

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5945595号
(P5945595)

(45) 発行日 平成28年7月5日(2016.7.5)

(24) 登録日 平成28年6月3日(2016.6.3)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 10/06 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01)C08F 10/06
C08F 4/642

請求項の数 15 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2014-517803 (P2014-517803)
 (86) (22) 出願日 平成24年7月5日(2012.7.5)
 (65) 公表番号 特表2014-518306 (P2014-518306A)
 (43) 公表日 平成26年7月28日(2014.7.28)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2012/063138
 (87) 國際公開番号 WO2013/004781
 (87) 國際公開日 平成25年1月10日(2013.1.10)
 審査請求日 平成26年2月17日(2014.2.17)
 (31) 優先権主張番号 11173031.3
 (32) 優先日 平成23年7月7日(2011.7.7)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁(EP)

(73) 特許権者 513276905
 ボレアリス・アクチングゼルシャフト
 BOREALIS AG
 オーストリア国、1220 ウィエナ、ヴ
 ァーグラマーシュトラーセ 17-19、
 イーツェットナー・タワー
 12D Tower, Wagramer
 strasse 17-19, 1220
 Vienna, Austria
 (74) 代理人 100102141
 弁理士 的場 基憲
 (72) 発明者 ドゥ・ズメ エヴィ
 ベルギー王国 ウーイヴェルラ B-30
 50 フランシス クラベストゥラー 1
 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アイソタクチックポリプロピレンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2.5 重量 % 以下のデカリン可溶分 (DS) を有するポリプロピレン (PP) を製造す
 るためのスラリー重合法であつて、

直列に連結された少なくとも 2 つの反応器である第 1 反応器 (R1) 及び第 2 反応器 (R2) を有し、

- (a) チーグラー・ナッタ触媒 (ZN)、
- (b) プロピレン及び、任意で、エチレン及び / 又は C₄ ~ C₁₂ オレフィン、及び
- (c) 供与剤 (DA) を含む希釀剤 (D)

を第 1 反応容器 (R1) に供給し、

前記ポリプロピレン (PP) の重合が少なくとも前記第 1 反応器 (R1) 内で起こり、
 前記供与剤 (DA) を含む前記希釀剤 (D) が前記第 1 反応器 (R1) 内に直接供給さ
 れ、

前記第 1 反応器 (R1) 内の重合が予備重合ではなく、

前記スラリー重合法が工業的スケールの重合法であり、

(d) 前記供与剤 (DA) が、

(d1) ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シ
 クロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、
 クロロ酢酸メチル、ジクロロ酢酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メ
 タクリル酸 2 - エチル 1 - ヘキシル、メタクリル酸トリデシル、クロトン酸エチル、マレ

10

20

イン酸ジブチル、ブチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、ジエチル 1, 2 - シクロヘキサン - ジカルボキシレート、ジ - 2 - エチルヘキシル 1, 2 - シクロヘキサン - ジカルボキシレート、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルエン酸メチル、トルエン酸エチル、トルエン酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル及びフタル酸ジオクチルからなる群から選択されるか、

又は

(d 2) メタクリル酸メチルである、

上記スラリー重合法。

【請求項 2】

2.5 重量%以下のデカリソ可溶分 (DS) を有するポリプロピレン (PP) を製造するためのスラリー重合法であって、

直列に連結された少なくとも 2 つの反応器である第 1 反応器 (R1) 及び第 2 反応器 (R2) を有し、

(a) チーグラー・ナッタ触媒 (ZN)、

(b) プロピレン及び、任意で、エチレン及び / 又は C₄ ~ C₁₂ オレフィン、及び

(c) 供与剤 (DA) を含む希釀剤 (D)

を第 1 反応容器 (R1) に供給し、

前記ポリプロピレン (PP) の重合が少なくとも前記第 1 反応器 (R1) 内で起こり、前記供与剤 (DA) を含む希釀剤 (D) が前記 (a) 及び (b) のいずれをも含まず、前記第 1 反応器 (R1) 内の重合が予備重合ではなく、

前記スラリー重合法が工業的スケールの重合法であり、

(d) 前記供与剤 (DA) が、

(d 1) ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロロ酢酸メチル、ジクロロ酢酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2 - エチル 1 - ヘキシル、メタクリル酸トリデシル、クロトン酸エチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、ジエチル 1, 2 - シクロヘキサン - ジカルボキシレート、ジ - 2 - エチルヘキシル 1, 2 - シクロヘキサン - ジカルボキシレート、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルエン酸メチル、トルエン酸エチル、トルエン酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル及びフタル酸ジオクチルからなる群から選択されるか、

又は

(d 2) メタクリル酸メチルである、

上記スラリー重合法。

【請求項 3】

2.5 重量%以下のデカリソ可溶分 (DS) を有するポリプロピレン (PP) を製造するためのスラリー重合法であって、

前記ポリプロピレン (PP) の重合が、直列に連結された少なくとも 2 つの反応器である第 1 反応器 (R1) 及び第 2 反応器 (R2) 内で起こり、さらに

(a) チーグラー・ナッタ触媒 (ZN)、

(b) プロピレン及び、任意で、エチレン及び / 又は C₄ ~ C₁₂ オレフィン、及び

(c) 供与剤 (DA) を含む希釀剤 (D)

を前記第 1 反応容器 (R1) に供給し、かつ

(d 1) 前記第 1 反応容器 (R1) 内の反応温度が 30 を超え、

10

20

30

40

50

かつ / 又は、

(d 2) 前記第1反応器(R1)内での重合が予備重合ではなく、

かつ / 又は、

(d 3) 前記第1反応器(R1)で製造したポリプロピレンと、前記第1反応器(R1)中に存在するチーグラー・ナッタ触媒(ZN)との重量比[ポリプロピレン(PP)重量/チーグラー・ナッタ触媒(ZN)重量]が1000/1[g/g]を超える、

前記供与剤(DA)を含む前記希釀剤(D)が前記第1反応器(R1)内に直接供給され、

(e) 前記供与剤(DA)が、

(e 1) ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロロ酢酸メチル、ジクロロ酢酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチル1-ヘキシル、メタクリル酸トリデシル、クロトン酸エチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、ジエチル1,2-シクロヘキサン-ジカルボキシレート、ジ-2-エチルヘキシル1,2-シクロヘキサン-ジカルボキシレート、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルエン酸メチル、トルエン酸エチル、トルエン酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル及びフタル酸ジオクチルからなる群から選択されるか、

又は

(e 2) メタクリル酸メチルである、

上記スラリー重合法。

【請求項4】

2.5重量%以下のデカリニン可溶分(DS)を有するポリプロピレン(PP)を製造するためのスラリー重合法であって、

前記ポリプロピレン(PP)の重合が、直列に連結された少なくとも2つの反応器である第1反応器(R1)及び第2反応器(R2)内で起こり、さらに

(a) チーグラー・ナッタ触媒(ZN)、

(b) プロピレン及び、任意で、エチレン及び/又はC₄~C₁₂オレフィン、及び

(c) 供与剤(DA)を含む希釀剤(D)

を前記第1反応容器(R1)に供給し、かつ

(d 1) 前記第1反応容器(R1)内の反応温度が30℃を超える、
かつ / 又は、

(d 2) 前記第1反応器(R1)内での重合が予備重合ではなく、

かつ / 又は、

(d 3) 前記第1反応器(R1)で製造したポリプロピレンと、前記第1反応器(R1)中に存在するチーグラー・ナッタ触媒(ZN)との重量比[ポリプロピレン(PP)重量/チーグラー・ナッタ触媒(ZN)重量]が1000/1[g/g]を超える、

前記供与剤(DA)を含む希釀剤(D)が前記(a)及び(b)のいずれをも含まず、

(e) 前記供与剤(DA)が、

(e 1) ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロロ酢酸メチル、ジクロロ酢酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチル1-ヘキシル、メタクリル酸トリデシル、クロトン酸エチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、ジエチル1,2-シクロヘキサン-ジカルボキシレート、ジ-2-エチルヘキシル1,2-シクロヘキサン-ジカルボキシレート、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘ

10

20

30

40

50

キシリ、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルエン酸メチル、トルエン酸エチル、トルエン酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル及びフタル酸ジオクチルからなる群から選択されるか、

又は

(e 2) メタクリル酸メチルである、

上記スラリー重合法。

【請求項 5】

前記供与剤 (D A) が、チーグラー・ナッタ触媒 (Z N) の外部供与剤 (E D A) である、請求項 1 又は 2 に記載のスラリー重合法。 10

【請求項 6】

前記第 1 反応容器 (R 1) に供給される前記チーグラー・ナッタ触媒 (Z N) が、外部供与剤 (E D A) を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のスラリー重合法。

【請求項 7】

(a) 前記希釀剤 (D) 中の供与剤 (D A) の量が 20 ~ 200 重量 ppm の量であり、かつ / 又は

(b) 前記チーグラー・ナッタ触媒 (Z N) が第二世代のチーグラー・ナッタ触媒である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のスラリー重合法。 20

【請求項 8】

前記チーグラー・ナッタ触媒 (Z N) が、

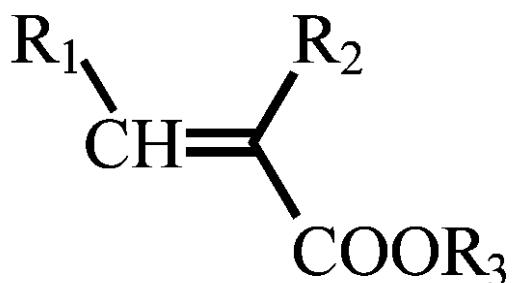
(a) Ti Cl₃、

(b) 有機アルミニウム化合物 (A C)、

(c) 有機エーテル (E C)、

(d) 式 (I) の化合物

【化 1】



(式中、R₁ 及び R₂ はそれぞれ、水素原子であるか又は炭素原子 1 ~ 3 個を有するアルキル基であり、

R₃ は、少なくとも 6 個の炭素原子を有するアルキル基である。)、及び

(e) 任意に、外部供与体 (E D)、

を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のスラリー重合法。 40

【請求項 9】

(a) 前記有機アルミニウム化合物 (A C) が、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、塩化ジメチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム及び塩化ジプロピルアルミニウムからなる群から選択され、

かつ / 又は

(b) 前記有機エーテル (E C) が、ジエチルエーテル、ジ - n - プロピルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、ジ - n - アミルエーテル及びジ - n - ヘキシリエーテルからなる群から選択される、請求項 8 に記載のスラリー重合法。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

(a) 前記式(I)の化合物が、メタクリル酸のヘキシリエステル、メタクリル酸のヘプチルエステル、メタクリル酸のオクチルエステル、メタクリル酸の2-エチルヘキシリエステル、メタクリル酸のデシリルエステル、メタクリル酸のドデシリルエステル、メタクリル酸のトリデシリルエステル及びメタクリル酸のオクタデシリルエステルからなる群から選択され、

かつ/又は

(b) 前記外部供与体(ED)が前記供与剤(DA)である、請求項8又は9に記載のスラリー重合法。

【請求項11】

前記希釈剤(D)が、C₄アルカン、C₅アルカン、C₆アルカン、C₇アルカン、C₈アルカン、C₉アルカン、C₁₀アルカン、C₁₁アルカン、C₁₂アルカン、C₁₃アルカン、C₁₄アルカン、C₁₅アルカン及びその混合物からなる群から選択される、請求項1～10のいずれか1項に記載のスラリー重合法。 10

【請求項12】

前記希釈剤(D)が回収された希釈剤であり、好ましくは前記回収希釈剤(D)が、スラリー重合法から除去され、精製され、前記供与剤(DA)と混合され、続いて前記第1反応容器(R1)に再び供給される希釈剤である、請求項1～11のいずれか1項に記載のスラリー重合法。

【請求項13】

前記製造されたポリプロピレン(PP)がプロピレンホモポリマー(H-PP)である20、請求項1～12のいずれか1項に記載のスラリー重合法。

【請求項14】

(a) 前記ポリプロピレン(PP)の少なくとも50重量%が2つの反応器(R1+R2)内で製造され、

かつ/又は

(b) 前記第1反応容器(R1)内の反応温度が40～100の範囲内である、請求項1～13のいずれか1項に記載のスラリー重合法。

【請求項15】

前記ポリプロピレン(PP)が、

(a) 示差走査熱量測定によって決定される、159を超える溶融温度Tp m、30及び/又は

(b) 示差走査熱量測定によって決定される、111を超える結晶化温度Tp cを有する、請求項1～14のいずれか1項に記載のスラリー重合法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チーグラー・ナッタ触媒の存在下で製造されるアイソタクチックポリプロピレンの新規な製造方法を対象とする。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレンは、多くの最終用途に選択される材料である。適用される技術分野に応じて、ポリプロピレンを適宜調整しなければならない。例えば、キャパシターにおいて誘電体として使用されるポリプロピレンは清浄でなければならず、そのアイソタクティシティは高めでなければならない。

【0003】

黎明期には、約95%の標準的なアイソタクティシティを有する清浄なポリプロピレン(デカリン可溶分約4重量%)のみが利用可能であった。これらのタイプのポリマーは、第一世代のチーグラー・ナッタ触媒を使用して製造されていた。

【0004】

一方、少なくとも97～98%までのアイソタクティシティ(デカリン可溶分：1.0

50

~1.5重量%）を有する（触媒残渣含有量がより少ない）清浄なポリプロピレンが利用可能となった。これらのポリプロピレンは、第二世代のチーグラー・ナッタ触媒を用いたスラリー重合法から得られる。ポリプロピレンが清浄であったとしても、触媒活性がアイソタクティシティの増加に伴って低下することから、比較的多量の触媒を使用しなければならない。

【発明の概要】

【0005】

したがって、本発明の目的は、高レベルの触媒活性を維持しながら、高いアイソタクティシティを有する清浄なポリプロピレンの製造を当業者に可能にする方法を提供することである。

10

【0006】

本発明により、供与剤を含有する希釈剤を使用し、チーグラー・ナッタ触媒を用いてスラリー重合法でプロピレン重合を行わなければならないということが見いだされた。

【0007】

したがって、本発明は、2.5重量%以下のデカリン可溶分（DS）を有するポリプロピレン（PP）を製造するためのスラリー重合法であって、

(a) チーグラー・ナッタ触媒（ZN）、

(b) プロピレン及び、任意で、エチレン及び／又はC₄～C₁₂オレフィン、及び

(c) 供与剤（DA）を含む希釈剤（D）

を第1反応容器（R1）内に供給し、前記ポリプロピレン（PP）の重合が少なくとも前記第1反応器（R1）内で起こる、上記方法に関する。

20

【0008】

驚くべきことに、本発明のスラリー重合法は高い触媒活性により特徴づけられ、高いアイソタクティシティを有するポリプロピレンが製造されることが判明した。さらに、そのポリプロピレンは非常に清浄であり、つまり、灰分が30ppm未満である。

【0009】

「スラリー重合法」という用語は、当技術分野で公知のように理解される。したがって、スラリー重合法とは、本発明において、固体ポリマー、つまりポリプロピレン（PP）が液体重合媒体中で形成される重合法を意味する。液体媒体は好ましくは、希釈剤（D）を少なくとも50重量%含む。

30

【0010】

本発明のスラリー重合法は特に、工業的スケールの製造方法として理解される。工業的スケールの製造方法では、例えば実験室スケールでは起こらない問題が起こることがよく知られている。したがって、既知の形態の実験室作業のアプローチは、必ずしも大規模プロセスに対して実行可能であるとは限らない。したがって、本発明の特別な知見は、高レベルの触媒活性が確保される条件下にて、2.5重量%以下のデカリン可溶分（DS）を有するポリプロピレン（PP）を製造するための大規模なスラリー重合法を提供することである。

【0011】

本明細書で使用される、「第1反応器（R1）」又は「第2反応器（R2）」などの「重合反応器」又は「反応器」という用語は、主な重合が前記反応器内において起こることを意味する。この定義は、プロセス全体が例えば、予備重合容器における予備重合工程を含むという選択肢を除外しない。しかしながら、「反応器」という用語、特に「第1反応器（R1）」又は「第2反応器（R2）」という用語は、これらの反応器において、例えば予備重合ではなく、（主たる）スラリー重合が起こることを意味する。通常、予備重合工程では、穏やかな条件下で少量のポリマーが製造される。したがって、本発明において、予備重合は好ましくは、ポリマー、つまりポリプロピレン（PP）と、触媒、つまりチーグラー・ナッタ触媒（ZN）との重量比が、1000未満、より好ましくは700未満、よりいっそう好ましくは500未満、さらによりいっそう好ましくは400未満である、重合工程として理解される。かかる予備重合は、通常、50未満、より好ましくは4

40

50

0 未満、よりいっそう好ましくは 30 未満の温度で行われる。

【0012】

さらに、ポリプロピレン(PP)のスラリー重合は少なくとも第1反応容器(R1)内で起こる。しかしながら、この方法が大きなスケールで用いられることを考慮すると、スラリー重合は少なくとも2つの反応容器、例えば2、3、4又は5個の容器内で行うことが好ましい。2以上の反応容器が使用される場合には、反応容器は直列に連結される。好ましくは、すべての反応容器内においてスラリー重合が起こる。主たる重合は、最初の2つの反応容器(R1+R2)内で実施され、つまり、ポリプロピレン(PP)の少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも60重量%、よりいっそう好ましくは少なくとも70重量%が、最初の2つの反応容器(R1+R2)内で製造される。

10

【0013】

上記の事項に留意しつつ、本発明は特に、2.5重量%以下のデカリン可溶分(DS)を有するポリプロピレン(PP)を製造するためのスラリー重合法であって、

前記ポリプロピレン(PP)の重合が、直列に連結された少なくとも2つの反応器である第1反応器(R1)及び第2反応器(R2)内で起こり、さらに、

(a)チーグラー・ナッタ触媒(ZN)、

(b)プロピレン及び、任意で、エチレン及び/又はC₄~C₁₂オレフィン、及び

(c)供与剤(DA)を含む希釈剤(D)

を第1反応容器に供給し、かつ

(d1)第1反応容器(R1)内の反応温度が30 を超える温度であり、
かつ/又は

20

(d2)第1反応器(R1)内の重合が予備重合ではなく、
かつ/又は、

(d3)第1反応器(R1)で製造されるポリプロピレン(PP)と、第1反応器(R1)内に存在するチーグラー・ナッタ触媒(ZN)との重量比[ポリプロピレン(PP)重量/チーグラー・ナッタ触媒(ZN)重量]が1000/1を超える、好ましくは1500/1を超え、より好ましくは2000/1を超える、上記スラリー重合法を対象とする。

【0014】

本発明のさらなる本質的な側面は、希釈剤(D)が供与剤(DA)を含むことである。希釈剤(D)中に供与剤(DA)を使用することによって、触媒活性を高レベルで維持しながら、より高アイソタクチックなポリプロピレン(PP)を製造できることが見出された。

30

【0015】

供与剤(DA)は好ましくは、チーグラー・ナッタ触媒(ZN)の外部供与体(ED)として通常作用する化合物である。したがって、供与剤(DA)は外部供与剤(EDA)であることが好ましい。よりいっそう好ましくは、供与剤(DA)、つまり外部供与剤(EDA)は、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロロ酢酸メチル、ジクロロ酢酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチル1-ヘキシル、メタクリル酸トリデシル、クロトン酸エチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、ジエチル1,2-シクロヘキサン-ジカルボキシレート、ジ-2-エチルヘキシル1,2-シクロヘキサン-ジカルボキシレート、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルエン酸メチル、トルエン酸エチル、トルエン酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル及びフタル酸ジオクチルからなる群から選択される。

40

【0016】

50

よりいっそう好ましくは、供与剤(D A)、つまり外部供与剤(E D A)は、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチル1-ヘキシル、メタクリル酸トリデシルからなる群から選択される。最も好ましくは、供与剤(D A)、つまり外部供与剤(E D A)はメタクリル酸メチルである。

【 0 0 1 7 】

好ましくは、供与剤(D A)の濃度は比較的低い。したがって、希釈剤(D)中の供与剤(D A)の量は、300重量ppm以下、より好ましくは10~250重量ppmの範囲内、よりいっそう好ましくは20~200重量ppmの範囲内であることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明で使用される希釈剤(D)は、スラリー重合法に使用されるいかなる希釈剤であつてもよい。したがって、希釈剤(D)は、C₄アルカン、C₅アルカン、C₆アルカン、C₇アルカン、C₈アルカン、C₉アルカン、C₁₀アルカン、C₁₁アルカン、C₁₂アルカン、C₁₃アルカン、C₁₄アルカン、C₁₅アルカン及びその混合物からなる群から選択される。より好ましくは、希釈剤(D)は、C₁₀アルカン、C₁₁アルカン又はその混合物である。

【 0 0 1 9 】

本発明の好ましい実施形態において、希釈剤(D)は、回収された希釈剤である。したがって、本発明のスラリー重合法において使用される希釈剤(D)は再使用される。このように、スラリー重合法から取り除かれた希釈剤(D)は精製され、供与剤(D A)が添加される。その後、供与剤(D A)を含む希釈剤(D)がプロセスに再び供給され、特に第1反応容器(R 1)内に再び供給される。希釈剤(D)の精製は当技術分野で公知であり、本発明の一部ではない。通常、アタクチックポリプロピレンなどの溶存ポリマー副生成物、又はエーテル化合物などのチーグラー・ナッタ触媒から生じる溶存物質、又はアルコール化合物などの触媒洗浄セクションから生じる物質は、精製時に希釈剤(D)から除去される。例えば、本発明において、アルコール化合物は好ましくは、水で希釈剤(D)から抽出される。アタクチックポリプロピレンは好ましくは、希釈剤(D)を蒸発させることによって除去される。最終的に、水及びエーテル、つまり有機エーテル(E C)などの軽質分が、希釈剤(D)から除去される。希釈剤(D)の精製が今日かなり進歩しているとしても、すべての残留物を完全に除去できるわけではない。これは特に、エーテル化合物、つまり有機エーテル(E C)に該当する。本発明の方法をよれば、供与剤(D A)を含有する回収希釈剤(D)を使用した場合に、高い触媒活性にて、高いアイソタクティシティを有するポリプロピレン(P P)を達成できることが見いだされた。

【 0 0 2 0 】

理論的根拠は無いが、エーテル化合物、つまり(回収希釈剤(D)中に存在し、かつ/又はチーグラー・ナッタ触媒の一部である)有機エーテル(E C)が、製造されたポリプロピレン(P P)のアイソタクティシティを減少させることを、希釈剤(D)中に存在する供与剤(D A)が防ぐのかもしれない。エーテル化合物はアイソタクティシティに悪影響を及ぼすことが知られている。供与剤(D A)、特に、好ましくは上記の外部供与剤(E D A)などのチーグラー・ナッタ触媒の外部供与体(E D)は、エーテル化合物、つまり有機エーテル(E C)の作用を補い、したがってポリプロピレンのアイソタクティシティを改善することも知られている。したがって、供与剤(D A)は、チーグラー・ナッタ触媒の外部供与体(E D)として使用される。しかしながら、かかる外部供与体(E D)の使用は、触媒活性の低下を伴い、したがって限られた量のみ適用することができる。さらに、特定の量の外部供与体(E D)、つまり外部供与剤(E D A)では、アイソタクティシティをさらに向上させることができないことも観察されている。本発明の知見は、重合プロセスの後半の段階で供与剤(D A)を添加した場合に、これらの問題を克服することができるということである。言い換えると、希釈剤(D)と共に、好ましくは低濃度で、第1反応容器(R 1)に直接、供与剤(D A)を供給しなければならない。これによつて、外部供与体(E D)を含まないチーグラー・ナッタ触媒(Z N)又は外部供与体(E D)を含むチーグラー・ナッタ触媒(Z N)を使用することが可能となり、後者が好まし

10

20

30

40

50

い。特に、外部供与体（E D）を含むチーグラー・ナッタ触媒、例えば以下に定義されるチーグラー・ナッタ触媒（Z N）を使用することが可能であり、外部供与体（E D）の量は低めであり、すなわち、好ましくは2000重量ppm未満、つまり50～2000重量ppm、より好ましくは1000重量ppm未満、つまり50～1000重量ppm、よりいっそう好ましくは500重量ppm未満、つまり50～500重量ppmであり、例えば250重量ppm未満、つまり50～250重量ppmである。かかるチーグラー・ナッタ触媒（Z N）、つまり少量の外部供与体（E D）を含むチーグラー・ナッタ触媒（Z N）を本発明のスラリー重合法において使用することによって、当業者は、高レベルの触媒活性を維持することにより、高いアイソタクティシティを有するポリプロピレン（P P）を製造することができる。

10

【0021】

本発明で使用される、好ましいチーグラー・ナッタ触媒（Z N）は、いわゆる第二世代のチーグラー・ナッタ触媒である。特に好ましいチーグラー・ナッタ触媒（Z N）は、U S 4,534,953 及び E P 0 0 9 9 0 2 6 A 2 においてそれぞれ規定されたものである。どちらの文書も参照により本明細書に包含される。

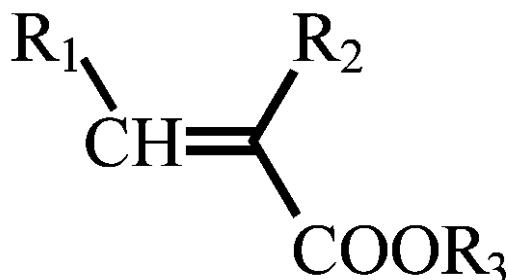
【0022】

したがって、チーグラー・ナッタ触媒（Z N）は、

- (a) TiCl₃、
- (b) 有機アルミニウム化合物（A C）、
- (c) 有機エーテル（E C）、
- (d) 式（I）の化合物

20

【化1】



30

（式中、R₁ 及び R₂ はそれぞれ、水素原子であるか、又は炭素原子1～3個を有するアルキル基であり、

R₃ は、少なくとも6個の炭素原子を有するアルキル基である。）及び

（e）任意に、外部供与体（E D）
を有することが好ましい。

【0023】

好ましくは、有機アルミニウム化合物（A C）は、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム又はトリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジブロピルアルミニウムモノクロリド又はジエチルアルミニウムモノブロミドなどのジアルキルアルミニウムモノハロゲン化物；エチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハロゲン化物；メチルアルミニウムジクロリド又はエチルアルミニウムジクロリドなどのアルキルアルミニウムジハロゲン化物である。

40

【0024】

したがって、有機アルミニウム化合物（A C）は、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、塩化ジメチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム及び塩化ジブロピルアルミニウムからなる群から選択されることが特に好ましい。好ましい実施形態の一つにおいて、有機アルミニウム化合物（A C）は、塩化ジエ

50

チルアルミニウムである。

【0025】

有機エーテル(E C)は好ましくは、ジアルキルエーテル、ジアルケニルエーテル又はアルキルアルケニルエーテルである。したがって、有機エーテル(E C)は好ましくは、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-n-アミルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジ-n-ヘプチルエーテル、ジ-n-オクチルエーテル、ジ-n-デシルエーテル、ジ-n-ドデシルエーテル、n-アミル-n-ブチルエーテル、n-ブチル-n-オクチルエーテル、n-プロピル-n-ヘキシルエーテル、ビス(1 - ブテニル)エーテル、ビス(1 - オクテニル)エーテル及びプロピル-1-ブテニルエーテルからなる群から選択される。よりいっそう好ましい有機エーテル(E C)は、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-n-アミルエーテル、及びジ-n-ヘキシルエーテルからなる群から選択される。実施形態の1つにおいて、有機エーテル(E C)はジブチルエーテル、つまりジ-n-ブチルエーテルである。

【0026】

一般式(I)で表される化合物は、アクリル酸のヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、トリデシル及びオクタデシルエステル；メタクリル酸のヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、トリデシル及びオクタデシルエステル；クロトン酸のヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、トリデシル及びオクタデシルエステル；イソクロトン酸のヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、トリデシル及びオクタデシルエステル；アンゲリカ酸のヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、トリデシル及びオクタデシルエステル；及びチグリン酸のヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、トリデシル及びオクタデシルエステルを含む。

【0027】

これらのエステル化合物の中で、一般式(I)(式中、R₁ 及び R₂ の少なくとも1つは水素原子であり、他方は水素原子又はメチル基であり、R₃ は炭素原子6～18個を有するアルキル基である。)で表される化合物が好ましい。

【0028】

このように、式(I)の化合物は、メタクリル酸のヘキシルエステル、メタクリル酸のヘプチルエステル、メタクリル酸のオクチルエステル、メタクリル酸の2-エチルヘキシルエステル、メタクリル酸のデシルエステル、メタクリル酸のドデシルエステル、メタクリル酸のトリデシルエステル及びメタクリル酸のオクタデシルエステルからなる群から選択されることが特に好ましい。具体的な実施形態の一つにおいて、式(I)の化合物はメタクリル酸のトリデシルエステルである。

【0029】

上記のように、本発明のスラリー重合法で使用される好ましいチーグラー・ナッタ触媒(Z N)はよく知られており、U S 4 , 5 3 4 , 9 5 及びE P 0 0 9 9 0 2 6 A 2 に開示されている。したがって、その製造に関しては、これらの2つの文書が参照される。

【0030】

チーグラー・ナッタ触媒(Z N)が外部供与体(E D)を含有すべき場合には、上記で定義される供与剤(D A)であることが好ましい。したがって、外部供与体(E D)は、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチル1-ヘキシル及びメタクリル酸トリデシルからなる群から選択されることが好ましい。最も好ましくは、外部供与体(E D)はメタクリル酸メチルである。

【0031】

チーグラー・ナッタ触媒(Z N)が外部供与体(E D)を含有する場合には、この供与体は好ましくは、触媒が第1反応容器(R 1)に供給される前に触媒に添加される。

【0032】

第三及び第四世代のチーグラー・ナッタ触媒と異なり、本発明で好ましくは使用されるチーグラー・ナッタ触媒、つまり第二世代のチーグラー・ナッタ触媒は、担持されておら

10

20

30

40

50

ず、つまりシリカ担体材料又は塩化マグネシウム担体を含まない。

【0033】

第1反応容器（R1）に供給される、供与剤（DA）を含む希釀剤（D）及びチーグラー・ナッタ触媒（ZN）の他に、モノマーも供給しなければならない。ポリプロピレン（PP）がプロピレンホモポリマー（H-PP）であるか、プロピレンランダムコポリマー（R-PP）であるかどうかに応じて、プロピレン及び、任意で、エチレン及び／又はC₄～C₁₂オレフィンが少なくとも第1反応容器（R1）に供給される。使用されるプロピレン、任意の他のコモノマーの量は、目的の最終生成物に応じてかなり異なる。ポリプロピレンがプロピレン-エチレンランダムコポリマーであるか、又はコモノマーとしてより高級な他のオレフィンを含有する場合には、第1反応容器（R1）における一般的なコモノマー供給量は、1～10重量%の範囲内であり、好ましくは5重量%未満である。10

【0034】

スラリー重合法の反応温度、特に第1反応容器（R1）内の反応温度は、好ましくは少なくとも30℃、より好ましくは少なくとも40℃、よりいっそう好ましくは少なくとも50℃、さらによりいっそう好ましくは少なくとも60℃であり、例えば少なくとも65℃である。したがって、スラリー重合法の反応温度、特に第1反応容器（R1）内の反応温度は、40～100℃の範囲内、より好ましくは50～80℃の範囲内、よりいっそう好ましくは60～80℃の範囲内、より好ましくは65～75℃の範囲内であることが好ましい。20

【0035】

スラリー重合法の圧力、特に第1反応容器（R1）内の圧力は、好ましくは8～9バール（bar g）の範囲内、より好ましくは8.5～9.0バール（bar g）の範囲内である。

【0036】

第1反応器（R1）におけるポリプロピレン（PP）の滞留時間は、好ましくは少なくとも0.4時間、より好ましくは0.45～0.60時間の範囲内である。第1反応容器（R1）に続く各反応容器において、滞留時間は、少なくとも0.6時間、より好ましくは0.7～1.1時間の範囲内である。30

【0037】

さらに、第1反応器（R1）内で製造されるポリプロピレン（PP）と第1反応器（R1）内に存在するチーグラー・ナッタ触媒（ZN）との重量比[ポリプロピレン（PP）重量/チーグラー・ナッタ触媒（ZN）重量]、又は言い換えると、触媒活性は、1000/1[g/g]以上、より好ましくは1500/1[g/g]以上、よりいっそう好ましくは2000/1[g/g]以上、例えば2500/1[g/g]以上である。

【0038】

本発明のスラリー重合法によって得られるポリプロピレン（PP）は、高いアイソタクティシティを特徴とする。したがって、本発明のスラリー重合法のポリプロピレン（PP）は、2.5重量%以下、より好ましくは2.0重量%以下、よりいっそう好ましくは1.6重量%以下、さらによりいっそう好ましくは1.0重量%以下のデカリン可溶分（DS）を有する。したがって、本発明のスラリー重合法のポリプロピレン（PP）は好ましくは、0.2～2.5重量%の範囲内、より好ましくは0.2～2.0重量%の範囲内、よりいっそう好ましくは0.2～1.8重量%の範囲内、さらによりいっそう好ましくは0.2～1.5重量%の範囲内、例えば0.2～1.0重量%の範囲内のデカリン可溶分（DS）を有する。40

【0039】

したがって、本発明のスラリー重合法のポリプロピレン（PP）は、3.5重量%以下、より好ましくは2.5重量%以下、よりいっそう好ましくは2.0重量%以下、さらによりいっそう好ましくは1.3重量%以下のn-ヘプタン可溶分（DS）を有する。好ましい実施形態において、本発明のスラリー重合法のポリプロピレン（PP）は、好ましく50

は 0 . 5 ~ 3 . 5 重量 % の範囲内、より好ましくは 0 . 5 ~ 2 . 5 重量 % の範囲内、よりいっそう好ましくは 0 . 5 ~ 2 . 0 重量 % の範囲内、例えば 0 . 5 ~ 1 . 3 重量 % の範囲内の n - ヘプタン可溶分 (D S) を有する。

【 0 0 4 0 】

好ましくは、本発明のポリプロピレン (P P) は、高い溶融温度 T_p_m 及び結晶化温度 T_p_c を特徴とする、比較的高い結晶化度を有する。したがって、このポリプロピレン (P P) は、

(a) 示差走査熱量測定によって測定される、好ましくは 159 を超える、より好ましくは 160 を超える、よりいっそう好ましくは 160 ~ 165 の範囲内の溶融温度 T_p_m 、
及び / 又は

10

(b) 示差走査熱量測定によって測定される、111 を超える、より好ましくは 112 を超える、よりいっそう好ましくは 112 ~ 117 の範囲内の結晶化温度 T_p_c 、
及び / 又は

(c) 示差走査熱量測定によって測定される、48 % を超える、より好ましくは 50 % を超える、よりいっそう好ましくは 54 % を超える結晶化度、
を有することが好ましい。

【 0 0 4 1 】

好ましくは、本発明のポリプロピレン (P P) は、ISO 1133 に準拠して測定される、1 ~ 10 g / 10 分の範囲内、より好ましくは 1 . 5 ~ 8 . 0 g / 10 分の範囲内のメルトフローレート MFR_2 (230) を有する。

20

【 0 0 4 2 】

好ましくは、本発明のポリプロピレン (P P) は、 M_w / M_n と定義される、広い分子量分布 (MWD) をさらに特徴とする。したがって、このポリプロピレン (P P) は好ましくは、4 . 0 を超える、より好ましくは 5 . 0 ~ 10 . 0 の範囲内、よりいっそう好ましくは 5 . 5 ~ 8 . 0 の範囲内、さらによりいっそう好ましくは 5 . 5 ~ 7 . 5 の範囲内の分子量分布 (MWD) を有する。

【 0 0 4 3 】

さらに、このポリプロピレン (P P) はその分子量によって定義することができる。すなわち、ポリプロピレン (P P) は好ましくは、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC ; ISO 16014 - 1 / - 2 / - 4) によって測定される、200 , 000 ~ 800 , 000 g / モルの範囲内、より好ましくは 350 , 000 ~ 650 , 000 g / モルの範囲内の重量平均分子量 (M_w) を有する。

30

【 0 0 4 4 】

特定の方法に起因して、得られる本発明のプロピレンは、触媒残渣含有量が低い。すなわち、このポリプロピレン (P P) は好ましくは、50 ppm 未満、より好ましくは 30 ppm 未満、よりいっそう好ましくは 20 ppm 未満の灰分を有する。

【 0 0 4 5 】

このポリプロピレン (P P) は、プロピレンホモポリマー (H - P P) 又はランダムプロピレンコポリマー (R - P P) であり、前者が特に好ましい。

40

【 0 0 4 6 】

本発明で使用されるプロピレンホモポリマーという表現は、実質的にプロピレン単位からなる、すなわち 99 . 7 重量 % を超える、よりいっそう好ましくは少なくとも 99 . 8 重量 % のプロピレン単位からなるポリプロピレンを示す。好ましい態様においては、プロピレンホモポリマーにおいて、プロピレン単位のみが検出可能である。コモノマー含量は FT 赤外線分光法により測定される。

【 0 0 4 7 】

ポリプロピレン (P P) がランダムプロピレンコポリマー (R - P P) である場合には、ランダムプロピレンコポリマー (R - P P) は、プロピレンと共に重合可能なモノマー、例えばエチレン及び / 又は C₄ ~ C₁₂ オレフィン、特にエチレン及び / 又は C₄ ~ C₅₀

50

⁸ オレフィン、例えば1 - ブテン及び/又は1 - ヘキセンなどのコモノマーを含むことが好ましい。好ましくは、本発明のランダムプロピレンコポリマー(R - P P)は、エチレン、1 - ブテン及び1 - ヘキセンからなる群からの、プロピレンと共に重合可能なモノマーを含み、特に、かかるモノマーからなる。より具体的には、ランダムプロピレンコポリマー(R - P P)は、プロピレンの他に、エチレン及び/又は1 - ブテンに由来する単位を含む。好ましい実施形態において、ランダムプロピレンコポリマー(R - P P)は、エチレンとプロピレンのみに由来する単位を含む。

【 0 0 4 8 】

さらに、ランダムプロピレンコポリマー(R - P P)は好ましくは、0 . 3重量%を超える、1 . 0重量%までの範囲内、より好ましくは0 . 3重量%を超える、0 . 8重量%までの範囲内、よりいっそう好ましくは0 . 3重量%を超える、0 . 7重量%までの範囲内のコモノマー含量を有することが好ましい。

10

【 0 0 4 9 】

「ランダム」という用語は、ランダムプロピレンコポリマー(R - P P)のコモノマーが、そのプロピレンコポリマーにおいてランダムに分布することを意味する。ランダムという用語は、I U P A Cに準拠して理解される(G l o s s a r y o f b a s i c t e r m s i n p o l y m e r s c i e n c e ; I U P A C r e c o m m e n d a t i o n s 1 9 9 6)。

【 0 0 5 0 】

本発明を以下に示す実施例によってさらに詳細に説明する。

20

【 実施例 】

【 0 0 5 1 】

1 . 定義 / 測定法

以下の用語及び決定方法の定義は、別段の規定がない限り、以下の実施例だけでなく、上記の本発明の一般的な記載にも適用される。

【 0 0 5 2 】

N M R スペクトル法による測定 :

1 , 2 , 4 - トリクロロベンゼン / ベンゼン - d 6 (9 0 / 1 0 (重量比)) に溶解した試料から、ポリプロピレンの¹³C - N M RスペクトルをBruker 4 0 0 M H z 分光計で1 3 0 にて記録した。トライアド分析に対しては、文献 : T . H a y a s h i , Y . I n o u e , R . C h u e j o e 及び T . A s a k u r a , P o l y m e r 2 9 1 3 8 - 4 3 (1 9 8 8) 及び C h u j o R ら、P o l y m e r 3 5 3 3 9 (1 9 9 4) に記載の方法に従って帰属を行う。

30

当技術分野で公知の方法でmmmmペンタッド濃度を決定するために、N M R測定法を用いた。

【 0 0 5 3 】

分子量平均、分子量分布 :

分子量平均(M w , M n)、M w / M n で表される分子量分布(M W D) (M n は数平均分子量であり、M w は重量平均分子量である)は、溶媒として1 , 2 , 4 - トリクロロベンゼン(T C B)を使用することにより、1 4 0 にて、A S T M D 6 4 7 4 - 9 9 ; I S O 1 6 0 1 4 - 1 / - 2 / - 4 に準拠して、ゲル浸透クロマトグラフィー(G P C)により決定された。

40

【 0 0 5 4 】

M F R ₂ (2 3 0) は I S O 1 1 3 3 (2 3 0 , 荷重 2 . 1 6 k g) に準拠して測定する。

【 0 0 5 5 】

I S O 1 1 3 5 7 - 3 に準拠した、溶融温度(ピーク溶融温度 T p _m) 及びエンタルピー(H _f)、結晶化温度(ピーク結晶化温度 T p _c) 及びエンタルピー(H _c) : Mettler TA 8 2 0 示差走査熱量測定(D S C) を用いて、試料 5 ~ 1 0 m g について測定した。

50

DSCは、ISO 11357-3に記載の温度走査に従って、走査速度10 /分を用いて+23 ~ +210 の温度範囲で行う。結晶化温度及びエンタルピー(H_c)は、冷却工程から決定され、溶融温度及び溶融エンタルピー(H_f)は、第2加熱工程から決定する。溶融温度、結晶化温度、融解熱 H_f (J/g)及び結晶化熱 H_c (J/g)は、標準法の記載の通りに決定する。結晶化度は、結晶化度% = $100 \times H_f / H$ 100 %であり；式中、H100%(J/g)は、ポリプロピレンに対しては209.0 J/gである(Polymer handbook, J Brandrup & E.H. Immergut, Eds, 第3版、John Wiley & Sons, New York 1989)。

【0056】

10

フーリエ変換赤外分光法によるコモノマー含量の定量化：

当技術分野でよく知られている方法で定量的 ^{13}C 核磁気共鳴(NMR)分光法によつて基本的な帰属を較正した後に、定量的フーリエ変換型赤外分光分析法(FTIR)によつて、コモノマー含量を決定する。厚さ100~500 μmの薄膜をプレスし、transmission modeでスペクトルを記録する。

具体的には、ポリプロピレン-エチレンコポリマーのエチレン含量は、720~722 cm⁻¹及び730~733 cm⁻¹で見られる定量的バンドの基線補正ピーク面積を用いて決定される。フィルム厚に関して定量的結果が得られる。

【0057】

20

デカリン可溶分(DS)：

160 で加熱し、1時間攪拌することによって、100 ml 安定化デカヒドロナフタレン(=デカリン)にポリマー試料2 gを溶解する。溶液を室温で1時間冷却し、次いで25 の水浴中に1時間置く。その溶液を濾過する。風袋引きされたアルミニウム皿に濾液20 mlを定量的に移す。その皿を195 のホットプレート上に置き、ゆっくりとした窒素ストリームで覆う。皿にある残留物がほぼ乾燥したら、皿を140 の真空オーブン内に2時間置く。

濾液の全固体濃縮物を可溶分の測定とする。デカリン可溶分としての計算値 = { (残渣g) / (試料g) } × 5 × 100 %

【0058】

30

n-ヘプタン可溶分(HS)：

ポリマー試料5 gを、Kumagawaガラス抽出器内で、沸騰n-ヘプタン中の抽出に1時間かける。その溶液を60 に冷却する。次いで、抽出器を90 の真空オーブンに1時間置き、次いで室温まで15分間冷却する。n-ヘプタン可溶分は、100 - アイソタクチック指数として定義され、アイソタクチック指数は、

{ (B/A) × 100 }として%で計算される。ここで、

A = 抽出前のポリマー重量(g)

B = 抽出後のポリマー重量(g)である。

【0059】

灰分含量：

正確に計量された清潔な白金るつぼ(精度0.01 mgまでの重量)に、ポリマー試料100 g(精度0.01 mgまでの重量)を入れ、ガスバーナー上で完全に燃焼させる。次いで、燃焼後の内容物を保持するるつぼを1000 の電気炉内に15分間置く。内容物を有するるつぼを抽出器内で3時間冷却する。るつぼ及び内容物を精度0.01 mgまで正確に計量する。

40

灰分は、{ (C-A) / B } × 1,000,000 = 灰(ppm)として計算され：

A = 空のるつぼの重量(g)

B = ポリマー試料の重量(g)

C = るつぼ重量 + 灰化後の内容物重量(g)である。

【0060】

2. 実施例

50

比較例 1

直列に連結された 5 つの連続した攪拌タンク反応器内でスラリー重合を行った。アルカン類、大ざっぱに 10 % の C₁₀ 異性体と 90 % の C₁₁ 異性体の混合物からなる、0.76 kg/l の密度の（メタクリル酸メチルを含まない）希釀剤を第 1 反応器に供給した。プロピレン及び触媒バッチを第 1 反応器に供給した。プロピレンは第 2 反応器にも供給する。触媒バッチは、第二世代のチーグラー・ナッタ触媒及び上記と同じ希釀剤組成物を含有する。チーグラー・ナッタ触媒は、触媒バッチの重量に対して TiCl₃ 1.6 重量 %、塩化ジエチルアルミニウム 1.5 重量 % 及び外部供与体としてメタクリル酸メチル 12.5 重量 ppm を含む。

【0061】

温度は、5 つの連続するすべての攪拌タンク反応器でわずかに異なり、第 1 反応器での 68.5 から最後の反応器での 75 まで様々である。第 1 反応器内の圧力は 8.7 パール（bar）に制御される。

【0062】

得られたアイソタクチックポリプロピレンを、アタクチックポリプロピレンなどの副生成物及び触媒残渣を分離することによって、公知の手法で精製した。

【0063】

得られたアイソタクチックポリプロピレンは、n-ヘプタン可溶分 4.5 重量 % に相当する 3.5 重量 % のデカリン可溶分（DS）及び 160.1 の溶融温度を有した。触媒活性は 3.18 kg PP/g 触媒であった。

【0064】

比較例 2

比較例 1 と同じプロセス条件を用いた。触媒組成物が、メタクリル酸メチル 2580 重量 ppm を外部供与体として含有することが比較例 1 と異なる。比較例 1 と同様に、アタクチックポリプロピレンなどの副生成物及び触媒残渣を分離することによって、得られたアイソタクチックポリプロピレンを同じ公知の手法で精製した。

【0065】

得られたアイソタクチックポリプロピレンは、n-ヘプタン可溶分 2.0 重量 % に相当する 1.5 重量 % のデカリン可溶分（DS、及び 162.0 の溶融温度を有した。触媒活性は 1.70 kg PP/g 触媒であった。

【0066】

実施例 1

比較例 1 と同じプロセス条件を用いた。さらに、同じ触媒を使用した。この実施例では、第 1 重合反応器に供給された希釀剤が、メタクリル酸メチル 20 重量 ppm を含有することが、比較例 1 と異なる。

【0067】

精製後、得られたアイソタクチックポリプロピレンは、n-ヘプタン可溶分 1.3 重量 % に相当する 1.0 重量 % のデカリン可溶分（DS）及び 163.1 の溶融温度を有した。触媒活性は比較例 1 と同じであった。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 エンドリクス ロドゥヴィージュク
ベルギー王国 メール B - 2 4 5 0 ジュル グリーテンストゥラー 3
(72)発明者 ヴェルヴァイプ ヴエルニ
ベルギー王国 テソンデルロー B - 3 9 8 0 ジェネンボスストゥラー 3 2
(72)発明者 ヴェレジヤン マルク
ベルギー王国 ジェール B - 2 4 4 0 ドリジューク 1 H
(72)発明者 アルメールシュ ポウル
ベルギー王国 テソンデルロー B - 3 9 8 0 バ-ルムロンストゥラー 4 4
(72)発明者 ヴァンゼーア エルワイン
ベルギー王国 キャペロン B - 3 3 8 1 ドルプストゥラー 7 8
(72)発明者 ジャコブ フランシズ
ベルギー王国 エヴェルジェム B - 9 9 4 0 レイブリックストゥラー 5 8
(72)発明者 ダニエル イヴォー
ベルギー王国 ゾニヨヴォン B - 3 5 2 0 アングステジヤンスヴェグ 2 4
(72)発明者 ストーム クリストフ
ベルギー王国 シナイ - ヴァー B - 9 1 1 2 シナイドルブ 5 ブス 5

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開平07-292032(JP,A)
特表2004-527607(JP,A)
特表平11-504957(JP,A)
特開昭59-012905(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 4 , 6 - 2 4 6