

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5249730号
(P5249730)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int.Cl.

C08F 2/01 (2006.01)

F I

C08F 2/01

請求項の数 7 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2008-304986 (P2008-304986)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成20年11月28日(2008.11.28)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2009-161734 (P2009-161734A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成21年7月23日(2009.7.23)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	平成23年8月25日(2011.8.25)		弁理士 長谷川 芳樹
(31) 優先権主張番号	特願2007-320169 (P2007-320169)	(74) 代理人	100128381
(32) 優先日	平成19年12月11日(2007.12.11)		弁理士 清水 義憲
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100124062
			弁理士 三上 敬史
		(72) 発明者	小川 弘之
			千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株
			式会社内
		(72) 発明者	佐藤 秀樹
			千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株
			式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合反応装置及びポリオレフィン製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

2以上の重合段に区分され、ポリオレフィン粒子が最前段から最後段まで移動される一方、オレフィンモノマーを含むガスが前記最後段から最前段に向かって供給される多段式気相重合反応器と、

前記最前段から排出されたガスを第1の熱交換器により冷却した後、前記最後段に供給する第1の循環手段と、

前記重合段のいずれかから抜き出したガスを、第1の熱交換器とは異なる第2の熱交換器により凝縮させた後、凝縮液を前記重合段のいずれかに供給する第2の循環手段と、を備えるオレフィン重合反応装置。

【請求項2】

前記第2の循環手段は、ガスを抜き出した重合段、又は、ガスを抜き出した重合段より1つ前の重合段、又は、ガスを抜き出した重合段より1つ後の重合段に凝縮液を供給する、請求項1に記載のオレフィン重合反応装置。

【請求項3】

前記2以上の重合段は、鉛直方向に配置されている、請求項1又は2に記載のオレフィン重合反応装置。

【請求項4】

前記第2の熱交換器は、凝縮液を前記重合段に供給する位置よりも上方に配置されている請求項1～3のいずれか一項に記載のオレフィン重合反応装置。

【請求項 5】

前記各重合段には前記ポリオレフィン粒子の流動層が形成される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のオレフィン重合反応装置。

【請求項 6】

前記各重合段には前記ポリオレフィン粒子の噴流層が形成される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のオレフィン重合反応装置。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のオレフィン重合反応装置を用い、オレフィンの重合を行うポリオレフィン製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン重合装置及びこれを用いたポリオレフィンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

オレフィンモノマーを触媒の存在下で重合させ、粒状のポリオレフィン粒子を形成させるオレフィン重合において、1つの重合段からなる単段式気相重合反応器を用いて重合を行い、重合反応器から回収された未反応モノマーを含むガスの冷却及び一部凝縮を、1つの熱交換器により行い、ガス及び凝縮液を再度重合反応器に供給することで単段式気相重合反応器内の除熱を行う方法が従来から知られている（例えば、特許文献1参照）。

20

【0003】

オレフィン重合はまた、2以上の重合段に区分され、ポリオレフィン粒子が最前段から最後段まで移動される一方、オレフィンモノマーを含むガスが上記最後段から最前段に向かって供給されるような多段式気相重合反応器を用いる方法によっても行われる（例えば、特許文献2、3参照）。このような多段式の気相重合反応器における反応熱の除熱は、通常、重合反応器の最前段から回収された未反応モノマーを含むガスの温度を熱交換器により下げてから再度重合反応器の最後段に供給するなどの方法によって行われる。

【特許文献1】特開2000-302807号公報

【特許文献2】米国特許5235009号

【特許文献3】特開2003-277412号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記のような多段式の気相重合反応器における反応熱の除熱方法では、除熱に伴い上昇するガス温度により、上段ほど高温となり、反応温度に大きな差を生じてしまう。一方で、未反応モノマー凝縮液を重合反応器に供給する除熱方法を、上記のような多段式の気相重合反応器における反応熱の除熱方法に採用すれば、段間の温度差を小さくすることが可能となるものの、凝縮液の蒸発によって新たに生成するガスにより、上段ほどガスの風量が大きくなり、反応器から排出され循環するガスの風量が非常に大きくなることから、ガスを循環させるために大きな動力を有する設備が必要となり、それにと

40

【0005】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、2以上の重合段に区分され、ポリオレフィン粒子が最前段から最後段まで移動される一方、オレフィンモノマーを含むガスが上記最後段から最前段に向かって供給される多段式気相重合反応器、を用いたオレフィン重合において、動力費を削減しつつ効率よく冷却が可能なオレフィン重合反応装置及びポリオレフィン製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明のオレフィン重合反応装置は、2以上の重合段に区分され、ポリオレフィン粒子

50

が最前段から最後段まで移動される一方、オレフィンモノマーを含むガスが最後段から最前段に向かって供給される多段式気相重合反応器と、最前段から排出されたガスを第1の熱交換器により冷却した後、最後段に供給する第1の循環手段と、重合段のいずれかから抜き出したガスを第1の熱交換器とは異なる第2の熱交換器により凝縮させた後、凝縮液を重合段のいずれかに供給する第2の循環手段とを備えるものである。

【0007】

本発明によれば、多段式気相重合反応器の最前段から回収された未反応モノマーを含むガスの一部の温度が第1の熱交換器により下げられてから再度重合反応器の最後段に供給されると共に、上記多段式気相重合反応器から抜き出されたモノマー成分を含むガスの他の一部が第2の熱交換器により凝縮され、その凝縮液が多段式気相重合反応器に供給される。このような構成を備えることで、モノマー成分の蒸発潜熱の利用が可能となり、効率よく除熱を行うことができる。

10

【0008】

また、第1の熱交換器とは別の第2の熱交換器にて凝縮がなされるので、第1の熱交換器に供給されるガス量を減らすことができる。すなわち、第1の循環手段においてガスを循環させる循環ガスコンプレッサの能力を低下させることができ、動力費の削減効果が高い。

【0009】

一方、第2の熱交換器では、ガスが凝縮する際の容積減少により第2の熱交換器（凝縮器）内が負圧となるため、ガスは第2の熱交換器内へ自動的に吸引される。また、第2の熱交換器によりガスが凝縮された液（凝縮液）は、ポンプを使用しなくても、例えば、自身のヘッド圧により重合反応器内へ容易に供給することができる。なお、ヘッド圧が不足している場合には、ポンプを使用する必要があるが、この場合でも、ヘッド圧の不足分を補う程度でよい。したがって、第2の循環手段を設けても、これにより特に動力費がそれほど上昇するわけではなく、トータルで見て、動力費の削減効果は高い。

20

【0010】

さらに、本発明によれば、第2の循環手段により、所望の重合段からガスを抜き出すことができると共に、所望の重合段に凝縮液を供給することができることから、任意の重合段を選択的に冷却することができる。したがって、多段式気相重合反応器内の温度制御が容易になるという更なる効果も有する。

30

【0011】

上記第2の循環手段は、ガスを抜き出した重合段又は、ガスを抜き出した重合段より1つ前の重合段、又は、ガスを抜き出した重合段より1つ後の重合段に凝縮液を供給することが好ましい。

【0012】

このような構成にすることで、ガスを抜き出した重合段の近くに凝縮液を供給することで、抜き出すことにより減る分のガス量をその近くの重合段で補給することができるようになる。したがって、多段式気相重合反応器内の各重合段におけるガス流量をほぼ均一に保つことができる。

【0013】

上記2以上の重合段は、鉛直方向に配置されていることが好ましい。これにより、設置面積を減らすことができる。

40

【0014】

さらに、第2の熱交換器は、凝縮液を重合段に供給する位置よりも上方に配置されていることが好ましい。

【0015】

これによれば、第2の熱交換器により凝縮される液のヘッド圧を容易に高くできるので、反応器内や重合段に供給しやすい。

【0016】

また、上記各重合段には前記ポリオレフィン粒子の流動層が形成されてもよく、噴流層

50

が形成されてもよい。また、これらのような構造の多段式気相重合反応器は一般にプラグフロー性に優れているため、優れた均一性を有するポリオレフィンを得ることができる。

【0017】

本発明のポリオレフィン製造方法は、上述のオレフィン重合反応装置を用いてオレフィンの重合を行うものである。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、動力費を削減しつつ効率よく冷却することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

【0020】

(第1実施形態)

(オレフィン重合反応装置)

本実施形態にかかるオレフィン重合反応装置100Aは、オレフィン事前重合反応器5と、このオレフィン事前重合反応器5の後に接続された多段式気相重合反応器10Aと、を備える。

【0021】

(オレフィン事前重合反応器)

オレフィン事前重合反応器5は、オレフィン重合用触媒の存在下でオレフィンを重合させてポリオレフィン粒子を形成する。

【0022】

オレフィン事前重合反応器5としては、特に限定されないが、例えば、スラリー重合反応装置、塊状重合反応装置、攪拌槽式気相重合反応装置、流動床式気相重合反応装置が挙げられる。なお、これらの装置は、1種を単独で用いてもよく、同一種類の複数の装置を組み合わせ用いてもよく、異なる種類の装置を2以上の組み合わせ用いてもよい。

【0023】

スラリー重合反応器としては、公知の重合反応器、例えば、特公昭41-12916号公報、特公昭46-11670号公報、特公昭47-42379号公報に記載の攪拌槽型反応器やループ型反応器などを用いることができる。なお、スラリー重合は、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素等の不活性溶媒に、プロピレン、ブテン等のオレフィン単量体を添加したものを重合溶媒とし、重合溶媒中にオレフィン重合用触媒をスラリー状に分散させて、生成する重合体が重合溶媒に溶解しない状態で重合を行う方法である。重合は、重合溶媒が液状に保たれ、生成する重合体が重合溶媒に溶解しない温度および圧力で、通常、30～100であり、好ましくは50～80である。重合圧力は、通常、常圧～10MPaG、好ましくは、0.3～5MPaGである。

【0024】

塊状重合反応器としては、公知の重合反応器、例えば、特公昭41-12916号公報、特公昭46-11670号公報、特公昭47-42379号公報に記載の攪拌槽型反応器やループ型反応器などを用いることができる。なお、塊状重合は、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素等の不活性溶媒が実質的に存在せず、プロピレン、ブテン等のオレフィン単量体を重合溶媒とし、重合溶媒中にオレフィン重合用触媒を分散させて、生成する重合体が重合溶媒に溶解しない状態で重合を行う方法である。重合は、重合溶媒が液状に保たれ、生成する重合体が重合溶媒に溶解しない温度および圧力で、通常、30～100であり、好ましくは50～80である。重合

10

20

30

40

50

圧力は、通常、常圧～10 MPa G、好ましくは、0.5～5 MPa Gである。攪拌槽式気相重合反応器としては、公知の重合反応器、例えば、特開昭46-31969号公報、特公昭59-21321号公報に記載の反応器を用いることができる。なお、攪拌槽式気相重合は、気体状態の単量体を媒体として、その媒体中でオレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体を攪拌機によって流動状態に保ちながら、気体状態の単量体を重合する方法である。重合温度は、通常、50～110 であり、好ましくは60～100 である。重合圧力は、攪拌槽式気相重合反応器内でオレフィンが気相として存在し得る範囲内であればよく、通常、常圧～5 MPa G、好ましくは、0.5～3 MPa Gである。

【0025】

流動床式気相重合反応器としては、公知の反応器、例えば、特開昭58-201802号公報、特開昭59-126406号公報、特開平2-233708号公報に記載の反応器を用いることができる。なお、流動床式気相重合は、気体状態の単量体を媒体として、その媒体中でオレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体を主として媒体の流れによって流動状態に保ちながら、気体状態の単量体を重合する方法であり、流動化を促進するため、補助的に攪拌器を設ける場合もある。重合温度は、通常、0～120 であり、より好ましくは20～100 であり、更に好ましくは40～100 である。重合圧力は、流動床式反応装置内でオレフィンが気相として存在し得る範囲内であればよく、通常、常圧～10 MPa G、より好ましくは0.2～8 MPa G、更に好ましくは0.5～5 MPa Gである。

【0026】

また、各反応器の組み合わせとしては、例えば、スラリー重合反応器又は塊状重合反応器の後に、流動床式気相重合反応器又は攪拌槽式気相重合反応器を接続した態様が挙げられる。

【0027】

また、スラリー重合反応器又は塊状重合反応器と、その後に接続される、例えば、流動床式気相重合反応器、攪拌槽式気相重合反応器、又は、後述する多段式気相重合反応器10A等の気相重合反応器との間には、通常、未反応のオレフィンや重合溶媒とオレフィン重合体粒子とを分離するフラッシング槽が設けられる。しかし、当該フラッシング槽は必ずしも必要ではなく、特に、塊状重合反応器を用いた場合には、フラッシング槽を設置しない場合も少なくない。

【0028】

(多段式気相重合反応器)

多段式気相重合反応器10Aは、オレフィン事前重合反応器5によって生成したポリオレフィン粒子に対して、実質的に気相状態でオレフィン重合反応を行わせる反応器である。

【0029】

図1に示すように、多段式気相重合反応器10Aは、主として、鉛直方向に伸びる円筒12、円筒12内に複数設けられたそらせ板20、及び、円筒12内に複数設けられた筒状バッフル(縮径部)30を備えている。そらせ板20及び筒状バッフル30は、円筒の軸方向に交互に配置されている。なお、そらせ板20と、筒状バッフル30は、いずれも円筒12の軸と同軸に配置されることが好ましい。

【0030】

多段式気相重合反応器10Aにおいては、円筒12内に5段の重合段25が鉛直方向に並ぶように形成される。重合段25は、筒状バッフル30の外表面と、その直下の筒状バッフル30の内面と、これらの筒状バッフル30の間の円筒12の部分(円筒部)の内面とによって囲まれた領域である。但し、最上段の重合段25は、円筒12の頭頂部の内面と、その直下の筒状バッフル30の内面と、これらの間の円筒12の部分(円筒部)の内面とによって囲まれた領域である。

【0031】

各重合段25内においては、筒状バッフル30の下端30bに形成されたガス導入用開

10

20

30

40

50

口から上方に向かってオレフィン含有ガスが高速で流入することによって、ポリオレフィン粒子の噴流層が形成されるようになっている。

【0032】

図2に示すように、各重合段25における筒状バッフル30の上方であり、そのガス導入用開口と対向する位置には、そらせ板20がそれぞれ配設されている。そらせ板20は噴流したポリオレフィン粒子が上段へ飛散するのを防止する役割を果たしている。これによって、フリーボードゾーンを短縮することができ、高い容積効率が達成される。

【0033】

そらせ板20は、上端20aが閉じられると共に下方に向かうほど外径が大きくなる円錐形状をなし、下端20bは、円筒12の内壁からは離間されている。これにより、吹き上げられた粒子は、そらせ板20の内面に衝突し、噴流層の環状構造へと取り込まれる。一方、ガスは下端20bと円筒12の内壁との間を通過して上方に流通することとなる。

【0034】

筒状バッフル30は、下方に向かうほど内径が小さくなるようにされたテーパ円筒であり、上端30aが円筒12の内壁に接している。これにより、ガスは、下端30bの円形状のガス導入用開口から上方に流通し、上端30aと円筒12との間からは流通しないようにされている。なお、下端30bに形成されたガス導入用開口には、オレフィン重合反応装置100Aの起動時や一時停止時などに、重合段25内のポリオレフィン粒子がガス導入用開口から下方に流出しないように図示しない逆止弁を配設してもよい。

【0035】

図1に示すように、円筒12内に設けられた上方4つの筒状バッフル30には、これを貫通するようにダウンカマー管35aが設けられ、最下段の筒状バッフル30にはダウンカマー管35bが設けられている。ダウンカマー管35aは、上方の重合段25から下方の重合段25へとポリオレフィン粒子を降下させる。ダウンカマー管35bは、最下段の重合段からポリオレフィン粒子を抜き出して円筒12外へと排出するためのものである。このダウンカマー管35bには2つのバルブV71, V72が直列に配設されており、これらのバルブを逐次開閉することにより、ポリオレフィン粒子を次工程に排出することができる。

【0036】

各重合段25において安定な噴流層を形成するためには、筒状バッフル30は以下の条件を満足することが好ましい。すなわち、筒状バッフル30は、筒状バッフル30の下端30bのガス導入用開口の開口径 d_A の円筒12の内径 d_B に対する比率(d_A/d_B)が0.35以下であることが好ましい。このような筒状バッフル30を採用することにより、各重合段25の反応領域において、粒子循環が良好な、安定した噴流層を形成することが容易になる。また、図2における筒状バッフル30の傾斜角 α_{30} すなわち、筒状バッフル30の内面の水平面とのなす角は、円筒12内に存在するポリオレフィン粒子の安息角以上とされることが好ましく、傾斜角 α_{30} は、安息角以上であって、ポリオレフィン粒子が重力により全量自然に排出され得る角度以上とすることがより好ましい。これにより、ポリオレフィン粒子のスムーズな下方への移動が達成される。

【0037】

なお、筒状バッフル30の代わりにガス導入用開口が形成された平板を採用した場合でも噴流層を形成することはできるが、この平板上における円筒12の内面近傍には粒子が流動化しない領域が生じる。そうすると、この領域では除熱不良により粒子同士が溶融塊化するおそれがある。従って、かかる事態を避けるためにも、筒状バッフル30の傾斜角 α_{30} は、上記の通り、所定の角度以上であることが好ましい。

【0038】

図2におけるそらせ板20の傾斜角 α_{20} すなわち、そらせ板20の外面の水平面とのなす角も円筒12内に存在するポリオレフィン粒子の安息角以上とされることが好ましい。これにより、そらせ板20にポリオレフィン粒子が付着することを十分に防止できる。

【0039】

ポリオレフィン粒子の安息角は、例えば、 $35 \sim 50^\circ$ 程度であり、傾斜角 $\alpha 30$ 及び $\alpha 20$ は、 55° 以上とすることが好ましい。

【0040】

なお、そらせ板 20 及び筒状バッフル 30 は、それぞれ、図示しないサポートにより、円筒 12 に固定されており、このサポートによるガス流れやポリオレフィン流れへの影響はほとんどない。円筒 12、そらせ板 20 及び筒状バッフル 30 の材質としては、例えば、カーボンスチール、SUS304 及び SUS316L などを用いることができる。なお、SUS は、JIS (日本工業規格) で規定されるステンレス規格である。腐食成分 (例えば、塩素などのハロゲン成分) を多く含む触媒を使用する場合にあっては、SUS316L を用いることが好ましい。

10

【0041】

図 1 に示すように、円筒 12 の下部には、オレフィンモノマーガス供給ノズル 40 が設けられており、ライン L30 及びコンプレッサ 54 を介して、ガス状のオレフィンモノマーが円筒 12 の下部に供給される。

【0042】

円筒 12 の上部には、ガス排出ノズル 61 が設けられている。円筒 12 内を上昇したガスは、L40 を介して外部に排出され、必要に応じて設置されるサイクロン 62 によりガス同伴粒子が除去される。その後、ガスはライン L31 を介して循環ガスコンプレッサ 64、第 1 の熱交換器 65 に順次導入される。第 1 の熱交換器 65 に導入されたガスは凝縮しない程度に冷却された後、ライン L35 を介してライン L30 内に導入されることにより、円筒 12 の下部にリサイクルされる。なお、円筒 12 の装置下部には、オレフィンモノマーガス供給ノズル 40 以外に運転終了時にポリオレフィン粒子を排出できる排出ノズル (図示せず) を設けてもよい。また、運転終了時の多段式気相重合反応器 10A 内の粉体残存量を軽減することを目的に、円筒 12 の下部のガス流れを阻害しない位置に、逆円錐形状の内装物 (図示せず) を設置してもよい。

20

【0043】

本実施形態において、第 1 の循環手段 90A は、上述のガス排出ノズル 61、ライン L40、サイクロン 62、ライン L31、循環ガスコンプレッサ 64、ライン L35、第 1 の熱交換器 65、ライン L30、オレフィンモノマーガス供給ノズル 40 より構成されている。サイクロン 62 は必要に応じて省略できる。また、循環ガスコンプレッサ 64 及び第 1 の熱交換器 65 の並び順序は逆でもよい。

30

【0044】

また、円筒 12 における筒状バッフル 30 の外面に面する部分には、ガス排出ノズル 60 が複数設けられている。より具体的には、図 1 に示すように、ガス排出ノズル 60 は上から 2 つ目の筒状バッフル 30 の外面に面する部分、すなわち上から 3 段目の重合段に設けられている。ガス排出ノズル 60 は、ライン L41 を介して凝縮ユニット 66 に接続されている。

【0045】

凝縮ユニット 66 は、ライン L41 から供給されるガスを凝縮する第 2 の熱交換器 66a と、凝縮液を貯留する貯留部 66b とを備えている。具体的には、例えば、凝縮ユニット 66 は、その上部に多管円筒式熱交換器のようなガスを凝縮するための第 2 の熱交換器 66a が設けられ、下部に凝縮された液体の貯留部 66b が設けられた構造とすることができる。ここで、ライン L41 を介して移送されるオレフィンモノマー含有ガスは、第 2 の熱交換器 66a と貯留部 66b との間に供給され、ガスは塔頂に向かって流れる。また、第 2 の熱交換器 66a の塔頂とライン L31 とはライン L42 により接続されている。さらに、第 2 の熱交換器 66a には、冷媒の供給ライン L80 と排出ライン L81 が接続されている。

40

【0046】

さらに、円筒 12 には、貯留部 66b に貯留された凝縮された凝縮液を円筒 12 の外から所定の重合段 25 内に供給する液体供給ノズル 50 が設けられている。より具体的には

50

、図 1 に示すように、液体供給ノズル 50 は上から 2 つ目の筒状バッフル 30 のガス導入用開口近傍、すなわち上から 2 段目の重合段に配設され、噴流に向けて凝縮液（液体オレフィン）が噴射されるようになっている。この液体供給ノズル 50 は、凝縮ユニット 66 の貯留部 66 b とライン L 20 により接続されており、ライン 20 には、貯留部 66 b に貯留された液化されたオレフィンモノマーを必要量供給するポンプ 52 が接続されている。

【0047】

本実施形態において、第 2 の循環手段 90 B は、上述のガス排出ノズル 60、ライン L 41、第 2 の熱交換器 66 a、貯留部 66 b、ライン L 20、ポンプ 52、及び液体供給ノズル 50 より構成されている。ポンプ 52 は、貯留部 66 b に貯留される凝縮液のヘッド圧、すなわち、貯留部 66 b の水面が液体供給ノズル 50 よりも十分に高い位置にある場合には、必ずしも必要ではない。したがって、第 2 の熱交換器 66 a を液体供給ノズル 50 よりも高い位置に配置することが好ましい。これにより、貯留部 66 b の凝縮液の液面を、液体供給ノズル 50 よりも高くすることができ、ポンプ 52 の必要性や必要能力を低減できる。

【0048】

このような第 2 の循環手段 90 B において、ライン L 41 を介して第 2 の熱交換器 66 a に導入されたガスはオレフィンガスの一部が凝縮されるまで除熱され、凝縮液は下方に滴下されて貯留部 66 b 内に貯留される。貯留された凝縮液は、液体供給ノズル 50 を介し重合段 25 内に供給される。また、例えば水素等の凝縮されないガスは、必要に応じて、ライン L 42 を介して、サイクロン 62 により排出されたガスとともに、循環ガスコンプレッサ 64 へ導入される。第 2 の熱交換器 66 a における凝縮液の生成量は、円筒 12 内を所定の温度範囲に維持するために必要な凝縮液の量として設定され、ガス排出ノズル 60 から排出されるガス量は、この必要な凝縮液の供給量を生成するのに適した量となるように第 2 の熱交換器 66 a における除熱量やバルブ等により制御される。なお、図 1 においては、液体供給ノズル 50 は筒状バッフル 30 のガス導入用開口近傍に配設されているが、当該液体供給ノズル 50 の位置はこれに限定されるものではなく、例えば、そらせ板 20 の下端近傍に配設してもよい。液体供給ノズル 50 は、噴流が形成される噴流部のような、高ガス流速となる領域に設置されることが好ましい。

【0049】

また、円筒 12 における最上段の筒状バッフル 30 よりも高い位置には、ライン L 5 が接続され、オレフィン重合触媒固体粒子を含有するポリオレフィン粒子が最上段の重合段 25 に供給される。

【0050】

このようにして本実施形態では、オレフィン事前重合反応器 5、及び、多段式気相重合反応器 10 A の 2 機の反応器を用いた重合工程が実現されている。このようにオレフィン事前重合反応器 5 によりポリオレフィン粒子を重合して成長させて、好ましくは粒径 500 μm 以上、より好ましくは 700 μm 以上、特に好ましくは粒径 850 μm 以上の比較的大きなポリオレフィン粒子とすることにより、より安定な噴流層が形成できる。しかし、オレフィン事前重合反応器 5 を有さない 1 機の反応器を用いた重合工程とすることも可能である。この場合には、オレフィン重合用触媒又は予備重合触媒が直接多段式気相重合反応器 10 A に供給され、オレフィンの重合がなされることとなる。また、オレフィン事前重合反応器 5 や多段式気相重合反応器 10 A のような追加の多段式気相重合反応器を、多段式気相重合反応器 10 A の後にさらに、1 又は複数設け、3 機以上の反応器を用いた重合工程を実現してもよい。

【0051】

（オレフィン、ポリオレフィン、触媒等）

続いて、このようなオレフィン重合反応装置における、オレフィン、ポリオレフィン、触媒等について詳しく説明する。

【0052】

本発明のオレフィン重合反応装置、ポリオレフィン製造方法では、オレフィンを重合（単独重合、共重合）して、ポリオレフィンすなわちオレフィン重合体（オレフィン単独重合体、オレフィン共重合体）の製造を行う。本発明で用いられるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、５－メチル－１－ヘキセン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテンなどがあげられる。

【００５３】

これらオレフィンは１種以上用いられ、また、用いるオレフィンを各重合工程において変更してもよく、多段重合法でおこなわれる場合は、用いるオレフィンを各段において互いに異ならせてもよい。オレフィンを２種以上用いる場合のオレフィンの組み合わせとしては、プロピレン／エチレン、プロピレン／１－ブテン、プロピレン／エチレン／１－ブテン、エチレン／１－ブテン、エチレン／１－ヘキセン、エチレン／１－オクテンなどがあげられる。また、オレフィンに加え、ジエンなどの他の共重合体成分を併用してもよい。

10

【００５４】

本発明では、例えば、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・１－ブテン共重合体、プロピレン・エチレン・１－ブテン共重合体などのオレフィン重合体（単独重合体、共重合体）を好適に製造できる。特に、重合体成分を構成する単量体単位の含有割合が異なる多段重合によって得られるオレフィン系重合体の製造に好適であり、例えば、オレフィン事前重合反応器５、及び、多段式気相重合反応器１０Ａにて１種のオレフィンの供給によりホモ重合体粒子を、あるいは少量の別種のオレフィンとを共重合したランダム共重合体粒子を形成し、更に後段にオレフィン事前重合反応器５や多段式気相重合反応器１０Ａのような追加のオレフィン重合反応器にてこれら重合体粒子に対して２種以上のオレフィンを供給して多段重合オレフィン系共重合体を生成することができる。こうすると、多段式気相重合反応器１０Ａにおける滞留時間分布が狭いので、重合体粒子内の組成比率を一定にしやすい、成形時の不良低減に特に効果的である。

20

【００５５】

該重合体としては、例えば、プロピレン－プロピレン・エチレン重合体、プロピレン－プロピレン・エチレン－プロピレン・エチレン重合体、プロピレン・エチレン－プロピレン・エチレン重合体、プロピレン－プロピレン・エチレン・１－ブテン重合体などをあげることができる。なお、ここでは、「－」は重合体間の境界を、「・」は重合体内で二種以上のオレフィンが共重合していることを示す。これらの中でも、プロピレンに基づく単量体単位を有する重合体であり、ハイインパクトポリプロピレンと称す（日本国内では慣用的にポリプロピレンブロックコポリマーとも称す）、結晶性プロピレン系重合部と非晶性プロピレン系重合部とを有する多段重合プロピレン系共重合体の製造に好適である。多段重合プロピレン系共重合体は、結晶性のホモポリプロピレン部あるいは少量のプロピレン以外のオレフィンを共重合したランダム共重合体部と、非晶性のエチレンとプロピレン、任意成分としてエチレン、プロピレン以外のオレフィンを共重合したゴム部とを、それぞれの重合体の存在下で、任意の順番で連続して多段に重合して得られるものであり、１３５の１，２，３，４－テトラヒドロナフタレン中で測定される極限粘度が、好ましくは０．１～１００ｄｌ／ｇの範囲内であるものである。この多段重合プロピレン系共重合体は、耐熱性、剛性及び耐衝撃性に優れるため、バンパーやドアトリムなどの自動車部品、レトルト食品包装容器などの各種包装容器などに用いることができる。

30

40

【００５６】

また、本実施形態においては、オレフィン重合体の分子量分布を広げるために、各重合工程で製造されるオレフィン重合体成分の分子量を異なるものとしてもよい。本発明は、広分子量分布のオレフィン重合体の製造にも好適であり、例えば、最も分子量が高い重合体成分を製造する重合工程で製造される重合体成分の上記測定で得られる極限粘度が、好ましくは０．５～１００ｄｌ／ｇ、より好ましくは１～５０ｄｌ／ｇの範囲内であり、特に好ましくは２～２０ｄｌ／ｇであり、該極限粘度は、最も分子量が低い重合体成分を製造する重合工程で製造される重合体成分の極限粘度の５倍以上であり、最も分子量が高い

50

重合体成分を製造する重合工程で製造される重合体成分の量が、オレフィン重合体中に 0 . 1 ~ 80 重量%含有するオレフィン重合体を好適に製造できる。

【0057】

追加の重合反応器を用いずに、多段式気相重合反応器 10A を 2 つの領域に分ける方法により、オレフィン系ブロック共重合体を生成させてもよい。この場合、例えば、多段式気相重合反応器 10A の上から 3 つの重合段でホモポリオレフィン粒子を形成し、下 2 つの重合段に 2 種以上のオレフィンを供給すれば、オレフィン系ブロック共重合体を好適に生成させることができる。ホモポリオレフィン粒子の生成に用いられる重合段数は、一般的にはホモポリオレフィン粒子の生成割合の方が共重合体の生成割合よりも高いため、共重合体の生成に用いられる重合段数より多いことが好ましい。また、この場合、上から 3 つの重合段によって、単独のオレフィンが循環する本発明の 1 つのオレフィン重合反応装置が構成され、下の 2 つの重合段によっても、複数種のオレフィンを含むガスが循環するさらに 1 つのオレフィン重合反応装置が構成される。

10

【0058】

本発明に用いるオレフィン重合用触媒としては、オレフィン重合に用いられる公知の付加重合用触媒を使用することができ、例えば、チタンとマグネシウムとハロゲンおよび電子供与体を含有する固体触媒成分（以下、触媒成分（A）と称する。）と有機アルミニウム化合物成分と電子供与体成分とを接触してなるチーグラ系固体触媒、メタロセン化合物と助触媒成分とを粒子状担体に担持してなるメタロセン系固体触媒などをあげることができる。また、これらの触媒を組み合わせることもできる。

20

【0059】

チーグラ系固体触媒の調製に用いられる触媒成分（A）としては、一般にチタン・マグネシウム複合型触媒と呼ばれているものとして使用することができ、下記のようなチタン化合物、マグネシウム化合物、および、電子供与体を接触させることにより得ることができる。

【0060】

触媒成分（A）の調製に用いられるチタン化合物としては、例えば、一般式 $Ti(O R^1)_a X_{4-a}$ （ R^1 は炭素数が 1 ~ 20 の炭化水素基を、 X はハロゲン原子を、 a は 0 ~ 4 の数を表す。）で表されるチタン化合物があげられる。具体的には、四塩化チタン等のテトラハロゲン化チタン化合物；エトキシチタントリクロライド、ブトキシチタントリクロライド等のトリハロゲン化アルコキシチタン化合物；ジエトキシチタンジクロライド、ジブトキシチタンジクロライド等のジハロゲン化ジアルコキシチタン化合物；トリエトキシチタンクロライド、トリブトキシチタンクロライド等のモノハロゲン化トリアルコキシチタン化合物；テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタン化合物をあげることができる。これらチタン化合物は、単独で用いてもよいし、二種類以上を組み合わせることもよい。

30

【0061】

触媒成分（A）の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、例えば、マグネシウム - 炭素結合やマグネシウム - 水素結合を持ち、還元能を有するマグネシウム化合物、あるいは、還元能を有さないマグネシウム化合物等があげられる。還元能を有するマグネシウム化合物の具体例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム化合物；ブチルマグネシウムクロライド等のアルキルマグネシウムハライド化合物；ブチルエトキシマグネシウム等のアルキルアルコキシマグネシウム化合物；ブチルマグネシウムハイドライド等のアルキルマグネシウムハイドライド等があげられる。これらの還元能を有するマグネシウム化合物は、有機アルミニウム化合物との錯化合物の形態で用いてもよい。

40

【0062】

一方、還元能を有さないマグネシウム化合物の具体例としては、マグネシウムジクロライド等のジハロゲン化マグネシウム化合物；メトキシマグネシウムクロライド、エトキシマグネシウムクロライド、ブトキシマグネシウムクロライド等のアルコキシマグネシウム

50

ハライド化合物；ジエトキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム等のジアルコキシマグネシウム化合物；ラウリル酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム等のマグネシウムのカルボン酸塩等があげられる。これらの還元能を有さないマグネシウム化合物は、予め或いは触媒成分（A）の調製時に、還元能を有するマグネシウム化合物から公知の方法で合成したものであってもよい。

【0063】

触媒成分（A）の調製に用いられる電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類等の含酸素電子供与体；アンモニア類、アミン類、ニトリル類、イソシアネート類等の含窒素電子供与体；有機酸ハライド類をあげることが出来る。これらの電子供与体のうち、好ましくは、無機酸のエステル類、有機酸のエステル類およびエーテル類が用いられる。

10

【0064】

無機酸のエステル類としては好ましくは、一般式 $R^2_n Si(OR^3)_{4-n}$ (R^2 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基または水素原子を表し、 R^3 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。また、 n は $0 \leq n < 4$ の数を表す。) で表されるケイ素化合物があげられる。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン；メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソ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、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソ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等のアルキルトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、ブチルメチルジメトキシシラン、ブチルエ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、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジイソブチルジエトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジエトキシシラン、ブチルメチルジエトキシシラン、ブチルエ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等のジアルキルジアルコキシシラン等があげられる。

20

【0065】

有機酸のエステル類として好ましくは、モノおよび多価のカルボン酸エステルが用いられ、それらの例として脂肪族カルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステルがあげられる。具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸エチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、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等があげられる。好ましくはメタクリル酸エステル等の不飽和脂肪族カルボン酸エステル、マレイン酸エステルおよびフタル酸エステル等であり、さらに好ましくはフタル酸ジエステルである。

30

40

【0066】

エーテル類としては、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジアミルエーテル、ジイソアミルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルイソブチルエーテル等のジアルキルエーテルがあげられる。好ましくはジブチルエーテルと、ジイソアミルエーテルである。

【0067】

有機酸ハライド類としては、モノおよび多価のカルボン酸ハライド等があげられ、例えば、脂肪族カルボン酸ハライド、脂環式カルボン酸ハライド、芳香族カルボン酸ハライド等があげられる。具体例としては、アセチルクロライド、プロピオン酸クロライド、酪酸クロライド、吉草酸クロライド、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド、塩化

50

ベンゾイル、トルイル酸クロライド、アニス酸クロライド、コハク酸クロライド、マロン酸クロライド、マレイン酸クロライド、イタコン酸クロライド、フタル酸クロライド等をあげることができる。好ましくは塩化ベンゾイル、トルイル酸クロライド、フタル酸クロライド等の芳香族カルボン酸クロライドであり、さらに好ましくはフタル酸クロライドである。

【 0 0 6 8 】

触媒成分 (A) の調製方法としては、例えば、下記の方法があげられる。

(1) 液状のマグネシウム化合物、あるいはマグネシウム化合物および電子供与体からなる錯化合物を析出化剤と反応させたのち、チタン化合物、あるいはチタン化合物および電子供与体で処理する方法。

10

(2) 固体のマグネシウム化合物、あるいは固体のマグネシウム化合物および電子供与体からなる錯化合物をチタン化合物、あるいはチタン化合物および電子供与体で処理する方法。

(3) 液状のマグネシウム化合物と、液状チタン化合物とを、電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させる方法。

(4) (1)、(2) あるいは (3) で得られた反応生成物をチタン化合物、あるいは電子供与体およびチタン化合物でさらに処理する方法。

(5) Si - O 結合を有する有機ケイ素化合物の共存下アルコキシチタン化合物をグリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物、エーテル化合物および四塩化チタンで処理する方法。

20

(6) 有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物およびエステル化合物の存在下、チタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エーテル化合物と四塩化チタンの混合物、次いで有機酸ハライド化合物の順で加えて処理したのち、該処理固体をエーテル化合物と四塩化チタンの混合物もしくはエーテル化合物と四塩化チタンとエステル化合物の混合物で処理する方法。

(7) 金属酸化物、ジヒドロカルビルマグネシウムおよびハロゲン含有アルコ - ルとの接触反応物をハロゲン化剤で処理した後あるいは処理せずに電子供与体およびチタン化合物と接触する方法。

(8) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物をハロゲン化剤で処理した後あるいは処理せずに電子供与体およびチタン化合物と接触する方法。

30

(9) (1) ~ (8) で得られる化合物を、ハロゲン、ハロゲン化合物または芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。

【 0 0 6 9 】

これらの触媒成分 (A) の調製方法のうち、好ましくは、(1) ~ (6) の方法である。これらの調製は通常、全て窒素、アルゴン等の不活性気体雰囲気下で行われる。

【 0 0 7 0 】

触媒成分 (A) の調製において、チタン化合物、有機ケイ素化合物およびエステル化合物は、適当な溶媒に溶解もしくは希釈して使用するのが好ましい。かかる溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物等があげられる。

40

【 0 0 7 1 】

触媒成分 (A) の調製において、有機マグネシウム化合物を用いる還元反応の温度は、通常、 $-50 \sim -70$ であり、触媒活性およびコストを高める観点から、好ましくは $-30 \sim -50$ 、特に好ましくは $-25 \sim -35$ である。有機マグネシウム化合物の滴下時間は、特に制限はないが、通常30分~12時間程度である。また、還元反応終了後、さらに $20 \sim 120$ の温度で後反応を行ってもよい。

【 0 0 7 2 】

50

触媒成分(A)の調製において、還元反応の際に、無機酸化物、有機ポリマー等の多孔質物質を共存させ、固体生成物を多孔質物質に含浸させてもよい。かかる多孔質物質としては、細孔半径20～200nmにおける細孔容積が0.3ml/g以上であり、平均粒径が5～300μmであるものが好ましい。該多孔質無機酸化物としては、SiO₂、Al₂O₃、MgO、TiO₂、ZrO₂又はこれらの複合酸化物等があげられる。また、多孔質ポリマーとしては、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体等のポリスチレン系多孔質ポリマー；ポリアクリル酸エチル、アクリル酸メチル-ジビニルベンゼン共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-ジビニルベンゼン共重合体等のポリアクリル酸エステル系多孔質ポリマー；ポリエチレン、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、ポリプロピレン等のポリオレフィン系多孔質ポリマーがあげられる。これらの多孔質物質のうち、好ましくはSiO₂、Al₂O₃、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体である。

10

【0073】

チーグラー系固体触媒の触媒の調製に用いられる有機アルミニウム化合物成分は、少なくとも分子内に一個のAl-炭素結合を有するものであり、代表的なものを一般式で下記に示す。

$$R^4_m Al Y_3 - m R^5 R^6 Al - O - Al R^7 R^8 \quad (R^4 \sim R^8 \text{ は炭素数が } 1 \sim 8 \text{ 個の炭化水素基を、} Y \text{ はハロゲン原子、水素またはアルコキシ基を表す。} R^4 \sim R^8 \text{ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。また、} m \text{ は } 2 \sim 3 \text{ で表される数である。})$$

20

【0074】

有機アルミニウム化合物成分の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド；ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムハライド；トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドの混合物のようなトリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物；テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルジアルモキサン等のアルキルアルモキサン等があげられる。これらの有機アルミニウム化合物のうち、好ましくはトリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、アルキルアルモキサンであり、さらに好ましくはトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドの混合物、またはテトラエチルジアルモキサンが好ましい。

30

【0075】

チーグラー系固体触媒の調製に用いられる電子供与体成分としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類等の含酸素電子供与体；アンモニア類、アミン類、ニトリル類、イソシアネート類等の含窒素電子供与体等の一般的に使用されるものをあげることができる。これらの電子供与体成分のうち好ましくは無機酸のエステル類およびエーテル類である。

40

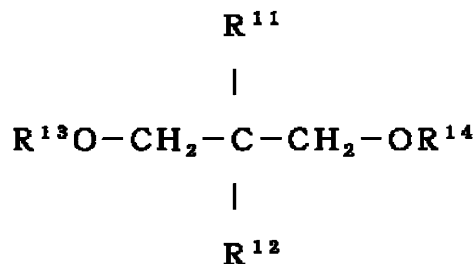
【0076】

該無機酸のエステル類として好ましくは、一般式 $R^9_n Si(OR^{10})_{4-n}$ (式中、 R^9 は炭素数1～20の炭化水素基または水素原子、 R^{10} は炭素数1～20の炭化水素基であり、 n は $0 < n < 4$ である) で表されるケイ素化合物である。具体例としては、テトラブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、tert-ブチル-n-プロピ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、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン等をあげることができる。

【0077】

該エーテル類として好ましくは、ジアルキルエーテル、一般式

【化 1】



10

(式中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は炭素数 1 ~ 20 の線状または分岐状のアルキル基、脂環式炭化水素基、アリール基、またはアラルキル基であり、 R^{11} または R^{12} は水素原子であってもよい。) で表されるジエーテル化合物があげられる。具体例としては、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、2, 2 - ジイソブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2, 2 - ジシクロペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン等をあげることができる。

【0078】

これらの電子供与体成分のうち一般式 $R^{15}R^{16}Si(OR^{17})_2$ で表される有機ケイ素化合物が特に好ましく用いられる。ここで式中、 R^{15} は Si に隣接する炭素原子が 2 級もしくは 3 級である炭素数 3 ~ 20 の炭化水素基であり、具体的には、イソプロピル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、tert - アミル基等の分岐鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；シクロペンテニル基等のシクロアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基等があげられる。また式中、 R^{16} は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、tert - アミル基、等の分岐鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；シクロペンテニル基等のシクロアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基等があげられる。さらに式中、 R^{17} は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基である。このような電子供与体成分として用いられる有機ケイ素化合物の具体例としては、tert - ブチル - n - プロピ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、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン等をあげることができる。

20

30

【0079】

チーグラー系固体触媒の調製において、有機アルミニウム化合物成分の使用量は、触媒成分 (A) に含まれるチタン原子 1 モル当たり、通常、1 ~ 1000 モルであり、好ましくは 5 ~ 800 モルである。また、電子供与体成分の使用量は、触媒成分 (A) に含まれるチタン原子 1 モル当たり、通常、0.1 ~ 2000 モル、好ましくは 0.3 ~ 1000 モル、さらに好ましくは 0.5 ~ 800 モルである。

【0080】

触媒成分 (A)、有機アルミニウム化合物成分および電子供与体成分は、多段式気相重合反応器に供給する前に予め接触させてもよく、多段式気相重合反応器に別々に供給して、多段式気相重合反応器で接触させてもよい。また、これら成分の内の任意の 2 つの成分を接触させて、その後にもう 1 つの成分を接触させてもよく、各成分は、複数回に別けて接触させてもよい。

40

【0081】

メタロセン系固体触媒の調製に用いられるメタロセン化合物としては、下記一般式で表される遷移金属化合物があげられる。

L_xM (式中、M は遷移金属を表す。x は遷移金属 M の原子価を満足する数を表す。L は遷移金属に配位する配位子であり、L のうち少なくとも一つはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子である。)

【0082】

50

上記Mとしては、元素の周期律表（IUPAC 1989年）第3～6族の原子が好ましく、チタン、ジルコニウム、ハフニウムがより好ましい。

【0083】

Lのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、（置換）シクロペンタジエニル基、（置換）インデニル基、（置換）フルオレニル基などであり、具体的には、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、tert-ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、tert-ブチル-メチルシクロペンタジエニル基、メチル-イソプロピルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、2-メチルインデニル基、3-メチルインデニル基、4-メチルインデニル基、5-メチルインデニル基、6-メチルインデニル基、7-メチルインデニル基、2-tert-ブチルインデニル基、3-tert-ブチルインデニル基、4-tert-ブチルインデニル基、5-tert-ブチルインデニル基、6-tert-ブチルインデニル基、7-tert-ブチルインデニル基、2, 3-ジメチルインデニル基、4, 7-ジメチルインデニル基、2, 4, 7-トリメチルインデニル基、2-メチル-4-イソプロピルインデニル基、4, 5-ベンズインデニル基、2-メチル-4, 5-ベンズインデニル基、4-フェニルインデニル基、2-メチル-5-フェニルインデニル基、2-メチル-4-フェニルインデニル基、2-メチル-4-ナフチルインデニル基、フルオレニル基、2, 7-ジメチルフルオレニル基、2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル基、およびこれらの置換体等があげられる。また、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子が複数ある場合、それらは互いに同じであっても異なってもよい。

【0084】

Lのうち、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、ヘテロ原子を含有する基、ハロゲン原子、炭化水素基（但し、ここではシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を含まない。）があげられる。

【0085】

ヘテロ原子を含有する基におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子等があげられ、かかる基の例としてはアルコキシ基；アリアルコキシ基；チオアルコキシ基；チオアリアルコキシ基；アルキルアミノ基；アリアルアミノ基；アルキルホスフィノ基；アリアルホスフィノ基；酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子から選ばれる少なくとも一つの原子を環内に有する芳香族もしくは脂肪族複素環基などがあげられる。ハロゲン原子の具体例としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子があげられる。また、炭化水素基としてはアルキル基、アラルキル基、アリアル基、アルケニル基等があげられる。

【0086】

二つ以上のLは、直接連結されていてもよく、炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する残基を介して連結されていてもよい。かかる残基の例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基；ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、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；ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、テトラメチルジシリレン基、ジメトキシシリレン基などの置換シリレン基；窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子などのヘテロ原子などが挙げられ、特に好ましくはメチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、ジフェニルメチレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基またはジメトキシシリレン基などがあげられる。

【0087】

メタロセン化合物としては、例えば、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）

ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 2 - フェノキシ）チタニウムジクロライド等があげられる。また、ジクロライドをジメトキシドやジフェノキシドといった基に置き換えた化合物も例示することができる。

【0088】

メタロセン系固体触媒の調製に用いられる助触媒成分としては、有機アルミニウムオキシ化合物、有機アルミニウム化合物、ホウ素化合物などをあげることができる。

【0089】

該有機アルミニウムオキシ化合物としては、テトラメチルジアルミノキサン、テトラエチルジアルミノキサン、テトラブチルジアルミノキサン、テトラヘキシルジアルミノキサン、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、ヘキシルアルミノキサンなどがあげられる。

【0090】

該有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウムなどをあげることができる。

【0091】

該ホウ素化合物としては、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（n - ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどをあげることができる。

【0092】

メタロセン系固体触媒の調製に用いられる粒子状担体としては、多孔性の物質が好ましく、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等の無機酸化物；スメクタイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ラポナイト、サボナイト等の粘土や粘土鉱物；ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン - ジビニルベンゼン共重合体などの有機ポリマーなどが使用される。

【0093】

メタロセン系固体触媒としては、例えば、特開昭60 - 35006号公報、特開昭60 - 35007号公報、特開昭60 - 35008号公報、特開昭61 - 108610号公報、特開昭61 - 276805号公報、特開昭61 - 296008号公報、特開昭63 - 89505号公報、特開平3 - 234709号公報、特表平5 - 502906号公報や特開平6 - 336502号公報、特開平7 - 224106号公報等に記載されているものを用いることができる。

【0094】

また、メタロセン系固体触媒は、オレフィンの重合において、必要に応じて、有機アルミニウム化合物、ホウ素化合物などの助触媒成分を併用してもよく、併用する場合、メタロセン系固体触媒および助触媒成分は、重合反応器に供給する前に予め接触させてもよく、重合反応器に別々に供給して、重合反応器内で接触させてもよい。また、各成分は、複数回に別けて接触させてもよい。

【0095】

以上のオレフィン重合用触媒の質量平均粒径は、通常、5 ~ 150 μm である。特に気相重合反応装置では、装置外への粒子飛散を抑制する観点から、10 μm 以上であるものが好ましく用いられ、15 μm 以上であるものがより好ましく用いられる。なお、本実施形態の重合触媒は、流動化助剤、静電気除去添加剤のような添加剤を含んでいてもよい。また、本実施形態の重合触媒は、重合体の分子量を調整するために水素などの連鎖移動剤を併用することも可能である。

【0096】

以上のオレフィン重合用触媒は、予め少量のオレフィン類で重合させたいいわゆる予備重合触媒であってもよい。予備重合において用いられるオレフィン類としては、上述した重合で用いられるオレフィンが挙げられる。この場合１種類のオレフィンを単独で用いてもよく、２種類以上のオレフィンを併用してもよい。

【００９７】

予備重合触媒の製造方法としては、特に制限されないが、スラリー重合、気相重合等が挙げられる。この中でも好ましくはスラリー重合である。この場合、製造において経済的に有利となることがある。また、回分式、半回分式、連続式のいずれを用いて製造してもよい。

【００９８】

予備重合触媒の質量平均粒径は、通常、５～１０００μmである。特に気相重合反応装置では、装置外への飛散を抑制する観点から、１０μm以上であるものが好ましく用いられ、１５μm以上であるものがより好ましく用いられる。また、粒径が２０μm以下、特に１０μm以下の予備重合触媒は少ない方が好ましい。

【００９９】

なお、重合触媒の反応器への導入は炭化水素溶媒等に懸濁させて導入してもよく、或いはモノマーガス、窒素等の不活性ガスに同伴させて導入してもよい。

【０１００】

（ポリオレフィン製造方法）

続いて、このような、オレフィン重合反応装置において、ポリオレフィンを製造する方法について説明する。

【０１０１】

まず、オレフィン事前重合反応器５において、公知の方法によりオレフィン重合用触媒を用いて重合活性のある触媒成分を含むポリオレフィン粒子を生成する。

【０１０２】

一方、多段式気相重合反応器１０Ａにおいて、ラインＬ３０を介してノズル４０からオレフィンモノマーガスを供給し、重合圧力にまで昇圧すると共に、円筒１２内を加温する。重合圧力は、反応装置内でオレフィンが気相として存在し得る範囲内であればよく、通常、常圧～１０ＭＰaG、より好ましくは０．２～８ＭＰaG、更に好ましくは０．５～５ＭＰaGである。重合圧力が常圧未満であると、生産性が低下することがあり、反応圧力が１０ＭＰaGを超えると、反応装置の設備コストが高くなることがあるためである。重合温度は、モノマーの種類、製品の分子量等によっても異なるが、オレフィン重合体の融点以下、好ましくは融点よりも１０℃以上低い温度である。具体的には、０～１２０℃が好ましく、２０～１００℃がより好ましく、４０～１００℃が更に好ましい。また、実質的に水分が存在しない環境下で重合を行うことが好ましい。水分が存在すると、重合触媒の重合活性が低下することがある。また、重合反応系内に酸素、一酸化酸素、二酸化炭素が過剰に存在すると重合活性が低下することがある。

【０１０３】

その後、公知の方法により別途得られた、粒径０．５～５．０mm程度のポリオレフィン粒子を、図示しないライン及びラインＬ５を介して円筒１２内に供給する。通常、円筒１２内へと供給されるポリオレフィン粒子は重合活性のある触媒成分を含んでいないものを用いる場合が多いが、重合活性のある触媒成分を含んでいても差支えない。

【０１０４】

ノズル４０からオレフィンモノマーガスの供給下にポリオレフィン粒子を供給すると、図２に示すように、重合段２５内にはポリオレフィン粒子の噴流層が形成される。すなわち、ガス導入用開口からのガスの作用によって、重合段２５における円筒１２の中心軸付近に粒子濃度が希薄であり且つこのガスと共に上向きに粒子が流れる噴流が形成される一方、その周囲を粒子が重力の影響で移動層状に下降する環状構造が形成され、重合段２５内で粒子の循環運動が生じる。

【０１０５】

各重合段 2 5 内に噴流層が形成された段階で、オレフィン事前重合反応器 5 において生成された重合活性のある触媒成分を含むポリオレフィン粒子を、単位時間あたり一定量でライン L 5 から円筒 1 2 内に供給し、さらに、第 1 の循環手段 9 0 A 及び第 2 の循環手段 9 0 B によるリサイクルを行い、多段式気相重合反応器 1 0 A の定常運転を開始する。重合活性のある触媒成分を含むポリオレフィン粒子は、各重合段 2 5 内で成長しながら、ダウンカマー管 3 5 a を通じて下方の重合段 2 5 内へと順次降下し、最終的にダウンカマー管 3 5 b から排出される。

【 0 1 0 6 】

オレフィン事前重合反応器 5 を用いない場合には、例えば、粒径 1 0 ~ 5 0 0 μm 程度のオレフィン重合触媒粒子を直接円筒 1 2 内に供給すればよい。

10

【 0 1 0 7 】

他方、オレフィンモノマーを含むガスは、その一部が噴流を形成して粒子層を吹き抜け、残りは環状構造の粒子層の部分に拡散する。このようにオレフィン含有ガスとポリオレフィン粒子とが固気接触することとなり、ポリオレフィン粒子内の触媒の作用によりオレフィン重合反応が進行し、ポリオレフィン粒子が成長することとなる。

【 0 1 0 8 】

各重合段 2 5 において安定な噴流層を形成するためには、以下の運転条件を満足することが好ましい。すなわち、ガス空塔速度 U_0 は、噴流層を形成し得る最小ガス空塔流速 U_{ms} 以上であり、この最小ガス空塔速度 U_{ms} は取扱い粉体やガスの物性に加え、重合反応装置の形状に影響される。最小ガス空塔速度 U_{ms} の推算式は各種提案されているが、一例として下記式 (1) を挙げるができる。

20

【数 1】

$$U_{ms} = \frac{d_p}{d_B} \left(\frac{d_A}{d_B} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{2gL_s(\rho_s - \rho_g)}{\rho_g}} \times \left(\frac{\rho_g}{\rho_{AIR}} \right)^{0.2} \quad \dots (1)$$

式中、 d_p は粒径を、 ρ_s は粒子の密度を、 ρ_g は重合段の圧力・温度条件下におけるガスの密度を、 ρ_{AIR} は室温条件下における空気密度を、 L_s は噴流層高さを、それぞれ示す。

30

【 0 1 0 9 】

また、重合段 2 5 内における噴流層高さ L_s は、噴流層を形成し得る最大噴流層高さ $L_{s_{MAX}}$ 以下であり、最大噴流層高さ $L_{s_{MAX}}$ 以下であれば特に制限はない。最大噴流層高さ $L_{s_{MAX}}$ の推算式は各種提案されているが、一例として下記式 (2) を挙げることができる。

【数 2】

$$\frac{L_{s_{MAX}}}{d_B} = \frac{d_B}{d_A} \left\{ 0.218 + \frac{0.005(\rho_s - \rho_g)gd_A}{\rho_g u_t u_{mf}} \right\} \quad \dots (2)$$

40

式中、 u_t は粒子の終末速度を、 u_{mf} は最小流動化速度を、それぞれ示す。

【 0 1 1 0 】

なお、噴流層高さ L_s は、容積効率やより安定な噴流層を形成させる観点から、筒状バツフル 3 0 よりも高い方が好ましい。

【 0 1 1 1 】

また、第 1 の循環手段 9 0 A によるリサイクルでは、最上段から抜き出した未反応オレフィンモノマーを含むガスを、熱交換器 6 5 によりガスが凝縮しない程度に冷却し、円筒 1 2 の最下段に供給する。これにより、オレフィンの重合反応により発生する熱を除熱できる。

50

【 0 1 1 2 】

また、第2の循環手段90Bによるリサイクルでは、円筒12の上から3段目の重合段からオレフィンモノマーを含むガスを抜き出し、凝縮ユニット66により凝縮させ、当該凝縮液を液体供給ノズル50により上から2段目の重合段に供給する。この場合、円筒12内で液状のオレフィンモノマーが蒸発する際に、特に蒸発潜熱によりポリオレフィン粒子の効率的な除熱が可能である。これにより、円筒12内の各重合段25内の温度が、上段側の重合段ほど高温となることを抑制でき、円筒12内の各重合段25の温度の均一化を図ることができる。第2の循環手段90Bは複数設けられていてもよい。円筒12内の各重合段25の温度の均一化の観点からは、第2の循環手段90Bは複数設けられていることが好ましい。

10

【 0 1 1 3 】

本実施形態に係るオレフィン重合反応装置によれば、多段式気相重合反応器10Aを用いたオレフィン重合において、上述のように、蒸発潜熱の利用が可能となり、効率よく除熱を行うことができる。

【 0 1 1 4 】

また、第1の熱交換器65とは別の第2の熱交換器66aにて凝縮がなされるので、第1の熱交換器65に供給されるガス量を減らすことができる。すなわち、第1の循環手段60Aにおいてガスを循環させる循環ガスコンプレッサ64の能力を低下させることができ、動力費を削減できる。

【 0 1 1 5 】

また、第2の熱交換器66aでは、ガスが凝縮する際の容積減少により内部空間が負圧となるため、ガスが熱交換器66a内へ円筒12からラインL41を介して自動的に吸引される。さらに、ガスが凝縮された液（凝縮液）は、ポンプを使用しなくても、自身のヘッド圧により重合反応器内へ供給することができる。ヘッド圧が不足している場合等には、ポンプ52を使用する必要があるが、この場合でもポンプの能力はヘッド圧の不足分を補う程度でよい。したがって、第2の熱交換器66aを有する第2の循環手段90Bを設けることにより特に動力費がそれほど上昇するわけではなくトータルで見ると動力の削減効果は高い。

20

【 0 1 1 6 】

また、第2の循環手段90Bは、第1の循環手段90Aとは異なり、所望の重合段からガスを抜き出すことができ、かつ、所望の重合段へ凝縮液を供給することができる。したがって、特に温度を下げたい重合段、例えば、最上段、または、最上段に近い重合段等を選択的に冷却することができるため、多段式気相重合反応器10A内の温度制御が容易になる。なお、第2の循環手段90Bを複数備えてもよいことは言うまでもない。

30

【 0 1 1 7 】

さらに、第2の循環手段90Bは、ガスを抜き出した重合段より1つ上の重合段に凝縮液を供給しており、ガスを抜き出した重合段の近くに凝縮液を供給することで、抜き出すことにより減る分のガス量がその近くの重合段で補給されることとなる。したがって、多段式気相重合反応器内の各重合段におけるガス流量をほぼ均一に保つことができ、粒子の噴流状態の制御もしやすい。

40

【 0 1 1 8 】

なお、本発明は上記実施形態に限定されない。上記実施形態では、多段式気相重合反応器10Aとして、ガス排出ノズル60が上から3段目の重合段に備えられ、液体供給ノズル50が上から2段目の重合段に備えられた多段式気相重合反応器を例示したが、ガス排出ノズル60と、液体供給ノズル50の位置はこれに限定されず、各々独立にいずれの位置に配置されてもよい。但し、各重合段におけるガス流量をほぼ一定に保つ観点からは、ガス排出ノズル60は、液体供給ノズル50と同じ重合段又はその前若しくは後の重合段に配されることが好ましい。

【 0 1 1 9 】

また、上記実施形態では、多段式気相重合反応器10Aとして、5段の噴流層が鉛直方

50

向に形成される多段式気相重合反応器を例示したが、噴流層の段数はこれに限定されず、2段以上であれば何段であってもよい。但し、十分なプラグフロー化を実現する観点から、噴流層の段数は、3段以上であることが好ましく、6段以上であることがより好ましい。更に、多段の噴流層は、必ずしも鉛直方向に形成されていなくてもよく、例えば、単段の噴流層が内部に形成される反応器を水平方向に複数設置し、これらの反応器を直列に連結してもよい。なお、装置設計や運転制御法については、ポリオレフィン粒子の滞留時間分布が狭くなるように、各段（オレフィン事前重合反応器5を含む）でのポリオレフィン生成量がより均一となるように、装置各段の容量を設計し、ポリオレフィン粒子のホールドアップや滞留時間を制御することが好ましい。

【0120】

10

（第2実施形態）

上記実施形態では、各重合段に噴流層が形成される反応器を採用する場合を例示したが、これの代わりに、各重合段に流動層が形成される反応器を用いてもよい。図3に示す第2実施形態のオレフィン重合反応装置100Bの多段式気相重合反応器10Bは、各重合段に流動層が形成されるものである。

【0121】

図3に示すように、多段式気相重合反応器10Bは、主として、鉛直方向に伸びる円筒12、円筒12内に複数設けられた分散板32を備えている。分散板32は、円筒の軸方向に等間隔で配置されている。分散板32以外の構成は、図1の第1実施形態の多段式気相重合反応器10Aと同様である。

20

【0122】

多段式気相重合反応器10Bにおいては、円筒12内に4段の重合段25が鉛直方向に並ぶように形成され、上から3段目の重合段には、ガス排出ノズル60と、液体供給ノズル50とが配置されている。重合段25は、分散板32の下面と、その直下の分散板32の上面と、これらの分散板32の間の円筒12の部分（円筒部）の内面とによって囲まれた領域である。但し、最上段の重合段25は、円筒12の頭頂部の内面と、その直下の分散板32の上面と、これらの間の円筒12の部分（円筒部）の内面とによって囲まれた領域である。

【0123】

各重合段25内においては、分散板32上のガス導入用開口から上方に向かってオレフィン含有ガスが高速で流入することによって、ポリオレフィン粒子の流動層が形成されるようになっている。

30

【0124】

図3に示すように、円筒12内に設けられた上方3つの分散板32には、これを貫通するようにダウンカマー管35aが設けられている。ダウンカマー管35aは、上方の重合段25から下方の重合段25へとポリオレフィン粒子を降下させる。最下段の重合段25には、ポリオレフィン粒子を横に抜き出す粒子拔出管が備えられており、この粒子拔出管を介して、ポリオレフィン粒子が次工程に排出される。

【0125】

このような実施形態においても、第1の循環手段90A及び第2の循環手段90Bにより上述の実施形態と同様に動力費の削減や、蒸発潜熱によるポリオレフィン粒子の効率的な除熱等の効果を得ることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0126】

【図1】本発明に係るオレフィン重合反応装置の実施形態を示す概略構成図である。

【図2】図1の多段式気相重合反応器10Aの拡大概略断面図である。

【図3】本発明に係るオレフィン重合反応装置の他の実施形態を示す概略構成図である。

【符号の説明】

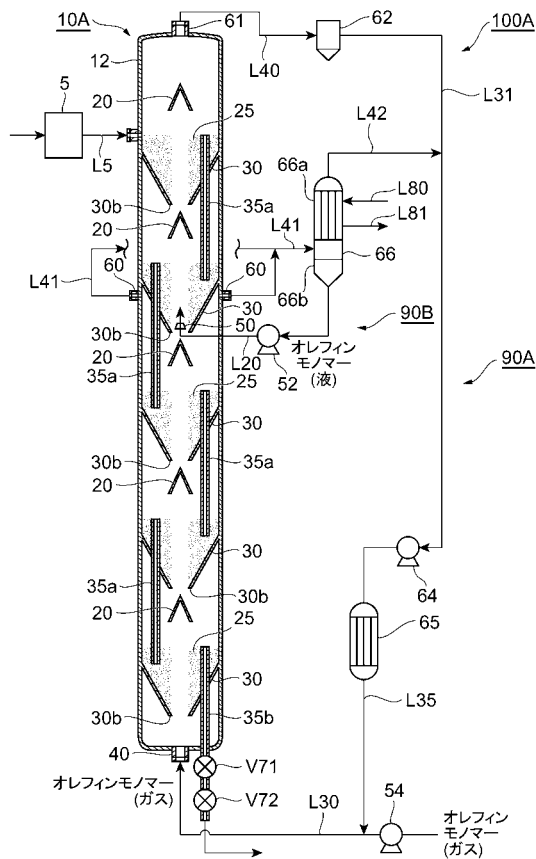
【0127】

10A, 10B ... 多段式気相重合反応器、12 ... 円筒（円筒部）、20 ... そらせ板、2

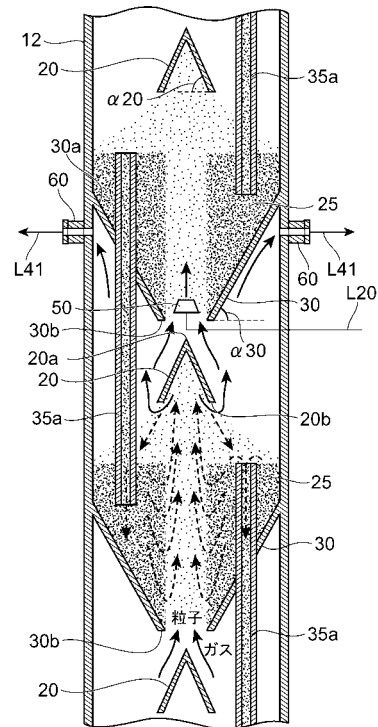
50

5 ... 重合段、30 ... 筒状バッフル（縮径部）、32 ... 分散板、35a, 35b ... ダウンカマー管（移送手段）、40 ... オレフィンモノマーガス供給ノズル、50 ... 液体供給ノズル、60, 61 ... ガス排出ノズル、62 ... サイクロン、64 ... 循環ガスコンプレッサ、65 ... 第1の熱交換器、66a ... 第2の熱交換器、90A ... 第1の循環手段、90B ... 第2の循環手段、100A, 100B ... オレフィン重合反応装置。

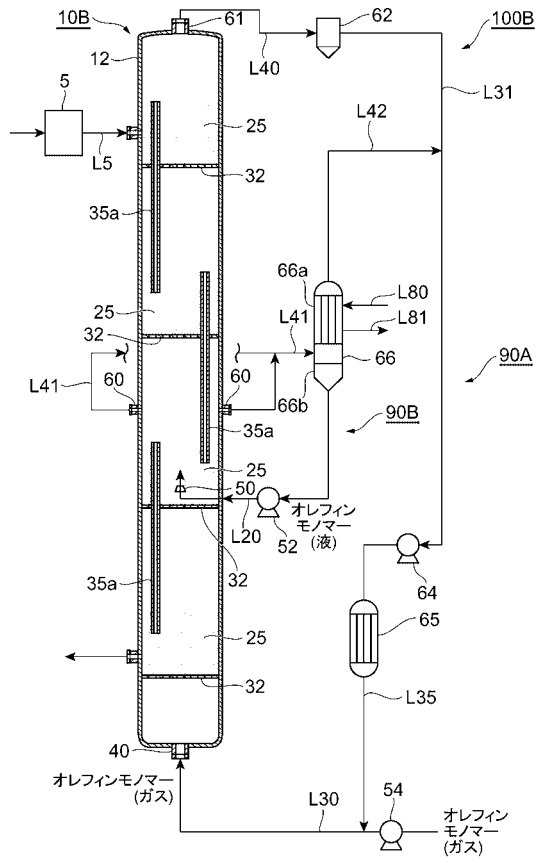
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

審査官 岡▲崎▼ 忠

(56)参考文献 特開2003-277412(JP,A)
特開2000-302807(JP,A)
特開2000-344804(JP,A)
特開平06-206917(JP,A)

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