(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3553745号
(P3553745)
(45)発行日　平成16年8月11日(2004.8.11)　(24)登録日　平成16年5月14日(2004.5.14)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C08F 4/654	C08F	4/654	
C08F 2/00	C08F	2/00	A
C08F 2/02	C08F	2/02	
C08F 2/06	C08F	2/06	
C08F 2/34	C08F	2/34	

請求項の数 5　(全 14 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-272133
(22)出願日　平成8年10月15日(1996.10.15)
(65)公開番号　特開平10-120720
(43)公開日　平成10年5月12日(1998.5.12)
審査請求日　平成15年1月24日(2003.1.24)

(73)特許権者　000183657
出光石油化学株式会社
東京都墨田区横網一丁目６番１号
(74)代理人　100086759
弁理士　渡辺　喜平
(72)発明者　近藤　正彦
千葉県市原市姉崎海岸１番地１
(72)発明者　佐藤　秀樹
千葉県市原市姉崎海岸１番地１

審査官　中川　淳子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】プロピレンの連続重合方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

マグネシウム、チタン及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分（Ａ）と有機アルミニウム化合物（Ｂ）と電子供与性化合物（Ｃ）からなる触媒の存在下でプロピレンを連続重合するにあたり、溶媒（Ｄ）に溶解させたプロピレンの存在下、固体触媒成分（Ａ）と有機アルミニウム化合物（Ｂ）を接触させ、６０℃以下の温度及び１～９０分の平均滞留時間となる条件下で予備重合を行い、予備重合量が供給される固体触媒成分（Ａ）１ｇ当たり０．３～３０ｇであるプロピレン予備重合触媒を形成し、これを溶媒及び未反応のプロピレンと共に０．１ｍ／秒以上の平均流速で本重合器に連続的に供給することを特徴とするプロピレンの連続重合方法。

【請求項２】

予備重合時に電子供与性化合物（Ｃ）を添加する請求項１に記載のプロピレンの連続重合方法。

【請求項３】

溶媒が炭素数３～１０のパラフィン系炭化水素化合物である請求項１又は２に記載のプロピレンの連続重合方法。

【請求項４】

プロピレン予備重合触媒の量が固体触媒成分（Ａ）１ｇ当たり０．３～８ｇである請求項１～３のいずれかに記載のプロピレンの連続重合方法。

【請求項５】

Ｌ／Ｄ（長さ／内径）が５～５０である横置き管型攪拌槽からなる予備重合器を用いて、押し出し流れ性を示すｔ／τが０．５～２．０の範囲にある触媒粒子が６０重量％以上（ここで、ｔ＝触媒粒子の滞留時間、τ＝触媒粒子の平均滞留時間）となるような条件で予備重合を行う請求項１～４のいずれかに記載のプロピレンの連続重合方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリプロピレンの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、予備重合触媒を本重合器に連続的に供給するプロピレンの連続重合方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

ポリプロピレンの工業的製法として、近年では後処理工程が簡単であるところから、プロピレン自身を溶媒とするバルク重合や気相重合を用いた連続重合法が多用されている。これらの連続重合法においては、製品品質を良好に保つことは勿論であるが、重合器や後処理工程でのトラブルを防止するために生成パウダーのモルフォロジーを良好に保ち、塊状物や微粉を発生させないことが重要な課題となっており、触媒やその供給方法の改良が行なわれてきている。

【０００３】

プロピレン重合用触媒については、従来用いられてきた種々の三塩化チタン触媒から、より高活性で、後処理工程での脱灰処理も不要な、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与性化合物を主成分とする固体触媒成分、すなわち担持型高活性触媒に置き換わりつつある。

しかし、この高活性触媒をそのままバルク重合や気相重合の連続重合に適用すると重合体粒子の破壊が生じ、パウダーモルフォロジーの悪い、微粉の多いポリマーを生成する。パウダーモルフォロジーの悪さは重合系や下流系での運転の不安定さにつながる。

【０００４】

そこで、パウダーモルフォロジーの悪化、微粉の多さを改良する目的で、触媒を本重合に供用する前に少量のオレフィンを重合させる、いわゆる予備重合の検討が種々行なわれてきている。

例えば、特開昭５３－３０６８１号公報等には、予備重合操作をバッチ操作で行なって、その予備重合触媒を一旦貯蔵した後に本重合で使用する方法が開示されているが、予備重合操作終了後長時間を経た後で使用しているので、触媒活性、立体規則性ともに不十分なものである。また、特開昭６１－６６７０５号公報には、連続的に予備重合を行なう方法が開示されている。微粉低減や成形したフィルムのフィッシュアイ低減に効果があるとのことであるが、固体触媒成分と有機アルミニウム化合物を接触させた後、プロピレンに接触させる等の操作をおこなっており、触媒活性や立体規則性等はまだ不十分なものである。また、予備重合量が多く、予備重合触媒の供給管の詰まりの解消やフィッシュアイ低減の効果も不十分なものである。

【０００５】

また一方、予備重合操作を連続的に行なう際には、触媒供給管に詰まりを生じやすい等の技術的にも困難な面があり、その実行方法は種々の制限を受け、これまでの技術も狭い条件での検討しか行われてきていない。

以上のように、触媒活性、立体規則性といった触媒の基本的な性能を最大限に引出し、製品品質、パウダーモルフォロジーを良好な状態に保ちながら、かつ運転安定性、経済性をすべて満足させる技術は提案されていないのが現状である。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、バッチ操作で行うよりも高生産性である連続予備重合を用いたプロピレンの連続重合方法において、触媒活性及び立体規則性の向上による製品品質の改善をするとともに重合パウダーの微粉の低減、モルフォロジーの改良を行い、運転安定性を向上させたプ

ロピレンの連続重合方法を提供することを目的とするものである。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
上記目的を達成するために、鋭意検討した結果、溶媒に溶解させたプロピレンの存在下、固体触媒成分（Ａ）と有機アルミニウム化合物（Ｂ）を接触させ、以下に示す特定の条件下で連続予備重合することにより目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。
（１）マグネシウム、チタン及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分（Ａ）と有機アルミニウム化合物（Ｂ）と電子供与性化合物（Ｃ）からなる触媒の存在下でプロピレンを連続重合するにあたり、溶媒（Ｄ）に溶解させたプロピレンの存在下、固体触媒成分（Ａ）と有機アルミニウム化合物（Ｂ）を接触させ、６０℃以下の温度及び１～９０分の平均滞留時間となる条件下で予備重合を行い、供給される固体触媒成分（Ａ）１ｇ当たり０．３～３０ｇとなる量のプロピレン予備重合触媒を形成し、これを溶媒及び未反応のプロピレンと共に０．１ｍ／秒以上の平均流速で本重合器に連続的に供給することを特徴とするプロピレンの連続重合方法。
（２）予備重合時に電子供与性化合物（Ｃ）を添加する上記（１）に記載のプロピレンの連続重合方法。
（３）溶媒が炭素数３～１０のパラフィン系炭化水素化合物である上記（１）又は（２）に記載のプロピレンの連続重合方法。
（４）プロピレン予備重合触媒の量が固体触媒成分（Ａ）１ｇ当たり０．３～８ｇである上記（１）～（３）のいずれかに記載のプロピレンの連続重合方法。
（５）Ｌ／Ｄ（長さ／内径）が５～５０である横置き管型攪拌槽からなる予備重合器を用いて、押し出し流れ性を示すｔ／τが０．５～２．０の範囲にある触媒粒子が６０重量％以上（ここで、ｔ＝触媒粒子の滞留時間、τ＝触媒粒子の平均滞留時間）となるような条件で予備重合を行う上記（１）～（４）のいずれかに記載のプロピレンの連続重合方法。
【０００８】
【発明の実施の形態】
本発明はマグネシウム、チタン及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分（Ａ）と有機アルミニウム化合物（Ｂ）と電子供与性化合物（Ｃ）からなる触媒の存在下でプロピレンを連続重合するにあたり、溶媒（Ｄ）に溶解させたプロピレンの存在下、固体触媒成分（Ａ）と有機アルミニウム化合物（Ｂ）を接触させ、６０℃以下の温度、１～９０分の平均滞留時間という条件下で予備重合を行い、供給された固体触媒成分（Ａ）１ｇ当たり０．３～３０ｇとなるプロピレン予備重合触媒を形成し、これを溶媒及び未反応のプロピレンと共に０．１ｍ／秒以上の平均流速で本重合器に連続的に供給することを特徴とするプロピレンの連続重合方法である。
【０００９】
ここで、重合器に連続的に供給するとは、バッチ操作と対比して連続的という意味であって、往復動ポンプや間欠作動の触媒供給器等により間欠動作間隔が２０分以内で連続的に供給されているものも含めて、連続的に供給するという。
上記のマグネシウム、チタン及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分（Ａ）としては、これらを必須成分とするプロピレン重合用の固体触媒であれば特に制限されないが、代表例について以下に説明する。
【００１０】
固体触媒成分の担体としては、実質的に無水の塩化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウム、金属マグネシウムとアルコールから得られるマグネシウムジアルコキシド、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物から得られる固体生成物を挙げることができる。
これらの中でも金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物から得られる固体生成物を好ましく用いることができる。この場合、金属マグネシウムは、顆粒状、リボン状、粉末状等のマグネシウムを用いることができる。また、この金属マグネシウムは、表面に酸化マグネシウム等の被覆が生成されていないものが好ましい。

【００１１】
アルコールとしては、炭素数１～６の低級アルコールを用いるのが好ましく、特に、エタノールを用いると、触媒性能の発現を著しく向上させる上記担体が得られる。
ハロゲンとしては、塩素、臭素、又はヨウ素が好ましく、特にヨウ素を好適に使用できる。また、ハロゲン含有化合物としては、$MgCl_2$、MgI_2が好適に使用できる。
【００１２】
アルコールの量は、金属マグネシウム１モルに対して好ましくは２～１００モル、特に好ましくは５～５０モルである。
ハロゲン又はハロゲン含有化合物の使用量は、金属マグネシウム１グラム原子に対して、ハロゲン原子又はハロゲン含有化合物中のハロゲン原子が、０．０００１グラム原子以上、好ましくは０．０００５グラム原子以上、さらに好ましくは、０．００１グラム原子以上である。ハロゲン及びハロゲン含有化合物はそれぞれ１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。
【００１３】
金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物との反応方法は、例えば、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び／またはハロゲン含有化合物とを、還流下（約７９℃）で水素ガスの発生が認められなくなるまで（通常２０～３０時間）反応させて、担体を得る方法である。これは、不活性ガス（例えば窒素ガス、アルゴンガス）雰囲気下で行うことが好ましい。
得られた担体を次の固体触媒成分の合成に用いる場合、乾燥させたものを用いてもよく、また濾別後ヘプタン等の不活性溶媒で洗浄したものを用いてもよい。
【００１４】
固体触媒成分の調製のため、上記の担体に少なくともチタン化合物を接触させる。
このチタン化合物としては、一般式（１）
$TiX^1_n(OR^1)_{4-n}$ ・・・（１）
（式中、X^1はハロゲン原子、特に塩素原子が好ましく、R^1は炭素数１～１０の炭化水素基、特に直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、R^1が複数存在する場合にはそれらは互いに同じでも異なってもよい。ｎは０～４の整数である。）で表されるチタン化合物を用いることができる。具体的には、$Ti(O-i-C_3H_7)_4$、$Ti(O-C_4H_9)_4$、$TiCl(O-C_2H_5)_3$、$TiCl(O-i-C_3H_7)_3$、$TiCl(O-C_4H_9)_3$、$TiCl_2(O-C_4H_9)_2$、$TiCl_2(O-i-C_3H_7)_2$、$TiCl_4$等を挙げることができるが、特に$TiCl_4$が好ましい。
固体触媒成分は、上記の担体にさらに電子供与性化合物を接触させて得られるものが好ましい。この電子供与性化合物としては、芳香族ジカルボン酸ジエステルが好ましく、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ－ｎ－ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジアリル、フタル酸ジフェニルを特に好ましく用いることができる。これらの電子供与性化合物は、それぞれを単独で用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。
【００１５】
また、上記の担体にチタン化合物と電子供与性化合物を接触させる際に、四塩化ケイ素等のハロゲン含有ケイ素化合物を接触させるとよい。
上記の固体触媒成分は、公知の方法で調製することができる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン又はオクタン等の不活性炭化水素を溶媒に、上記の担体、電子供与性化合物及びハロゲン含有ケイ素化合物を投入し、攪拌しながらチタン化合物を投入する方法である。通常は、マグネシウム原子換算で担体１モルに対して電子供与性化合物は、０．０１～１０モル、好ましくは０．０５～５モルを加え、また、マグネシウム原子換算で担体１モルに対してチタン化合物は、１～５０モル、好ましくは２～２０モルを加え、０～２００℃にて、５分～１０時間の条件、好ましくは３０～１５０℃にて３０分～５時間の条件で接触反応を行えばよい。

反応終了後は不活性炭化水素（例えば、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン）で、生成した固体触媒成分を洗浄するのが好ましい。
以上で説明した固体触媒成分は、通常、予備重合器を経て本重合器に供給されるが、場合によっては、一部が直接本重合器に供給されることもある。

【００１６】

また、上記の有機アルミニウム化合物（Ｂ）としては、一般式（２）

$AlR^2_mX^2_{3-m}$ ・・・（２）

（式中、R^2 は炭素数１～１０のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、X^2 はハロゲン原子であり、塩素原子または臭素原子が好ましい。ｍは１～３の整数である。）で表される化合物を用いることができ、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げることができる。好ましくは、トリアルキルアルミニウム化合物であり、特に、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムを好ましく用いることができる。これらは、それぞれを単独で用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。この有機アルミニウム化合物（Ｂ）は、連続予備重合及び本重合に用いられ、それぞれ同じものや異なったものを用いることができる。

【００１７】

さらに、固体触媒成分の調製時に用いるとよい電子供与性化合物とは別に、予備重合及び／又は本重合に用いられる上記の電子供与性化合物（Ｃ）としては、含酸素有機化合物（エステル類、エーテル類等）、含窒素有機化合物やＳｉ－Ｏ－Ｃ結合を有する有機珪素化合物等が挙げられる。

Ｓｉ－Ｏ－Ｃ結合を有する有機珪素化合物としては、一般式（３）

$R^3_pSi(OR^4)_{4-p}$ ・・・（３）

（式中、R^3 及びR^4 は炭素数１～２０の炭化水素基で、好ましくは炭素数１～１０のアルキル基、シクロアルキル基、ペンチル基又はアリール基であり、それぞれが同じものでも異なったものでもよい。ｐは１～３の整数である。）で表されるアルコキシ珪素化合物が好ましく、ｐ＝２のものがより好ましい。

【００１８】

具体例として、テトラエトキシシラン、テトラ－ｎ－プロポキシシラン、テトラ－ｉ－プロポキシシラン、テトラ－ｎ－ブトキシシラン、テトラ－ｉ－ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ｎ－プロピルトリメトキシシラン、ｉ－プロピルトリメトキシシラン、ｎ－ブチルトリメトキシシラン、ｉ－ブチルトリメトキシシラン、ｓ－ブチルトリメトキシシラン、ｔ－ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ｎ－プロピルトリエトキシシラン、ｉ－プロピルトリエトキシシラン、ｎ－ブチルトリエトキシシラン、ｉ－ブチルトリエトキシシラン、ｓ－ブチルトリエトキシシラン、ｔ－ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、エチルトリ－ｉ－プロポキシシラン、ｉ－ペンチルトリ－ｎ－ブトキシシラン、メチルトリ－ｎ－ヘキソキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ｎ－プロピルメチルジメトキシシラン、ｎ－プロピルエチルジメトキシシラン、ジ－ｎ－プロピルジメトキシシラン、ｉ－プロピルメチルジメトキシシラン、ジ－ｉ－プロピルジメトキシシラン、ｎ－プロピル－ｉ－プロピルジメトキシシラン、ｎ－ブチルメチルジメトキシシラン、ｎ－ブチルエチルジメトキシシラン、ｎ－ブチル－ｎ－プロピルジメトキシシラン、ｎ－ブチル－ｉ－プロピルジメトキシシラン、ジ－ｎ－ブチルジメトキシシラン、ｉ－ブチルメチルジメトキシシラン、ジ－ｉ－ブチルジメトキシシラン、ｓ－ブチルエチルジメトキシシラン、ジ－ｓ－ブチルジメトキシシラン、ｔ－ブチルメチルジメトキシシラン、ｔ－ブチルエチルジメトキシシラン、ｔ－ブチル－ｎ－プロピルジメトキシシラン、ジ－ｔ－ブチルジメトキシシラン、ｔ－ブチル－ｎ－ヘキシルジメトキシシラン、ジ－ｉ－アミ

ルジメトキシシラン、ｎ－ヘキシル－ｎ－プロピルジメトキシシラン、ｎ－デシルメチルジメトキシシラン、ノルボニルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ－ｉ－プロピルジエトキシシラン、ｓ－ブチルメチルジエトキシシラン、ｔ－ブチルメチルジエトキシシラン、ジメチルジ－ｎ－ブトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチル－ｉ－プロポキシシラン、トリメチル－ｎ－ブトキシシラン、トリメチル－ｎ－ペントキシシラン等を挙げることができるが、特にシクロヘキシルメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン等を好ましく用いることができる。

【００１９】

本発明に使用する溶媒（Ｄ）としては、炭素数３～１０のパラフィン系炭化水素化合物を挙げることができ、好ましくは、プロパン、ｎ－ブタン、ヘキサン、ヘプタン及びこれらの混合物を挙げることができる。これらの中では、特に、プロパン、ｎ－ブタンが好ましい。

本発明は、溶媒に溶解させたプロピレンの存在下において、上記固体触媒成分（Ａ）と有機アルミニウム化合物（Ｂ）を接触させることを特徴とするものである。この溶媒に溶解させたプロピレンの存在下で接触させるとは、上記固体触媒成分（Ａ）分散液又は溶液、有機アルミニウム化合物（Ｂ）溶液、溶媒（Ｄ）の少なくともいずれかにプロピレンを含むことを意味する。

具体的には、（ａ）　固体触媒成分（Ａ）と有機アルミニウム化合物（Ｂ）をそれぞれプロピレンを溶解させた溶媒に分散、溶解させたものを予備重合器に供給する方法、（ｂ）　プロピレンを溶解させた溶媒に固体触媒成分（Ａ）を分散させたものと有機アルミニウム化合物（Ｂ）を予備重合器に供給する方法、（ｃ）　プロピレンを溶解させた溶媒に有機アルミニウム化合物（Ｂ）を溶解させたものと固体触媒成分（Ａ）を予備重合器に供給する方法、（ｄ）　固体触媒成分（Ａ）分散液にプロピレンを溶解させたものと有機アルミニウム化合物（Ｂ）を予備重合器に供給する方法、（ｅ）　有機アルミニウム化合物（Ｂ）にプロピレンを溶解させたものと固体触媒成分（Ａ）を予備重合器に供給する方法等を挙げることができる。

また、電子供与性化合物（Ｃ）も有機アルミニウム化合物（Ｂ）と同様に添加するとよい。

【００２０】

溶媒にプロピレンを存在させないで、固体触媒成分（Ａ）と有機アルミニウム化合物（Ｂ）を接触させる場合、例えば、固体触媒成分（Ａ）分散液と有機アルミニウム化合物（Ｂ）液を接触させた後、プロピレンを接触させた場合は、本重合時の活性及び立体規則性が低下する。

本発明における連続予備重合の際の温度は、６０℃以下であれば特に限定されないが、通常－１０～６０℃、好ましくは０～５０℃の範囲で選定される。６０℃を超えるとパウダーモルフォロジーが低下して、凝縮したパウダーや微粉が発生し、重合器及びその導管の閉塞を引き起こしやすい。

【００２１】

本発明における連続予備重合の際の圧力は、上記温度下、溶媒が液状を維持できれば特に限定されないが、通常５～１００ｋｇ／ｃｍ^2　Ｇ、好ましくは１０～８０ｋｇ／ｃｍ^2　Ｇの範囲で選定される。予備重合器から本重合器へ予備重合触媒を溶媒及びプロピレンとともに円滑に供給するために、連続予備重合の圧力は、本重合の圧力より高く設定するのが好ましい。こうすることで、導管や制御弁等の簡単な装置の接続のみで円滑な供給が可能となる。

本発明における予備重合器における平均滞留時間は１～９０分、好ましくは５～６０分である。平均滞留時間が１分未満では、予備重合効果が不十分で、パウダーモルフォロジー低下及び微粉の増加を引き起こすことがある。一方、平均滞留時間が９０分を超えると、

予備重合量が増加し、成形したフィルムの透明性の低下やフィッシュアイの増加等の不良現象が発生し、また、本重合時の触媒活性及び立体規則性の低下が起こることがある。

【００２２】

本発明における連続予備重合の際に重合されるプロピレンの量は、供給された固体触媒成分（Ａ）１ｇあたり０．３～３０ｇ、好ましくは０．３～８ｇである必要がある。重合されるプロピレンの量が供給される固体触媒成分（Ａ）１ｇあたり０．３ｇ未満では、予備重合効果が不十分で、パウダーモルフォロジーが低下し、微粉が増加し好ましくない。一方、３０ｇを超えると、予備重合量が増加し、成形したフィルムの透明性の低下やフィッシュアイの増加等の不良現象が発生しやすい。

本発明における予備重合触媒の本重合器への供給速度は、平均流速で０．１ｍ／秒以上、好ましくは０．３ｍ／秒以上にする必要がある。平均流速が０．１ｍ／秒未満では、本重合器入口部や触媒成分の合流部等で導管の閉塞を引き起こしやすい。

なお、予備重合器とは実質的に予備重合が起こる導管まで含めたものを意味する。

【００２３】

本発明に用いる予備重合器としては、第１図に示す構造を有する予備重合器を好ましく用いることができる。

これは、ジャケット付きのＬ／Ｄ（＝長さ／直径）が５～５０、好ましくは、１０～４５の円筒管型攪拌槽からなる予備重合器で、円筒内にその軸中心を回転軸とする攪拌翼とこれを回転する駆動機を備えたものであり、水平に横置きして使用する。Ｌ／Ｄが５未満では、押出し流れ特性が低下し、一方、Ｌ／Ｄが５０を超えると機器製作精度の上で困難となり好ましくない。

【００２４】

攪拌翼としては、下記の押出し流れ特性を供するものであれば形状は問わないが、図のようなものが構造が簡単で好ましい。また、翼先端速度で０．１ｍ／秒以上のものが好ましい。

また、押出し流れ特性を示す（ｔ／τ）が０．５～２．０の範囲にある触媒粒子が、０～∞の範囲の全重量に対して６０重量％以上となるような条件で、予備重合を行うのが好ましい。６０重量％未満では、予備重合量分布が広くなり好ましくない。

なお、ｔは触媒粒子の滞留時間を、τは触媒粒子の平均滞留時間を示す。これらは、トレーサーを用いた常法的手段により測定することができる。

【００２５】

上記の予備重合器を用いることで、触媒成分、プロピレン、溶媒及び予備重合物を含んだ液の攪拌は主として円周方向に働くようになり、上流側の管端から入った触媒成分、プロピレン及び溶媒は、反応しながら、ほぼ押出し流れで下流側の管端まで流れ、そこから本重合器に供給される。

以上のようにして形成されたプロピレン予備重合触媒を用いて、本重合器内で本重合される。この重合方法としては、特に制限させないが、気相重合法及びバルク重合法を好ましく用いることができる。

【００２６】

この重合では、プロピレンの単独重合のみならず、ランダム共重合、ブロック共重合を行うことができる。共重合に際しては、プロピレンと炭素数２～１０のα－オレフィン、例えば、エチレン、１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテン等を１種以上用いることができる。

また、重合条件は、特に制限されず、公知の方法と同様の条件を用いることができる。例えば、大気圧よりも高いプロピレンの分圧下で、－８０～１５０℃の温度下で、製造することができる。好ましくは、２０～１２０℃の温度下で、プロピレンの分圧は大気圧～５０ｋｇ／ｃｍ^2　Ｇの範囲である。

【００２７】

また、有機アルミニウム化合物（Ｂ）の供給量は、通常、予備重合触媒成分中のチタン原子１モルに対して０．１～４００モル、好ましくは１～２００モルとなるようにし、電子

供与性化合物（Ｃ）の供給量は、予備重合触媒成分中のチタン原子１モルに対して０．１～１００モル、好ましくは１～５０モルとなるようにするとよい。これらは、上記のプロピレンとともに、本重合器に供給するとよい。

【００２８】

重合体の分子量の調節には、常法である水素ガスの供給によって行うことができる。さらに、異なる重合条件で２段階以上に分けて行うこともできる。

【００２９】

【実施例】

以下に実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例－１

（１）　マグネシウム化合物の調整

攪拌機付き反応槽（内容積８０リットル）を窒素ガスで充分に置換・乾燥し、エタノール２４．３ｋｇ、ヨウ素１６０ｇ、及び金属マグネシウム１．６ｋｇを投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧乾燥させることにより、目的のマグネシウム化合物（固体生成物）を得た。得られたマグネシウム化合物は平均粒径が５１μｍで、ほぼ球形状で粒径分布も狭いものであった。

（２）　固体触媒成分の調整

窒素ガスで充分に置換した攪拌機付き反応槽（内容積８０リットル）に、前記マグネシウム化合物４ｋｇ、精製ヘプタン２０リットル、四塩化ケイ素８８０ｇ、及びフタル酸ジエチル７１０ｇを加えた。系内を７０℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン９．８リットルを投入して１１０℃で２時間反応させた後、固体成分を分離して９０℃の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン１５．２リットルを加え、１１０℃で２時間反応させた後、９０℃の精製ヘプタンで充分に洗浄し、固体触媒成分（Ａ）のヘプタンスラリーを得た。この固体触媒成分（Ａ）の一部をサンプリングして窒素気流雰囲気下乾燥させた後、組成分析すると、含まれるＴｉ量は２．９重量％であり、Ｍｇ量は１８．６重量％であった。

【００３０】

（３）　連続予備重合

有効内容積０．６リットルのジャケット付き円筒管型攪拌槽の予備重合器と内容積２００リットルの攪拌機付き気相重合器を内径２ｍｍのチューブで直列につなぎ、連続的に予備重合と気相重合を行なった。

予備重合器は、第１図に示すようなジャケット・攪拌機付き円筒管型反応器で、内径３４ｍｍ、長さ６５０ｍｍのものを使用した。この反応器は横置きで使用し、攪拌は主として円周方向に働くようにされており、管端から入った触媒やモノマーは、反応しながら、ほぼ押出流れで下流に流れていく。

この予備重合器の０．５＜ｔ／τ＜２．０は、トレーサを用いた測定で、７６重量％以上であった。

【００３１】

この予備重合器に７ｇ／ｈｒのプロピレン（導管Ａ，Ｂに入るプロパン中のプロピレンを含めた量）、１．３５リットル／ｈｒのプロパンとともに上記固体触媒成分（Ａ）のヘプタンスラリーを１５０ｍｌ／ｈｒ（固体触媒成分（Ａ）として１．５ｇ／ｈｒ）で往復動スラリーポンプを使用して、導管Ａに連続的に供給した。また１．５リットル／ｈｒのプロパンとともに有機アルミニウム化合物（Ｂ）としてのトリエチルアルミニウム５．５ｇ／ｈｒと電子供与性化合物（Ｃ）としてのシクロヘキシルジメトキシシラン２．３ｇ／ｈｒを導管Ｂを通して連続的に供給し、連続的に予備重合を行なった。この予備重合器は満液状態で攪拌されており、ここでの平均滞留時間は１２分である。またこの予備重合器はジャケットを冷却液で冷却しており、攪拌槽内温度が２０℃に保たれるれるよう制御されている。この予備重合器の導管Ｃから出た予備重合触媒のプロパンスラリーは内径２ｍｍ

のチューブを経て重合器に送られる。この内径２ｍｍのチューブでの平均流速は０．２７ｍ／秒となった。この予備重合器出口で内容物をサンプリングして大量のメタノール中に注入して触媒を直ちに失活させて予備重合物を回収して測定したところ、予備重合量は固体触媒成分（Ａ）１ｇ当たり３．３ｇであった。

【００３２】

（４）　気相重合

プロピレンの気相重合は、事前に５０ｋｇのポリプロピレンパウダーを入れて８０℃で攪拌、プロピレンガスの循環運転を行なっている内容積２００リットルの攪拌機付き気相重合器に上記の予備重合触媒を含んだプロパンスラリーを導入することによって行なわれる。この気相重合器はプロピレンガスの循環冷却によって重合熱の除熱が行なわれ、温度８０℃、圧力３０ｋｇ／ｃｍ^2　Ｇで運転される。

この気相重合器には予備重合器に入ったものと等量のトリエチルアルミニウム５．５ｇ／ｈｒとシクロヘキシルジメトキシシラン２．３ｇ／ｈｒが供給されており、他に液体プロピレン４６ｋｇ／ｈｒ、分子量調節用の水素ガスが０．７Ｎｍ^3　／ｈｒで供給されている。重合器での重合パウダーは、レベルが一定になるよう間欠的に脱気槽の方へプロピレンガスとともに抜き出される。固体触媒成分（Ａ）の供給量も、気相重合器での重合量が３０ｋｇ／ｈｒで一定になるよう微調節される。この気相重合器での平均滞留時間は１．７時間であった。

上記の脱気槽から得られた重合パウダーを調べたところ、触媒活性は固体触媒成分（Ａ）１ｇ当たり２０．３ｋｇ－ＰＰ／ｇ－触媒であり、ＭＦＲは７．６ｇ／１０ｍｉｎ、ＮＭＲによる立体規則性の指標ｍｍｍｍ分率は９７．９％、嵩密度は０．４３ｇ／ｃｍ^3　、平均粒径は１７９０μｍ、２５０μｍ以下の微細粒子は０．８重量％であった。結果をまとめて第１表に示す。

【００３３】

実施例－２

実施例１において、連続予備重合での溶媒を変更し、重合方法を下記のように気相重合からバルク重合に変更した。

（３）　連続予備重合

実施例１の連続予備重合において、プロパンをヘプタンに変更した以外は同様に行なった。

（４）　バルク重合

２００リットルの攪拌付満液型バルク重合器を用いて、温度７０℃、圧力３６ｋｇ／ｃｍ^2　Ｇでバルク重合を行なった。予備重合までは実施例１と同様で、ヘプタン３リットル／ｈｒとともに予備重合触媒を重合器に導入した。重合器にはこのほかに、液体プロピレン８０ｋｇ／ｈｒ、分子量調節用の水素ガスが０．０８Ｍｍ^3　／ｈｒで供給され、予備重合器に入ったものと等量のトリエチルアルミニウム５．５ｇ／ｈｒとシクロヘキシルジメトキシシラン２．３ｇ／ｈｒが供給された。重合パウダーは液体プロピレンスラリーとして系内の圧力を３６ｋｇ／ｃｍ^2　Ｇに保ちながら間欠的にスラリー濃度を濃縮する形で脱気槽に抜き出された。

上記の脱気槽から得られた重合パウダーを調べたところ、触媒活性は固体触媒成分（Ａ）１ｇ当たり２４．６ｋｇ－ＰＰ／ｇ－触媒であり、ＭＦＲは７．２ｇ／１０ｍｉｎ、ＮＭＲによる立体規則性の指標ｍｍｍｍ分率は９７．５％、嵩密度は０．４２ｇ／ｃｍ^3　、平均粒径は１８８０μｍ、２５０μｍ以下の微細粒子は０．３重量％であった。結果をまとめて第１表に示す。

【００３４】

比較例－１　　実施例１と同様の方法で、予備重合方法のみ下記のように、連続予備重合からバッチ予備重合に変更して行なった。

（３）　バッチ予備重合処理

内容積８０リットルの攪拌機付き反応槽に、内温を１０℃に保ちながら、精製ヘプタン２

３リットルを投入し、攪拌しながら前記の固体触媒成分（Ａ）を２．５ｋｇ、トリエチルアルミニウムを固体触媒成分中のＴｉ原子に対し１．０モル／モル、シクロヘキシルメチルジメトキシシランを０．６モル／モルの割合で供給した。その後、プロピレンをプロピレン分圧で０．３ｋｇ／ｃｍ^2　Ｇになるまで導入し、１０℃で１時間反応させた。反応終了後、予備重合触媒成分を精製ヘプタンで数回洗浄し、更に二酸化炭素を供給し４８時間攪拌し、触媒を一時失活させた。得られた予備重合触媒成分は固体触媒成分（Ａ）１ｇ当たり１．７ｇのプロピレン重合体を含んでいた。

（４）　気相重合

プロピレンの気相重合は、事前に５０ｋｇのポリプロピレンパウダーを入れて８０℃で攪拌、プロピレンガスの循環運転を行なっている内容積２００リットルの攪拌機付き気相重合器にトリエチルアルミニウム１１．０ｇ／ｈｒとシクロヘキシルジメトキシシラン４．６ｇ／ｈｒを液体プロピレン１５ｋｇ／ｈｒとともに供給し、さらに別導管から上記の予備重合触媒２．８ｇ／ｈｒを３０ｋｇ／ｈｒの液体プロピレンをキャリアーとして導入して行なわれる。後は水素ガスの導入も重合量を３０ｋｇ／ｈｒに調節することも実施例１と同様で、平均滞留時間も同じく１．７時間となる。

脱気槽から得られた重合パウダーから、触媒活性は固体触媒成分（Ａ）１ｇ当たり８．９ｋｇ－ＰＰ／ｇ－触媒であり、ＭＦＲは６．５ｇ／１０ｍｉｎ、ＮＭＲによる立体規則性の指標ｍｍｍｍ分率は９５．７％、　嵩密度は０．４１ｇ／ｃｍ^3　、平均粒径は１３８０μｍ、２５０μｍ以下の微細粒子０．５重量％であった。結果をまとめて第１表に示す。

【００３５】

比較例－２

実施例１と同様の方法で、連続予備重合方法のみ下記のように、ヘプタン溶媒中で固体触媒成分（Ａ）と有機アルミニウム化合物（Ｂ）の接触を行なった後でプロピレンを導入して予備重合を行なわせるよう変更した。気相重合は実施例１と同様に行なった。

（３）　連続予備重合

内容積１リットルのジャケット付き完全混合型攪拌槽、実施例１で使用した内容積０．６リットルの攪拌付き円筒型予備重合器および内容積２００リットルの攪拌機付き気相重合器を直列につなぎ、連続的に予備重合と気相重合を行なった。

内容積１リットルの攪拌槽に上記固体触媒成分（Ａ）のヘプタンスラリーを２５０ｍｌ／ｈｒ（固体触媒成分（Ａ）として２．５ｇ／ｈｒ）で、トリエチルアルミニウム５．５ｇ／ｈｒを５５０ｍｌ／ｈｒのヘプタン溶液で、シクロヘキシルジメトキシシラン２．３ｇ／ｈｒを４６０ｍｌ／ｈｒのヘプタン溶液でそれぞれ別の注入導管から往復動スラリーポンプを使用して連続的に供給した。この内容積１リットルの攪拌槽は満液状態で攪拌されており、ここでの平均滞留時間は約４５分である。攪拌槽のジャケットは冷却水で冷却されており、攪拌槽内温度が２０℃に保たれるれるよう制御されている。この内容積１リットルの攪拌槽を出た触媒成分混合物のヘプタンスラリーは円筒管型の予備重合器に導管Ａを通して導入される。予備重合器のジャケットは２０℃の冷却液が流されていて、内温は２０℃に保たれている。予備重合器の導管Ｂから１２ｇ／ｈｒのプロピレンがヘプタン１．８リットル／ｈｒとともに導入され予備重合が行なわれる。

導管Ｃから重合器に流出する内径２ｍｍのチューブでの平均流速は０．２７ｍ／秒であり、予備重合器での平均滞留時間は１２分となる。予備重合量は固体触媒成分（Ａ）１ｇ当たり２．８ｇであった。結果をまとめて第１表に示す。

【００３６】

比較例－３

連続予備重合時の温度を２０℃から７０℃に、プロパンをヘプタンに変更し、供給固体触媒成分（Ａ）の量を１．５ｇ／ｈｒから２．０ｇ／ｈｒに、供給プロピレン量を７ｇ／ｈｒから１０ｇ／ｈｒに変更した以外は実施例１と同様に行なった。結果を第１表に示す。

比較例－４

実施例１の条件において、連続予備重合時の予備重合器を有効内容積０．６リットルの押

出流れの横置き管型攪拌槽と内容積５．２リットルの完全混合槽の直列とし、平均滞留時間を１１６分とし、供給固体触媒成分（Ａ）の量を１．５ｇ／ｈｒから２．０ｇ／ｈｒに、供給プロピレン量を７ｇ／ｈｒから１０ｇ／ｈｒに変更した以外は実施例１と同様に行なった。結果を第１表に示す。

【００３７】

比較例－５

実施例１の条件において、連続予備重合時の固体触媒成分（Ａ）の供給量を１．５ｇ／ｈｒから１．８ｇ／ｈｒに、プロピレン投入量を７ｇ／ｈｒから１５０ｇ／ｈｒに変更し予備重合器のジャケット冷却水の温度を下げ、予備重合器出口温度を２０℃に制御した以外は実施例１と同様に行なった。予備重合器からサンプリングした予備重合触媒の予備重合量は固体触媒成分（Ａ）１ｇ当たり５１ｇであった。結果を第１表に示す。

【００３８】

比較例－６

実施例１において、連続予備重合時のプロパンをヘプタンに変更し、固体触媒成分（Ａ）とともに導管Ａに入れるプロピレンの量を固体触媒成分（Ａ）の１５重量％にした以外は実施例１と同様に行なった。予備重合器からサンプリングした予備重合触媒の予備重合量は固体触媒成分（Ａ）１ｇ当たり０．１ｇであった。気相重合では運転が困難なほど微粉パウダーが発生した。結果を第１表に示す。

比較例－７

実施例１において、連続予備重合時のプロパンをヘプタンに変更し、固体触媒成分（Ａ）とともに導管Ａに入れるヘプタンの量を０．５リットル／ｈｒ、有機アルミニウム化合物（Ｂ）等とともに入れるヘプタンの量を０．３リットル／ｈｒと減らした以外は実施例１と同様に行なった。この時の気相重合器への予備重合触媒成分の、気相重合器への内径２ｍｍの導入管での平均流速は０．０９ｍ／秒であった。結果は触媒供給開始から３０分後に気相重合器入口部の閉塞を生じ、運転できなくなった。

【００３９】

実施例－３

実施例２において、連続予備重合時の予備重合器に入れる電子供与性化合物（Ｃ）としてのシクロヘキシルジメトキシシラン２．３ｇ／ｈｒをカットし、バルク重合時のシクロヘキシルジメトキシシラン量を２．３ｇ／ｈｒから４．６ｇ／ｈｒに変更した以外は実施例２と同様に行なった。このときの予備重合量は固体触媒成分（Ａ）１ｇ当たり３．７ｇであった。結果を第１表に示す。

実施例－４

実施例１において、連続予備重合時の温度を２０℃から５℃に変更した以外は実施例１と同様に行なった。結果を第１表に示す。

【００４０】

実施例－５

実施例２において、連続予備重合時の予備重合温度を２０℃から５０℃に変更し、投入するプロピレン量を７ｇ／ｈｒから４０ｇ／ｈｒに変更した以外は実施例２と同様に行なった。連続予備重合器からサンプリングした予備重合触媒の予備重合量は固体触媒成分（Ａ）１ｇ当たり２２ｇであった。バルク重合の結果を第１表に示す。

【００４１】

実施例－６

実施例１において、連続予備重合時のプロパンをヘプタンに変更し、固体触媒成分（Ａ）とともに導管Ａに入れるヘプタンの量を１．３５リットル／ｈｒから０．４リットル／ｈｒ、有機アルミニウム化合物（Ｂ）等とともに入れるヘプタンの量を１．５リットル／ｈｒから０．２リットル／ｈｒと減らし、予備重合器出口の導管Ｃの予備重合器出口直後にプロパン５リットル／ｈｒを導入するように変更した以外は実施例１と同様に行なった。この時の予備重合器での平均滞留時間は４８分となり、気相重合器への予備重合触媒成分の、気相重合器への内径２ｍｍの導入管での平均流速は０．５１ｍ／秒であった。結果を

第１表に示す。

【００４２】

【表１】

	連続予備重合条件							本重合		パウダー性状				フィルム特性	
	連続	プロピレンの存在	溶媒	温度 ℃	予備重合時間 分	予備重合量 倍率	予備重合流速 m／秒	重合方法	活性 kg-PP/g-触媒	立体規則性 %	嵩密度 g/cm³	平均粒径 μm	微粒子重量%	ヘイズ %	F／E 個／1000cm²
実施例１	連続	有り	ﾌﾛﾊﾟﾝ	20	12	3.3	0.27	気相	20.3	97.9	0.43	1790	0.8	1.5	5
実施例２	連続	有り	ﾍﾌﾟﾀﾝ	20	12	3.1	0.27	ﾊﾙｸ	24.6	97.5	0.42	1880	0.3	1.4	4
比較例１	ﾊﾞｯﾁ	有り	ﾍﾌﾟﾀﾝ	20	60	1.7	0.27	気相	8.9	95.7	0.41	1380	0.5	1.2	5
比較例２	連続	無し	ﾍﾌﾟﾀﾝ	20	12	2.8	0.27	気相	12.4	96.2	0.41	1510	0.9	1.4	3
比較例３	連続	有り	ﾍﾌﾟﾀﾝ	70	12	4.1	0.27	気相	15.8	96.1	0.36	1580	12.1	1.7	8
比較例４	連続	有り	ﾌﾛﾊﾟﾝ	20	116	4.2	0.27	気相	14.3	97.2	0.42	1560	2.7	1.5	5
比較例５	連続	有り	ﾌﾛﾊﾟﾝ	20	12	51	0.28	気相	16.5	96.5	0.44	1670	0.2	8.8	97
比較例６	連続	有り	ﾍﾌﾟﾀﾝ	20	12	0.1	0.26	気相	13.4	96.6	0.32	870	23.3	1.2	3
比較例７	連続	有り	ﾍﾌﾟﾀﾝ	20	36	—	0.09	気相	—	—	—	—	—	—	—
実施例３	連続	有り	ﾍﾌﾟﾀﾝ	20	12	3.7	0.27	ﾊﾙｸ	26.0	97.2	0.42	1960	0.1	1.5	6
実施例４	連続	有り	ﾌﾛﾊﾟﾝ	5	12	2.6	0.27	気相	21.9	97.3	0.42	1800	0.5	1.3	6
実施例５	連続	有り	ﾍﾌﾟﾀﾝ	50	12	22	0.27	ﾊﾙｸ	21.5	97.6	0.43	1780	1.6	2.8	18
実施例６	連続	有り	ﾌﾛﾊﾟﾝ	20	48	3.6	0.51	気相	20.7	97.4	0.42	1770	1.3	1.5	4

予備重合量（倍率）：予備重合量（ｇ）／供給される固体触媒成分（Ａ）１ｇ当たり　；Ｆ／Ｅ：フィッシュアイ

なお、比較例３では、パウダーに凝集塊が含まれた。また、比較例７では、ラインの詰まりが発生して運転できなくなった。

【００４３】

なお、フィルムは、直径４０ｍｍのスクリューを有するＴダイキャスト成形機を用いて、樹脂温度２２０℃、引取速度２０ｍ／分の条件で、２５μｍ厚、４０ｃｍ幅のフィルムに成形したものを使用した。

また、測定・評価方法として、ＭＦＲ（メルトフローレート）はＪＩＳ－Ｋ－７２１０（２３０℃、２．１６ｋｇｆ）、フィルム曇り度（ヘイズ）はＪＩＳ－Ｋ－７１０５に準拠して測定し、フィッシュアイ（Ｆ／Ｅ）は１０００ｃｍ^2　当たりの、０．１ｍｍ径以上のフィッシュアイの個数を数えて評価した。

【００４４】

【発明の効果】

第一の効果は、触媒活性が高く、触媒残渣除去のための脱灰工程が不要となり、かつ触媒使用量も少なくてすみ経済的である、また、触媒残渣が少ないので、製品性状（色調、匂い）も良好である。

第二の効果は、立体規則性が高く、そのため製品の剛性等の物性が極めて良好である。

【００４５】

第三の効果は、重合パウダーのパウダーモルフォロジーが良好で、微粉が少なく、塊状物の生成もないため、重合器および下流系の運転が極めて安定的にできて、経済的である。

第四の効果は、フィッシュアイやブツが少なく、製品品質が良好である。

さらに、上記の効果がすべてバランス良く得られ、かつ予備重合器を新たに設ける場合においても大きな設備変更を必要としないので経済的に有利である。

【図面の簡単な説明】

【図１】予備重合器の概念図

【符号の説明】

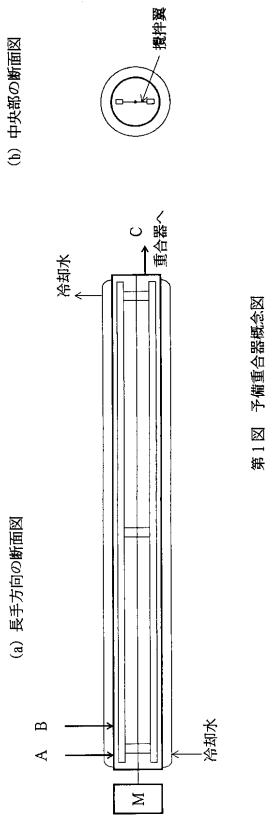
Ｍ　・・・　駆動モーター

Ａ　・・・　固体触媒成分用の導管

Ｂ　・・・　有機アルミニウム及び電子供与性化合物用の導管

Ｃ　・・・　予備重合触媒の抜き出し用の導管

【図１】



第１図　予備重合器概念図

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] F I
C０８F 10/06 C０８F 10/06

(56)参考文献 特開平０１－１３５８０４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０６６７０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２２８２１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１５７３１９（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１８２７４０（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１８２７３９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08F 4/64-4/658
C08F 2/00-2/26