

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3836228号
(P3836228)

(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		
CO8F	2/00	(2006.01)	CO8F	2/00 Z
CO8F	4/64	(2006.01)	CO8F	4/64
CO8F	10/00	(2006.01)	CO8F	10/00 510

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平9-257036
 (22) 出願日 平成9年9月22日(1997.9.22)
 (65) 公開番号 特開平10-237112
 (43) 公開日 平成10年9月8日(1998.9.8)
 審査請求日 平成16年4月12日(2004.4.12)
 (31) 優先権主張番号 特願平8-348195
 (32) 優先日 平成8年12月26日(1996.12.26)
 (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 坂本 晃大
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
 三井石油化学工業株式会社内
 (72) 発明者 上杉 春洋
 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三
 井石油化学工業株式会社内

審査官 ▲吉▼澤 英一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分離流による重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

管型反応器に、原料モノマー、重合触媒および必要に応じて不活性媒体を加圧状態で供給して、

該反応器内に供給された前記原料モノマーおよび不活性媒体のうちの一部を気相とするとともに残余を液相として、該反応器内に原料モノマーおよび/または不活性媒体ガスからなる気相と、原料モノマーおよび/または不活性溶媒からなる液相(この液相は生成ポリマーを固体として含有していてもよい)とを存在させ、かつ反応器内の流動方向に連続的な気相を有する気液分離流または気液固分離流を形成し、

反応器内の液相を、該反応器内の気相流によって搬送しながら原料モノマーの重合を重合温度 $155 \sim 200$ 、重合圧力 $0.1 \sim 16 \text{ kg/cm}^2 \text{ F}$ で行って、反応器出口での液相と気相との流量比(液相/気相)を体積流量比で $0.00001 \sim 100000$ とすることを特徴とする重合方法。

【請求項2】

上記分離流が、層状流、波状流、環状流または環状噴霧流であることを特徴とする請求項1に記載の重合方法。

【請求項3】

分離流が、環状流または環状噴霧流であることを特徴とする請求項2に記載の重合方法。

【請求項4】

管型反応器の外周部に熱交換設備を設け、該熱交換設備に熱媒体を流通させて反応器内を

10

20

加熱または冷却することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の重合方法。

【請求項 5】

原料モノマーがオレフィンであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の重合方法。

【請求項 6】

オレフィン重合用触媒として、周期表第 4 族から選ばれる遷移金属触媒成分と、助触媒成分とからなり、かつ該遷移金属触媒成分 1 g 当たり 50 ~ 5000 g の量でオレフィンが予備重合された予備重合触媒を用いることを特徴とする請求項 5 に記載の重合方法。

【請求項 7】

前記予備重合触媒と、助触媒成分とを反応器内に供給するに際して、該助触媒成分を予め不活性溶媒と混合して該不活性溶媒とともに反応器内に供給することを特徴とする請求項 6 に記載の重合方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、管型反応器内において、気液分離流または気液固分離流を形成させながら原料モノマーの重合を行なわせる分離流による重合方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

従来、反応装置としては槽型反応器、管型反応器、塔型反応器、流動層型反応器、特殊反応器などが知られている。

20

これら各反応器は、反応形態、製造目的物の物性などに応じて選択されるが、反応が重合反応である場合には、重合装置として一般的には槽型反応器または流動層反応器が用いられている。

【0003】

重合装置として槽型反応器を用いたときには、通常、溶媒を用いて溶液（均一）重合、スラリー重合などの液相重合が行なわれ、このような液相重合では、比較的高品質のポリマーが得られ、また製造されるポリマーの物性および運転条件の制約も少ないという利点がある。

【0004】

しかしながら上記のような槽型反応器による液相重合では、生成するポリマーを攪拌下に重合溶媒中に溶解または懸濁させ、生成ポリマーの重合液（ポリマー溶液またはスラリー）を形成させているため、重合液が高粘度化するに伴って攪拌動力も大きくなる。特に高粘度（ポリマー）重合液を工業的に製造する際には、巨大な攪拌設備を必要とし、また攪拌エネルギーも膨大化しがちである。

30

【0005】

また上記の液相重合では、重合後にポリマーと溶媒とを分離する必要があり、そのための設備およびエネルギーを必要とし、さらには溶媒の精製設備を必要とすることもある。

【0006】

重合装置として流動層反応器を用いたときには、ガス媒体により固体（触媒、生成ポリマー）を流動化させて流動床を形成させながら重合が行なわれるので、媒体の除去は一般に不要であり、安価にポリマーを製造することができる。反面、流動床を維持できる範囲にガス線速をコントロールする必要があり、反応熱が大きい重合では熱交換量によって重合が制限されたり、またポリマー融点が低い場合には流動床が形成できないこともあり、運転範囲が制限されることが多い。

40

【0007】

また上記のような槽型反応器あるいは流動床型反応器では、重合の進行度に合わせて反応器の任意の位置に原材料を追加挿入してポリマーの物性をコントロールすることは困難であり、所望物性の重合体を得るためには複数の反応器を準備することが多い。

【0008】

50

また重合装置として管型反応器（チューブ型反応器）を用いた重合も知られており、たとえば反応管内にモノマーガスを高圧で圧縮して超臨界流体で供給し、実質的に液相均一系で高圧反応させる高圧重合反応（高圧ポリエチレンの製造方法）、あるいは液状媒体による均一重合またはスラリー重合が知られている。またこのチューブ型反応器を、上記の槽型反応器あるいは流動床反応器の製造工程の後工程に、ポリマーの物性調整用装置として用いることも知られている。

【0009】

しかしながら従来のチューブ型反応器を用いる重合方法では、反応管内を搬送しうる重合液の粘度（あるいは濃度）は循環ポンプの能力などにより制約されやすく、高粘度（高濃度）重合液を得ることは困難である。

10

【0010】

上記のようにチューブ型反応器に高圧モノマーの超臨界流体を導入して高圧反応を行なう際には、モノマーを圧縮させるために巨大でかつ高価な圧縮装置、高圧を保持するための装置、安全設備などが必要となる。またこの超臨界流体（液）を用いる反応では、反応温度は低く抑えられることが多く、反応器の伝熱面積が広いにもかかわらず反応熱は除熱しにくい。

【0011】

さらに液相重合の場合には、前述したように重合後に生成したポリマーを溶媒と分離する必要がある。

本発明者は、上記のような従来技術に鑑みて、優れた熱効率で、かつ少ない動力エネルギーで重合を行うことができ、製造されるポリマーの粘度、融点などの制約が少なく多種多様なポリマーを製造することができ、しかも重合後にポリマーからの溶媒除去工程を簡略化することができるような重合装置および重合方法について研究したところ、管型反応器に、原料モノマー、重合触媒および必要に応じて不活性媒体を加圧状態で供給して、前記原料モノマーおよび不活性媒体のうちの一部を気相とするとともに残余を液相として、反応器内に気相と、液相（固体を含有していてもよい）とを存在させ、かつ反応器内の流動方向に連続的な気相を有する気液分離流または気液固分離流を形成し、反応器内の液相を、該反応器内の気相流によって搬送しながら原料モノマーの重合を行って、反応器出口での液相と気相との流量比（液相/気相）を体積流量比で0.000001～1000000とする分離流による重合方法は、上記のような特性を満たすことを見出して本発明を完成するに至った。

20

30

【0012】

なお管内に導入された、気液二相または気固液三相の流体が、分離流を形成する場合は、文献（たとえば気液二相流技術ハンドブック「1流動様式」；日本機械学会編1989年発行）などにより知られているが、このような分離流が形成された管内で重合反応を行うことは知られていなかった。

【0013】

【発明の目的】

本発明は、簡便な反応装置により、優れた熱効率で、かつ少ない動力エネルギーで重合を行うことができ、しかも製造されるポリマーの粘度、融点などの制約が少ない重合方法を提

40

【0014】

【発明の概要】

本発明に係る重合方法では、
管型反応器に、原料モノマー、重合触媒および必要に応じて不活性媒体を加圧状態で供給して、

該反応器内に供給された前記原料モノマーおよび不活性媒体のうちの一部を気相とするとともに残余を液相として、該反応器内に原料モノマーおよび/または不活性媒体ガスからなる気相と、原料モノマーおよび/または不活性溶媒からなる液相（この液相は生成ポリマーを固体として含有していてもよい）とを存在させ、かつ反応器内の流動方向に連続

50

的な気相を有する気液分離流または気液固分離流を形成し、

反応器内の液相を、該反応器内の気相流によって搬送しながら原料モノマーの重合を重合温度155～200、重合圧力0.1～16kg/cm²Fで行って、反応器出口での液相と気相との流量比(液相/気相)を体積流量比で0.00001～100000とすることを特徴としている。

【0015】

上記分離流は、具体的に層状流、波状流、環状流または環状噴霧流であり、これらのうちでも環状流または環状噴霧流であることが好ましい。

管型反応器の外周部に熱交換設備を設け、該熱交換設備に熱媒体を流通させると、反応器内の温度を容易にコントロールすることができる。

本発明では、原料モノマーとしてオレフィンを用いることができる。

【0016】

本発明では、このようにオレフィンを重合させる際には、周期表第4族から選ばれる遷移金属触媒成分と、助触媒成分とからなるオレフィン重合用触媒を用いることができるが、とくに該遷移金属触媒成分1g当たり50～5000gの量でオレフィンを予備重合させた予備重合触媒を用いることが好ましい。

この予備重合される遷移金属触媒成分は、通常粒子状担体化合物に担持されており、該粒子状担体化合物は、MgCl₂またはSiO₂であることが好ましい。このような予備重合触媒の粒径は、10μm以上であることが望ましい。

また本発明では、上記のような遷移金属触媒成分または予備重合触媒と、助触媒成分とを反応器内に供給する際には、該助触媒成分を予め不活性溶媒と混合して不活性溶媒とともに反応器内に供給することが好ましい。

【0017】

【発明の具体的説明】

以下本発明に係る重合方法について具体的に説明する。

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で用いられることがあり、「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で用いられることがある。

【0018】

図1に本発明に係る重合方法を模式的に示す。

本発明では、管型反応器1に、原料モノマー2、重合触媒3および必要に応じて不活性媒体4を加圧状態で供給して、

該反応器1内に供給された前記原料モノマーおよび不活性媒体のうちの一部を気相とするとともに残余を液相として、該反応器1内に原料モノマーおよび/または不活性媒体ガスからなる気相と、原料モノマーおよび/または不活性溶媒からなる液相(この液相は生成ポリマーを固体として含有していてもよい)とを存在させ、かつ反応器内の流動方向に連続的な気相を有する気液分離流または気液固分離流を形成し、

反応器1内の液相を、該反応器内の気相流によって搬送しながら原料モノマーの重合を行って、反応器出口1bでの液相と気相との流量比(液相/気相)を体積流量比で0.00001～100000としている。

【0019】

まず上記分離流について説明する。

本明細書において、分離流とは、管型反応器(反応器)内の気液、気固または気液固からなる相の流れが、流動方向にほぼ連続した気相流を有している流れを意味し、液相、固相または固液相は連続流であっても不連続流であってもよい。

【0020】

本発明では、このような分離流のうちでも、気液分離流、気液固分離流が好ましい。

このような分離流としては、具体的に層状流、波状流、環状流または環状噴霧流を挙げることができる。

【0021】

10

20

30

40

50

気液分離流を例示して説明すると、層状流（図2(a)参照）は、水平管内において、重力作用により液相は管底部を流れ、気相は管上部を流れることにより形成され、気液界面がほぼ平滑な面を有する流れをいう。波状流（図2(b)参照）は、上記層状流において気相流速が増したとき、気液界面に波状を呈する流れをいう。環状流は、管壁に液膜が存在し、管断面中心部に気相が形成される流れ、環状噴霧流（図2(c)参照）は、この気相部に液滴を含む流れをいう。

【0022】

本発明では、これらのうちでも特に環状流または環状噴霧流が形成されることが好ましい。

なおこのような流動様式の定義については、気液二相流技術ハンドブック「1 流動様式」（日本機械学会編1989年発行）などに詳細が記載されている。 10

【0023】

反応器1には、原料モノマー2および重合触媒3とともに必要に応じて不活性媒体4を供給することができるが、この不活性媒体としては、重合に悪影響を及ぼさないものであれば公知の反応不活性な化合物を広く用いることができる。たとえば不活性媒体としては、炭素数1～20の飽和炭化水素を用いることができ、具体的にメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカンなどの脂肪族炭化水素類、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘキセンなどの脂環族炭化水素を用いることもできる。 20

また不活性媒体として、たとえば窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスを用いることができる。

【0024】

本発明では、原料モノマーおよび必要に応じて不活性媒体をたとえば加熱器5で加熱することにより加圧状態で反応器1内に供給するが、通常、反応器入口圧力は大気圧～100 kg/cm²・F好ましくは5～50 kg/cm²・Fであることが望ましい。なお反応器入口1aでは、反応器内特に反応器出口1bとの差圧により加圧状態となればよく、たとえば反応器入口圧力が大気圧であっても反応器出口1bが減圧状態であれば相対的に加圧状態で原料モノマーなどを供給することになる。

【0025】

反応器内では、供給された原料モノマーおよび不活性媒体のうちの一部を気相とし、残余を液相として、気相と、液相とを形成させる。 30

反応器に供給される原料モノマーおよび上記不活性媒体のうち、常圧下での沸点が200以下好ましくは150以下、特に好ましくは100以下のものは、反応器内で気相を形成する場合がある。

【0026】

具体的に反応器内で気相として存在しうる不活性媒体としては、上記窒素などの不活性ガス、および上記飽和炭化水素のうちでも炭素数1～20の飽和炭化水素が挙げられ、好ましくは炭素数3～10の飽和炭化水素が挙げられる。

【0027】

気相は、原料モノマーガスのみ、あるいは不活性ガスから形成されてもよく、これらの混合ガスで形成されてもよい。 40

気相中には、2種以上の原料モノマーガスまたは2種以上の不活性ガスが含まれていてもよい。また気相中には、他のガス状成分たとえば分子量調節剤としての水素などが含まれていてもよい。

【0028】

また液相は、上記原料モノマーおよび上記不活性媒体のうち、気相を形成しない残余の原料モノマーおよび/または不活性媒体から形成される。

上記原料モノマーおよび上記不活性媒体のうち、常圧下での沸点が-150以上好ましくは-40以上で、かつ350以下であるものは、反応器内で液相で存在しうる。 50

【0029】

具体的に、上記飽和炭化水素のうちでも炭素数1～20好ましくは3～10の炭化水素が挙げられる。

液相中には、2種以上の原料モノマーまたは2種以上の不活性溶媒が含まれていてもよい。

【0030】

またこの液相は生成するポリマーを固体（スラリー）として含有していてもよい。

なお反応器内で液相を形成しうる原料モノマーまたは不活性媒体は、気相を形成しうる原料モノマーまたは不活性媒体に対して、体積比で0.00001～100000好ましくは0.001～10000の量で反応器内に供給することが望ましい。

10

【0031】

触媒は、気液固のいずれの状態でも供給されてもよい。この触媒成分および供給方法については詳細を後述する。

本発明では、供給された諸成分は、反応器内で上述したような気液分離流または気液固分離流を形成し、反応器内の液相または固液相を、該反応器内の原料モノマーおよび/または不活性媒体ガス（以下搬送ガスともいう）からなる気相によって搬送しながら、原料モノマーの重合を行っている。

【0032】

原料モノマー、触媒および不活性媒体を管型反応器内に供給して上記のような分離流を形成する際には、一般には管内の最もガス線速が遅い部分でのガス線速が、0.5～500

20

【0033】

ガス線速は、反応器出口1bでのガス流量（体積）について、温度・圧力補正および気液平衡計算を行い、反応器内のガス流量（体積）に換算した後、反応器内をこのガスのみが流通したものと換算したときのガス流量を、反応器の流れ断面積で除することにより得られる値である。なお反応器出口1bでのガス流量（体積）は、反応器出口1bに気液分離器を接続し、気液分離器のガス排出管から排出されるガス流量を体積流量計で測定して求めることができる。

【0034】

反応器内で上記のような分離流を形成しながら行なわれる重合では、重合圧力が、通常0.1～1000kg/cm²F、好ましくは1.1～100kg/cm²Fさらに好ましくは1.5～80kg/cm²F特に好ましくは1.7～50kg/cm²Fであることが望ましい。この重合圧力は、反応器入口1aでの圧力と反応器出口1bでの圧力との平均値である。

30

【0035】

また重合温度は、通常-50～+300好ましくは-20～+250以下特に好ましくは20～200であることが望ましい。

生成したポリマーは、液相中に溶解してまたは液相中に懸濁した状態で上記搬送ガスにより搬送される。

【0036】

なお反応器内液相中の原料モノマーは重合により消費されることにより、また不活性媒体は重合熱で加熱されることにより、反応器出口1bでは、ポリマーのみからなる液相が形成されることがある。

40

【0037】

反応器出口1bでの液相（ポリマー液）は、通常、ホッパーなどのポリマー分離器6でポリマーと溶媒とを分離した後得られたポリマーを押出機（図示せず）に供給するが、この反応器出口1bでの液相（ポリマー液）は実質的に溶媒を含有していないかまたは極少量しか含有していないので、場合によっては直接押出機に導入することも可能である。

【0038】

液相中の生成ポリマーの濃度は特に限定されないが、たとえば100重量%～35重量%

50

好ましくは90～40重量%の高濃度であってもよく、それより低濃度であってもよい。

【0039】

反応器出口1bでは、上記のようにしてポリマーのみからなるか、あるいは原料モノマーまたは不活性媒体にポリマーが溶解または懸濁してなる液相が得られる。

本発明では、反応器出口1bでのこの液相と気相との流量比(液相/気相)(S/G比)を、体積流量比で、0.00001～100000、好ましくは0.00001～100000、特に好ましくは0.00001～1000としている。

【0040】

上記S/G比(体積流量比)は、反応器入口1aにおいて流量計により測定した原料モノマーおよび不活性媒体の全供給量について、反応器内の温度、圧力に基づいてvan der Waals式、virial式などの状態方程式を用いた温度・圧力補正およびRoultの法則、Redlich-Kister式などを用いた気液平衡計算することにより、反応器内での液相体積流量および気相体積流量を求める。得られた液相体積流量にポリマーの体積流量を加重した値をSとし、上記で得られた気相体積流量をGとして、S/G比(体積流量比)を得ることができる。

10

【0041】

この反応器出口1bでのS/G比は質量流量比であってもよく、質量流量比であるときにはS/G比を、0.00001～5000、好ましくは0.00001～500、特に好ましくは0.00001～50とする。

【0042】

上記S/G比(質量流量比)は、反応器入口1aにおいて流量計により測定した原料モノマーおよび不活性媒体の全供給量について、反応器内の温度、圧力に基づいてvan der Waals式、virial式などの状態方程式を用いた温度・圧力補正およびRoultの法則、Redlich-Kister式などを用いた気液平衡計算することにより、反応器内での液相質量流量および気相質量流量を求める。得られた液相質量流量にポリマーの質量流量を加重した値をSとし、上記で得られた気相質量流量をGとして、S/G比(質量流量比)を得ることができる。

20

【0043】

反応器内の管長方向単位長さ当たりの圧力損失は、一般に5kg/cm²・m以下、好ましくは2kg/cm²・m以下、特に好ましくは1kg/cm²・m以下であることが望ましい。

30

【0044】

本発明では、上記のようにして反応器出口1bから得られる液相の粘度は特に限定されず、広範な粘度範囲の重合液を得ることができる。通常、反応器出口1bでの液相粘度(反応器出口温度における)がその上限で100万poise好ましくは10万poise特に好ましくは5万poiseであるような高粘度ポリマー液(重合液)を得ることができる。またこの液相粘度の下限は特に限定されるものではなく、通常1cp以上、好ましくは10cp以上であればよい。

【0045】

より具体的には、反応器出口1bでの液相粘度すなわち実質的に本発明で製造されるポリマーの粘度(230、せん断速度10sec⁻¹の条件下に測定時)は、1×10²～1×10⁶poiseであることが望ましく、3×10²～1×10⁶poiseの高粘度も好ましく、1×10³poise以上であっても何ら支障がない。

40

この粘度は、毛細式流れ特性試験機(東洋精機製作所(株)製)を用いて、熔融ポリマーのずり応力を測定し、測定されたずり応力を粘度に換算することにより求められる。すなわち熔融ポリマーをずり速度を変えながらキャピラリーから押し出した時の応力を測定し、測定された応力をずり速度により除することにより求められる。

【0046】

反応器内に上記のような分離流を形成し、気相流を搬送ガスとして液相(または固液相)を搬送する本発明の重合方法によれば、液相中の生成ポリマー濃度が高く、高粘度となっても、該高粘度液を反応器内を搬送ガスで容易に搬送することができ、搬送ガス以外の搬

50

送動力を特に必要としない。また本発明では、攪拌設備も必要とせず、動力エネルギー面において優れている。

【0047】

上記重合で用いられる管型反応器は、反応器内に上記のような分離流を形成しうるものであればその断面形状、大きさなどについては特に限定されないが、通常管内径が1～50cm程度、管長が10～500m程度である。管径の異なる反応器を2以上接続してもよい。また管型反応器は、直線状であっても曲線部を有していてもよい。上記管型反応器は、傾斜して設置されてもよいが、通常水平に設置される。

【0048】

上記のような管型反応器を用いて行なわれる重合は、エネルギー効率に優れており、反応熱は容易に除去することができ、反応によっては自然放熱だけで冷却することも可能であるが、反応器の外周部には、熱交換設備を設けることができ、除熱または加熱を必要とする反応に応じて、該設備に熱媒体を流通させて反応熱の除去あるいは反応系の加熱を行なうことが望ましい。

10

【0049】

このような熱交換設備として、たとえばジャケットを設けることができ、反応管の途中での反応温度の変更が可能のように、管型反応器の外周部に必要に応じて複数に分割して設けることができる。

【0050】

重合熱の除去のために気相部あるいは重合液を外部熱交換器で冷却して反応系に循環させてもよい。

20

本発明では、反応管の管長方向の任意の場所にモノマー供給口などを適宜設けて、共重合モノマーなどを供給することができる。このように反応管途中でモノマーを供給すると、種々の共重合成分を有するポリマーを単独の反応器で製造することができる。

【0051】

上記のような重合方法では、種々の重合性モノマーを反応させることができ、目的ポリマーに応じた原料モノマーおよび触媒を特に限定されることなく用いることができる。

【0052】

本発明では、原料モノマーとしてたとえばオレフィンを用いることができる。オレフィン重合では、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、1-ドデセン、ノルボルネン、テトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセンなどの炭素数2～20の直鎖状、分岐状、環状オレフィン類を単独重合あるいは共重合させることができる。またオレフィン類と非共役ジエンとを共重合させてもよく、たとえば5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロピリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどの環状ジエン、1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,7-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状非共役ジエンを共重合させることができる。

30

【0053】

さらにオレフィンと、たとえばスチレンなどの $CR_2=CR-Ph$ で示されるビニリデン芳香族モノマー類とを共重合させてもよい。(Rはそれぞれ独立に水素またはメチルであり、Phはフェニル基またはp-アルキル置換フェニル基であり、これらはハロゲン置換基を有していてもよい。)

40

本発明では、上記スチレンなどのビニリデン芳香族モノマー類を重合させてもよい。また本発明で用いられる触媒は、重合に供されるものであればいずれでもよいが、触媒の一例として上記のようなオレフィン類を重合させる際には、たとえば下記のような遷移金属触媒成分と、助触媒成分とからなるオレフィン重合用触媒が好ましく用いられる。

【0054】

遷移金属触媒成分としては、周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属化合物[A]が用いられ、この遷移金属化合物は、たとえば下記式(i)で示される。

50

$M L x \quad \dots (i)$

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る。
Lは遷移金属に配位する配位子であり、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~30の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、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)である。xは遷移金属の原子価である。

【0055】

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る。

炭素数1~30の炭化水素基としては、具体的に、

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、シクロペンタジェニル基などのアリアル基、

ベンジル基、ネオフィル基などアラルキル基などが挙げられる。

【0056】

シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基は、その一部がハロゲン原子、アルキル基、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

また炭化水素基が、シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基であり、かつ複数配位している場合には、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基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、ジフェニルシリレン、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

【0057】

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る。

これら化合物を2種以上組み合わせ用いてもよく、また炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。

【0058】

上記のような遷移金属化合物は固体状で重合系に供することができ、たとえば上記遷移金属化合物を粒子状担体化合物と接触させて、粒子状担体化合物とともに用いることができる。担体化合物としては、具体的に、SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、MgO、ZrO₂、CaO、TiO₂、ZnO、Zn₂O、SnO₂、BaO、MgCl₂、NaClなどの無機化合物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂を用いることができる。担体は2種以上組み合わせ用いることもできる。なおこの粒子状担体化合物は、遷移金属化合物との接触過程において粒子状に形成されてもよい。これらのうちでも、とくにMgCl₂、SiO₂が好ましい。

【0059】

またオレフィン重合用触媒を形成する助触媒成分としては、

[B]有機アルミニウム化合物、有機アルミニウムハロゲン化合物、アルミニウムハロゲン化合物、有機ホウ素化合物、有機ホウ素オキシ化合物、有機ホウ素ハロゲン化合物、ホウ素ハロゲン化合物および有機アルミニウムオキシ化合物から選ばれる化合物が用いられる。

【0060】

このような化合物群[B]は、上記のうち有機アルミニウムオキシ化合物を除いては具体的に下記式(ii)で示される。

$B R x \quad \dots (ii)$

式中Bは、アルミニウム原子あるいはホウ素原子であり、xはアルミニウムまたはホウ素の原子価である。

【0061】

式(ii)で示される化合物が、有機アルミニウム化合物あるいは有機ホウ素化合物の場合に

10

20

30

40

50

は、Rは炭素数1～30のアルキル基であり、
アルミニウムハロゲン化合物あるいはホウ素ハロゲン化合物の場合には、Rはハロゲン原子であり、
有機アルミニウムハロゲン化物あるいは有機ホウ素ハロゲン化物の場合には、Rは炭素数1～30のアルキル基とハロゲン原子との両者である。

【0062】

上記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1～30のアルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基などが挙げられる。

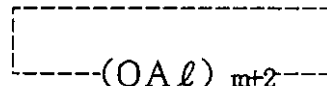
また有機アルミニウムオキシ化合物は、具体的には下記式(iii)または(iv)で示される。

【0063】

【化1】



(iii)



(iv)

10

20

【0064】

これら式において、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、mは2以上、好ましくは5～40の整数である。

上記アルミノキサンは、式(OAl(R¹))で示されるアルキルオキシアルミニウム単位(R¹は上記Rと同様の基)と、式(OAl(R²))で示されるアルキルオキシアルミニウム単位(R²はR¹と異なる上記Rと同様の基)との混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

【0065】

またアルキルオキシアルミニウム単位中のRは、一部であれば、ハロゲンまたは水素アルコキシ基、アリーロキシ基、水酸基であってもよい。

これら化合物を2種以上組み合わせて用いてもよく、また炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。

30

【0066】

上記のような遷移金属化合物触媒成分と助触媒とを適宜組合わせたオレフィン重合用触媒としては、具体的に、チーグラ系触媒、メタロセン系触媒、バナジウム系触媒などが挙げられる。

【0067】

オレフィン重合用触媒は、上記のような遷移金属触媒成分[A]と助触媒成分[B]とともに必要に応じて電子供与体含有していてもよい。電子供与体としては、たとえばエーテル化合物、カルボニル化合物、アルコキシ化合物などを用いることができる。

40

【0068】

本発明では、上記のような触媒成分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用いることもできる。具体的には、上記のような遷移金属触媒成分と、助触媒成分とからなる触媒に、該遷移金属触媒成分1g当たり50～5000g、好ましくは300～3000gの量でオレフィンを予備重合させた予備重合触媒を用いることが好ましい。予備重合される遷移金属触媒成分は、通常上記したような粒子状担体化合物に担持されていることが好ましい。予備重合時には、必要に応じて電子供与体を用いることもできる。

【0069】

予備重合されるオレフィンとしては、前述した重合原料(本重合)オレフィンと同様のものを挙げることができ、予備重合オレフィンは本重合オレフィンと同一であっても異なっ

50

ていてもよい。また2種以上のオレフィンを予備重合させることもできる。

【0070】

予備重合は、上記のような量でオレフィンを予備重合させること以外、特にその方法は限定されず、公知の予備重合方法を広く利用して行うことができる。

たとえば予備重合はオレフィンが液状となる状態で行うこともできるし、また不活性溶媒の共存下で行うこともでき、さらには気相条件下で行うことも可能である。このうち不活性溶媒の共存下、該不活性溶媒に予備重合オレフィンおよび各触媒成分を加え、比較的温和な条件下で予備重合を行うことが好ましい。この際、生成した予備重合体が重合媒体に溶解する条件下に行なってもよいし、溶解しない条件下に行なってもよいが、溶解しない条件下に行うことが好ましい。

10

予備重合は、通常約 - 20 ~ + 100 好ましくは約 - 20 ~ + 80 さらに好ましくは - 10 ~ + 60 で行なうことが望ましい。

また予備重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれにおいても行うことができる。

【0071】

予備重合における触媒成分の濃度は、触媒成分の種類によっても異なるが、遷移金属触媒成分の濃度は、重合容積1リットル当り、遷移金属原子換算で、通常約0.001~5000ミリモル好ましくは約0.01~1000ミリモル特に好ましくは0.1~500ミリモルであることが望ましい。

助触媒成分は、遷移金属触媒成分中の遷移金属原子1モル当り、通常約0.1~1000モル好ましくは約0.5~500モル特に好ましくは1~100モルの量で用いることができる。

20

予備重合時には、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

予備重合触媒が懸濁状態で得られる場合には、予備重合触媒を懸濁状態のまま反応器内に供給することもできるし、懸濁液から予備重合触媒を分離して供給することもできる。

【0072】

上記のような予備重合触媒の粒径は、10 μ m以上、好ましくは50~500 μ mであることが望ましい。

本発明では、反応器内に予備重合触媒を供給する際には、予備重合触媒に加えて助触媒成分を供給することができる。またこの助触媒成分を供給しなくてもよいこともある。

【0073】

前述したように本発明では、反応器内の液相を、該反応器内の気相流によって搬送しながら原料モノマーの重合を行っており、この際上記のような量でオレフィンが予備重合された触媒を用いると、反応器内に供給された触媒を有効に利用することができる。

30

なお触媒粒径が小さいと、反応器内に供給された触媒が気相流によりショートパスして触媒能力を十分に発現できないことがある。

【0074】

また本発明では、上記のような遷移金属触媒成分または予備重合触媒と、助触媒成分とからなるオレフィン重合用触媒を反応器内に供給するに際して、該助触媒成分を予め不活性溶媒と混合して不活性溶媒とともに反応器内に供給することが好ましい。

【0075】

この助触媒成分と混合される不活性溶媒としては、前記反応管内に供給される不活性溶媒と同様のものが挙げられ、これらは同一であることが好ましい。

40

助触媒成分と不活性溶媒との予備混合は、助触媒成分と不活性溶媒とが均一に混合されるように行われ、具体的に不活性溶媒に助触媒成分を添加して、5~60の温度で、0.5~24時間攪拌して行われる。この予備混合時には、不活性溶媒は助触媒成分1gに対して、250~2.5 $\times 10^7$ mlの量で用いられることが望ましい。

この予備混合は、バッチ式あるいは連続式いずれで行ってもよい。

【0076】

このように助触媒成分を不活性溶媒と予備混合して反応器内に供給すると、助触媒成分が十分に反応系に分散するので、反応器内に供給された助触媒成分を有効的に利用すること

50

ができる。このため反応に必要な最小限の量（計算値）にほぼ相当するような量を反応器内に供給すればよくなる。

なお助触媒成分を過剰量で反応器内に供給すると、遷移金属触媒成分の活性低下を招いて、遷移金属当たりの重合活性が低下することもある。

【0077】

本発明では、生成するポリオレフィンの分子量を重合温度などの重合条件、あるいは分子量調節剤（水素など）の使用量を変更することにより調節することができる。

本発明により、たとえばエチレンと炭素数6程度以上の α -オレフィンとを共重合させたときには、分子量分布の広いエチレン \cdot α -オレフィンエラストマーを製造することができる。

10

【0078】

上記のような本発明に係る重合方法は、特に密度が、 $0.800 \sim 1.100 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.820 \sim 1.080 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.830 \sim 1.050 \text{ g/cm}^3$ であるポリマーの製造に適している。

また本発明で得られるポリマーの弾性率は、 $1 \sim 1 \times 10^4 \text{ MPa}$ 、好ましくは $2 \sim 5 \times 10^3 \text{ MPa}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 3 \times 10^3 \text{ MPa}$ であることが望ましい。

このポリマーの弾性率はいわゆる曲げ弾性率と称されるものであって、ASTM C790に準拠して、厚さ2mmの試験片を用いて、スパン間32mm、曲げ速度5mm/分の条件下に測定されるものである。

【0079】

【発明の効果】

上記のように管型反応器内に気液分離流または気液固分離流を形成しながら重合を行なう本発明の重合方法によれば、特に優れた熱効率で重合を行なうことができ、たとえば発熱量の大きい反応であっても反応器ジャケットのみで除熱することも可能である。

20

【0080】

また反応器内の流動方向に連続的な気相を有する分離流とし、該気相流により液相を搬送させているので、生成ポリマーが溶解して液相が高粘度溶液となっても、反応器内で管詰まりしにくく、搬送ガスだけで反応管内を搬送させることができる。したがって循環ポンプなどの搬送動力を別途付設する必要がなく、また高粘度溶液を攪拌する必要もないので、少ない動力エネルギーで重合を行なうことができる。

30

【0081】

さらに反応器出口1bでの液相（ポリマー液）は、実質的に溶媒を含有していないかまたは極少量しか含有しておらず、ポリマーの乾燥設備を大幅に簡略化することができ、場合によっては直接押出機に導入することも可能であり、溶媒リサイクル工程を簡略化することもできる。

【0082】

上記のように本発明では、簡便な反応装置を用いるとともに、大型攪拌機、乾燥設備、高圧圧縮設備などの特に大規模な付帯設備を必要とせず、低い装置コストで上記重合を行うことができるとともに、製造されるポリマーの粘度、融点などの制約が少ない。

【0083】

また管長方向に対して任意の温度制御が容易に行うことができ、さらに管長方向に対して任意の位置でモノマーを供給することができるので、単独の管型反応器により種々の物性を有するポリマーを製造することが可能である。

40

【0084】

【実施例】

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお実施例において、S/G比（体積流量比）は下記のように求めた。

反応器にフィードした原材料（モノマー、溶媒を含む）の量、組成をもとに、反応器内の温度、圧力状態における気液平衡を公知のRedlich-Kister状態式により計算することで、

50

原材料の液 / ガス体積流量比 (S / G 比) を算出した。

液流量については、反応器出口 1 b からのポリエチレンの流量を加重した後、この値について先のガス流量で除することにより体積流量比による S / G 比とした。

また以下の実施例で得られたポリエチレンの M I は、A S T M D 1 2 3 8 に準拠して、1 9 0 、 2 . 1 6 kg 荷重下で測定した値である。

【 0 0 8 5 】

【 実施例 1 】

管型反応器 (1/2 B × 4 0 m の鋼管) 内に、原料モノマー、チタン系チーグラール系予備重合触媒 (遷移金属化合物触媒成分 1 g あたり 2 0 0 0 g のエチレンを予備重合した触媒) 、アルキルアルミニウムおよび n-デカンを供給して、下記の条件下に原料モノマーであるエチレンと炭素数 6 の α -オレフィン (4-メチル-1-ペンテン) とを共重合させた。

【 0 0 8 6 】

エチレン / α -オレフィン / n-デカン = 8 3 / 1 1 / 6 (モル比)

ガス線速 (反応器入口) = 3 0 m / sec 、

反応温度 = 1 7 0 、

反応圧力 = 1 6 kg / cm² · F

S / G 比 (体積流量比) = 1 . 3 × 1 0⁻³

S / G 比 (質量流量比) = 0 . 0 5

液相 (ポリマー液) 濃度 (反応器出口) = 8 0 重量 %

液相 (ポリマー液) 粘度 (反応器出口) = 1 0 0 0 poise

上記重合では、反応管中に気液分離流が形成されていた。

【 0 0 8 7 】

上記の重合により、反応器出口において、予備重合触媒中の遷移金属化合物触媒成分 1 g あたりの重合量が 1 9 0 0 0 0 g であり、品質の良好なポリエチレンが 0 . 5 kg / hr の流量で得られた。

得られたポリエチレンの M I は 5 g / 10 分であり、密度は 0 . 9 5 g / cm³ であった。

【 0 0 8 8 】

上記重合では、反応器ジャケットによる冷却のみで反応熱を除去することができた。

また生成したポリエチレンから重合溶媒を除去するために反応器とは別に装置設備を用いる必要はなかった。

【 0 0 8 9 】

【 実施例 2 】

重合条件を下記のように変えた以外は実施例 1 と同様にして重合を行なった。

エチレン / α -オレフィン / n-デカン = 7 1 / 2 2 / 6 (モル比)

ガス線速 (反応器入口) = 5 m / sec 、

反応温度 = 1 5 5 、

反応圧力 = 1 1 kg / cm² · F

S / G 比 (体積流量比) = 1 . 0 × 1 0⁻⁴

S / G 比 (質量流量比) = 0 . 0 0 5

液相 (ポリマー液) 濃度 (反応器出口) = 8 0 重量 %

液相 (ポリマー液) 粘度 (反応器出口) = 1 0 0 poise

上記重合では、反応管中に気液分離流が形成されていた。

【 0 0 9 0 】

上記の重合により、反応器出口において、遷移金属化合物触媒成分 1 g あたりの重合量が 4 0 0 0 0 0 g であり、品質の良好なポリエチレンが 0 . 1 kg / hr の流量で得られた。

得られたポリエチレンの M I は 3 5 g / 10 分であり、密度は 0 . 8 9 g / cm³ であった。

【 0 0 9 1 】

上記重合では、反応器ジャケットによる冷却のみで反応熱を除去することができた。

また生成したポリエチレンから重合溶媒を除去するために反応器とは別に装置設備を用いる必要はなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 2 】

【 実施例 3 】

管型反応器（1/2B × 2.5 m + 5/6B × 1.5 mの鋼管）内に、原料モノマー、実施例 1 と同様の予備重合触媒、アルキルアルミニウムおよびn-デカンを供給して、下記の条件下に原料モノマーであるエチレンを重合させた。

【 0 0 9 3 】

エチレン / n-デカン = 8.1 / 1.9 (モル比)

ガス線速 (反応器入口) = 1.5 m / sec、

反応温度 = 160、

反応圧力 = 8 kg / cm² · F

S / G比 (体積流量比) = 3.5 × 10⁻⁵

S / G比 (質量流量比) = 0.0035

液相 (ポリマー液) 濃度 (反応器出口) = 80 重量%

液相 (ポリマー液) 粘度 (反応器出口) = 500 poise

10

【 0 0 9 4 】

上記重合では、反応管中に気液分離流が形成されていた。

上記の重合により、反応器出口において、遷移金属化合物触媒成分 1 g あたりの重合量が 1.46000 g のポリエチレンが得られた。

得られたポリエチレンの M I は 1.0 g / 10分であり、密度は 0.96 g / cm³ であった。

【 0 0 9 5 】

上記重合では、反応器ジャケットによる冷却のみで反応熱を除去することができた。

また生成したポリエチレンから重合溶媒を除去するために反応器とは別に装置設備を用いる必要はなかった。

20

【 0 0 9 6 】

【 実施例 4 】

実施例 3 において、アルキルアルミニウムと、該アルキルアルミニウム 1 mg に対して、90 ml の量の n-デカンとを、室温で 1 時間 (滞留時間) で予備混合して反応器に供給した以外は、実施例 3 と同様にしてエチレンを重合させた。

すなわち管型反応器 (1/2B × 2.5 m + 5/6B × 1.5 mの鋼管) 内に、原料モノマー、実施例 1 と同様の予備重合触媒、およびアルキルアルミニウムと n-デカンとの予備混合物を供給して、下記の条件下に原料モノマーであるエチレンを重合させた。

30

【 0 0 9 7 】

エチレン / n-デカン = 8.1 / 1.9 (モル比)

ガス線速 (反応器入口) = 1.5 m / sec、

反応温度 = 160、

反応圧力 = 8 kg / cm² · F

S / G比 (体積流量比) = 3.5 × 10⁻⁵

S / G比 (質量流量比) = 0.0035

液相 (ポリマー液) 濃度 (反応器出口) = 80 重量%

液相 (ポリマー液) 粘度 (反応器出口) = 500 poise

40

上記重合では、反応管中に気液分離流が形成されていた。

【 0 0 9 8 】

上記の重合により、反応器出口において、遷移金属化合物触媒成分 1 g あたりの重合量が 2.93000 g でかつ品質の良好なポリエチレンが、0.8 kg / hr の流量で得られた。

得られたポリエチレンの M I は 2 g / 10分であり、密度は 0.96 g / cm³ であった。

【 0 0 9 9 】

上記重合では、反応器ジャケットによる冷却のみで反応熱を除去することができた。

また生成したポリエチレンから重合溶媒を除去するために反応器とは別に装置設備を用いる必要はなかった。

【 0 1 0 0 】

50

【比較例 1】

従来の液相流のチューブ型（管型）反応器では、製品品質を維持するために重合液の混合性を確保する必要がありポリマー濃度を20重量%以下とした。

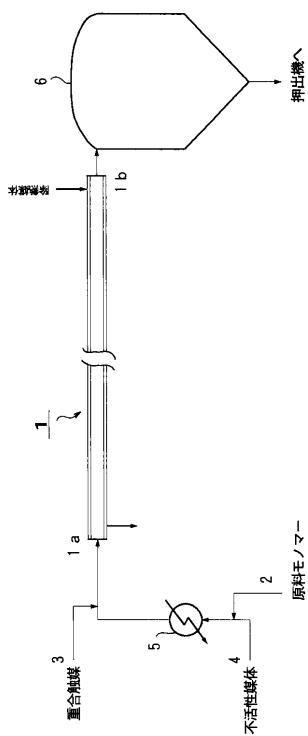
そのため、反応器の下流には重合溶媒を除去するための設備が必要となった。

【図面の簡単な説明】

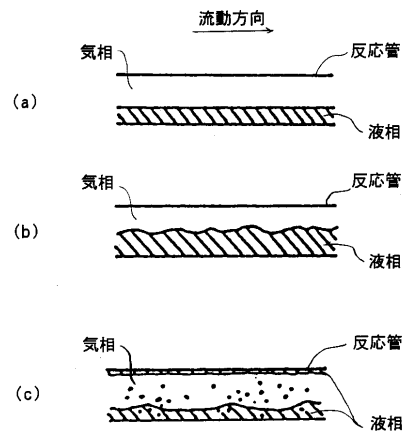
【図 1】本発明に係る重合方法の態様例を模式的に示す。

【図 2】本発明において、反応器内で形成される気液分離流の流動様式を示す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平04 - 258606 (JP, A)
特開昭56 - 093701 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 2/00-2/60