

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5579433号  
(P5579433)

(45) 発行日 平成26年8月27日 (2014. 8. 27)

(24) 登録日 平成26年7月18日 (2014. 7. 18)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8F 10/06 (2006.01)** CO8F 10/06  
**CO8F 4/654 (2006.01)** CO8F 4/654

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-507066 (P2009-507066)	(73) 特許権者	504469606
(86) (22) 出願日	平成19年4月24日 (2007. 4. 24)		トタル リサーチ アンド テクノロジー
(65) 公表番号	特表2009-534513 (P2009-534513A)		フエリュイ
(43) 公表日	平成21年9月24日 (2009. 9. 24)		ベルギー国 ビー-7181 セネフ ゾ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/054006		ーマ アンデュストリエル シー
(87) 国際公開番号	W02007/122240	(74) 代理人	100092277
(87) 国際公開日	平成19年11月1日 (2007. 11. 1)		弁理士 越場 隆
審査請求日	平成22年4月23日 (2010. 4. 23)	(74) 代理人	100155446
(31) 優先権主張番号	06113011.8		弁理士 越場 洋
(32) 優先日	平成18年4月24日 (2006. 4. 24)	(72) 発明者	スタンダール, アラン
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ベルギー国 1020 ブリュッセル ア
(31) 優先権主張番号	06115777.2	(72) 発明者	グロマダ, ジェローム
(32) 優先日	平成18年6月21日 (2006. 6. 21)		ベルギー国 5380 マルショベッテ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		リュ ドゥ ラ シュセ 112
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 灰分量の少ないプロピレンポリマーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (a) ~ (c) :

(a) 少なくとも一つのチタン-ハロゲン結合を有するチタン化合物と内部電子供与体とから成り、これらの両者が活性型でハロゲン化マグネシウム上に支持されているチーグラ-  
 ナッタ触媒、

(b) トリエチルアルミニウム、および

(c) 任意成分の外部電子供与体 (ED)

の存在下で、重合反応装置中でプロピレンを任意成分の一種または複数のモノマーと一緒に重合するプロピレンポリマーの製造方法であって、

内部電子供与体が少なくとも80重量%のジエーテルを含み、Al/Tiのモル比が10~40であり、重合反応装置中での滞在時間が2時間以下であり、プロピレンポリマーは洗浄せずに粉末として重合反応装置から回収され、必要に応じてペレットにされる、ことを特徴とする灰分量の少ないプロピレンポリマーの製造方法。

【請求項 2】

Al/Tiのモル比が10~35である請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

外部電子供与体 (ED) が存在する請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

Al/EDのモル比が120以下である請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

モル比Al/EDが10～120である請求項 3 または 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

モル比Al/EDが20～80である請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

外部電子供与体がシランである請求項 3 から 6 の何れか 1 項 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、灰分量の少ないプロピレンの単独重合体または共重合体の製造方法に関するものである。 10

「灰分」(強熱残分、アッシュ、ash)とはAlと、プロピレンポリマーを製造するのに使用した触媒、共触媒および任意の添加剤、例えばTiおよびSiの誘導体の残渣を意味する。

本発明のプロピレンポリマーはフィルム、例えばコンデンサ用フィルムを製造するのに有用である他に、繊維および不織布、例えばステープルファイバ、スパンボンド不織布、メルトブロー不織布を製造するのにも有用である。

## 【背景技術】

## 【0002】

プロピレンの単独重合体または共重合体は下記(a)～(c)の存在下で製造される： 20

(a) 少なくとも一つのチタン-ハロゲン結合を有するチタン化合物と内部電子供与体とから成り、これらの両者が活性型でハロゲン化マグネシウム上に支持されているチーグラータッタ触媒、

(b) トリエチルアルミニウム、および

(c) 任意成分の外部電子供与体(ED)

## 【0003】

内部電子供与体としてはエーテル、ケトン、ラクトン、N、Pおよび/またはS原子を含む化合物およびモノ-およびジ-カルボン酸のエステルから成る群の中から選択される化合物を挙げることができる。特に適した内部電子供与体はジエーテル、例えば1,3-ジエーテルと、フタル酸エステル、例えばジイソブチル、ジ-n-ブチル、ジオクチル、ジフェニルおよびベンジルブチルフタレートである。 30

## 【0004】

チーグラータッタ触媒、有機アルミニウム化合物および任意成分の外部電子供与体(ED)は重合後に除去されず、ポリマー中に入ったままであるので、プロピレンポリマーは触媒系の残り、例えばAl、Ti、Mg、Cdを含んだままである。これら残留物の全体が「灰分」とよばれる。

## 【0005】

プロピレンポリマー中の灰分量のレベルが高いとプレートアウトの原因となり、そのため、下流の加工工程、例えばフィルムまたはシートの押出成形ラインや繊維または不織布の生産ラインの機器を頻繁に清掃する必要がある。灰分量を減らすためにはプロピレンポリマーを洗浄しなければならないが、この洗浄には強力で高価なエネルギーを必要とする。 40

## 【0006】

下記文献には灰分量が15ppm以下であるポリプロピレンの製造方法が記載されている。

## 【特許文献 1】欧州特許第EP449302号公報

## 【0007】

このポリプロピレンは特にコンデンサ用フィルムに適している。上記特許の方法の触媒はチーグラータッタ触媒で、内部電子供与体は2-イソプロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシプロパンまたは2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンであり、有機アルミニウム化合物はAl-トリイソブチルである。外部電子供与体はない。運転条 50

件は以下の通りである：

- ( 1 ) Al/Tiモル比は30、
- ( 2 ) 平均滞在時間は6時間、
- ( 3 ) 重合は950リットルのループ反応装置中で液体プロピレン中で70 で行い、
- ( 4 ) プロピレンの供給速度は88.5kg/時であり、
- ( 5 ) ポリプロピレン生産速度は46kg/時であり、
- ( 6 ) 収率は触媒 1g当り150kgのポリプロピレンである(25kg/g触媒/時に対応)。

ポリプロピレン中のAl残留量は4.5～4.8ppmである。この方法は収率が低く、生産性が低いために商業的には重要ではない。

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、灰分量、特にアルミニウム量が極めて少ないプロピレンの単独重合体または共重合体を商業的に製造することができる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、灰分量、特にアルミニウム量が極めて少ないプロピレンのポリマーを製造することができる重合プロセスを発見した。

本発明は、下記(a)～(c)：

(a) 少なくとも一つのチタン-ハロゲン結合を有するチタン化合物と内部電子供与体とから成り、これらの両者が活性型でハロゲン化マグネシウム上に支持されているチーグラータッタ触媒、

20

(b) トリエチルアルミニウム、および

(c) 任意成分の外部電子供与体(ED)

の存在下で、重合反応装置中でプロピレンを任意成分の一種または複数のモノマーと一緒に重合するプロピレンポリマーの製造方法であって、

内部電子供与体が少なくとも80重量%のジエーテルを含み、Al/Tiのモル比が40以下であり、重合反応装置中での滞在時間が2時間以下であり、プロピレンポリマーは洗浄せずに粉末として重合反応装置から回収され、必要に応じてペレットにされる、ことを特徴とする灰分量の少ないプロピレンポリマーの製造方法を提供する。

30

【0010】

本発明はさらに、上記方法を用いて作られたプロピレンポリマーから作られる灰分量の少ないフィルム、繊維および不織布と、これらフィルム、繊維および不織布の使用にも関するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

理解を容易にするために、内部電子供与体としてのジエーテル化合物を有するチーグラータッタ触媒、内部電子供与体としてのスクシナート化合物を有するチーグラータッタ触媒、内部電子供与体としてのフタレート化合物を有するチーグラータッタ触媒をそれぞれ表すために、より簡単な「ジエーテル触媒」、「スクシナート触媒」および「フタレート触媒」という用語を用いることにする。

40

「プロピレンポリマー」および「ポリプロピレン」という用語は同じ意味で使われる。

【0012】

本発明のプロピレンポリマーはプロピレン単独重合体か、一種以上のモノマー(エチレンまたはC4-C20アルファオレフィンにすることができる)とのランダム共重合体にすることができる。本発明のランダム共重合体は少なくとも0.1重量%、好ましくは少なくとも0.2重量%、さらに好ましくは0.5重量%のモノマーを含む。モノマーはコポリマーの2重量%以下である。ランダム共重合体はプロピレンとエチレンのコポリマーであるのが好ましい。

【0013】

50

本発明のプロピレンポリマーは2.16kgの荷重下で230 でASTM D1238 (条件L)で測定したのメルトフローインデックスが1~2000dg/分である。フィルム用に使われる本発明のプロピレンポリマーは1~10dg/分、好ましくは1~4 dg/分、最も好ましくは2~4 dg/分の範囲のメルトフローインデックスを有するのが好ましい。繊維および不織布に使われる本発明のプロピレンポリマーは5~2000dg/分の範囲のメルトフローインデックスを有するのが好ましい。繊維、例えばステープルファイバで使う場合、本発明のプロピレンポリマーは5~40dg/分の範囲のメルトフローインデックスを有するのが好ましい。スパンボンド不織布で使う本発明のプロピレンポリマーは5~100dg/分の範囲のメルトフローインデックスを有するのが好ましい。メルトブローン不織布で使う場合の本発明プロピレンポリマーは250~2000dg/分の範囲のメルトフローインデックスを有するのが好ましい。

10

## 【0014】

チーグラール ナッタ触媒は、少なくとも一つのチタン-ハロゲン結合を有するチタン化合物と、内部電子供与体とから成り、両者は活性な型でハロゲン化マグネシウム上に担持されている。本発明で使用される内部電子供与体はジエーテルか、内部電子供与体としてジエーテルのみを有するチーグラール ナッタ触媒と同じ重合挙動を示すという前提で、ジエーテルとジエーテルとは異なる一種以上の内部電子供与体との混合物である。この内部電子供与体の混合物は例えばジエーテルとフタレート、または、ジエーテルとスクシナートにすることができる。

## 【0015】

上記の内部電子供与体の混合物を含むチーグラール ナッタ触媒の代わりに、一つのジエーテル触媒とジエーテル以外の内部電子供与体を含む一種または複数のチーグラール ナッタ触媒を使用することもできる。ただし、この混合物は純粋なジエーテル触媒に匹敵する重合挙動を示さなければならない。例えば、ジエーテル触媒とフタレート触媒との混合物、または、ジエーテル触媒とスクシナート触媒との混合物を使用することができる。

20

## 【0016】

内部電子供与体か混合物を含む一つのチーグラール ナッタ触媒を使うか、異なる電子供与体から成るチーグラール ナッタ触媒の混合物を使うかにかかわらず、ジエーテルは電子供与体の全重量の少なくとも80重量%、好ましくは少なくとも90重量%、さらに好ましくは少なくとも95重量%、さらにより好ましくは少なくとも99重量%である。内部電子供与体がジエーテルだけであるのが最も好ましい。

30

## 【0017】

内部電子供与体としてジエーテルを含むチーグラール ナッタ触媒は当業者に周知であり、例えば無水ハロゲン化マグネシウムをアルコールと反応させ、チタンのハロゲン化物でチタン化し、内部電子供与体としてのジエーテル化合物と反応させて得ることができる。この種の触媒は約2~6重量%のチタンと、約10~20重量%のマグネシウムと、約5~30重量%の内部電子供与体とを含み、残りは塩素と溶剤から成る。

## 【0018】

特に適した内部電子供与体は下記式：



(ここで、 $R^1$ および $R^2$ は $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_3 - C_{18}$ シクロアルキルまたは $C_7 - C_{18}$ アリール基で、互いに同じでも異なっていてもよく、 $R^3$ および $R^4$ は $C_1 - C_4$ アルキル基で、互いに同じでも異なっていてもよい)

40

の1,3-ジエーテルであるか、位置2の炭素原子が2つまたは3つの不飽和基を有する5,6または7つの炭素原子から成る環構造または多環構造に属する1,3-ジエーテルである。

## 【0019】

このタイプのエーテルは下記文献に記載されている。

【特許文献2】欧州特許第EP361493号公報

【特許文献3】欧州特許第EP728769号公報

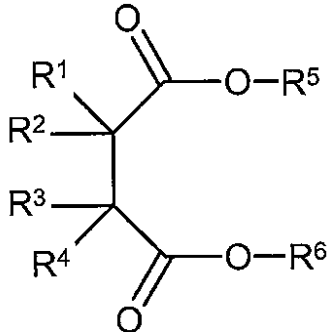
## 【0020】

50

このジエーテルの代表例は2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロ-ペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシプロパン、9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレンである。

## 【0021】

適したスクシナート化合物は下記式を有する：



10

## 【0022】

(ここで、 $R^1 \sim R^4$ は水素または直鎖または分岐した $C_1 - C_{20}$ アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基で、異種原子を含んでいてもよく、互いに同一でも異なってもよく、同じ炭素原子に結合した $R^1 \sim R^4$ が環を形成することができ、 $R^5$ と $R^6$ は直鎖または分岐したアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基で、異種原子を含んでいてもよく、互いに同一でも異なってもよい)

20

## 【0023】

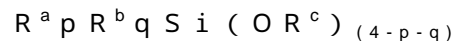
適したフタレートはアルキル、シクロアルキルおよびアリールフタレート、例えばジイソブチルフタレート、ジ-n-ブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジフェニルフタレートおよびベンジルブチルフタレートの中から選択される。

## 【0024】

内部電子供与体としてスクシナートまたはフタレートとジエーテルを含むチーグラナータ触媒は例えばバセル社(Basell)からAvant ZNの商品名で市販されている。

## 【0025】

本発明では外部電子供与体(ED)はオプション(任意成分)であるが、重合は外部電子供与体(ED)の存在下で実行するのが好ましい。本発明に適した外部電子供与体(ED)にはある種のシラン誘導体、エーテル、エステル、アミン、ケトン、複素環化合物およびこれらの混合物が含まれる。上記の1,3-ジエーテルまたはシランを使用するのが好ましい。下記一般式のシラン誘導体を使用するのが最も好ましい：



(ここで、 $R^a$ 、 $R^b$ および $R^c$ は炭化水素基、特に、アルキルまたはシクロアルキル基を表し、 $p$ および $q$ は0~3の数を表し、 $p+q$ の和は3以下であり、 $R^a$ 、 $R^b$ および $R^c$ はそれぞれに互い独立して選択でき、互いに同一でも異なってもよい)

30

## 【0026】

シラン誘導体の具体例は(tert-ブチル)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(シクロヘキシル)(メチル)Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(「Cドナー」という)、(フェニル)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>および(シクロペンチル)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(「Dドナー」という)である。

40

## 【0027】

本発明方法で使用する有機アルミニウム化合物はトリエチルアルミニウム(TEAL)である。トリエチルアルミニウムはAlH<sub>3</sub>で表される水素化物の含有量がトリエチルアルミニウムに対して1.0重量%以下であるのが有利である。この水素化物の含有量は0.5重量%以下、最も好ましくは0.1重量%以下であるのが好ましい。有機アルミニウム化合物がトリアルキルアルミニウムファミリーの他の化合物、例えばトリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウムや少なくとも2つのAl原子を含む直鎖または環状のアルキルア

50

ルミニウム化合物を、これらがTEALと同じような重合挙動を示す限り、マイナーな量で含んでも本発明の範囲から逸脱することはない。

【0028】

本発明の方法でのAl/Tiのモル比は40以下、好ましくは10~40、さらに好ましくは15~35ある。EDそれが外部電子供与体を意味する場合、Al/EDのモル比は120以下、好ましくは10~120、さらに好ましくは20~80である。

【0029】

プロピレンと任意成分の一種以上のコモノマーの重合は公知の方法に従って実行できる。重合は例えば反応媒体としての液体プロピレン中で実行できる。また、希釈剤、例えば不活性炭化水素中(スラリー重合)または気相実行することもできる。

【0030】

本発明のプロピレンの単独重合体およびランダム共重合体は、液体プロピレン中で20~100の温度で重合するのが好ましい。温度は60~80の範囲が好ましい。圧力は大気圧かそれより高い圧力にすることができ、圧力は25~50バールにするのが好ましい。ポリマー鎖の分子量、従って、プロピレンポリマーの溶融流動性は水素を加えることによって制御できる。

【0031】

重合反応装置に供給する前に、触媒系を予備混合および/または予備重合段階で処理するのが好ましい。予備混合段階ではトリエチルアルミニウム(TEAL)と外部電子供与体(ED)(存在する場合)とを予備接触させた後、0~30、好ましくは5~20の温度で30分間、チーグラ-ナッタ触媒と混合する。TEALと、外部電子供与体と、チーグラ-ナッタ触媒との混合物をプロピレンと一緒に10~100、好ましくは10~30の温度で、1~30分間、好ましくは2~20分間予備重合する。

【0032】

重合反応装置中での滞在時間は2時間以内、好ましくは1.5時間以内、さらに好ましくは1.25時間以内である。また、重合反応装置中での滞在時間は少なくとも0.5時間、好ましくは少なくとも0.25時間、さらに好ましくは少なくとも0.75時間である。

【0033】

プロピレンポリマーは重合反応装置から洗浄せずに粉末として取り出され、必要に応じてペレットにされる。

【0034】

上記重合触媒の生産性は1gの触媒当り30kg以上のプロピレンポリマーである。この生産性は1gの触媒当り35kg以上、好ましくは40kg以上、より好ましくは45kg以上であるのが好ましい。

【0035】

本発明のプロピレンポリマーの特徴は、チタンの含有量が低くかつアルミニウムの含有量が低い点にある。本発明のプロピレンポリマーのチタン含有量は2ppm以下、好ましくは1.5ppm以下、さらに好ましくは1.25ppm以下、最も好ましくは1ppm以下である。本発明のプロピレンポリマーのアルミニウムの含有量は30ppm以下、好ましくは25ppm以下、さらに好ましくは20ppm以下、最も好ましくは15ppmまたは10ppm以下である。本発明のプロピレンポリマーの塩素の含有量は15ppm以下、好ましくは12ppm以下、最も好ましくは9ppm以下である。本発明のプロピレンポリマーのマグネシウムの含有量は5ppm以下、好ましくは4ppm以下、最も好ましくは3ppm以下である。本発明のプロピレンポリマーの全灰分量は50ppm以下、好ましくは40ppm以下、最も好ましくは30ppm以下である。

【0036】

本発明のプロピレンポリマーのキシレン可溶性成分(XS)のレベルが低いことで特徴付けられるということは驚くべきことであるということが分かった。特に、キシレン可溶性成分のレベルが低いプロピレンポリマーを高い生産性で製造できたという特徴は驚くべきことである。さらに、本発明のプロピレンポリマーは加工性に優れ、最終物品、例えばフィルム、繊維および不織布の機械特性が優れている。

10

20

30

40

50

## 【0037】

本発明のプロピレンの単独重合体はキシレン可溶性分画(XS)が6重量%以下、好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは4.5重量%以下であることで特徴付けられる。このキシレン可溶性分画(XS)は少なくとも0.5重量%、好ましくは少なくとも1重量%、さらに好ましくは少なくとも1.5重量%または2重量%または3重量%である。

## 【0038】

本発明のプロピレンポリマーは添加剤、例えば抗酸化剤、光安定剤、酸スカベンジャ、滑剤、帯電防止剤、核剤/清澄剤、着色剤を含むことができる。この種の添加剤の概要は下記文献に記載されている。

【非特許文献1】Plastics Additives Handbook、ed. H. Zweifel、第5版、2001、Hanser Publishers

10

## 【0039】

本発明のプロピレンポリマーはフィルム、例えばキャストフィルム、ブロー成形フィルム、2軸配向フィルムの用途に特に適している。これらのフィルムは包装、パッケージングの用途に適している。本発明のプロピレンポリマーはコンデンサ(キャパシター)用フィルムに特に適している。

## 【0040】

フィルム用途に好適な単独重合体は熔融流動性が1~10dg/分、好ましくは1か4dg/分、さらに好ましくは2~4dg/分のものである。このフィルム用途に好適なポリマーは、さらに、キシレン可溶性成分が6重量%以下、好ましくは5重量%以下であることによ

20

## 【0041】

本発明のプロピレンポリマーは繊維および不織布の用途、例えばステーブルファイバ、スパンボンド不織布、メルトブロー不織布に特に適している。ステーブルファイバは熱溶着した不織布を作るのに使うことができる。熱溶着した不織布およびスパンボンド不織布は衛生用途、例えばおしめや女性用衛生用品、建設用途または土木織布(geotextiles)の用途で使用でき、メルトブロー不織布と一緒に使うこともできる。メルトブロー不織布濾過器の用途に特に適している。

30

## 【実施例】

## 【0042】

以下の実施例はバセル社(Basell)から市販の重合触媒を使用して実施した。Avant ZN126は3.5重量%チタンと、14.4重量%のマグネシウムと、内部電子供与体としてのジエーテル化合物とを含むチーグラナー ナッタ触媒である。Avant ZN111は1.9重量%チタンと、18.6重量%マグネシウムと、内部電子供与体としてのフタレート化合物とを含むチーグラナー ナッタ触媒である。

## 【0043】

メルトフローインデックス(MFI)はASTM D 1238規格(条件L)により2.16kgの荷重下、230 で測定した。キシレン可溶性成分(XS)は以下のようにして決定した:4.5~5.5gのプロピレンポリマーを秤量してフラスコに入れ、300mlのキシレンを加えた。キシレンを攪拌下に45分間、還流下に加熱した。次に、加熱しないで正確に15分間、攪拌を続けた。次に、フラスコを25 +/- 1 の恒温浴中に1時間セットした。溶液をワットマン第4濾紙で濾過し、正確に100mlの溶剤を回収した。溶剤を蒸発させ、残渣を乾燥し、秤量した。キシレンの可溶性成分("XS")百分比は下記で計算した:

40

$$XS(\text{重量}\%) = (\text{残渣重量} / \text{PPの初期全重量}) \times 300$$

プロピレンポリマー中のアルミニウム量は10gのポリマーサンプルを用いて原子発光分析機で誘導結合プラズマ法で決定した。アルミニウム量はプロピレンポリマーの全重量を基にしてppmで示した([表1][表2]の「A1」)。アルミニウムは灰分量の主成分であ

50

り、各 [ 表 ] にはポリマーの全灰分量の指数としてアルミニウム量を示してある。

【 0 0 4 4 】

#### 重合手順

##### A) 実験ベンチ反応装置での重合

重合は3リットルのオートクレーブベンチ反応装置で実施した。まず最初に反応装置に液体プロピレンと、適当な量（一般には、 $2.44\text{Ni}$ 、 $\text{Ni} = 25$ 、1パールの標準条件下のリットル数）の溶融流動制御用の水素とを入れた。次に、重合触媒（ZN 126では10mg、ZN111では15mg）と、ヘキサン中に10重量%の溶液としてトリエチルアルミニウム（TEAL）と、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン（ドナーC）の0.01Mヘキサン溶液との混合物を、液体プロピレンと一緒に反応装置にフラッシュした。トリエチルアルミニウム溶液とシクロヘキシルメチルジメトキシシラン溶液の各容積は目標とするAl/TiおよびAl/EDの比の関数である。反応装置に供給した液体プロピレンの全容積は2リットルであった。次に、反応装置を70℃まで加熱した。重合は60分間行ない、未反応プロピレンをフラッシングすることで停止した。回収したプロピレンポリマーのフラッフ(fluff、フレーク)は標準的な手順を用いて作った。

【 0 0 4 5 】

##### B) パイロットプラントでの重合

トリエチルアルミニウム（TEAL）のヘキサン溶液と、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン（ドナーC）のヘキサン溶液とを室温で約1分間接触させた後、1リットルのスラリー当り17gの触媒を含む油性スラリーの形をした重合触媒を添加した。得られた混合物を室温で約5分間混合した後、予備重合用ループ反応装置へ注入し、それを15℃の温度に保った。次に、予備重合された触媒系を72℃の温度に調節された互いに直列に連結された150リットルのループ反応装置の第1の反応装置へ供給した。この反応装置にはさらに、2.5~3.5dg/分のMFIを得るのに十分な量のプロピレンと水素とを連続的に加えた。Al/Tiのモル比は25~35の範囲に保った。プロピレンの流速は、反応装置中のポリマー・スラリーの密度が0.40kg/l以上となるように反応装置中のポリマー濃度が維持されるように調節した。反応装置中の平均滞在時間は70~90分であった。

【 0 0 4 6 】

#### 実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 10

実験ベンチ反応装置で、重合手順A)に従って、実施例1~3と比較例1~4はAvant ZN 126を用いて、比較例5~10はAvant ZN111を用いて重合を行なった。重合条件と、得られたプロピレンポリマーの特性は[表1]に示してある。触媒の生産性は1gの触媒当りで得られたポリマーのg数である。[表1]にはアルミニウム量の計算値が示してある。測定値は選択された実施例に対して[表2]に示してある。[表2]の結果は、低レベルでも灰分の主成分はアルミニウムであり、従って、プロピレンポリマーの全灰分量の指数と考えることができるということを示している。

【 0 0 4 7 】

ジエーテル触媒およびフタレート触媒の触媒生産性のAl/Tiモル比依存性は[図1]に示してある。この結果は、たとえAl/Tiモル比が大きく減少したとしても、ジエーテル触媒（ZN 126）の生産性は極めて高いレベルに維持されるということを示している。これに対して、フタレート触媒（ZN111）の場合にはAl/Tiモル比が低下すると、生産性が急速に下がる。

【 0 0 4 8 】

#### 実施例 4、比較例 11 ~ 13

パイロットプラントで重合手順B)に従って重合を実行した。触媒とポリマー特性とを含めた詳細な重合条件は[表3]に示してある。結果は、ジエーテル触媒の場合には、トリエチルアルミニウムのレベルを下げて触媒の生産性が低下しないということを示している。フタレート触媒の場合には、トリエチルアルミニウムが低レベルである重合条件ではポリマーは得られない。これに対してジエーテル触媒では触媒の生産性は高いままである。

10

20

30

40

50

## 【0049】

## 実施例5、比較例14~20

触媒としてZN 126を使用し、Al/Tiのモル比を250および21にして、実験ベンチ反応装置で手順A)に従って重合を実行した。プロピレンポリマーのキシレン可溶性成分(XS)と生産性は[表4]に示してある。得られたポリマーの生産力(1gの触媒当りで得られたプロピレンポリマーのg数)のキシレン可溶性成分(XS)依存性は[図2]に示してある。驚くことに、結果は予測に反して、トリエチルアルミニウム(TEAL)のレベルの減少が生産性の低下とならず、実際には、低キシレン可溶性プロピレンポリマーの生産性がより高くなるということを示している。

## 【0050】

## 【表1】

	Al/ED	Al/Ti	ED/Ti	触媒 生産性	MFI	XS	Al
単位	モル比	モル比	モル比	g/g/時	dg/分	重量%	ppm
比較例1	70	273	3.9	49000	3.8	3.0	118
比較例2	39	149	3.8	47600	2.8	2.4	64
比較例3	22	83	3.8	47200	2.7	2.2	35
比較例4	11	42	3.8	46500	1.8	1.9	18
実施例1	8	30	3.8	47000	2.2	2.0	13
実施例2	5	21	4.1	46200	2.3	1.9	9
実施例3	3	10	3.8	46000	1.8	1.8	4
比較例5	70	304	4.3	30100	3.4	3.3	108
比較例6	36	152	4.3	27200	2.1	2.7	54
比較例7	12	51	4.3	28300	2.5	2.6	18
比較例8	6	25	4.2	24800	2.5	2.5	9
比較例9	6	25	4.2	23500	2.4	2.4	9
比較例10	3	13	4.3	22000	2.9	2.3	5

## 【表2】

	Mg	Ti	Al
単位	ppm	ppm	ppm
実施例2	3.5	0.8	9.7
実施例3	3.3	1.0	5.2
比較例10	7.7	0.7	6.1

10

20

30

40

【表 3】

	単位	比較例11	実施例 4	比較例12	比較例13
触媒 外部電子供与体 反応装置圧力	パール	ZN126 C 38	N126 C 38	ZN111 C 38	ZN111 C 38
予備重合 温度 プロピレン TEAL/プロピレン TEAL/ED	°C kg/時 g/kg g/g	15 30 0.22 494	17 30 0.03 31	15 30 0.21 42	15 30 0.03 42
ループ1 温度 プロピレン 水素 製造ループ1 滞在時間 寄与ループ1 MFI	°C kg/時 nl kg/時 分 重量% dg/分	72 40 12 31.3 63 65.5 2.9	72 55 13 37.1 56 66.80 3.3	72 55 14 31.5 55 61.8 3.2	72 55 17 反応せず 56 反応せず 反応せず
ループ2 温度 プロピレン 水素 滞在時間	°C kg/時 nl 分	72 45 9 22	72 40 8 25	72 40 10 25	72 40 14 26
全製造量 触媒生産性 Al/Ti (モル比) Al/ED (モル比)	kg/時 PP / g触媒	47.8 62600 239 814	55.5 62500 28 51	49.5 31200 240 65	反応せず 反応せず 反応せず 63
プロピレンポリマー MFI XS Al (計算値) Al (測定値) Mg (測定値) Ti (測定値)	dg/分 重量% ppm ppm ppm ppm	3.2 3.9 55 52 2.3 0.7	3.3 3.8 9 10 1.9 0.7	3.1 4.0 53 - - -	反応せず 反応せず 反応せず - - -

10

20

30

【表 4】

	Al/Ti	生産性	XS
単位	m. r.	g PP/ g触媒	重量%
実施例 5	21	62400	5.4
実施例 6	21	54400	2.8
実施例 7	21	46200	1.9
実施例 8	21	46100	1.9
比較例14	250	56000	2.6
比較例15	250	33100	1.8
比較例16	250	34400	1.8
比較例17	250	58300	4.2
比較例18	250	55300	2.7
比較例19	250	62500	4.4
比較例 20	250	62600	4.9

## 【0051】

上記の結果は、内部電子供与体としてフタレートを含むチーグラール ナッタ触媒は、トリエチルアルミニウムのレベルが低下すると触媒の生産性が急激に減少し、従って、生産コストが高くなり、特にキシレン可溶性成分のレベルが低いプロピレンポリマーを生産する時の生産コストが高くなる、ということを示している。極端な場合には、比較例13が示すように、プロピレンポリマーは生じない。

## 【0052】

一方、内部電子供与体としてのジエーテルを含むチーグラール ナッタ触媒を使用した時には、触媒の生産性を大幅に下げずに、トリエチルアルミニウムのレベルを減らすことができる、という結果を示している。特に、本発明の利点は、キシレン可溶性成分の少ないプロピレンポリマーを生産する場合に、トリエチルアルミニウム (TEAL) のレベルを下げても、生産力は下がらず、実際には生産性が増加する結果となることにある。

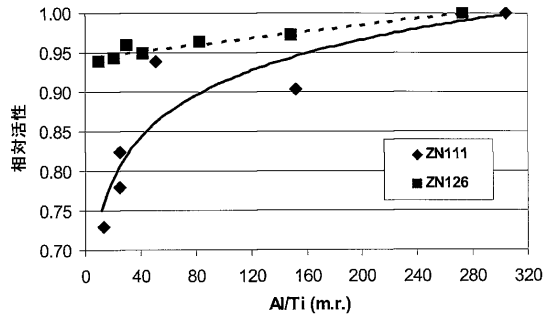
## 【図面の簡単な説明】

## 【0053】

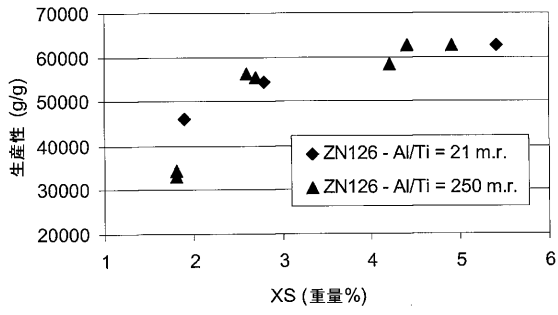
【図 1】異なる Al/Ti モル比でのジエーテル触媒 (ZN 126) とフタレート触媒 (ZN 111) の相対生産力を示す図。

【図 2】得られたポリマーのキシレン可溶性成分 (XS) に対する 2 つの Al/Ti モル比でのジエーテル触媒の生産性を示す図。

【 図 1 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 06115781.4  
(32)優先日 平成18年6月21日(2006.6.21)  
(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)  
(31)優先権主張番号 06122764.1  
(32)優先日 平成18年10月23日(2006.10.23)  
(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)

- (72)発明者 ヴァンデウィル, ダビド  
ベルギー国 7110 ステピー - ブラッケグニ レジダンス クレ デ シャン 72

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開平06-025352(JP,A)  
特開平10-168127(JP,A)  
米国特許第05557025(US,A)  
特開平04-096911(JP,A)  
特開2002-284810(JP,A)  
特表2003-516436(JP,A)  
特開平01-313510(JP,A)  
Macromol. rapid Commun., 2000年, 21, 1046-9  
Journal Applied Polymer Science, 2006年, 99, 1399-404

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 4/00 - 4/70  
C08F 10/00 - 210/16