゴン置換し、固体触媒成分1mgあたり トリエチルアルミニウムを0.46 ミリモル、シクロヘキシルエチルジメトキシシランを0.046ミリモルの割合で仕込み、0.33 kg/cm<sup>2</sup> の分圧に相当する水素を加えた。次いで780gの液化プロピレンを仕込み、オートクレーブの温度を80 に昇温し、攪拌しながら80 で1時間重合を行う。

30

固体触媒成分は、5ないし6mg程度とした。

活性の表し方は、重合によって得られたポリプロピレンパウダー量を投入した固体触媒成分の量で除したものとした。ただし、固体触媒成分中に単独で存在する溶媒含量が異なる際、活性値を比較する上で障害となるので、計算時の固体触媒成分量は、含有する溶媒分を差し引いた値を用いた。

【0028】

(3) 20 キシレン可溶部(以下CXSと略す)の測定

40

1gのポリマー粉体を200mlの沸騰キシレンに溶解したのち、50 まで徐冷し、次いで氷水に浸し攪拌しながら20 まで冷却し、20 で3時間放置したのち、析出したポリマーを濾別する。濾液からキシレンを蒸発させ、60 で減圧乾燥して20 のキシレンに可溶なポリマーを回収・秤量し、全ポリマーに対する重量%を求める。CXSは値が小さいほど、無定形重合体が少なく、高立体規則性であることを示す。

【0029】

実施例1 オレフィン重合用固体触媒成分の合成

(1) 滴下設備を備えたジャケット付攪拌槽(以下単に攪拌槽と呼ぶ)を静電容量式露点計による測定で露点 - 65 の窒素で十分置換した後、ヘキサンを投入した。このとき投入したヘキサン重量を基準量とする。次いで、テトラブトキシチタン 0.08重量比、

50

およびテトラエトキシシラン 0.77重量比、フタル酸ジイソブチル 0.03重量比を投入し、攪拌して均一溶液とした。攪拌層の内部温度を8 に保ち、攪拌しながら、n-ブチルマグネシウムクロライドのジ-n-ブチルエーテル溶液（有機合成薬品社製、n-ブチルマグネシウムクロライド濃度2.1mmol/ml）1.67重量比を、滴下設備から5時間かけて徐々に滴下し、微粒子粉体を得た。滴下終了後、攪拌槽の内部温度を8 に温度を保ったままさらに1時間攪拌した後、20 に昇温し、さらに1時間攪拌した。

**【0030】**

(2) 次いで、焼結金属フィルターを備えた濾過洗浄槽（以下単に濾過槽と呼ぶ）の内部を静電容量式露点計による測定で露点-65 の窒素で置換し、(1)のスラリーを濾過槽へ窒素圧によって移送（以下、圧送という）し、濾過操作によって固液分離し、さらにトルエン 2.12重量比を投入して攪拌後に濾過するという洗浄操作（以下、この洗浄操作を濾過洗浄という）を3回行った。この固体の組成分析の結果、チタン原子が2.0重量%、エトキシ基が36.5重量%、ブトキシ基が4.0重量%含有されていた。トルエン 0.71重量比を投入してスラリーとした。

10

**【0031】**

(3) 次いで、(2)のスラリーを攪拌槽へ圧送し、トルエンを適量加え、スラリー濃度 0.2g-固体/ミリリットル-溶媒（以下、スラリー濃度は単にg/mlと記す）になるように調整し、フタル酸ジイソブチル 0.49重量比を投入し、95 の温度で30分間攪拌しながら処理した。

20

**【0032】**

(4) 次いで、(3)のスラリーを濾過槽へ圧送し、トルエン 2.12重量比で濾過洗浄を行った。その後、トルエン 0.71重量比を投入してスラリーとした。

**【0033】**

(5) 上記(4)で得たスラリーを攪拌槽に圧送し、さらにトルエンを適量加えてスラリー濃度を0.40g/mlとし、攪拌しながら、ジブチルエーテル 0.04重量比、四塩化チタン 1.62重量比、フタル酸ジイソブチル 0.03重量比の混合液を供給し、攪拌槽を110 まで昇温し、この温度で3時間反応を行った。

**【0034】**

(6) 上記(5)で得たスラリーを濾過槽に圧送し、濾過操作によって固液分離し、さらに固体分についてトルエン 2.12重量比で濾過洗浄を3回行った。その後、トルエン 0.71重量比を投入してスラリーとした。

30

**【0035】**

(7) 上記(6)で得たスラリーを攪拌層へ圧送し、さらにトルエンを適量加えてスラリー濃度を0.40g/mlとし、攪拌しながら、ジブチルエーテル 0.04重量比と四塩化チタン 0.81重量比との混合液を供給後、110 まで昇温し、この温度で1時間反応を行った。

**【0036】**

(8) 上記(7)で得たスラリーを、濾過槽に圧送し、濾過操作によって固液分離し、さらに固体分についてトルエン 2.12重量比で濾過洗浄を3回行い、次いでヘキサン 1.49重量比での濾過洗浄を3回行った。その後、ヘキサン 0.71重量比を投入してスラリーとした。

40

**【0037】**

(9) 予め静電容量式露点計による測定で露点-65 以下の窒素で通気乾燥機を乾燥させ、乾燥機周囲に配して置いて加熱媒体を導入して乾燥器内を加熱できるジャケットに蒸気を通じ、ジャケットの圧力を5kPaに制御した。さらに、この窒素を70 に加温し、固体触媒成分 1kg、1時間あたり、約0.15Nm<sup>3</sup>（標準状態）の窒素を乾燥機の下方のガス分散装置を併設したノズルより乾燥機内に導いた。この時の通気乾燥装置内の窒素ガスの空筒速度は、約1cm/sであった。

上記状態の通気乾燥機に、(8)の固体触媒成分スラリーを全量圧送し、乾燥機内に設

50

置された温度計で、75 となるまで乾燥した。乾燥中は30分間に1度の割合で、5分間 5 R P M (1分間に5回転)断続的に攪拌を行い、流動性の良い固体触媒成分を得た。この得られた固体触媒成分は、通気乾燥触媒サンプルとし、性能等の評価に供した。

【0038】

(10) 予め静電容量式露点計による測定で露点 - 65 以下の窒素で減圧乾燥機を乾燥させ、乾燥機周囲に配して加熱媒体を導入して乾燥器内を加熱できるジャケットに80の温水を通水させた。この状態の減圧乾燥機に(9)の通気乾燥を終了した固体触媒成分を全量移送した後、吸引ポンプにて吸引し、乾燥機内部を200 Pa A (絶対圧)の減圧状態とし、この状態で17時間乾燥を行った。乾燥中の攪拌は、2時間以内の間隔で、10分間以下の間、断続的に攪拌した。乾燥終了後、流動性の良い固体触媒成分を得た。得られた固体触媒成分は、減圧乾燥触媒サンプルとし、チタン原子 2.0重量%、マグネシウム原子 1.9重量%、塩素原子 6.6重量%、フタル酸エステル類 1.1重量%を含んでいた。さらに、このサンプルの性能等の評価に供した。

10

【0039】

実施例1の通気および減圧乾燥時の条件と(9)および(10)で得たサンプルの評価結果を表1に示す。

【0040】

実施例2

実施例1の(9)で乾燥終了温度を85とした以外は、実施例1と全て同じとし、各工程でサンプリングし、その性能を評価した。結果を表1に示す。

20

【0041】

比較例1

実施例1の(9)での乾燥終了温度を90とした以外は、実施例1と全て同じとし、各工程でサンプリングし、その性能を評価した。結果を表1に示す。

【0042】

比較例2

実施例1の(10)での、乾燥時間を8時間とした以外は、実施例1と全て同じとし、各工程でサンプリングし、その性能を評価した。結果を表1に示す。

【0043】

比較例3

実施例1の(10)で、ジャケットに通水させる温水の温度を60に変更し、減圧乾燥の時間を10時間に変更した以外は、全て実施例1と同じに行った。減圧乾燥終了後、固体触媒成分中に単独で存在する溶媒の量は、2.6 wt %であった。

30

【0044】

実施例3

実施例1と同じに行い、静電容量式露点計による測定で露点 - 65 以下の窒素雰囲気、常温下で、8ヶ月保管した固体触媒成分について、その性能を評価したところ、固体触媒成分中に単独で存在する溶媒含量は0.5 wt %で、活性は39000で、C X Sは0.6 wt %であった。

【0045】

40

【表 1】

			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
通気乾燥条件	jacket圧	KpaG	5	5	5	5
	ガス温度	°C	70	70	70	70
	ガス量	Nm <sup>3</sup> /kg・H	0.14	0.14	0.14	0.14
	終点温度	°C	75	85	90	80
減圧乾燥条件	jacket温	°C	80	80	80	80
	圧力	PaA	200	200	200	200
	乾燥時間	Hr	17	17	17	8
通気乾燥 サンプル評価	HC	wt%	4.4	2.1	1.4	4.2
	活性		42000	41000	38000	41000
	CXS	wt%	0.7	0.7	0.7	0.6
減圧乾燥 サンプル評価	HC	wt%	0.5	0.3	0.3	3.0
	活性		41000	40000	37000	40000
	CXS	wt%	0.7	0.7	0.8	0.5

10

\* HC=固体触媒成分中に単独で存在する溶媒含量

## 【産業上の利用可能性】

## 【0046】

以上詳述したように、本発明によれば、活性の低下を抑えつつ、付着している溶媒の量をより少なくするオレフィン重合用固体触媒成分の乾燥方法、および付着している溶媒の量がより少なく高活性なオレフィン重合用固体触媒成分の製造方法が提供される。本発明によれば、予備重合などの特別な加工や添加物を加えずとも、長期にわたって重合活性の維持が可能な固体触媒成分が得られるなど、産業上の有用性の高いものである。

20

フロントページの続き

(72)発明者 神長 康則

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4J128 AA01 AB01 AC07 BA01A BA01B BC06A BC15B CB44A CB92A EB02  
EB04 EB05