

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4174425号  
(P4174425)

(45) 発行日 平成20年10月29日(2008.10.29)

(24) 登録日 平成20年8月22日(2008.8.22)

(51) Int.Cl.	F 1
C08F 2/34 (2006.01)	C08F 2/34
C08F 4/654 (2006.01)	C08F 4/654
C08F 10/00 (2006.01)	C08F 10/00 510

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-560066 (P2003-560066)
(86) (22) 出願日	平成14年12月19日 (2002.12.19)
(65) 公表番号	特表2005-514499 (P2005-514499A)
(43) 公表日	平成17年5月19日 (2005.5.19)
(86) 國際出願番号	PCT/US2002/040939
(87) 國際公開番号	W02003/059966
(87) 國際公開日	平成15年7月24日 (2003.7.24)
審査請求日	平成17年11月15日 (2005.11.15)
(31) 優先権主張番号	60/345,255
(32) 優先日	平成14年1月3日 (2002.1.3)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	507303398 イネオス・ユースエイ・エルエルシー アメリカ合衆国イリノイ州60532, リ ール, ワレンヴィル・ロード 3030
(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(74) 代理人	100096013 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二重供与体触媒系を用いる気相オレフィン重合

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 1 種のオレフィンモノマーが、マグネシウムハライド担持チタン含有成分と有機アルミニウム成分と少なくとも 2 種の外部電子供与体成分とを含む触媒系と接触し、該触媒系成分は、栓流反応器に対して軸方向に沿って位置づけられた注入ポイントから添加される、栓流反応器内でのオレフィン重合のための気相プロセスであって、

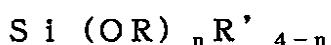
第 1 の外部供与体成分を、担持遷移金属含有成分の注入ポイントに対して軸方向で近接する注入ポイントにて反応器に添加する工程と、

少なくとも 1 種の第 2 の外部供与体成分を、該第 1 の外部供与体成分の注入ポイントから軸方向下流側で該反応器に添加する工程と、  
を備えるプロセス。

## 【請求項 2】

前記第 1 の外部電子供与体化合物及び第 2 の外部電子供与体化合物は、式

## 【化 1】



(式中、R 及び R' は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> アルキル基及びシクロアルキル基から独立に選択され、n = 1 ~ 4 である)

を有する有機シリコン化合物であり、該第 2 の外部電子供与体は該第 1 の外部電子供与体よりも立体規則性である、請求項 1 に記載のプロセス。

**【請求項 3】**

前記第1の外部電子供与体化合物及び第2の外部電子供与体化合物は、テトラエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、イソブチルイソプロピルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、及びオクチルトリエトキシシランからなる群より選択される、請求項2に記載のプロセス。

**【請求項 4】**

前記第1の外部電子供与体はテトラエトキシシランであり、前記第2の外部電子供与体はジシクロペンチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン又はイソブチルイソプロピルジメトキシシランである、請求項1に記載のプロセス。10

**【請求項 5】**

少なくとも1種のオレフィンモノマーが、マグネシウムハライド担持チタン含有成分と有機アルミニウム成分と少なくとも2種の外部シリコン含有電子供与体成分とを含む触媒系と接触し、該触媒系成分は、栓流反応器に軸方向に沿って位置づけられた注入ポイントから添加される、筒状水平サブ流動攪拌床栓流反応器内でのオレフィン重合のための気相プロセスであって、

第1の外部供与体成分を、担持遷移金属含有成分の注入ポイントに対して軸方向に近接する注入ポイントにて反応器に添加する工程と、20

第1の電子供与体よりも立体規則性である少なくとも1種の第2の外部供与体成分を、第1の外部供与体成分の注入ポイントから反応器の長さの少なくとも25%軸方向下流側にて反応器に添加する工程と、

を含むプロセス。

**【請求項 6】**

前記第1の外部電子供与体はテトラエトキシシランであり、前記第2の外部電子供与体はジシクロペンチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン又はイソブチルイソプロピルジメトキシシランである、請求項5に記載のプロセス。30

**【請求項 7】**

前記第2の外部供与体成分の注入ポイントは、前記第1の外部供与体成分の注入ポイントから反応器の長さの少なくとも25%下流側の位置にある、請求項1~6のいずれか1項に記載のプロセス。

**【請求項 8】**

前記第2の外部供与体成分の注入ポイントは、前記第1の外部供与体成分の注入ポイントから反応器の長さの25%~75%下流側にある、請求項1~6のいずれか1項に記載のプロセス。

**【請求項 9】**

オレフィンモノマーの少なくとも95モル%は、プロピレンである、請求項1~8のいずれか1項に記載のプロセス。40

**【請求項 10】**

プロピレンは、少量のエチレン、C<sub>4</sub><sup>+</sup>-オレフィン又はこれらの混合物と重合される、請求項1~8のいずれか1項に記載のプロセス。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、オレフィン重合に関し、特に、高度に立体規則性のポリプロピレンホモポリマー及びポリプロピレンコポリマーを含み、改良されたメルトフローレート、よって適切な加工特性を有するポリオレフィンを製造する改良された方法に関する。さらに特に、本発明は、複数の外部電子供与体が用いられて、広くなった分子量分布及びメルトフローレ50

ートを有する高度に立体規則性であるオレフィンポリマー及びコポリマーを提供する、単一の水平方向に配設された反応器内で行われるオレフィン重合のための改良された蒸気相プロセスに関する。

#### 【背景技術】

##### 【0002】

ポリプロピレン(PP)の製造のためのプロセス技術は、触媒技術の改良と共に、不活性炭化水素希釈剤を用いる複雑なスラリープロセスから、液体プロピレン希釈剤を用いる単純なバルクプロセスへと、さらにはより単純な気相プロセスへと発展してきた。

##### 【0003】

これらのプロセスにおいて慣用的に用いられている重合触媒は、一般にチーグラーナッタ型触媒である。典型的な触媒系は、高活性マグネシウムハライド担持遷移金属含有成分と、アルミニウムアルキル成分と、好ましくは外部修飾剤又は電子供与体成分と、を含む。

##### 【0004】

典型的なチーグラーナッタ重合により形成されたプロピレンのホモポリマー及びコポリマーの物理特性は、典型的には、ポリマー自身の立体規則性に依存する。高度に立体規則性であるポリマーは、結晶性であり、望ましく高い曲げ率を有し、高い融点を示す。チーグラーナッタ触媒への種々の電子供与体物質の添加は、プロピレンホモポリマー及びコポリマーにおける立体規則性の程度に影響することが知られている。一般に、例えば塩化マグネシウム担持チタン系触媒などのチーグラーナッタ触媒は、任意の数の電子供与体物質との組み合わせで用いることができ、電子供与体物質の各々は特定レベルの立体規則性及びメルトフローレート(MFR)制御を誘導するであろう。

##### 【0005】

特定の触媒系で製造されたポリオレフィンの分子量、したがってMFRは、典型的には反応器内の水素レベルにより調整される。電子供与体の特性の一つは、所与の電子供与体の立体規則能と水素応答性が、直接且つ反比例することである。立体規則性と水素応答性の間のこの関係は、ある問題を呈する。高度に立体規則性である供与体が用いられる場合、特定の用途に通常望ましい範囲内にある分子量及びMFRを有するポリオレフィン(例えばポリプロピレン)を製造するために、高い反応器水素レベルを用いることが必要である。より水素応答性で、より低い立体規則性の供与体は、低い水素レベルでは等価なMFRを有するポリプロピレンを提供するであろうが、プロピレンは立体規則性が低くなり、非晶質ポリプロピレン含量が増加するであろう。ゆえに、水素分圧が制限されるプロセスにおいては、最終的に到達可能なMFRは、電子供与体の選択により決定され、これは転じて最終的な生成物におけるポリプロピレン立体規則性のレベルを決定する。

##### 【0006】

ホモポリマー組成物が2種の異なる電子供与体物質の逐次的添加によって制御されるオレフィン重合プロセスは、当該分野で開示されている。このようなプロセスは、直列に接続された2種の重合反応器を用いて行われる。ホモポリマーは、第1の電子供与体を含むチーグラーナッタ触媒系で第1の反応器内で製造され、第2の反応器に送られ、ここで第2の電子供与体が添加される。よって、第2の反応器内の触媒は2種の供与体の混合物を含むであろうが、より立体規則性である供与体が製造物の組成を制御するであろう。よって、第2の供与体は、第1の電子供与体物質よりも、より立体規則性であるように選択されるであろう。各反応器内の水素レベル、よって各重合工程の生成物に対するMFRは、所望により別異に制御されるかもしれない。

##### 【0007】

この態様での2種の供与体の逐次的使用は、ホモポリマー成分の広範な分子量分布と広範な組成分布とを有するホモポリマー生成物の混合物を提供する。ホモポリマーのMFRは、別々に製造された供与体生成物の重みつき平均を含む混合物に対して予想されるであろうMFRに実質的になるであろう。しかし、生成物特徴は、より立体規則性である第2の供与体単独の存在下で形成されたホモポリマーの特徴に近いであろう。つまり、得られ

10

20

30

40

50

るホモポリマーの結晶性及び曲げ率は、2種の独立の供与体生成物の重みつき平均から予想されるよりも高い。

#### 【0008】

チーグラーナッタ触媒系及び複数の外部供与体を用いる従来技術の重合プロセスを行うために、別個の反応器が用いられる。単一の反応器内で行われる場合には、溶液中又はバルク中であろうと、又は連続的攪拌タンク反応器もしくは流動床プロセスとしての気相中であろうと、生成物組成は、より立体規則性である外部供与体（優性ドナーとも呼ばれる）によって制御される。例えば、米国特許U. S. Patent No. 6,111,039明細書に開示されているように、2種の外部供与体の混合物を用いる単一の攪拌反応器内で行われるバルク液体重合は、10%程度の少量の優性ドナーが存在する場合であっても、優性ドナー単独を用いて得られたものと非常に近い分子量分布及びメルトフローレートを有するポリマーを製造する。より立体規則性である供与体は、水素応答性が低い。よって、このような供与体が存在する場合には、分子量を制御するために、より高い反応器水素レベルが必要である。よって、これまでには、所望の分子量分布を有するより低い立体規則性の供与体の生成物の所望のレベルを含む生成物混合物を得るために、別個の反応器を用いることが必要であった。米国特許U. S. Patent No. 6,111,039及びPCT国際公開公報WO 99/20663には、オレフィン重合プロセスの異なるステージにおいて、異なる供与体を用いることが記載されている。

#### 【0009】

複数の電子供与体の使用は、プロピレン重合における立体規則度、分子量分布及びMFRの制御を可能とするが、所望の結果を達成するための複数の反応器を用いる必要性はエネルギー消費を増加させ、製造コストを上昇させ、機器及び設備における多額の投資を必要とする。よって、高い立体規則性と一緒に、改良されたメルトフローレート及び分子量分布を有するプロピレンホモポリマー及びプロピレンコポリマーを含むポリオレフィンを提供するためのオレフィン重合の単一反応器プロセスは、顕著な利点を提供し、当該分野における実質的な改良になるであろう。

#### 【発明の開示】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

改良されたチーグラーナッタオレフィン重合プロセスは、外部供与体として複数の電子供与体を用い、立体規則度、分子量分布及びメルトフローレート（MFR）の制御を伴い单一の重合反応器内で行うことができ、高度に立体規則性であるプロピレンホモポリマー及びプロピレンベースコポリマーを提供する。一般に、プロセスは、水平サブ流動攪拌床気相反応器内で行われ、特に実質的な栓流反応器条件下で運転され、供与体は反応器ストリーム内の別個のポイントにて添加されるように記載される。好ましくは、このような外部供与体2種を用いて、第2の供与体は初期又は第1の外部供与体物質よりも立体規則性であるように選択される。

#### 【0011】

本発明は、さらに、広範な分子量分布及び高いメルトフローレートを有する高度に立体規則度であるポリプロピレンホモポリマー及びポリプロピレンコポリマーに関するものとして記載され特徴づけられる。

#### 【好ましい実施形態の記載】

#### 【0012】

一般に、本発明によるオレフィンの気相重合の改良されたプロセスは、オレフィンモノマーの蒸気相重合、典型的には等圧重合にとって有用な気相栓流反応器内で、重合性オレフィンモノマー又はモノマー混合物をチーグラーナッタ重合触媒系と接触させることを含む。

#### 【0013】

気相又は蒸気相オレフィン重合プロセスは、"Polypropylene Handbook", pp. 292-298, Hanser Publications, NY (1996)に一般的に開示されており、"Simplified Gas-Phase P

10

20

30

40

50

olypropylene Process Technology" Petrochemical Review, March, 1993に、より充分に記載されている。気相反応器プロセスは、米国特許U. S. Patent No. 3,957,448; 3,965,083; 3,971,786; 3,970,611; 4,129,701; 4,101,289; 3,652,257; 4,003,712; 4,287,327; 4,130,699及び4,921,919明細書に記載されている。

#### 【0014】

プロセス分野において一般に理解されているように、用語「栓流反応器」とは、フローストリームを実質的に横断する方向にのみ混合が生じるように、ある流速にて混合を強制しない連續流体流れプロセスを行わせるための反応器である。特に粒子状成分が存在する場合には、プロセスストリームの攪拌が望ましいかもしれない。攪拌をする場合には、逆混合が実質的でないような態様で攪拌は行われる。完全な栓流は、達成され得ない。なぜなら、拡散は常にいくらかの混合を導き、プロセスフローレジムは層流ではなく乱流となるからである。実際には完全な栓流状態が達成されないので、栓流反応器は、時々、実質的に栓流状態下で運転すると記載される。一般には、栓流反応器は、水平方向又は垂直方向に配設されてもよく、幅広であるよりは縦長であり（横方向に対する縦方向の比率は1よりも大きく、好ましくは2よりも大きい）、プロセスストリームの前部に位置づけられた端部は反応器ヘッド又は前端部と呼ばれ、出口又は取り出し口は反応器の対向端部すなわち後端部に位置づけられている。10

#### 【0015】

用語「気相重合」又は「蒸気相重合」とは、1種又は複数種のモノマーが反応器内で気體状態から重合されるプロセスを意味する。20

一般に、本発明の実施に用いられる好ましい反応器システムは、攪拌型水平方向配置栓流反応容器を含み、この反応容器にはオレフィンモノマー及び触媒成分を添加することができ、且つ形成するポリマー粒子の床を含み、このポリマー粒子は機械的攪拌装置により攪拌される。所与の容積を有する反応器の栓流特性は、D（直径）に対するL（長さ）比を増加することにより改良される。よって、栓流反応容器は、L : D比が少なくとも2 : 1であり、より好ましくは約3 : 1 ~ 約6 : 1である筒状水平方向サブ流動気相反応器であることがより好ましい。

#### 【0016】

攪拌装置は、反応器に含まれるポリマー床全体の緩慢で規則的な転回を与えるが、粒子の顕著な後方移動又は前方移動を生じさせないように設計される。反応器内で連続的に生成されるポリマー固体は、攪拌の結果としてではなく、反応器床内のポリマー集積に本質的に起因して、反応器の長さ方向を横断して、出口に至る。攪拌は、ポリマー床のより細かい粒子が床の上方の空間に多量に跳ね上がることがないように、液体、固体及び氣体の間の所望の熱移動及び物質移動を提供するよう十分であるようにすべきである。このような反応器システムは、従来技術、例えば米国特許U. S. Patent No. 4,101,289明細書により完全に記載されている。30

#### 【0017】

このようなプロセスに使用するための従来技術に開示されたチーグラーナッタ触媒系は、遷移金属化合物成分及び助触媒成分、好ましくは有機アルミニウム化合物を含む。場合によっては、触媒系は、少量の触媒修飾剤及び電子供与体を含み得る。典型的には、触媒／助触媒成分は、プロセスストリームの前部に位置づけられている反応容器内の1個以上のバルブ制御ポートを通して、一緒に又は別個に添加される。触媒成分は、単一の供給ラインを通してプロセスに添加されてもよく、より好ましくは、供給ライン内の栓塞を防止するために異なる孔を通して別個に注入されてもよい。40

#### 【0018】

オレフィンモノマーは、未反応モノマーがオフガスとして除かれ、部分的に凝縮され、新しい供給モノマーと混合され、反応容器に注入される再循環氣体及び急冷液体系を通して、反応器に提供されてもよい。水素は、分子量を制御するために添加されてもよい。急冷液体は、温度を制御するために、プロセスストリームに注入される。プロピレン重合において、急冷液体は液体プロピレンであってもよい。他のオレフィン重合において、急冷50

液体は、プロパン、ブタン、ペンタン又はヘキサンなど、好ましくはイソブタン又はイソペンタンなどの液体炭化水素であってもよい。用いられる特定の反応器システムに依存して、急冷液体は、ポリマー粒子の床の上方又は床内で、反応容器に注入されてもよい。

#### 【0019】

さらに、触媒系成分として有用な遷移金属化合物は、通常、周期律表のIVB、VB及びVIB属（新しいIUPAC命名法では4、5及び6属）の化合物である。好ましくは、遷移金属化合物は、固体チタン含有化合物である。気相プロセスに慣用的に用いられている重合触媒系は、高活性担持固体チタンベース触媒成分、トリアルキルアルミニウム活性化剤又は助触媒成分、及び外部修飾剤又は供与体成分を含む。別々では、触媒成分は不活性である。よって、触媒及び活性化剤成分は、プロピレンに懸濁されていて、供給ライン中でポリマー形成を開始せず、別個のストリームとして反応器に供給されてもよい。適切な固体担持チタン触媒系は、米国特許U. S. Patent No. 4,866,022、4,990,479、5,159,021明細書に記載されている。概略としては、チタンベース担持チーグラーナッタ触媒は、（1）ジアルコキシマグネシウム化合物を、周囲温度にて液体である芳香族炭化水素中に懸濁させ、（2）ジアルコキシマグネシウム-炭化水素組成物をチタンハライドと接触させ、及び芳香族ジカルボン酸のジエステルと接触させ、（3）工程（2）で得られた官能基化ジアルコキシマグネシウム-炭化水素組成物を追加のチタンハライドと接触させる、ことにより得ることができる。10

#### 【0020】

本明細書に記載されている触媒成分の化学構造は現在知られていないが、成分は、好ましくは約1～約6wt%のチタン、約10～約25wt%のマグネシウム、約45～約65wt%のハロゲンを含む。本発明により作られる好ましい触媒成分は、約1.0～約3.5wt%のチタン、約15～約21wt%のマグネシウム、約55～約65wt%の塩素を含む。20

#### 【0021】

用いられるべき触媒の量は、重合技術、反応器寸法、重合されるべきモノマー、及び当業者に公知の他の因子の選択に依存して変動し、後述する実施例に基づいて決定することができる。典型的には、本発明の触媒は、製造されるポリマーのグラムあたり約0.2～0.01mgの触媒の範囲の量で用いられる。

#### 【0022】

助触媒成分は、好ましくは、ハロゲンを含まない有機アルミニウム化合物である。適切なハロゲンを含まない有機アルミニウム化合物としては、例えば、式A1R<sub>3</sub>（式中、Rは、1～10個の炭素原子を有するアルキルラジカルを示す）のアルキルアルミニウム化合物、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム（TEA）及びトリイソブチルアルミニウム（TIBA）を挙げることができる。助触媒として用いるに適切な追加の化合物は、容易に入手可能であり、従来技術、例えば米国特許U. S. Patent No. 4,990,477に詳細に開示されている。担持マグネシウム触媒成分と一緒に用いるに適切な助触媒は、触媒系の効率及びポリマー生成物の品質制御を改良する。このような触媒系において、助触媒は、重合系から不純物を掃去し、触媒を活性化し、ポリマー鎖の開始を与える。30

#### 【0023】

反応器は、触媒又は触媒成分を反応器に含まれている複数の区域に導入する手段を含む。こうして、ポリマー固体を形成し、床内及び床上方の蒸気相からモノマーを重合させる攪拌型サブ流動床への直接的な触媒及び急冷液体の導入を制御することができる。プロセス内で製造された固体ポリマーが集積するにつれて、固体ポリマーは反応器長さ方向を横断し、反応器の出口端部に位置している取り出しバリアを通過して連続的に取り出される。40

#### 【0024】

反応器は、場合によっては区画化されていてもよく、反応器の各区画は、構造体を分割することによって物理的に離隔されていて、区画間での蒸気混合を制御するが、取り出し方向において、1の区画から他の区画へのポリマー粒子移動を自由にするように構成されている。各区画は、1個以上の重合区域を含み得る。この重合区域は、場合によっては堰50

又は他の適切な付形バッフルによって分離されていて、区域間での甚だしい逆混合を防止又は阻止するようになされている。

【0025】

モノマー又はモノマー混合物及び場合によって水素は、多量に又は全体的にポリマー床の下に導入され、急冷液体は床の表面上に導入される。オフガストリームからできるだけ完全にポリマー微粒子を除いた後、反応器オフガスは、反応器の頂部に沿って取り出される。このような反応器オフガスは、分離ゾーンに導かれるので、重合モノマー及び用いられる場合には水素から、さらなるポリマー微粒子及び触媒成分のいくらかと共に、急冷液体は少なくとも部分的に、分離される。次に、モノマー及び水素は、ポリマー床の表面の一般的に下に位置づけられている反応器の種々の重合区域に沿って間隔をあいて配置されている入口に戻される。更なるポリマー微粒子を含む急冷液体の一部は、分離ゾーンから取り出されて、大部分は反応器区画の頂部に沿って間隔を置いて配置されている入口に戻される。ポリマー微粒子及び触媒成分を含まない分離された急冷液体の第2の小さな部分は、触媒希釈用の触媒マークアップゾーンに供給されてもよく、この目的のために新しい急冷液体は導入される必要がない。重合温度及び重合生成速度の制御を目的として、1以上の重合区域に、異なる速度にて、触媒成分及び急冷液体を導入するための設備を反応器に設けてもよい。触媒成分は、床表面又は床表面の下方に添加されてもよい。

10

【0026】

重合のための全体的な反応器温度範囲は、それ自体当業者には周知の重合される特定のモノマー、及びこのモノマーから得られる所望の市販品に依存する。一般に、用いられる温度範囲は、約40℃～床の軟化点の間で変動する。

20

【0027】

プロセスの循環系は、反応器と一緒に、本質的に等圧であるように設計される。つまり、好ましくは循環系及び反応器内で±70kPa以下の圧力変化、より好ましくは運転から予測される通常の圧力変動である±35kPaの圧力変化がある。

【0028】

総重合圧力は、重合性モノマー圧力、気化した急冷液体の圧力、及び水素圧力からなり、このような総圧力は、典型的にはおよそ大気圧から約4200kPaまで変動し得る。総圧力を構成する成分の個々の分圧は、重合が生じる速度、分子量及び製造されるべきポリマーの分子量分布を決定する。

30

【0029】

電子供与体は、チーグラーナッタ触媒系と一緒に用いられて、製造物中のイソタクチックポリマー及びアタクチックポリマーの相対量（沸点ヘプタン抽出又はnmr pentad分析によって測定され得る）を制御することによって、立体規則性を制御する。より立体規則性のイソタクチックポリマーは、典型的にはより結晶性であり、より高い曲げ率を有する物質を導く。このようなより高い結晶性イソタクチックポリマーは、重合中に触媒との組み合わせにおける電子供与体の水素応答性が低いことの結果として、より低いメルトフロー率をも呈する。本発明の好ましい電子供与体は、チーグラーナッタ触媒系との組み合わせにて立体規則調節剤として用いられる外部電子供与体である。したがって、本明細書にて用いられる用語「電子供与体」とは、特に外部電子供与体物質を意味し、さらに外部供与体とも呼ぶ。

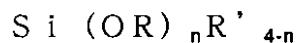
40

【0030】

適切な外部電子供与体物質は、有機シリコン化合物を含み、典型的には、式

【0031】

【化1】



【0032】

(式中、R及びR'は、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基及びシクロアルキル基から独立に選択され

50

、 $n = 1 \sim 4$  である。)を有するシランである。好ましくは、R 基及びR'基は、エチル基、イソブチル基、イソプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリ基などのC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基及びシクロアルキル基から独立に選択される。適切なシランの例としては、テトラエトキシシラン(TEOS)、ジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPDMS)、ジイソブチルジメトキシシラン(DIPDMS)、ジイソブチルジメトキシシラン(DIBDMS)、イソブチルイソブチルジメトキシシラン(IBIPDMS)、イソブチルメチルジメトキシシラン(IBMDMS)、シクロヘキシリメチルジメトキシシラン(CHMDMS)、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン(DTBDMS)、n-ブロピルトリエトキシシラン(NPTEOS)、イソブチルトリエトキシシラン(IPTEOS)、オクチルトリエトキシシラン(OTEOS)などを挙げることができる。外部電子供与体としての有機シリコン化合物の使用は、例えば、米国特許U.S. Patent No. 4,218,339、4,395,360、4,328,122、及び4,473,660明細書に記載されている。一般に電子供与体として広範囲の化合物が知られているが、特定の触媒が、特に親和性がある特定の化合物又は化合物群を有するかもしれない、これらはルーチン実験によって決定されるかもしれない。

## 【0033】

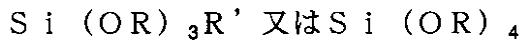
所与の外部供与体の立体規則性及び水素応答性は、典型的には反比例する。例えば、DIPDMS供与体は、TEOS供与体よりも実質的に低い水素応答性を有するが、TEOSよりも顕著に高い立体規則性レベルを有する。DIPDMSは、等しい反応器水素圧力にて、より立体規則性であるから、より立体規則性が劣るTEOS供与体よりも、DIPDMSは、より高いレベルの結晶性と、より高い分子量とを有し、よって、より低いMFRを有するポリマーを提供するであろう。典型的には、アルキルトリアルコキシシラン及び特にアルキルトリエトキシシランは、より高いレベルの水素応答性と、より低い立体規則性とを呈する。ゆえに、TEOS及びOTEOSなどのトリエトキシシランは、本発明により第1の注入ポイントにて用いられる。同様に、DIBDMS、DCPDMS及びDIPDMSなどのジアルキル又はジシクロアルキルジメトキシシランは、より立体方向性(stereodirecting)であり、下流側のポートからの注入に特に有用である。しかし、NPTEOSはDIBDMS又はDIPDMSよりも水素反応性が高いが、DIBDMS及びDIPDMSを用いて製造されたポリマーの間の中間の抽出性レベルを維持することがわかつている。さらに、分枝アルキルシランは、典型的には、より立体方向性(stereodirecting)効果を産する。例えば、NPTEOSは、IPTEOSを用いるよりも、より高いMFR製造物を典型的に製造する。TEOSは、第1の注入ポイントから注入される最も好ましいシランである。

## 【0034】

本発明の好ましい実施形態において、式：

## 【0035】

## 【化2】



## 【0036】

(式中、R及びR'は、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基及びシクロアルキル基から独立に選択される)

を有するシランが第1の触媒注入ポイントに注入され、一方、式：

## 【0037】

## 【化3】



## 【0038】

(式中、R及びR'は、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基及びシクロアルキル基から独立に選択される)

10

20

30

40

50

を有するシランが第2の触媒注入ポイントに注入される。第1のシランに対する好ましいR基はエチル基であり、第2のシランに対する好ましいR基はメチル基である。

#### 【0039】

本発明による改良点は、生成物の立体規則性及び分子量分布を制御するために、複数の外部電子供与体を使用することにある。第1の外部供与体又はフロントドナーを含む触媒成分は、プロセスストリームのヘッドに、一緒に又は個別に注入され；追加の1種又は複数種の供与体は、触媒注入ポートから軸方向下流側に位置づけられているポイントにてプロセスストリームに注入される。外部供与体は、触媒注入ポートの近くに、好ましくは助触媒と一緒に、最小の立体規則性外部供与体が注入されるように、逐次的に注入され；より低い水素応答性を有する最も立体規則性である外部供与体すなわち優性外部ドナー、バックドナーは、そこから軸方向下流側のプロセスストリームに注入されるであろう。2種以上のこのようないかれる場合には、中間の供与体は、好ましくはフロントドナーよりも立体規則性であり、バックドナーよりも立体規則性でないように選択される。中間の立体規則性供与体は、フロントドナー用の注入ポイントとバックドナー用の注入ポイントの間のプロセスストリームに沿って軸方向に配設された位置にて、プロセスストリームに注入されるであろう。供与体の混合物は、混合物成分の立体規則性が本質的に同じである場合には、1個のポートを通して添加されてもよい。

#### 【0040】

2種の供与体は、特定の触媒系との組み合わせで用いられる場合には、別個にオレフィン重合を行い（2種の供与体の各々単独で修飾された触媒系を用いる2種の重合及び2種の供与体の混合物で修飾された第3のもの）、次いで、各々のMFR及び分子量分布を比較することにより、立体規則性に関して容易にランク付けされ得る。混合された供与体重合の生成物は、簡便に優性ドナーと呼ばれる、より立体規則性の供与体から重合された生成物と同様のMFR及び分子量パラメータを有するであろう。試験重合は、例えば、オートクレーブ又は圧力ボトル反応器を用いて、比較可能な条件下で、単純なバルク重合を行うことにより、実施されてもよい。このような決定に適切な一つのプロセスは、米国特許U. S. Patent No. 6,111,039明細書により完全に特徴づけられ記載されており、ここで、DCPDMSは、マグネシウムクロライド担持チタン触媒に対して、TEOSと比較して優性ドナーとなると示されている。

#### 【0041】

上述のように、供与体混合物は、一般に、優性ドナーの立体規則性を示すが、同様の立体規則性を有する供与体の混合物を用いることも可能である。さらに、優性ドナーの量は、他の供与体の効果を総合的にマスキングしないように、樹脂特性に影響する供与体混合物における十分に小さな比率で用いられてもよい。例えば、米国特許U. S. Patent No. 5,652,303明細書には、90%のNPTEOSと10%のDCPDMSとの混合物を使用して、DCPDMSにより製造された樹脂と同様の抽出可能レベルを有する、より高いMFR樹脂を製造することが記載されている。本発明において、このような供与体の混合物は、所望の生成物特性を与えるために、1個以上の触媒注入ポートに注入されてもよい。

#### 【0042】

本発明の改良されたプロセスは、イソタクチックポリマー成分及びアタクチックポリマー成分の分割、生成物分子量分布（Mw/Mn）及びMFRに対する実質的な制御を与える。

#### 【0043】

本発明のプロセスの生成物は、フロントドナーとの組み合わせにおける触媒により製造されたポリマーと、第1の供与体及び続いて添加された供与体の組み合わせにおける触媒から得られるポリマーと、を含む混合物であろう。例えば、2種の外部供与体が用いられる場合には、生成物混合物は、第1の外部供与体の存在下での重合により製造された低い立体規則度のポリマーと、2種の外部供与体の存在下での重合により製造された高い立体規則度のポリマーと、を含む。反応器の栓流特性ゆえに、混合物中の各生成物の比率は、重合プロセスストリームの全体の長さに対する第2の外部供与体のプロセスストリームへ

10

20

30

40

50

の注入位置により決定されるであろう。第1の供与体の注入ポイントと出口との間と等距離のポイントにてプロセスストリームに第2の外部供与体を注入すると、プロセスストリームを実質的に等しい長さの2個の反応ゾーンに分割する。製造された「単一の供与体」ポリマー及び「二重の供与体」ポリマーの量は、各ゾーン内での滞留時間、すなわち、ゾーンの各々を横断するためにポリマー粒子が必要とする時間、により決定されるであろう。滞留時間は、粒子寸法及びポリマー製造速度を含むいくつかのパラメータに依存するであろうし、変動するであろう。反応器水素レベルが一定である場合、単一の供与体製造物及び二重の供与体製造物に対する分子量及び分子量分布( $M_w / M_n$ )は、供与体の水素応答性の相違ゆえに、異なるであろう。

## 【0044】

10

同様に、3種の外部供与体を用いる場合、第2及び第3の供与体は、異なる下流側の位置で注入され、3種の反応ゾーンが作られる。得られる生成物混合物は、「単一の供与体」ポリマー、「2種の供与体」ポリマー及び「3種の供与体」ポリマーを含み、各々の量は各ゾーンでの滞留時間によって決定される。

## 【0045】

第2の供与体及びその後の供与体(用いられる場合)に対する注入ポイントの位置は、生成物混合物中の第1の供与体及び混合された供与体ポリマーの所望の比率を提供するよう選択される。内部長さ $L$ を有する栓流反応器に対して、第2の供与体に対する注入ポイントが少なくとも0.25L、典型的には0.25L~約0.75L、好ましくは0.4L~約0.6Lだけ第1の外部供与体に対する注入ポイントから下流側に位置づけられている実施形態が特に有用であることが知見されるかもしれない。

20

## 【0046】

本明細書に記載した本発明の改良されたプロセスは、以下の実施例及び比較例によって説明されるが、これらに限定されるものではない。

## 【実施例】

## 【0047】

本発明のプロセスを説明し、比較実験を行うために、以下の実施例及び比較例におけるプロピレン重合を、米国特許U. S. Patent No. 3,965,083の記載に基づいて、直径16インチ(0.41m)及び長さ48インチ(1.22m)の5.6立方フィート(0.16 $m^3$ )連続水平筒状気相反応器内で行った。反応器には、凝縮器を通して及び再循環ラインを通して反応器内の反応器ノズルまで反応器ガスを再循環させて戻すためのオンガスポートを取り付けた。プロピレン液体を急冷液体として用いて、重合中に反応器内で発生した熱を除去する補助とした。運転中、反応器床内で製造され壇を超して通過したポリプロピレン粉末は、粉末排出システムから、窒素で覆われた第2の閉鎖型容器に排出した。ポリマー床は、反応器内で長手方向シャフトに取り付けられたパドル(回転は約40rpmであった)で攪拌した。

30

## 【0048】

重合は、米国特許U. S. Patent No. 4,866,022に従って製造した、マグネシウムハライド担持チタンハライド含有高活性触媒成分を用いて行った。Al/Mg比6にて、トリエチルアルミニウム(TEA)を助触媒として用いた。シラン修飾剤の量は、Si/Ti比が1~9の範囲になるように、重合中に制御した。

40

## 【0049】

一般に、触媒調製、貯蔵及び移動運転は、例えば乾燥窒素又はアルゴン等の不活性気体雰囲気を含む乾燥箱内で慎重に乾燥した試薬及び容器を用いて行われるであろう。

ヘキサン中1.5wt%スラリーとして、液体プロピレンフラッシュ触媒添加ノズルを通して、チタン含有触媒を反応器に導入した。フロントドナーTEOS及びヘキサン中TEA 2.0%の混合物を、Al/Si比6及びTable 1に示すAl/Mgモル比にて、液体プロピレンフラッシュ触媒添加ノズルを通して、個別に反応器に供給した。後者のノズルは、一般に、実施例C-2、C-3及び実施例1に対する触媒注入ポートの近くで、実施例C-1及びC-4に対する触媒注入ポートから下流側に反応器総長さの典型的には約20%未満、好ましくは約10%

50

未満の短い距離で軸方向に位置づけられていた。

【0050】

ヘキサン中DIPDMSバックドナーを、Al/Siモル比6にて、触媒注入ポートから下流側に反応器総長さの約50%にて軸方向に位置づけられている液体プロピレンフラッシュ助触媒添加ノズルを通して、反応器に供給した。

【0051】

反応器温度は、約65~70℃に維持し、反応器温度は、約2400kPaに維持した。実施例1及び比較実験C-1及びC-4にて製造されたホモポリプロピレンのプロセスの詳細及び生成物パラメータは、Table 1にまとめた。

【0052】

【表1】

Table 1

実施例	C-1	C-2	C-3	C-4	1
助触媒	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA
フロントドナー：	TEOS	TEOS	なし	DIPDMS	TEOS
Al/Si	6	6	—	6	6
Al/Mg	7	7	—	9.8	6
バックドナー：	なし	なし	DIPDMS	なし	DIPDMS
Al/Si			6	N/A	6
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> =	0.0138	0.0454	0.0454	0.112	0.0454
MFR g/10min	101	322	39	95	104
Mw/Mn	4.2	4.1	5.3	—	5.1
NMR 立体規則度					
mmmm	94.1	94.6	95.1	—	94.9
mmmr	1.8	1.7	1.5	—	1.6

【0053】

比較例C-1及びC-2から、供与体としてTEOS単独を用いる重合系において、H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>=比における緩やかな増加（すなわち、水素レベルの緩やかな増加）は、得られるホモポリプロピレンのメルトフローレート（MFR - ASTM 1238条件L）を実質的に増加させるが、両方のポリマーは同じ比較的狭い分子量分布（Mw/Mn）を有していることがわかる。

【0054】

実験C-2に用いたと実質的に同じ条件及び水素レベルを用いる、DIPDMS単独で製造されたポリマー（実験C-3）は、広い分子量分布と僅かに大きな立体規則度と一緒に、実質的により低いメルトフローレートを有している。DIPDMS供与体のもっと低い水素感度ゆえに、DIPDMSを単独で用いて高いメルトフローに達することは、非常に高いレベルの水素を用いる場合にのみ達成されるであろう（実験C-4参照）。

【0055】

本発明のプロセスによれば、MFR及びMw/Mnを制御することは、2種の外部供与体を用いることで容易に達成され得る。

2種の供与体系を用いて製造されたホモポリマー（実施例1）に対するMFR及びMw/Mn値を考慮すると、本発明の改良されたプロセスは、高いメルトフローレート（MFR）を有するホモポリマーを提供することがわかる。さらに、実施例1及び実験C-1のホモポリマーは実質的に同じMFRを有するが、実施例1のホモポリマーに対する分子量分布（Mw/Mn）は、水素レベルの増加を必要とせずに、顕著に広くなっていた。

【0056】

最終生成物混合物の更なる制御は、供与体に対する注入ポイントの選択によって達成され得る。最終生成物の組成は、供与体注入ノズルの相対位置を選択することにより、あるいは2種の供与体の相対供給速度を変えることにより、H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>=の一定比率を維持しながら

10

20

30

40

50

、広範囲に制御することができる。単一の供与体を用いる従来のプロセスにおいては、MFRを高い値から低い値に移動させるためには、 $H_2/C_3$ の比率を変える必要がある。これは、一般に、反応器からモノマーを排出させることにより、結果的に望ましくないモノマー消費の増加を伴って達成されるであろう。

#### 【0057】

よって、本発明の改良されたプロセスは、上述のようにあつらえられた広範囲のメルトフローレート及び広い分子量分布を有するオレフィンポリマーが単一の反応器内で製造され得る方法を提供する。

#### 【0058】

本発明の方法は、さらに、インパクトコポリマーの製造において有用である。一般に、インパクトコポリマー( ICP )は、逐次的気相反応器を用いて製造されている。第1の反応器の生産物、一般にホモポリプロピレン等のホモポリマーは、第2のオレフィンモノマー又はモノマーの混合物と一緒に第2の反応器に直接送られ、重合されてICPを製造する。

#### 【0059】

実施例2及び比較例C-5において、ICP樹脂は、米国特許U. S. Patent No. 3,957,448明細書に概略記載されたプロセスに実質的に従って、2個の逐次的気相反応器を用いて製造された。

#### 【0060】

実施例2において、ホモポリプロピレンは、フロントドナー又は初期供与体としてTEOSを用い、続いてより優性なバックドナー又は第2の供与体としてDIPDMSを用いる本発明に従って第1の反応器内で製造された。得られる、触媒及び混合された供与体を含むホモポリマーは、次いで、約10%エチレンを含むエチレン及びプロピレンのモノマー混合物と一緒に、第2の反応器に送られた。

#### 【0061】

比較例C-5において、ホモポリプロピレンは、TEOS供与体だけを用いて第1の反応器内で製造され、約10%エチレンを含むエチレン-プロピレンモノマー混合物と一緒に第2の反応器に送られた。

#### 【0062】

第1の反応器温度は、約65~70℃に維持し、反応器圧力は約2400kPaに維持した。第2の反応器温度は、約65~70℃に維持し、反応器圧力は約2300kPaに維持した。

#### 【0063】

実施例2及び比較例C-5において製造されたホモポリプロピレン及びICPに対するプロセス詳細及び生成物パラメータは、下記Table IIにまとめた。

#### 【0064】

【表2】

Table II

実施例 No.	C-5	2
第1の反応器		
助触媒	TEA	TEA
フロントドナー	TEOS	TEOS
Al/Si	6	6
Al/Mg	7	6
バックドナー	なし	DIPDMS
Al/Si	N/A	6
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> =	0.0138	0.0454
MFR g/10min	101	104
Mw/Mn	4.2	5.1
NMR 立体規則度 mmmm	94.1	94.9
第2の反応器		
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> =	0.0022	0.0082
C <sub>2</sub> =/C <sub>3</sub> =	0.113	0.127
MFR g/10min	72	66
Mw/Mn	5.0	5.9

10

20

30

## 【0065】

本発明により得られたICP(実施例2)は、望ましく高いMFRを有する慣用的に製造されたICP(実験C-5)と比較した場合に、広くなった分子量分布を有することがわかる。

本発明のプロセスは、実施例2に示すように、逐次的反応器に関して用いられる場合には、さらなる供与体及び潜在的な追加の触媒を第2の反応器に選択されたポイントにて注入することにより、及び第1の反応器内で用いられたものとは異なる第2の反応器内での水素/モノマー比率を維持することにより、さらに変性され得ることは理解されるであろう。これらの更なる変性は、重要な製造物パラメータ、特に得られるホモポリマー又はコポリマー又はICP樹脂のMFR、Mw/Mn及び立体規則度を高度に制御する技工を提供するであろう。

## 【0066】

よって、本発明は、オレフィンホモポリマー及びコポリマーの製造に対する改良されたチーグラーナッタオレフィン重合プロセス、好ましくはプロピレンの気相重合に関するとみられる。改良点としては、ポリマーの立体規則性、分子量分布及びMFRを改質し制御するために複数の外部供与体の逐次的注入を含む点を挙げることができる。本発明のプロセスは、オレフィンモノマーの本質的に等圧な蒸気相重合に有用な、好ましくは水平方向に配設された単一の気相栓流反応器内で簡便に行うことができる。外部供与体は、プロセスストリームに沿って異なるポイントにて注入され、好ましくは助触媒と一緒に、触媒注入ポートの近くにて、最小の立体規則性外部供与体が注入され、より立体規則性すなわち優性外部供与体がそこから軸方向下流側にてプロセスストリームに注入されるように逐次的に行われる。プロセスストリームに沿った外部供与体注入ポイントの相対位置を変動することによって、ポリマー製造物混合物の最終組成を制御する更なる手段を提供し得る。

## 【0067】

本発明のプロセスにより製造されたホモポリマーは、追加のモノマー又はモノマー混合物と一緒に、第2の反応器に直接供給されて、典型的には51~99mol%のプロピレンホモポリマー及び1~49mol%のプロピレンとエチレンのコポリマーを含むICP樹脂を製造する。このようなプロセスにて製造されたICP樹脂は、1~25mol%エチレンを含み得る。2個以上の逐次的反応器の各々に複数の外部供与体を用いてプロセスを行うことを含

40

50

むICPを製造するためのプロセスのさらなる変形は、製造物立体規則性及び分子量分布の追加の制御を与えるに有用であり得る。

【 0 0 6 8 】

上述のように、本発明の好ましい実施形態の範囲を超えるさらなる変形例は、最小の実験でなすことができ、このような変形例は当業者には容易に明らかであろう。本明細書に記載された本発明の好ましい実施形態は、本発明の範囲を限定するものではなく、特許請求の範囲によって規定される。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(72)発明者 ストリー・キー, ジェローム・エイ

アメリカ合衆国イリノイ州 60490, ボーリングブルック, アッシュクロフト・ドライブ 155

(72)発明者 クレイダー, デービッド・アール

アメリカ合衆国イリノイ州 60187, ホウィートン, クレセント・ストリート 820-シー,

アパートメント 7

(72)発明者 リン, チ-フン

アメリカ合衆国メリーランド州 21030, コッキースヴィル, ロング・ボウ・コート 9

(72)発明者 レイクマン, マーク・ジー

アメリカ合衆国ジョージア州 30075, ロズウェル, アンドリューズ・クロッシング 3890

審査官 吉澤 英一

(56)参考文献 特開昭 58-076404 (JP, A)

特表平 09-508657 (JP, A)

特開 2000-154222 (JP, A)

特表 2002-522597 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/34

C08F 4/654