

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-501395

(P2018-501395A)

(43) 公表日 平成30年1月18日 (2018.1.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08F 2/34 (2006.01)</b>	C08F 2/34	4 J 0 1 1
<b>C08F 2/40 (2006.01)</b>	C08F 2/40	4 J 1 0 0
<b>C08F 4/6592 (2006.01)</b>	C08F 4/6592	4 J 1 2 8
<b>C08F 10/02 (2006.01)</b>	C08F 10/02	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2017-551027 (P2017-551027)	(71) 出願人	508171804 サビック グローバル テクノロジーズ ベスローテン フェンノートシャップ オランダ国 4 6 1 2 ビーエックス・ベル ゲン・オブ・ゾーム, プラスティクスラー ン 1
(86) (22) 出願日	平成27年12月22日 (2015.12.22)	(74) 代理人	100139723 弁理士 樋口 洋
(85) 翻訳文提出日	平成29年8月18日 (2017.8.18)	(72) 発明者	バナト, ヤヒヤ オランダ国 6 1 6 0 ヘーアー ヘレー ン ピーオー ボックス 3 0 0 8 ケア オブ サビック インテレクチュアル プ ロパティー グループ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/080943		
(87) 国際公開番号	W02016/102546		
(87) 国際公開日	平成28年6月30日 (2016.6.30)		
(31) 優先権主張番号	14199685.0		
(32) 優先日	平成26年12月22日 (2014.12.22)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非相容性触媒間の移行方法

## (57) 【要約】

本発明は、第1の触媒の存在下で行われる気相反応器内の第1の連続重合反応から、気相反応器内で第2の触媒の存在下で行われる第2の重合反応へと移行する方法に関し、ここで、第1及び第2の触媒は非相容性であり、本方法は、以下の各工程：

- (a) 第1の触媒供給システムから反応器内への第1の触媒の導入を中断する工程；
- (b) 触媒キラーを導入して、反応器内の第1の触媒を少なくとも部分的に不活性化する工程；及び
- (c) 第1の触媒供給システムとは別の第2の触媒供給システムから第2の触媒を反応器内に導入する工程を含む。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第 1 の触媒の存在下で行われる気相反応器内の第 1 の連続重合反応から、前記気相反応器内で第 2 の触媒の存在下で行われる第 2 の重合反応へと移行する方法であって、第 1 及び第 2 の触媒は非相容性であり、

( a ) 第 1 の触媒供給システムから反応器内への前記第 1 の触媒の導入を中断する工程

; ( b ) 触媒キラーを導入して、前記反応器内の前記第 1 の触媒を少なくとも部分的に不活性化する工程; 及び

( c ) 前記第 1 の触媒供給システムとは別の第 2 の触媒供給システムから第 2 の触媒を前記反応器内に導入する工程を含む、方法。

10

## 【請求項 2】

前記第 1 の触媒がチーグラ－・ナッタ触媒であり、前記第 2 の触媒がメタロセン触媒であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

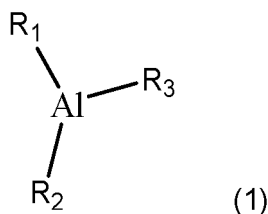
## 【請求項 3】

前記第 2 の触媒が、メタロセン触媒、触媒活性剤、及び随意的な改質剤を含有する担体を含むメタロセン触媒組成物であり、好ましくは、前記随意的な改質剤が、

一般式 ( 1 ) のアルミニウム化合物:

## 【化 1】

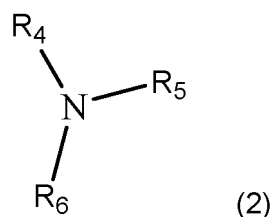
20



と、一般式 ( 2 ) のアミン化合物:

## 【化 2】

30



式中、

R 1 は、水素、若しくは、1 ~ 30 個の炭素原子を有する、分岐鎖状又は直鎖状の置換又は非置換の炭化水素基であり、

R 2 及び R 3 は、同一であるか又は異なっており、かつ、1 ~ 30 個の炭素原子を有する、分岐鎖状又は直鎖状の置換又は非置換の炭化水素基から選択され、

40

R 4 は、水素、又は少なくとも 1 つの活性水素を有する官能基であり、

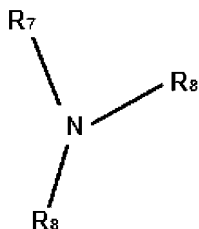
R 5 は、水素、若しくは、1 ~ 30 個の炭素原子を有する、分岐鎖状、直鎖状、又は環状の置換又は非置換の炭化水素基であり、

R 6 は、1 ~ 30 個の炭素原子を有する、分岐鎖状、直鎖状、又は環状の置換又は非置換の炭化水素基である、

との反応生成物 [ A ] であるか、又は

一般式 ( 3 ) のアミン化合物 [ B ] :

## 【化 3】



(3)

式中、

10

R 7 は、水素、若しくは、1 ~ 50 個の炭素原子を有する、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であり；

R 8 は、 $(\text{CH}_2)_x$  ラジカルの水素原子基であり、ここで、x は、1 ~ 50 の整数である、

であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記化合物 (1) がトリイソブチルアルミニウムであり、前記化合物 (2) がシクロヘキシルアミンであることを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記メタロセン触媒が、[ o - ビス ( 4 - フェニル - 2 - インデニル ) - ベンゼン ] ジルコニウムジクロリド、[ o - ビス ( 5 - フェニル - 2 - インデニル ) - ベンゼン ] ジルコニウムジクロリド、[ o - ビス ( 2 - インデニル ) ベンゼン ] ジルコニウムジクロリド、[ o - ビス ( 2 - インデニル ) ベンゼン ] ハフニウムジクロリド、[ o - ビス ( 1 - メチル - 2 - インデニル ) - ベンゼン ] ジルコニウムジクロリド、[ 2 , 2 ' - ( 1 , 2 - フェニルジイル ) - 1 , 1 ' - ジメチルシリル - ビス ( インデン ) ] ジルコニウムジクロリド、[ 2 , 2 ' - ( 1 , 2 - フェニルジイル ) - 1 , 1 ' - ジフェニルシリル - ビス ( インデン ) ] ジルコニウムジクロリド、[ 2 , 2 ' - ( 1 , 2 - フェニルジイル ) - 1 , 1 ' - ( 1 , 2 - エタンジイル ) - ビス ( インデン ) ] ジルコニウムジクロリド、[ 2 , 2 ' - ビス ( 2 - インデニル ) ビフェニル ] ジルコニウムジクロリド及び [ 2 , 2 ' - ビス ( 2 - インデニル ) ビフェニル ] ハフニウムジクロリドからなる群より選択されることを特徴とする、請求項 3 又は 4 に記載の方法。

20

30

## 【請求項 6】

前記触媒キラーがシクロヘキシルアミンを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

工程 ( b ) の後かつ工程 ( c ) の前に、以下の工程 ( b 2 )、( b 3 ) 及び ( b 4 )：

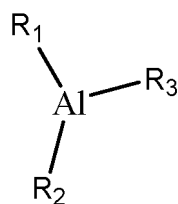
( b 2 ) 前記触媒キラーと反応させるために前記反応器内に有機金属化合物を導入する工程、

( b 3 ) 前記第 2 の重合反応のために前記反応器内にガス組成物を導入する工程、及び

( b 4 ) 一般式 ( 1 ) のアルミニウム化合物：

40

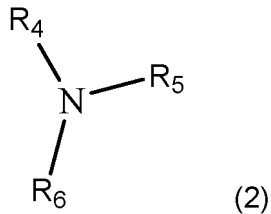
## 【化 4】



(1)

と、一般式 ( 2 ) のアミン化合物：

## 【化 5】



式中、

R 1 は、水素、若しくは、1 ～ 30 個の炭素原子を有する、分岐鎖状又は直鎖状の置換又は非置換の炭化水素基であり、 10

R 2 及び R 3 は、同一であるか又は異なっており、かつ、1 ～ 30 個の炭素原子を有する、分岐鎖状又は直鎖状の置換又は非置換の炭化水素基から選択され、

R 4 は、水素、又は少なくとも 1 つの活性水素を有する官能基であり、

R 5 は、水素、若しくは、1 ～ 30 個の炭素原子を有する、分岐鎖状、直鎖状、又は環状の置換又は非置換の炭化水素基であり、

R 6 は、1 ～ 30 個の炭素原子を有する、分岐鎖状、直鎖状、又は環状の置換又は非置換の炭化水素基である、

との反応生成物を導入する工程、

をさらに含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の方法。 20

## 【請求項 8】

前記化合物 ( 1 ) がトリイソブチルアルミニウムであり、前記化合物 ( 2 ) が、シクロヘキシルアミン、オクタデシルアミン、2 - エチルヘキシルアミン、エチルヘキシルアミン、ビス ( 4 - アミノシクロヘキシル ) メタン、ヘキサメチレンジアミン、1, 3 - ベンゼンジメタンアミン、1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン及び 6 - アミノ - 1, 3 - ジメチルウラシル又はそれらの混合物であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記重合が、流動床反応器内で行われることを特徴とする、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の方法。 30

## 【請求項 10】

前記第 1 の連続重合反応が、前記気相反応器に入る前記ガス組成物の 5 ～ 17 . 4 質量 % が液体である凝縮モード、又は、前記気相反応器に入る前記ガス組成物の 17 . 4 質量 % 超が液体である超凝縮モードで動作することを特徴とする、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記気相反応器が凝縮モードで動作可能なマルチゾーン反応器であり、該マルチゾーン反応器が、第 1 のゾーン、第 2 のゾーン、第 3 のゾーン、第 4 のゾーン、及び、分配プレートを備え、

前記第 1 のゾーンが、前記分配プレートによって前記第 2 のゾーンと隔てられ、 40

前記マルチゾーン反応器が垂直方向に延伸し、

前記マルチゾーン反応器の前記第 2 のゾーンが、前記第 1 のゾーンの上方に位置づけられ、

前記マルチゾーン反応器の前記第 3 のゾーンが、前記第 2 のゾーンの上方に位置づけられ、

前記マルチゾーン反応器の前記第 4 のゾーンが、前記第 3 のゾーンの上方に位置づけられ、かつ、

前記第 2 のゾーンが内壁を含み、該第 2 のゾーンの内壁の少なくとも一部は、漸増する内径又は連続的に開口するコーンの形態のいずれかであり、該内径又は該開口は、前記マルチゾーン反応器の頂部に向かって垂直方向に増加し、 50

前記第 3 のゾーンが内壁を含み、該第 3 のゾーンの内壁の少なくとも一部は、漸増する内径又は連続的に開口するコーンの形態のいずれかであり、該内径又は該開口は、前記マルチゾーン反応器の頂部に向かって垂直方向に増加し、

前記第 3 のゾーンの内壁の最大直径は前記第 2 のゾーンの内壁の最大直径より大きいことを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

可逆的な触媒キラー、好ましくは CO が、前記第 1 の触媒を不活性にするために導入されることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、非相容性の重合触媒系の間を移行するための方法に関する。特に、本発明は、従来のチーグラ-ナッタ触媒系を利用するオレフィン重合反応から、嵩高い配位子遷移金属メタロセン触媒系を利用するオレフィン重合反応へと移行する方法に関し、その逆もまた同様である。

【背景技術】

【0002】

メタロセンは、従来のチーグラ-ナッタ触媒をベースとした製品と比較して改善された特性を有する製品を開発することによって、この 10 年間に大改革をもたらした。メタロセン及びシングルサイト触媒をベースとした製品は、従来の Z-N をベースとした製品と比較して、(1) より狭い分子量分布、(2) より良好なモノマーの導入、及び(3) より低密度をもたらした。これらの特徴は、エンドユーザレベルで、(1) 衝撃強さ、(2) 透明性、(3) 官能特性、(4) ヒートシール特性、及び最も重要なことには、薄肉化の機会を含む幾つかの利点をもたらした。

20

【0003】

メタロセン-LLDPE は、単層及び多層のインフレーションフィルム及び包装用途の対象とされてきた。LLDPE の商業的用途は、とりわけ、インフレーションフィルム及びキャストフィルム用途、例えば、延伸フィルム、並びに、ごみ箱用ごみ袋 (can liners) 及び重袋などである。これは、(1) シール開始温度の低下、熱間粘着性の増加、及びブロッキングの低減に起因する包装速度の増加；(2) 強靱性の増加及び酷使に対する優れた耐性に起因する包装不良の低減；(3) 濁りの低下及び光沢の増加による包装芸術性の向上；及び(4) 包装-製品間の相互作用の低下、臭気の低下及び抽出性に起因する包装製品品質の向上等、エンドユーザに多くの利点を提供してきた。フィルム生成用の LLDPE は、該 LLDPE の生成の間にゲルが形成されないことを必要とする。

30

【0004】

ある特定の特性及び特徴を有するポリマーを生産するある種類の触媒系から、異なる化学的及び/又は物理的属性のポリマーを生産可能な別の触媒系への移行は、頻繁に必要とされる。類似のチーグラ-ナッタ触媒系間、又は相容性の触媒系間の移行は、該して、容易に起こる。相容性触媒は、モノマー及びモノマーの終結及び挿入についての類似した反応速度論を有する、及び/又は、互いに有害に相互作用しない、触媒である。

40

【0005】

しかしながら、このプロセスは、触媒系が非相容性であるか、又は異なる種類のものである場合には、典型的には複雑である。例えば、チーグラ-ナッタ触媒系とメタロセン触媒系などの 2 種類の非相容性触媒系間を移行する場合、チーグラ-ナッタ触媒系の成分の一部は、メタロセン触媒系に対して有害な作用を及ぼすことが分かっている。その結果、チーグラ-ナッタ触媒系の成分は、メタロセン触媒系による重合の促進を妨げる。

【0006】

さらには、特に連続的な移行プロセスでは、2 種類の非相容性触媒間の相互作用は、「微粉 (fines)」と称される約 120  $\mu\text{m}$  未満の小粒子の高レベルでの生成を生じうる。微粉は、反応器における操作性の問題、及び/又は、汚染及びシーティングの事象を引き

50

起こしうる。

【0007】

これまで、非相容性触媒間の効果的な移行を達成するために、第1の触媒されたオレフィン重合法を、当技術分野で知られているさまざまな技法によって停止した。次に、反応器を空にし、再充填し、第2の触媒系を反応器内に導入した。このような触媒変換は、移行の間の長期間の反応器の運転停止の必要性及び等級外の物質のために、時間がかかり、費用も嵩む。

【0008】

非相容性触媒間の移行方法を改善するために、多くの試みがなされてきた。

【0009】

当然、第1の非相容性触媒の重合を抑制するためには、反応器内への触媒の注入を遮断する必要がある。流動床が、長期間、依然として重合可能な触媒粒子を含むために、反応器内への第1の触媒の供給の停止によっては、反応器内で起こる重合反応は即時に停止されない。よって、反応器内の重合反応をしばらくの間継続させたとしても、反応器内の触媒は、相当長期間にわたり、完全には不活性化されないであろう。

【0010】

よって、反応器内のこれらの重合反応を実質的に終結させるために、重合禁止剤又は「触媒キラー」が用いられる。2つの一般的なタイプの重合禁止剤、すなわち、可逆的な触媒キラーと不可逆的な触媒キラーが存在する。可逆的な触媒キラーは、典型的には初めに所定の期間、触媒活性及び重合を抑制するが、触媒を不可逆的に不活性化しない。実際、所定の期間の後、通常のコモノマー条件下において、触媒は再活性化され、重合が再開される。これらの可逆的な触媒キラーは、プロセスにおいて任意の組合せ又は導入順序で用いられる。不可逆的な触媒キラーは、オレフィンを重合する触媒の能力を不可逆的に不活性化させる。触媒キラー剤及び/又は不活化剤の使用については、Agapiouらに対する特許文献1、特許文献2、及び特許文献3、Muhleらに対する特許文献4、及びBurdetらに対する特許文献5に開示がなされている。

【0011】

特許文献4には、不活化剤(CO<sub>2</sub>)が反応器に導入され、該反応器はバージされて残留する不活化剤が除去され、メタロセン触媒が、捕捉物質の不存在下で反応器内に導入される、チーグラー・ナッタ触媒からメタロセン触媒へと移行するための方法が記載されている。特許文献4は、実質的にすべての活性化及び/又は捕捉化合物、例えばTEALなどが、メタロセン触媒の導入前に除去されることに言及している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】米国特許第5,442,019号明細書

【特許文献2】米国特許第5,753,786号明細書

【特許文献3】米国特許第6,949,612号明細書

【特許文献4】米国特許第5,672,666号明細書

【特許文献5】米国特許第6,858,684号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

元の触媒系の影響の排除を確実にする触媒移行方法を提供することは有益であろう。さらには、重合反応を停止し、元の触媒系を取り除いて反応器を空にし、別の触媒系との重合反応を再開する必要のない、触媒移行方法を提供することは有益であろう。加えて、移行プロセスの間に生成される等級外の物質の量を低減し、移行時間を低減し、移行プロセスの堅牢性及び安定性を増加させ、かつ、播床を充填するために反応器を開ける必要性を回避することができれば、有益であろう。

【0014】

上述した問題及び／又は他の問題が解決される方法を提供することが、本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

【0015】

したがって、本発明は、第1の触媒の存在下で行われる気相反応器内の第1の連続重合反応から、気相反応器内で第2の触媒の存在下で行われる第2の重合反応へと移行する方法を提供し、ここで、第1及び第2の触媒は非相容性であり、本方法は、

(a) 第1の触媒供給システムから気相反応器内への第1の触媒の導入を中断する工程；

(b) 触媒キラーを導入して、反応器内の第1の触媒を少なくとも部分的に不活性化する工程；及び

(c) 第1の触媒供給システムとは別の第2の触媒供給システムから第2の触媒を反応器内に導入する工程を含む。

【0016】

本明細書及び添付の特許請求の範囲の目的では、用語「非相容性触媒」は、以下のうちの1つ以上を満たすものとして理解される：1) 互いの存在下で、少なくとも一方の触媒の生産性を、50%を超えて低下させる触媒；2) 同じ反応条件下で、触媒の一方が、系内の任意の他の触媒と比べて、2倍を超えて大きい分子量(Mw)を有するポリマーを生成する触媒；及び3) 同一条件下で、モノマーの導入又は反応比が約30%を超えて異なる触媒。

【0017】

生産性とは、本明細書では、ある特定の時間にわたる、触媒1kgあたりのkg単位の生成物と解される。Mwは、本明細書では、溶離液として1, 2, 4-トリクロロベンゼンを用いるSEC(サイズ排除クロマトグラフィ)を使用して測定し、かつ、リニアポリエチレン標準を使用して校正した重量平均分子量と解される。モノマーの導入は、ここに参照することによってそれらの全体が本明細書に取り込まれる、米国特許第4, 798, 081号明細書及びWilde, L.; Ryle, T. R.; Knobloch, D. C; Peat, LR.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455(1982)に従って行われる、分析的昇温溶解分別法(ATREF)によって測定される。分析する組成物は、0.2µmフィルタで濾過された分析品質の1, 2-ジクロロベンゼン中に溶解し、0.1 / 分の冷却速度で温度を20℃までゆっくりと低下させることによって、不活性担体を含むカラム(150µmのステンレス鋼ビーンズを充填したカラム(容積2500µL))内で結晶化する。カラムには赤外検出器が備わっている。次に、溶離溶媒(1, 2-ジクロロベンゼン)の温度を20℃から130℃まで1 / 分の速度でゆっくりと上昇させることによって、結晶化したポリマー試料をカラムから溶出させることにより、ATREFクロマトグラム曲線を生成する。

【0018】

使用機器は、Polymer Char Crystaf-TREF 300でありうる。

安定剤：1g/Lのトパノール+1g/Lのイルガホス168

試料：20mL中、約70mg

試料容積：0.3mL

ポンプ流量：0.50mL / 分

Polymer Char Crystaf-TREF-300のソフトウェアを使用してスペクトルを生成してもよい。

【0019】

本発明は、微量の触媒でさえも非相容性触媒に対して有毒でありえ、反応器内のみならず、触媒供給システムにおいても非相容性触媒同士の接触はなされるべきではないという認識に基づいている。触媒は、例えば、触媒供給容器と、触媒供給容器及び反応器に接続

された注入管とを備えた触媒供給システムから供給される。上記触媒供給システムは、必要に応じて、ポンプをさらに備える。適切な触媒供給システムの別の例は、貯蔵チャンバ、計量装置、及び粉末を反応器へと運び去るように不活性なキャリアガスが高速開口弁によって放出される中間チャンバを備える（このようなシステムは、例えば、米国特許第4774299号明細書に記載されている）。適切な触媒供給システムのさらなる例では、触媒を送給するための圧縮ガスが使用される（このようなシステムは、例えば、米国特許第3790036号明細書に記載されている）。適切な触媒供給システムの別の例は、触媒供給ラインの開閉によって触媒を細分、遮断、曝露及び洗浄する工程に対処する（このようなシステムは、例えば、特開昭49-17426号明細書に記載されている）。触媒供給器システムの他の例は、欧州特許出願公開第0596111号、同第0961784号、米国特許第4610574号、同第5195654号、同第5209607号、同第5738249号の各明細書、又は国際公開第9201722号に記載されている。たとえ触媒（及び残留触媒に由来する他の毒性成分）が反応器内に存在しない場合でも、第2の触媒に対して有毒であるには十分な微量の触媒が注入管内に依然として残り、これは、パージによって除去できないことが分かった。

10

#### 【0020】

本発明に用いられる重合触媒は、固体触媒である。固体重合触媒は、例えば炭化水素溶媒などの溶媒中の懸濁液として、又は、窒素などの不活性ガス中で、反応器内に供給される。固体重合触媒は、乾燥触媒として反応器内に注入されてもよい。

20

#### 【0021】

微量の残留触媒は、密度及びメルトインデックスに悪影響を有しないことが分かった。パージは、触媒を、密度及びメルトインデックスに影響を及ぼさないレベルにまで除去するのに十分である。本発明者らは、驚くべきことに、触媒供給システム内に残留する微量の残留触媒が過剰のゲル含量を引き起こし、これが、フィルム用途のためのLLDPEなど、得られたポリマーをある特定の用途にとって不適切にすることを見出した。

#### 【0022】

反応器内に残留する触媒の不活性化は、以前より詳細に研究されている。これらの研究の例は、特許文献3、米国特許出願公開第2005/0059784号、国際公開第2004/060931号、米国特許第5747612号、特許文献1、米国特許第5672665号、特許文献2の各明細書に見いだせる。これらの先行技術文献のいずれも、微量の非相容性触媒の影響、及び、集中的なパージの後でさえも、触媒供給システム内に残留する触媒の可能性について言及していない。

30

#### 【0023】

特許文献4には、不活化剤が反応器に導入され、メタロセン触媒の導入前に該反応器がパージされる、チーグラー・ナッタ触媒からメタロセン触媒へと移行するための方法が記載されている。特許文献4は、実質的にすべての活性化及び/又は捕捉化合物、例えばTEALなどが、メタロセン触媒の導入前に除去されることに言及している。特許文献4はさらに、共通の触媒供給器システムが用いられる場合、残留触媒を実質的に含まないことが重要であると言及している。

#### 【0024】

本発明者らは、驚くべきことに、パージによって洗浄された共通の触媒供給器システムの使用では、密度及びメルトインデックスの観点からは満足できるが、ゲル含量については不満足な、残留触媒を実質的に含まないシステムしか達成しえないことを見出した。所望の低ゲル含量を有するポリエチレンを得るための移行にとって、パージによって達成される、残留触媒を実質的に含まない触媒供給器だけでは不十分であり、残留触媒を完全に含まない触媒供給器が必要とされる。したがって、本発明は、2つの別々の触媒供給器の使用を提供する。特許文献4は、触媒供給器が完全に残留触媒を含まない状態でなければならないことから、別々の触媒供給器を使用しなければならないこと、また、例えばパージによって残留触媒を実質的に含まなくした共通の触媒供給器システムでは不十分であることには言及していない。

40

50



## 【 0 0 2 5 】

第 1 の触媒の残留によって生じる問題は、第 1 の触媒供給システムを物理的に洗浄することによっても回避することができる。これは、第 2 の触媒供給システムによる第 1 の触媒供給システムの使用を可能にする。しかしながら、触媒供給システムの物理的洗浄には、典型的には、6 ～ 8 時間を要する。時間のかかる物理的洗浄の代わりに、2 つの別々の触媒供給器が、本発明に従った方法における 2 つの非相容性触媒に用いられる。

## 【 0 0 2 6 】

第 1 の触媒は乾燥触媒として供給され、かつ、第 2 の触媒は乾燥触媒として供給されう

## 【 0 0 2 7 】

第 1 の触媒は乾燥触媒として供給され、かつ、第 2 の触媒は溶媒中の懸濁液として供給されう

## 【 0 0 2 8 】

第 1 の触媒は溶媒中の懸濁液として供給され、かつ、第 2 の触媒は乾燥触媒として供給されう

## 【 0 0 2 9 】

第 1 の触媒は溶媒中の懸濁液として供給され、かつ、第 2 の触媒は溶媒中の懸濁液として供給されう

## 【 0 0 3 0 】

特に、第 1 の触媒は、チーグラ－・ナッタ触媒であり、かつ、溶媒中の懸濁液として供給されてよく、第 2 の触媒は、メタロセン触媒であり、かつ、乾燥触媒として供給されてよい。

## 【 0 0 3 1 】

特に、第 1 の触媒は、チーグラ－・ナッタ触媒であり、かつ、乾燥触媒として供給されてよく、第 2 の触媒は、メタロセン触媒であり、かつ、乾燥触媒として供給されてよい。

## 【 0 0 3 2 】

本明細書及び添付の特許請求の範囲の目的では、用語「触媒」及び「触媒系」は、相互に交換可能に用いられる。

## 【 0 0 3 3 】

重合

第 1 の重合反応及び第 2 の重合反応は、少なくとも 1 つがエチレン又はプロピレンである、1 種類以上の - オレフィンモノマーの連続重合でありうる。好ましい - オレフィンモノマーとしては、例えば、4 ～ 8 個の炭素原子を有する - オレフィンが挙げられる。しかしながら、例えば共役ジエンなどの、例えば、9 ～ 18 個の炭素原子などの 8 個より多い炭素原子を有する、少量の - オレフィンモノマーが、必要に応じて用いられうる。よって、4 ～ 8 の - オレフィンモノマーを有する、1 つ以上の - オレフィンモノマーと、エチレン又はプロピレンとのホモポリマー、若しくは、エチレン及び / 又はプロピレンとの共重合体を生成することが可能である。好ましい - オレフィンモノマーとしては、ブタ - 1 - エン、イソブテン、ペンタ - 1 - エン、ヘキサ - 1 - エン、ヘキサジエン、イソブレン、スチレン、4 - メチルペンタ - 1 - エン、オクタ - 1 - エン及びブタジエンが挙げられるがこれらに限られない。エチレン及び / 又はプロピレンモノマーと共重合可能な、又は、4 ～ 8 の - オレフィンモノマーを有する - オレフィンモノマーの部分置換として使用可能な、8 個より多い炭素原子を有する - オレフィンモノマーの例としては、デカ - 1 - エン及びエチリデンノルボルネンが挙げられるがこれらに限られない。

## 【 0 0 3 4 】

本発明の方法がエチレン及び / 又はプロピレンと - オレフィンモノマーとの共重合に用いられる場合、エチレン及び / 又はプロピレンは、好ましくは、共重合体の主成分として用いられる。例えば、共重合体中に存在するエチレン及び / 又はプロピレンの量は、全共重合体に基づいて、少なくとも 65 質量 %、例えば少なくとも 70 質量 %、例えば少なくとも 80 質量 % などである。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 5 】

「 1 つ以上の - オレフィンの連続重合」又は「ポリオレフィンの連続的調製」とは、本明細書では、少なくとも 1 つがエチレン又はプロピレンである 1 つ以上の - オレフィンモノマーが反応器に供給されて、それによって生成したポリオレフィンが、反応器に接続されたポリマー排出システムを通じて（半）連続的に回収されることを意味する。

## 【 0 0 3 6 】

1 種類以上の - オレフィンモノマーの連続重合により、本明細書では「ポリオレフィン」とも称される、粒子の形態のポリオレフィンが生成される。生成されうるポリオレフィンの例としては、例えば、ポリエチレンなどの多種多様なポリマーが挙げられ、例として、例えば、エチレンと、ブタ - 1 - エン、4 - メチルペンタ - 1 - エン又はヘキサ - 1 - エンとから調製されうる直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、例えば、エチレン又は、エチレンと、例えば、ブタ - 1 - エン、ペンタ - 1 - エン、ヘキサ - 1 - エン又は 4 - メチルペンタ - 1 - エンなど、4 ~ 8 個の炭素原子を有する - オレフィンモノマーのごく一部（small portion）とから調製されうる高密度ポリエチレン（HDPE）が挙げられる。他の例としては、プラスチック、エラストマー、中密度ポリエチレン、ポリプロピレンホモポリマー、並びに、ランダム共重合体及びブロック又はマルチブロック共重合体を含むポリプロピレン共重合体及びエチレンプロピレンゴム（EPR）が挙げられるがこれらに限られない。

10

## 【 0 0 3 7 】

好ましくは、本発明の方法において、生成されるポリオレフィンはポリエチレンであり、さらに好ましくは直鎖状低密度ポリエチレンである。

20

## 【 0 0 3 8 】

流動床

本発明の方法は、気相反応器における気相重合法に用いられうる。気相反応器は、気相重合に適した任意の反応器であってよく、例えば垂直に、水平に、機械的に攪拌された反応器又は流動床反応器でありうる。流動床反応器での気相重合法が好ましい。モノマーからポリマーを生成するための典型的な連続ガス流動床重合法では、モノマーを含むガス流が、反応条件下、触媒の存在下で流動床反応器を通過する。

## 【 0 0 3 9 】

ガス流動床重合プラントは、概ね、連続的なガス循環を採用する。循環の一部分において、反応器内を循環するガス流は重合の熱によって加熱される。この熱は、循環の別の一部分において、反応器の外部の冷却システムによって除去される。一実施形態では、循環ガス流は冷却されて、気相と液相の混合物を形成し、これが次に反応器内に導入される。ポリマー生成物は反応器から回収される。気相法の詳細な説明については、ここに参照することによって本明細書に全体的に取り込まれる、米国特許第 4, 5 4 3, 3 9 9 号及び同第 4, 5 8 8, 7 9 0 号の各明細書を参照されたい。

30

## 【 0 0 4 0 】

流動床重合法の使用により、他の重合法と比較してエネルギー要求が実質的に低減し、最も重要なことには、このような重合法の実施に必要とされる設備投資が低減される。好ましい実施形態では、流動床は、本発明の方法の間、流動状態で維持される。

40

## 【 0 0 4 1 】

多くの種類の流動床反応器が存在し、中でもとりわけ、バブリング流動床反応器、循環流動床反応器、環状流動床反応器、マルチゾーン流動床反応器、及びフラッシュ反応器が挙げられる。

## 【 0 0 4 2 】

本発明に従った方法は、好ましくは、マルチゾーン流動床反応器内で行われる。

## 【 0 0 4 3 】

本明細書で用いられる「流動床」とは、流体として作用する、固体 / 流体中の固体粒子（この事例では、好ましくは、固体触媒、及び / 又は、モノマーが結合する固体触媒）の量を意味する。これは、例えば、固体粒子を懸濁し、それらを流体として挙動させるのに

50

十分に高い速度で、固体粒子を通じて流体を導入することにより、適切な条件下で所定量の固体粒子を配置することによって達成されうる。

【 0 0 4 4 】

ポリオレフィンの生成のために流動床を使用する方法の例は、米国特許第 4, 8 8 2, 4 0 0 号明細書に開示されている。ポリオレフィンの生成のために流動床を使用する方法の他の例は、例えば、米国特許第 3, 7 0 9, 8 5 3 号；同第 4, 0 0 3, 7 1 2 号；同第 4, 0 1 1, 3 8 2 号；同第 4, 3 0 2, 5 6 6 号；同第 4, 5 4 3, 3 9 9 号；同第 4, 8 8 2, 4 0 0 号；同第 5, 3 5 2, 7 4 9 号；同第 5, 5 4 1, 2 7 0 号；同第 7, 1 2 2, 6 0 7 号、及び同第 7, 3 0 0, 9 8 7 号の各明細書に記載されている。流動床反応器 (F B R) の底部は、例えば、エチレン、窒素 (N<sub>2</sub>)、水素 (H<sub>2</sub>)、コモノマー、トリイソブチルアミン (T I B A L) - アミン、及びトリエチルアルミニウム (T E A L) など、反応組成物のための供給器に接続された入口を備えうる。反応器内の分配プレートの上方の中間ゾーンは、窒素 (N<sub>2</sub>) と組み合わせて反応器に供給可能な重合触媒のための入口を備えている。反応器の中間ゾーンはまた、生成物排出槽への出口も備えている。反応器の頂部ゾーンは、頂部循環流のための出口を備えており、該頂部循環流のための出口は、コンプレッサの入口に接続されている。コンプレッサは、圧縮流体のための出口を備え、該コンプレッサの出口は、冷却ユニットの圧縮流体のための入口に接続されている。冷却ユニットは、底部循環流を供給するための出口を備え、該冷却ユニットの出口は、反応器の底部の入口と接続されている。

10

【図面の簡単な説明】

20

【 0 0 4 5 】

【図 1】マルチゾーン流動床反応器 (F B R) システムの一例

【発明を実施するための形態】

【 0 0 4 6 】

マルチゾーン流動床反応器 (F B R) システムの一例が図 1 に示されている。この例のマルチゾーン反応器は、凝縮モードで動作可能なマルチゾーン反応器であり、該マルチゾーン反応器は、第 1 のゾーン、第 2 のゾーン、第 3 のゾーン、第 4 のゾーン、及び、分配プレートを備え、

第 1 のゾーンは、分配プレートによって第 2 のゾーンと隔てられ、

マルチゾーン反応器は垂直方向に延伸し、

30

マルチゾーン反応器の第 2 のゾーンは、第 1 のゾーンの上方に位置づけられ、

マルチゾーン反応器の第 3 のゾーンは、第 2 のゾーンの上方に位置づけられ、かつ

マルチゾーン反応器の第 4 のゾーンは、第 3 のゾーンの上方に位置づけられ、

第 2 のゾーンは内壁を含み、該第 2 のゾーンの内壁の少なくとも一部は、漸増する内径又は連続的に開口するコーンの形態のいずれかであり、該内径又は開口は、マルチゾーン反応器の頂部の方へと垂直方向に増加し、

第 3 のゾーンが内壁を含み、該第 3 のゾーンの内壁の少なくとも一部は、漸増する内径又は連続的に開口するコーンの形態のいずれかであり、該内径又は開口は、マルチゾーン反応器の頂部の方へと垂直方向に増加し、

第 3 のゾーンの内壁の最大直径は第 2 のゾーンの内壁の最大直径より大きい。

40

【 0 0 4 7 】

この例の F B R は、いわゆる「凝縮用モード」又は「凝縮モード」で動作可能であり、発熱重合の間に生成される熱の除去にとって有効である。このモードでは、熱除去は、ガス循環流をその露点未満の温度に冷却することによって達成され、それによって、循環流の少なくとも一部の凝縮を結果的に生じ、液体及びガスを含む底部循環流を形成する。このように形成された底部循環流は、次に、流動床重合反応器内に導入され、そこで、液体部分は反応器の熱に晒される際に気化し、この気化によって反応器から熱を除去し、1 つ以上の非常に高活性な触媒の供給を可能にする。凝縮用モードで動作する F B R の詳細は、参照することによって本明細書に取り込まれる、欧州特許出願第 1 3 1 9 5 1 4 1, 0 号明細書にさらに記載されている。

50

## 【 0 0 4 8 】

図 1 は、マルチゾーン反応器 ( 8 )、コンプレッサ ( 4 0 0 )、及び冷却ユニット ( 5 ) を備えた F B R システムを示している。

## 【 0 0 4 9 】

この例のマルチゾーン反応器 ( 8 ) は、垂直方向に延伸し、かつ、4 つの反応ゾーン ( 1 )、( 2 )、( 3 ) 及び ( 4 ) を備えている。反応器の頂部の方へと向かって垂直方向に、ゾーン ( 4 ) は、好ましくはゾーン ( 3 ) の上方に位置づけられ、ゾーン ( 3 ) はゾーン ( 2 ) の上方に位置づけられ、ゾーン ( 2 ) はゾーン ( 1 ) の上方に位置づけられうる。

## 【 0 0 5 0 】

第 1 のゾーン ( 1 ) は、底部循環流 ( 1 0 ) を受け入れるための第 1 の入口を備えており、該第 1 のゾーン ( 1 ) は、分配プレート ( 6 ) によって第 2 のゾーン ( 2 ) と隔てられている。

## 【 0 0 5 1 】

第 2 のゾーン ( 2 ) は、固体重合触媒 ( 2 0 ) を受け入れるための第 1 の入口を備えている。第 3 のゾーン ( 3 ) は、ポリオレフィン ( 3 0 ) を供給するための第 1 の出口を備えている。この出口もまた、第 2 のゾーン ( 2 ) に位置づけられうる。第 2 のゾーン ( 2 ) 又は第 3 のゾーン ( 3 ) のうちの少なくとも一方は、反応器の内壁が該反応器の頂部の方へと向かって垂直方向に、漸増する内径又は連続的に開口するコーンのいずれかの形態をした、少なくとも 1 つのセクションを備えている。本明細書では、第 2 のゾーン ( 2 ) 及び第 3 のゾーン ( 3 ) はいずれも、それぞれ、2 A 及び 3 A で指定される、このようなセクションを備えている。第 2 のゾーン ( 2 ) では、反応器の内壁が該反応器の頂部の方へと向かって垂直方向に、漸増する内径又は連続的に開口するコーンのいずれかの形態をした、少なくとも 1 つのセクション ( 2 A ) が、好ましくは、分配プレート ( 6 ) の直上に位置づけられうる。分配プレート ( 6 ) の直上とは、それによって、好ましくは、液体のプールが低減又は回避可能であることを意味しうる。さらには、第 2 のゾーン ( 2 ) 又は第 3 のゾーン ( 3 ) のうちの少なくとも一方は、反応器の内壁が円筒形の形態をした、少なくとも 1 つのセクションを含みうる。本明細書では、第 2 のゾーン ( 2 ) 及び第 3 のゾーン ( 3 ) はいずれも、それぞれ、2 B 及び 3 B で指定される、このようなセクションを備えている。第 4 のゾーン ( 4 ) は、第 1 の接続手段 ( A A ) を介してコンプレッサ ( 4 0 0 ) の第 1 の入口に接続された、頂部循環流 ( 4 0 ) のための第 1 の出口を備えている。第 4 のゾーンは、したがって、離脱 ( disengagement ) ゾーンであり、これは、特に、例えば、コンプレッサ ( 4 0 0 ) の目詰まりの回避を可能にするために、好ましくは、そのゾーンに到達しないか、あるいは、そのゾーン内にはできるだけとどまらず、むしろ第 3 のゾーン ( 3 ) 又は第 2 のゾーン ( 2 ) に戻るように設計されている。接続手段 ( A A ) は、供給 ( 6 0 ) を受け入れるための第 1 の入口を備えている。

## 【 0 0 5 2 】

コンプレッサ ( 4 0 0 ) は、第 2 の接続手段 ( B B ) を介して冷却ユニット ( 5 ) の圧縮流体のための第 1 の入口に接続された、圧縮流体 ( 5 0 ) のための第 1 の出口を備えている。第 2 の接続手段 ( B B ) は、供給 ( 7 0 ) を受け入れるための入口を備えている。冷却ユニット ( 5 ) は、第 1 のゾーン ( 1 ) の第 1 の入口に接続された、底部循環流 ( 1 0 ) を供給するための第 1 の出口を備えている。

## 【 0 0 5 3 】

F B R システムは、ポリマー回収システム、ポリマー脱気システム、及びベントガス回収システムをさらに備えうる ( 図 1 に示さず )。ベントガス回収システムからの回収成分 ( 液体形態で ) ( 8 0 ) のための出口は、ポンプ ( 7 ) によって第 2 の接続手段 ( B B ) の第 1 の入口 ( 7 0 ) に輸送されうる。

## 【 0 0 5 4 】

このシステムは、

- 固体重合触媒 ( 2 0 ) を受け入れるための第 1 の入口を使用して、第 2 のゾーン (

## 2) に固体重合触媒を供給する工程

- オレフィンモノマーを含む供給(60)を第1の接続手段(AA)に供給する工程

- 必要に応じて、凝縮性不活性成分を含む供給(70)を第2の接続手段(BB)に供給する工程

- 第2のゾーン(2)及び/又は第3のゾーン(3)の第1の出口を使用して、ポリオレフィン(30)を回収する工程、及び

- 第4のゾーン(4)の第1の出口から第1のゾーンの第1の入口まで、流体を循環させる工程

を含む、連続重合のための方法に好適に使用することができ、

ここで、該流体は、以下によって循環される：

- コンプレッサ(400)を使用して供給(60)及び頂部循環流(40)を圧縮して、圧縮流体(50)を形成する工程

- 次いで、冷却ユニット(5)を使用して、圧縮流体(50)を該圧縮流体の露点未満まで冷却して、底部循環流(10)を形成する工程、及び

- 第1のゾーンの底部循環流を受け入れるための入口を介して、底部循環流(10)をマルチゾーン反応器(8)の第1のゾーンに供給する工程

によって循環され、

- 本方法におけるガス空塔速度は0.5～5m/秒の範囲内である。

## 【0055】

供給(60)は、例えば水素などの連鎖移動剤を含み、ガス性 - オレフィンモノマー、及び、例えば窒素などの不活性ガス成分をさらに含んでもよい。

## 【0056】

供給(70)は凝縮性不活性成分を含み、例えば、4～20個の炭素原子、好ましくは4～8個の炭素原子を有するアルカン、及びそれらの混合物、例えば、プロパン、n-ブタン、イソブテン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン又は6個のC原子を有する他の飽和炭化水素、n-ヘプタン、n-オクタン及び7又は8個のC原子を有する他の飽和炭化水素、並びにそれらのいずれかの混合物の群より選択される凝縮性不活性成分を含み；かつ、凝縮性 - オレフィンモノマー、 - オレフィンモノマー及び/又はそれらの混合物をさらに含む。

## 【0057】

上記FBRシステムは、流動床の不安定化を引き起こすことなく、より多量の液体の導入を可能にするという利点を有する。

## 【0058】

触媒

好ましい実施形態において、本発明の方法は、特に、従来のチーグラ-ナッタ触媒とメタロセン触媒との間の移行に対処するものであるが、本発明の方法が非相容性触媒間のあらゆる移行に適用されるであろうことは、本発明の範囲内にある。例えば、従来のチーグラ-ナッタ触媒とクロム触媒との間の移行又はクロム触媒とメタロセン触媒との間の移行又は従来のチーグラ-ナッタ・チタン触媒とチーグラ-ナッタ・バナジウム触媒との移行にさえも適用される。本発明は、非相容性触媒間の移行の方向が限定されないことを意図しているが、本発明の方法は、メタロセン触媒と非相容性の任意の他の触媒から移行することが好ましい。

## 【0059】

従来のチーグラ-ナッタ触媒は、当技術分野において典型的には、ハロゲン化チタン又はハロゲン化バナジウムなどの遷移金属ハライドと、該遷移金属ハライドのための活性剤として作用する、第1族、第2族、又は第3族の金属の有機金属化合物、典型的にはトリアルキルアルミニウム化合物とを含む。幾つかのチーグラ-ナッタ触媒系は、アルキルアルミニウム又は遷移金属と錯体化した内部電子供与体を取り込む。遷移金属ハライドは、ハロゲン化マグネシウム上に担持されるか、又はそれと錯体化されうる。この活性化

10

20

30

40

50

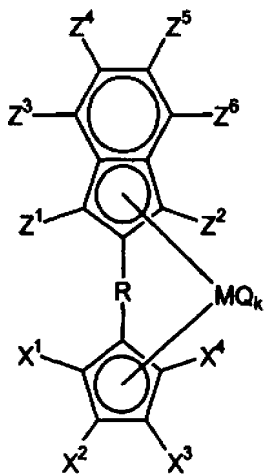
されたチーグラー・ナッタ触媒は、シリカ又はアルミナなどの無機担体上に含浸されてもよい。本明細書の目的では、参照することによって本明細書に取り込まれる、例えば米国特許第4,460,755号明細書に記載されるクロモセン触媒もまた、従来のチーグラー・ナッタ触媒とみなされる。従来のチーグラー・ナッタ触媒のさらなる詳細については、参照することによってそれらのすべてが本明細書に取り込まれる、例えば、米国特許第3,687,920号、同第4,086,408号、同第4,376,191号、同第5,019,633号、同第4,482,687号、同第4,101,445号、同第4,560,671号、同第4,719,193号、同第4,755,495号、同第5,070,055号の各明細書を参照されたい。

【0060】

10

メタロセン触媒は、好ましくは、下記一般式Iのメタロセン触媒である：

【化1】



式I

20

式中、

Mは、元素の周期系の第3族、第4族、第5族、又は第6族に由来するランタニド類及び金属からなる群より選択される遷移金属であり；Mは、好ましくは、Ti、Zr及びHfからなる群より選択され、Zrが最も好ましく、

Qは、Mに対するアニオン配位子であり、

30

kは、アニオン配位子Qの数を表し、Mの価数 - 2をアニオンQ配位子の価数で割った商に等しく、

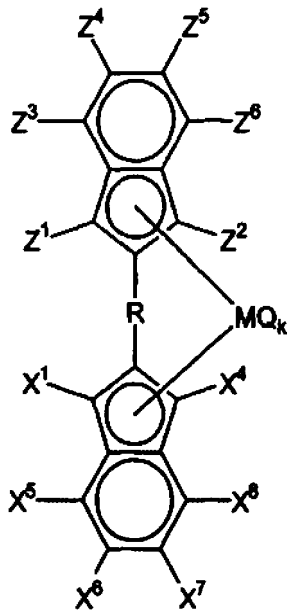
Rは、アルキルなどの炭化水素架橋基であり、Rは、好ましくは、インデニル基の2位に結合した少なくとも1つのsp<sup>2</sup>-混成炭素原子を含み、

Z及びXは置換基である。

【0061】

別の好ましい実施形態では、メタロセン触媒は、下記一般式IIのものである：

## 【化 2】



式 II

10

式中、

Mは、元素の周期系の第3族、第4族、第5族、又は第6族に由来するランタニド類及び金属からなる群より選択される遷移金属であり；Mは、好ましくは、Ti、Zr及びHfからなる群より選択され、Zrが最も好ましく、

20

Qは、Mに対するアニオン配位子であり、

kは、アニオン配位子Qの数を表し、Mの価数 - 2をアニオンQ配位子の価数で割った商に等しく、

Rは、アルキルなどの炭化水素架橋基であり、Rは、好ましくは、インデニル基の2位に結合した少なくとも1つのsp<sup>2</sup>-混成炭素原子を含み、

Z及びXは置換基である。

## 【0062】

上記一般式I及びIIのメタロセン触媒における架橋基Rは、好ましくは、少なくとも1つのアリール基を含む。例えば、アリール基は、例えばフェニレン又はナフタレンなどのモノアリール基、若しくは、例えばビフェニリデン又はビナフチルなどのビアリール基でありうる。好ましくは、架橋基Rは、アリール基を表し、好ましくは、Rは、フェニレン又はビフェニリデン基を表す。架橋基Rは、sp<sup>2</sup>混成炭素原子を介してインデニル基に結合され、例えば、フェニレン基は1位及び2位を介して結合されてよく、ビフェニレン基は2及び2'位を介して結合されてよく、ナフタレン基は2及び3位を介して結合されてよく、ビナフチル基は2及び2'位を介して結合されうる。好ましくは、Rは、1位及び2位を介してインデニル基に結合したフェニレン基を表す。Rは2,2'-ビフェニレンでありうる。

30

## 【0063】

上記式I及びIIにおける置換基Xは、各々別個に、水素又は1～20個の炭素原子を有する炭化水素基（例えばアルキル、アリール、アリールアルキル）でありうる。アルキル基の例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル及びデシルである。アリール基の例は、フェニル、メシチル、トリル及びクメニルである。アリールアルキル基の例は、ベンジル、ペンタメチルベンジル、キシリル、スチリル及びトリチルである。他の置換基の例は、塩化物、臭化物、フッ化物及びヨウ化物などのハライド、メトキシ、エトキシ、並びにフェノキシである。また、2つの隣接した炭化水素ラジカルが、環系内で互いに連結されてもよい。Xはまた、炭素及び/又は水素の代わりに又はそれらに加えて、元素の周期系の第14族、第15族又は第16族に由来する1つ以上のヘテロ原子を含んでもよい、置換基でありうる。置換基を含むこのようなヘテロ原子の例は、アルキルスル

40

50

フィド (MeS -、PhS -、n - ブチル - S - 等)、アミン (Me<sub>2</sub>N -、n - ブチル - N - 等)、Si 又は B 含有基 (Me<sub>3</sub>Si - 又は Et<sub>2</sub>B - 等) 又は P 含有基 (Me<sub>2</sub>P - 又は Ph<sub>2</sub>P - 等) である。好ましくは、X 置換基は水素である。

#### 【0064】

上記式 I 及び II における置換基 Z は、各々別個に、置換基 X について上記定義された置換基でありうる。Z<sub>1</sub> 及び Z<sub>2</sub> 置換基は、X<sub>1</sub> 及び X<sub>4</sub> 置換基と一緒に、インデニル基をインデニル化合物中のシクロペンタジエニル基と結合させる第 2 の架橋を形成しうる。

#### 【0065】

本発明における使用のためのメタロセン触媒の例は、[o - ビス (4 - フェニル - 2 - インデニル) - ベンゼン] ジルコニウムジクロリド、[o - ビス (5 - フェニル - 2 - インデニル) - ベンゼン] ジルコニウムジクロリド、[o - ビス (2 - インデニル) ベンゼン] ジルコニウムジクロリド、[o - ビス (2 - インデニル) ベンゼン] ハフニウムジクロリド、[o - ビス (1 - メチル - 2 - インデニル) - ベンゼン] ジルコニウムジクロリド、[2, 2' - (1, 2 - フェニルジイル) - 1, 1' - ジメチルシリル - ビス (インデン)] ジルコニウムジクロリド、[2, 2' - (1, 2 - フェニルジイル) - 1, 1' - ジフェニルシリル - ビス (インデン)] ジルコニウムジクロリド、[2, 2' - (1, 2 - フェニルジイル) - 1, 1' - (1, 2 - エタンジイル) - ビス (インデン)] ジルコニウムジクロリド、[2, 2' - ビス (2 - インデニル) ビフェニル] ジルコニウムジクロリド及び [2, 2' - ビス (2 - インデニル) ビフェニル] ハフニウムジクロリドである。

#### 【0066】

メタロセン触媒は、好ましくは、金属基 M としてジルコニウムを含む。触媒組成物中のジルコニウムの量は、好ましくは、触媒組成物に基づいて、0.02 ~ 1 質量%、好ましくは 0.15 ~ 0.30 質量% の範囲である。

#### 【0067】

メタロセン触媒は、必要に応じて触媒活性剤と随意的な改質剤とともに、担体上に担持されうる。第 2 の触媒は、好ましくは、参照することによって本明細書に取り込まれる、欧州特許出願公開第 2 6 1 0 2 6 9 号明細書に記載される、メタロセン触媒、触媒活性剤及び改質剤を含有する担体を含む、メタロセン触媒組成物である。このような触媒組成物は、反応器汚染を低減するという利点を有する。このような触媒組成物は、共通の触媒供給器を用いた場合に、ゲル化の問題に特に敏感であることが観察された。

#### 【0068】

本明細書で用いられる用語「触媒活性剤」とは、モノマー、特にオレフィンの重合を可能にするようにシングルサイト触媒を活性化することができる、任意の化合物であると解されたい。好ましくは、触媒活性剤は、アルモキサン、パーフルオロフェニルボラン、及び / 又はパーフルオロフェニルボラートであり、好ましくはアルモキサン、さらに好ましくはメチルアルミノキサン及び / 又は修飾メチルアルミノキサンである。

#### 【0069】

本発明の触媒組成物における担体は、有機又は無機材料であって差し支えなく、好ましくは多孔質である。有機材料の例は、架橋又は官能化ポリスチレン、PVC、架橋ポリエチレンである。無機材料の例は、シリカ、アルミナ、シリカ - アルミナ、MgCl<sub>2</sub> などの無機塩化物、タルク及びゼオライトである。これらの担体の 2 つ以上の混合物を使用してもよい。担体の好ましい粒径は、1 ~ 120 マイクロメートル、好ましくは 20 ~ 80 マイクロメートルであり、好ましい平均粒径は、40 ~ 50 マイクロメートルである。

#### 【0070】

好ましい担体はシリカである。担体の細孔容積は、好ましくは、0.5 ~ 3 cm<sup>3</sup> / g である。担体材料の好ましい表面積は、50 ~ 500 m<sup>2</sup> / g の範囲内である。本発明に用いられるシリカは、触媒組成物の調製に使用する前に、好ましくは脱水される。

#### 【0071】

好ましくは、改質剤は、一般式 (1) のアルミニウム化合物：

10

20

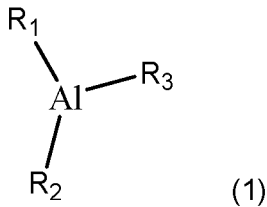
30

40

50

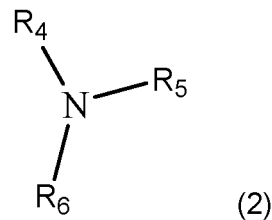


## 【化 3】



と、一般式 ( 2 ) のアミン化合物：

## 【化 4】



10

式中、

R 1 は、水素、若しくは、1 ～ 30 個の炭素原子を有する、分岐鎖状又は直鎖状の置換又は非置換の炭化水素基であり、

R 2 及び R 3 は、同一であるか又は異なっており、かつ、1 ～ 30 個の炭素原子を有する、分岐鎖状又は直鎖状の置換又は非置換の炭化水素基から選択され、

20

R 4 は、水素、又は少なくとも 1 つの活性水素を有する官能基であり、

R 5 は、水素、若しくは、1 ～ 30 個の炭素原子を有する、分岐鎖状、直鎖状、又は環状の置換又は非置換の炭化水素基であり、

R 6 は、1 ～ 30 個の炭素原子を有する、分岐鎖状、直鎖状、又は環状の置換又は非置換の炭化水素基である、

との反応生成物である。

## 【0072】

本発明の好ましい実施形態では、アルミニウム化合物及びアミン化合物の量は、改質剤における Al の N に対するモル比が、1 : 3 ～ 5 : 1、好ましくは 1 : 2 ～ 3 : 1、さらに好ましくは 1 : 1.5 ～ 1.5 : 1 になるように選択される。この範囲内において、本発明の技術効果の良好な組合せが得られうる。Al の N に対するモル比が 1 : 3 未満の場合には、汚染及び / 又はシーティングが生じるかもしれない、それに対して、Al の N に対するモル比が 5 : 1 超の場合には、触媒の生産性が低下する、すなわち触媒 1 グラム当たりの生成ポリマーの量は低下する。最も好ましいモル比は、1 : 1 である。

30

## 【0073】

一般式 ( 2 ) の化合物において、R 4 は、水素、又は少なくとも 1 つの活性水素を有する官能基であり、R 5 は、水素、若しくは、1 ～ 30 個の炭素原子を有する、分岐鎖状、直鎖状、又は環状の置換又は非置換の炭化水素基であり、R 6 は、1 ～ 30 個の炭素原子を有する ( 置換基の炭素原子を含む )、分岐鎖状、直鎖状、又は環状の置換又は非置換の炭化水素基である。1 ～ 30 個の炭素原子を有する、分岐鎖状、直鎖状、又は環状の置換又は非置換の炭化水素基は、好ましくは、例として、例えば、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキルの、1 ～ 30 個の炭素原子を有するアルキル基など、1 ～ 30 個の炭素原子を有するアルキル基、1 ～ 30 個の炭素原子を有するアラルキル基、又は 1 ～ 30 個の炭素原子を有するアルカリール基である。

40

## 【0074】

改質剤を調製するための反応に用いられるアミン化合物は、単一のアミン化合物であっても、2 種類以上の異なるアミン化合物の混合物であってもよい。

## 【0075】

本発明の改質剤の調製に用いられるアミン化合物は、好ましくは、例えば 1 ～ 15 個の

50

炭素原子のアルキル基など、少なくとも 8 個の炭素原子、さらに好ましくは少なくとも 12 個の炭素原子の炭化水素基を有する。アミン化合物は、第一級、第二級、又は第三級アミンでありうる。アミン化合物は、好ましくは第一級アミンである。

【0076】

本発明の実施形態では、アミン化合物は、オクタデシルアミン、エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ヘキサメチレンジアミン、1,3-ベンゼンジメタンアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン及び6-アミノ-1,3-ジメチルウラシルからなる群より選択される。

【0077】

改質剤の調製のための反応に用いられるアルミニウム化合物は、単一のアルミニウム化合物であっても、2種類以上の異なるアルミニウム化合物の混合物であってもよい。R1、R2及びR3は、各々独立して、1~30個の炭素原子を有する、分岐鎖状又は直鎖状の置換又は非置換の炭化水素基を表してよく、例えば、各々独立してアルキルを表してよく、好ましくはR1、R2及びR3は、すべて、アルキルを表し、さらに好ましくはR1、R2及びR3は同一である。

【0078】

本発明のアルミニウム化合物は、好ましくは、トリアルキルアルミニウム(R1 = R2 = R3 = アルキル)又はジアルキルアルミニウムヒドリド(R1 = 水素、R2 = R3 = アルキル)である。

【0079】

本発明の実施形態では、アルミニウム化合物は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、又はジメチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジプロピルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド、ジイソプロピルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドからなる群より選択される。これらの材料は、容易に入手可能であり、アミンとの良好な反応性を有する。

【0080】

本明細書で用いられるアルキルとは、炭素原子と水素原子のみを含み、かつ、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等のアルカンに由来する、炭化水素基を意味するものとして当業者に理解されよう。アルキルは、分岐鎖状、直鎖状、又は環状でありうる。好ましくは、R1、R2及びR3は、各々独立して直鎖状又は分岐鎖状のアルキルを表しうる。

【0081】

好ましい実施形態では、アルミニウム化合物はトリアルキルアルミニウムであり、アミン化合物は第一級アミンであり、好ましくは、アミン化合物は、オクタデシルアミン、エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ヘキサメチレンジアミン、1,3-ベンゼンジメタンアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン及び6-アミノ-1,3-ジメチルウラシルからなる群より選択される。

【0082】

好ましくは、改質剤は、シクロヘキシルアミンとトリイソブチルアルミニウムとの反応生成物である。

【0083】

幾つかの実施形態では、改質剤は、一般式(3)のアミン化合物である：

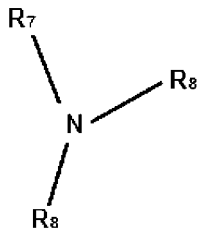
10

20

30

40

## 【化 5】



(3)

式中、 $R_7$ は、水素、若しくは、1～50個の炭素原子を有する、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であり； $R_8$ は、 $(CH_2)_x$ ラジカルの水酸基であり、ここで、 $x$ は、1～50の整数である。これらの表面改質剤の例としては、市販のAtmer 163が挙げられる。このような触媒組成物は、共通の触媒供給器を用いた場合に、ゲル化の問題に特に敏感であることが観察された。

## 【0084】

表面改質剤は、以下の化学式によって表される化合物の群の少なくとも1つより選択される： $C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2OH)_2$ 及び $(CH_3(CH_2)_7(CH_2)_7OCH_2(CH_2OH)_4CH_2OH$ 。表面改質剤は、ソルビタン(sorbitol)モノオレエート化合物又は第三級エトキシ化アミンでありうる。

## 【0085】

工程(a)

工程(a)は、好ましくは、第1の触媒と第1の触媒の共触媒との比が維持されるような方法で行われる。工程(a)は、概して、1～4時間の間、第1の触媒とその共触媒の量を低下させることによって行われうる。

## 【0086】

第1の触媒とその共触媒の導入の停止後、第1の重合のための反応器ガス組成物は、好ましくは、しばらくの間、例えば1～4時間、維持される。これは、共触媒の消費及び生成率の漸減を可能にする。

## 【0087】

通常、気相重合法は、典型的には連続的に行われ、したがって、流動床反応器の温度は、流動床から出るガスを反応器の外の凝縮器/熱交換器へと循環し、冷却されたガス流を反応器に戻すように再循環することにより、重合の熱を連続的に除去することを通じて、本質的に等温レベルに制御される。流動床重合反応器に導入又は再循環された再循環流の温度が露点温度よりも高い場合、液体は実質的に存在しない。この方法は、「乾燥モード」法として知られている。熱除去能力を最大限にする1つの方法は、動作全体を通じて、反応器内へのガス供給流の温度を最低可能値まで低下させることである。

## 【0088】

「凝縮モード」法によれば、液体と気体とを含む二相混合物は、その液体部分が反応器の熱に晒されたときに気化する流動媒体として流動床内に用いられる。流体は、露点温度未滿で反応器から回収された再循環流を冷却し、それによって気体の一部を液体に変換することによって形成することができ、次に、冷却された再循環流を流動床重合反応器に再導入することができる。ここでの目的は、気化によって、すなわち、ポリマーと触媒の分解を回避することができ、かつポリマーの凝集及び塊化を防ぐことができる温度点まで流動床の温度を低下させることによってもたらされる冷却効果を活用することである。液相/液体部分は、モノマー及び、重合及び凝縮に必要とされる反応条件に対して不活性な低沸点の液体炭化水素を含む、再循環ガスの一部によってもたらされる。凝縮モードの流動床反応器重合法は、例えば、米国特許第4543399号及び同第4588790号の各明細書に開示がなされている。これらの公報には、再循環流の露点温度を上昇させ、かつ、プロセスを、冷却された再循環流の総重量に基づいて、最大で17.4質量%の液体レ

10

20

30

40

50

ベルで動作可能にする、再循環流内への不活性な液体の導入について記載されている。凝縮モード法は、重合によって生成される熱をより大量に除去する能力によって流動床重合反応器のポリマー生成能力が増大するため、有利である。液相 / 液体部分に用いられる一般的な液体炭化水素は、約 27 で沸騰するイソペンタンであり、その結果、再循環ガス内に存在する熱により、再循環ライン内で蒸気となる。再循環ガスは、反応器を出て、冷却され、次に、気相 / 気体部分及び液相 / 液体部分が形成される程度まで凝縮される。再循環ガス / 液体混合物の速度は、流動床を支持するのに十分であるが、微粉の過剰のエントレインメントを回避するのに十分に遅くしなければならない。冷却能力は、空間 / 時間 / 収量の観点での生成率を向上させるのに十分でなければならない。

【0089】

「超凝縮モード」の流動床反応器重合法では、例えば、米国特許第 5352749 号明細書に記載されるように、冷却された再循環流中に 17.4 質量% 超の液体で動作する。これらは、流動床の不安定化、及びそれによるプロセスの停止を回避するために、限られた既知の範囲の動作条件内のある特定のより詳細かつ制限された条件下に拘束される必要がある。

【0090】

第 1 の重合法が凝縮モード又は超凝縮モードで動作する事例では、次に、凝縮モード又は超凝縮モードから「乾燥モード」へのプロセスの移行が行われうる。これは、工程 (a) において行われてよく、及び / 又は、したがって、好ましくは、例えば工程 (b) の前に行われうる。

【0091】

さらには、流動床反応器は、可逆的な触媒キラー、好ましくは CO が、第 1 の触媒を不活性にする、又は言い換えれば、例えば工程 (a) において、重合不可能にする (たとえ一時的でも) ために導入される、「ミニキル (mini kill)」又は「部分的キル (partial kill)」に供されうる。可逆的な触媒キラーは、したがって、可逆的な触媒キラーの不存在下、及び / 又は、非常に低い濃度 (例えば、0.1 ppm 未満) 下であるか、及び / 又は、ある一定期間の後に、触媒の活性が回復可能であることを意味しうる。これは、凝縮モードから乾燥モードへの迅速な移行プロセスを可能にする。典型的には、可逆的な触媒キラー、特に例えば CO は、反応器内に注入されてよく、ここで、反応器内部の濃度は、例えば、循環ガス流組成物の 20 ppm を超えない。好ましくは、反応器内部の可逆的な触媒キラーの濃度は、例えば、0.1 ~ 10 ppm、好ましくは 0.1 ~ 5 ppm、さらに好ましくは 0.1 ~ 3 ppm でありうる。

【0092】

所望の量の可逆的な触媒キラー、特に、例えば CO の反応器への導入後、反応器は、「部分的キル」を確実にするために、短期間、保持されうる。少なくとも 1 種類の可逆的な触媒キラーは、したがって、少なくとも 1 種類の不可逆的な触媒キラーの前、後又はそれと一緒に用いられうる。好ましくは、少なくとも 1 種類の可逆的な触媒キラーは、特に例えば、シクロヘキシルアミンなどの不可逆的な触媒キラーが (例えば工程 (b) において) 用いられる前に、(例えば工程 (a) において) 用いられうる。

【0093】

その後、好ましくは工程 (a) において、及び / 又は、したがって好ましくは例えば工程 (b) の前に、生成物の回収が停止されうる、及び / 又は、ポリマー排出システムが生成物パージピン及びベント回収システムから分離される。

【0094】

ポリマーから揮発性炭化水素を除去するためのさまざまな技法及びシステムが存在する。例えば、円柱状 (又は直筒状) の容器が、ポリマーパージピン、又は生成物パージピンと称されるパージャとして用いられる、米国特許第 4,197,399 号、同第 3,594,356 号、及び同第 3,450,183 号の各明細書を参照のこと。米国特許第 4,372,758 号明細書には、固体オレフィンポリマーからアルケンなどの炭化水素を除去するための脱気又はパージ方法についての開示がなされている。これらの技法及びシ

10

20

30

40

50

テムは、ポリマーから揮発性炭化水素を除去するための生成物バージビンにノとして用いられうる。バージ方法は、大まかには、固体ポリマー（例えば粒状形態）をポリマーバージビンへと運搬する工程と、バージビン内のポリマーを向流ガスバージ流に接触させて、ポリマーから発生する炭化水素ガスを除去する工程とを含む。最も一般的には、全体的なバージが窒素などの不活性ガスを用いて行われる。しかしながら、第１段階で、より重質の炭化水素を除去するために軽質炭化水素が豊富なガスを使用し、次に、第２段階で、第１段階の後に樹脂内及び樹脂の周囲に残留する軽質炭化水素を除去する比較的容易な作業のために不活性ガスを使用することも可能である。

#### 【 0 0 9 5 】

ベント回収システムは、典型的には、バージ容器を出る混合炭化水素ノ不活性バージガス流から炭化水素を回収するために利用される。重合ユニットベント流から炭化水素を回収する既存の方法としては、例えば：a）水及びノ又は機械的冷却（例えば、- 1 0 まで冷却）を用いた圧縮及び凝縮；及びb）圧カスイング吸着（P S A）又は膜を介した分離が挙げられる。既存の気相ポリエチレンプラントでは、選択肢（a）が最も一般的に適用されるが、（a）と（b）の組合せも使用されている。

10

#### 【 0 0 9 6 】

米国特許第 5 , 3 9 1 , 6 5 6 号明細書に記載されるような圧縮及び凝縮システムでは、窒素などの不活性ガス、及びさまざまなモノマーを含む、ポリマーバージビンベント流は、反応器ガス流の一部を冷却して凝縮する工程；凝縮された液体を残留非凝縮性ガスから分離する工程；非凝縮性ガスを圧縮する工程；圧縮流を冷却して、さらなる凝縮、さらなる液体ノガスの分離、及び凝縮されたモノマーのさらなる再循環を促進する工程を含む、一連の工程において処理される。圧縮冷却ベント回収システムは、凝縮プロセスを通じて、例えば、ブテン、イソペンタン、ヘキセン、ヘキサン、並びに、他の重質アルケン及びアルカンなど、より重質の含有炭化水素の高パーセンテージでの回収をもたらす。

20

#### 【 0 0 9 7 】

本技術分野で予定されている別の回収方法は、窒素を含むベント流からのモノマーの凝縮が液体窒素の気化によって達成される、極低温ベント回収を包含する。極低温ベント回収に用いられる市販の極低温ベント回収システムは、典型的には、その場所における別の設備から液体窒素を取り込む、オフサイト設備から液体窒素を取り込む、又はベントをオフサイト設備に送ることによって、廃物流として凝縮性炭化水素を回収する工程に依拠する。

30

#### 【 0 0 9 8 】

炭化水素回収のためのベントガスの非極低温冷却を用いた圧縮ノ凝縮のみを利用する重合法は、C 4 及びより重質の炭化水素のほとんどを回収することができるが、典型的には、ベントされたエチレンについては、僅か約 0 ~ 5 0 % しか回収しない。さらには、凝縮されていない窒素は顕著な量の重質炭化水素を含んでおり、それを樹脂として使用して乾燥又はバージガスを排除することができる。より高度のエチレン回収を実現するため、及びより高度な回収ガス品質を達成するためには、さらなるベント回収処理が必要とされる。

40

#### 【 0 0 9 9 】

米国特許第 6 , 5 7 6 , 0 4 3 号明細書には、ポリマー生成物の固体粒子のバージに窒素が用いられる、ポリエチレン又はポリプロピレン生産プラントに由来する窒素及び少なくとも 1 つの炭化水素を含むガス混合物の分離のための方法が記載されている。ガス混合物は、圧カスイング吸着（P S A）法によって吸着床内で分離される。

#### 【 0 1 0 0 】

米国特許第 6 , 7 0 6 , 8 5 7 号明細書には、オレフィンモノマーが重合され、残留モノマーがモノマーと窒素を含むガス流から回収される、ポリオレフィンの生成方法が記載されている。この方法は、モノマーが、周期的に再生されたシリカゲル又はアルミナ吸着剤上に吸着されて、オレフィン及び窒素の豊富な流れを含む精製されたガス流を回収する、P S A 法も使用する。

50

## 【0101】

米国特許第5,769,927号明細書には、ポリマー製造作業からのパージベント流の処理方法が記載されており、該ベント流は、エチレン又はプロピレンなどのオレフィンと、窒素などのパージガスを含む。この発明は、凝縮、フラッシュ蒸発、及び膜分離を包含する。該方法は、パージベント流を圧縮及び冷却し；凝縮された部分を通過させて、ある量のパージガスを部分的に除去し；膜分離ユニットにおいて凝縮されていない部分を処理し；及びフラッシュ流と膜からの混合流とを凝縮工程へと再循環する。

## 【0102】

米国特許第5,741,350号明細書には、重合プロセスへと再循環されるアルケンモノマーを生じるポリアルケン生成物パージガス及び蒸気が豊富な不活性ガスから炭化水素を回収するための方法及び装置が開示されている。アルケンモノマーは、低温で不活性ガスから凝縮及び分離され、通過及び気化されて凝縮工程のための冷却をもたらす、重合プロセスへと再循環される。

## 【0103】

これに関する他の背景参考文献としては、米国特許第4,188,793号、同第4,727,723号、同第5,035,732号、同第5,421,167号、同第5,497,626号、同第5,626,034号、同第5,979,177号、同第6,560,989号、同第6,576,805号、同第6,712,880号、及び同第7,128,827号、並びに米国特許出願公開第2005/0229634号、及び同第2005/0159122号の各明細書が挙げられる。

## 【0104】

工程(b)

工程(b)において、反応器内のこれらの重合反応を実質的に終結させるために、好ましくは、少なくとも1種類の不可逆的な触媒キラーを含む、重合禁止剤又は「触媒キラー」が用いられる。本明細書の目的では、触媒キラーは、通常の重合条件の間に、モノマー又はコモノマー供給流に含まれる触媒キラーの微量部分(minor portion)(例えば、内部オレフィン)を含まない。シクロヘキシルアミンは、不可逆的な触媒キラーとして用いられうる。よって、シクロヘキシルアミンは、第1の触媒を少なくとも部分的に不活性化するために導入されうる。用語「少なくとも部分的に不活性化する」とは、本明細書では、触媒生産性が少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%低下することを意味するものと解されたい。好ましくは、触媒生産性は、約100%低下する、すなわち、触媒は不活性化される。

## 【0105】

重合禁止剤には2つの一般的な型が存在する。第一に、本発明で用いられうる可逆的な触媒キラーには、例えば、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、例えば2-ブテンなどの内部オレフィン、例えば2,4-ヘキサジエンなどの内部ジエン、アルケン、及びブタジエンなどがあるがこれらに限られない。可逆的な触媒キラーは、典型的には初めに所定の期間、触媒活性及び重合を抑制するが、触媒を不可逆的に不活性化しない。実際、所定の期間の後、通常の重合条件下において、触媒は再活性化され、重合が再開される。2つ以上の不可逆的な触媒キラーを組み合わせることもできる。

## 【0106】

これらの可逆的な触媒キラーは、本発明の方法において任意の組合せ又は導入順序で用いられうる。

## 【0107】

第2に、オレフィンを重合する触媒の能力を不可逆的に不活性化する、不可逆的な触媒キラーが存在する。本発明によれば、シクロヘキシルアミンが、不可逆的な触媒キラーとして用いられる。

## 【0108】

本発明の幾つかの実施形態では、シクロヘキシルアミンのみが、不可逆的な触媒キラーとして用いられる。

## 【 0 1 0 9 】

本発明の幾つかの実施形態では、1つ以上の既知のさらなる不可逆的な触媒キラーを用いることができ、例えば、酸素、水 ( $H_2O$ )、アルコール、グリコール、フェノール、エーテル、例えば、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エステル、脂肪酸などのカルボニル化合物、例えばアセチレン、ニトリルなどのアルキン、亜硝酸化合物 (nitrous compounds)、ピリジン、ピロール、硫化カルボニル ( $CO_2S$ ) 及びメルカプタンなどである。シクロヘキシルアミン以外のアミンもまた、さらなる不可逆的な触媒キラーとして用いられうる。本発明において不可逆的な触媒キラーとして用いられるアミン化合物は、好ましくは少なくとも8個の炭素原子、さらに好ましくは少なくとも12個の炭素原子を有する炭化水素基を含むアミンでありうる。不可逆的な触媒キラーとして用いられるアミン化合物は、したがって、好ましくは第一級アミンでありうる。したがって、2種類以上の不可逆的な触媒キラーも、組み合わせて使用することができる。

10

## 【 0 1 1 0 】

本発明の実施形態では、不可逆的な触媒キラーとして用いられるアミン化合物は、オクタデシルアミン、エチルヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ヘキサメチレンジアミン、1,3-ベンゼンジメタンアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン及び6-アミノ-1,3-ジメチルウラシルからなる群より選択される。

## 【 0 1 1 1 】

これらの不可逆的な触媒キラーは、本発明の方法において任意の組合せ又は導入順序で用いられうる。

20

## 【 0 1 1 2 】

少なくとも1種類の不可逆的な触媒キラー、特に、例えば、シクロヘキシルアミンは、特に、例えば本発明に従った工程 (b) において、1種類以上の他の不可逆的な触媒キラー及び/又は1種類以上の可逆的な触媒キラーとともに用いられうる。

## 【 0 1 1 3 】

1種類以上のこれらの可逆的な及び不可逆的な触媒キラーの混合物を、反応器への導入前に混合可能であることは、本発明の範囲を逸脱するものではないが、しかしながら、当業者は、これらのキラーの幾つかは、互いに反応する可能性があり、したがって、別々に導入されることがより好ましいことを認識するであろう。

30

## 【 0 1 1 4 】

好ましくは、第1の非相容性触媒供給が中断された後、可逆的な触媒キラーが、反応器内の触媒を実質的に不活性化するのに十分な期間、反応器内に導入され、それによって、さらなる重合が生じるのを実質的に防止する。これは、例えば工程 (a) 又は工程 (b) において行われうる。可逆的な触媒キラーの使用により、本発明の方法が、第1の触媒を用いて重合が起きていた反応器内で行われる場合に、反応器内に生じる同様のシーティング及び/又は汚染が低下する。本発明の実施形態では、不可逆的な触媒キラーを導入する前に、第1の触媒は実質的に不活性に変化しうる、又は、言い換えれば、可逆的な触媒キラーの導入/使用によって重合を実質的に不可能にしうる。本発明の好ましい可逆的な触媒キラーは、 $CO$  及び/又は  $CO_2$  である。用いられる可逆的な触媒キラーの量は、反応器の寸法、並びに反応器内の触媒及び共触媒の量及び種類に応じて決まる。好ましくは、本発明の可逆的な触媒キラーは、例えば、触媒遷移金属成分の原子全体のグラムに基づいた所定の量で用いられうる。しかしながら、任意の活性剤又は共触媒が第1の触媒とともに用いられ、かつ、このような活性剤又は共触媒が第2の触媒と反応可能な場合には、可逆的な触媒キラーは、例えば、触媒遷移金属成分と任意の活性剤の原子全体のグラムに基づいた所定の量で用いられうる。

40

## 【 0 1 1 5 】

幾つかの実施形態では、可逆的なキラーは、反応器内の触媒の遷移金属の原子全体のグラムに基づいて、1モル当量を超える量、好ましくは2モル当量を超える量で用いられる。

50

## 【0116】

幾つかの実施形態では、可逆的な触媒キラーが反応器内に導入された後、不可逆的な触媒キラーを導入する前に、約5分間～24時間の間、好ましくは1～12時間、さらに好ましくは1～6時間、最も好ましくは1～2時間、経過させる。時間を経過させるとは、反応器を「保留 (on hold)」することを意味する。持続時間は、触媒の性質及び量、並びに反応器の容積に応じて決まりうる。気相反応器内には、典型的には、ポリマーのサイズ及び量が非常に大きい播床 (seed bed) が存在する。よって、可逆的な触媒キラーを反応器全体、特に反応器内のポリマー生成物全体に分散させるために、十分な時間が必要とされる。

## 【0117】

可逆的な触媒キラーが反応器内に導入された後、好ましい実施形態では、不可逆的な触媒キラーが反応器内に導入される。上述のように、シクロヘキシルアミンが、不可逆的な触媒キラーとして用いられる。

## 【0118】

好ましい実施形態では、反応器内に導入される不可逆的な触媒キラーの量は、反応器内の触媒及び任意の活性剤の金属全体に対する不可逆的な触媒キラーのモル比で0.1～1000の範囲内であり、好ましくは0.1～100、さらに好ましくは約1～約10、さらに一層好ましくは約1～約5であり、最も好ましくは約1超～約2未満である。しかしながら、任意の活性剤又は共触媒が第1の触媒とともに用いられ、かつ、このような活性剤又は共触媒が第2の触媒と反応可能な場合には、不可逆的な触媒キラーは、触媒遷移金属成分及び任意の活性剤の原子全体のグラムに基づいた所定の量で用いられうる。別の実施形態では、不可逆的な触媒キラーは、活性な第1の触媒のすべてを完全に不活性化するのに必要とされる100%～125%の範囲の量で用いられうる。これにより、第2の非相溶性触媒を導入する前に、第1の触媒を実質的に不活性化する（好ましくはそれ自体も非反応性でありうる）。これはまた、過剰量の不可逆的なキラーが、反応器内に残留し、反応器内への導入の際に第2の非相溶性触媒を部分的に又は完全に不活性化しうることを回避する。

## 【0119】

上述のように、添加される不可逆的な触媒キラーの量は、反応器の静電気 (static) の測定値に基づいて決定されうる。

## 【0120】

さらに別の実施形態では、不可逆的な触媒キラーが反応器内に導入された後、移行プロセスを継続する前に、約5分間～約24時間、好ましくは約1時間～約12時間、さらに好ましくは約1時間～6時間、最も好ましくは約1時間～2時間の間、経過させる。この場合も、曝露持続時間は、可逆的な触媒キラーについて記載される理由と同じである。

## 【0121】

工程 (b2)

典型的には、本発明の方法では、不純物、特に、反応器内に導入される際に第2の触媒を不活性に変化させうる不可逆的な触媒キラーを反応器内に実質的に含まないことが重要である。よって、シクロヘキシルアミンと反応可能な有機金属化合物が、工程 (b2) において反応器内に導入されうる。

## 【0122】

有機金属化合物は、シクロヘキシルアミンなどの不可逆的な触媒キラーと反応する。このような有機金属化合物としては、例えば、 $BX_3$  を挙げることができ、ここで、Xは、ハロゲン、 $R^1R^2Mg$ 、エチルマグネシウム、 $R^4CORMg$ 、 $RCNR$ 、 $ZnR_2$ 、 $CdR_2$ 、 $LiR$ 、 $SnR_4$  であり、ここでRは、同一であっても異なってもよい炭化水素基である。

## 【0123】

有用な有機金属化合物は、第1族、第2族、第3族、及び第4族の有機金属アルキル、アルコキシド、及びハライドの化合物である。好ましい有機金属化合物は、リチウムアル

10

20

30

40

50



キル、マグネシウム又は亜鉛アルキル、マグネシウムアルキルハライド、アルミニウムアルキル、ケイ素アルキル、ケイ素アルコキシド、及びケイ素アルキルハライドである。さらに好ましい有機金属化合物は、アルミニウムアルキル及びマグネシウムアルキルである。

【0124】

最も好ましい有機金属化合物は、上述のような式(1)のアルミニウム化合物である。工程c)で用いられる有機金属化合物は、上述の表面改質剤の調製に用いられる式(1)のアルミニウム化合物と同一でも異なってもよい。

【0125】

有機金属化合物は、シクロヘキシルアミンなどの残留触媒キラーと反応し、その反応物は、第2の触媒が導入される前に、しばらくの間、反応器内を循環する。反応物は、反応器及び/又は反応器構成要素の壁の汚染及び/又はシーティングの低減を助ける連続性支援剤(continuity aid agent)として作用する。

10

【0126】

工程(b3)

第1の非相容性触媒との重合の間、第1の触媒が特にチーグラー・ナッタ触媒の場合には電子供与体に由来するガスが反応器内に蓄積する。これらのガスは、第1の触媒に対して、特に第2の非相容性触媒に対して典型的には有毒である。これらの従来のチーグラー・ナッタ触媒のためのガスとしては、例えば、テトラヒドロフラン(THF)、エタノール、安息香酸エチルなどが挙げられる。また、可逆的及び不可逆的な触媒キラーの導入は、重合法にとって有害でありうる副生成物も生成する。

20

【0127】

よって、第2の非相容性触媒を導入する前に、反応器の内容物は、当技術分野で圧力バージとして知られているものに供される。典型的にはこの手法は、本発明の方法において、例えば、触媒キラー及びそれらの副生成物及び反応物を、より低い濃度まで除去、バージ、又は低減するために、空気/水分に対して感受性の材料の取り扱いに用いられる。

【0128】

この手順が一旦完了すると、反応器システム内のガス組成は、第2の触媒用に調整される。したがって、第2の重合反応のためのガス組成物が、工程(b3)において反応器内に導入される。概して、触媒がどれだけ上手くモノマーを取り込むかに応じて決まる、ある特定の密度及びメルトインデックスを有する所定の生成物を生成するための所定の触媒用に、ある特定のガス組成物が反応器内に存在しなければならない。

30

【0129】

概して、ガスは、2~20個の炭素原子、好ましくは2~15個の炭素原子を有する、少なくとも1つの $\alpha$ -オレフィンを含み、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1などの $\alpha$ -オレフィン、並びに、スチレンなどの環状オレフィンが挙げられる。他のモノマーとしては、極性ビニル、ジエン、ノルボルネン、アセチレン、及びアルデヒドのモノマーが挙げられうる。好ましい実施形態では、ガス組成は、エチレンと3~15個の炭素原子を有する少なくとも1つの $\alpha$ -オレフィンとを含む。

40

【0130】

典型的には、ガス組成物はまた、生成されるポリマーのメルトインデックスを制御するために、ある量の水素も含む。典型的な環境では、ガスはある量の露点上昇成分も含み、ガス組成物の残りは、例えば窒素などの非凝縮性の不活性成分で構成される。

【0131】

反応器内に導入される第2の触媒に応じて、モノマー及び水素ガス濃度などのガス組成物は、上昇又は低下させることができる。好ましい実施形態では、ガス組成物は、特にメタロセン触媒が本発明の方法における第2の触媒として利用される場合には、低減される。

【0132】

50

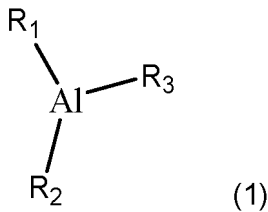
典型的には、反応物ガス組成物は、当技術分野でよく知られている圧力バージ又はフローバージのいずれかによって、上述のように希釈される。この工程の間、上述のように、触媒に由来する電子供与体などの不純物もまた除去される。

【0133】

工程 (b4)

好ましくは、工程 (b3) の後かつ工程 (c) の前に、連続性支援剤が導入される。連続性支援剤は、上述の改質剤と同一であっても異なってもよく、一般式 (1) のアルミニウム化合物：

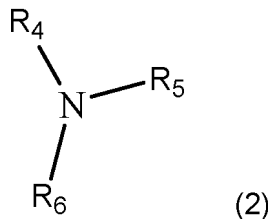
【化6】



10

と、一般式 (2) のアミン化合物：

【化7】



20

式中、

R1は、水素、若しくは、1～30個の炭素原子を有する、分岐鎖状又は直鎖状の置換又は非置換の炭化水素基であり、

R2及びR3は、同一であるか又は異なっており、かつ、1～30個の炭素原子を有する、分岐鎖状又は直鎖状の置換又は非置換の炭化水素基から選択され、

30

R4は、水素、又は少なくとも1つの活性水素を有する官能基であり、

R5は、水素、若しくは、1～30個の炭素原子を有する、分岐鎖状、直鎖状、又は環状の置換又は非置換の炭化水素基であり、

R6は、1～30個の炭素原子を有する、分岐鎖状、直鎖状、又は環状の置換又は非置換の炭化水素基である、

との反応生成物である。

【0134】

連続性支援剤は、汚染及び/又はシーティングを低減するためのさらなる加工助剤として、反応器に添加される。その量は、大まかには、触媒組成物1グラムあたり、およそ0.01～0.1mmolである。

40

【0135】

連続性支援剤として特に好ましいものは、トリイソブチルアルミニウムとオクタデシルアミンの反応生成物である。

【0136】

工程 (c)

次に、第2の触媒が、反応条件下で反応器内に導入される。第2の重合反応が開始される。第1の触媒は、第1の触媒供給システムから導入され、第2の触媒は、第1の触媒供給システムとは別の第2の触媒供給システムから導入される。これは、時間のかかる触媒供給システムの物理的洗浄なしに、触媒供給システム内に残留する微量の第1の触媒が許容できない量のゲルの形成を生じる危険性を回避する。触媒供給システムの物理的洗浄は

50

、典型的には、6～8時間を要する。

【0137】

本発明を例証の目的で詳細に説明してきたが、これらの詳細は単にその目的のためであって、特許請求の範囲に定められる本発明の精神および範囲を逸脱することなく、当業者によって、変形がなされることが理解されよう。

【0138】

本発明は、本明細書に記載される特徴のすべての可能な組合せに関し、特許請求の範囲に存在する特徴の組合せが特に好ましいことにさらに留意されたい。

【0139】

用語「含む」は、他の構成要素の存在を排除しないことにさらに留意されたい。しかしながら、ある特定の成分を含む生成物についての記載は、これらの成分からなる生成物も開示しているものと解されたい。同様に、ある特定の工程を含む方法についての記載は、これらの工程からなる方法も開示しているものと解されたい。

【0140】

本発明は、これより以下の実施例によって解明されるが、しかしながらそれらに限定されない。

【実施例】

【0141】

図1に概略的に示される気相反応器システムを移行プロセスに使用した。ガス供給流は、混合用T配置(mixing tee arrangement)内で混合され、底部から反応器内に入り、有孔分配プレートを通過する。未処理のガス流は、同伴ポリマー粒子から分離され、次に、圧縮され、冷却され、反応器内へと戻るように再循環される。生成物の特性は、反応条件(温度、圧力、流量等)を調整することによって制御される。

【0142】

45cmの内径及び140cmの反応ゾーン高さを有する連続的な気相流動床反応器内で重合を行った。流動床をポリマー顆粒で構成した。反応器に約40kgの乾燥ポリマー粒子の反応床を充填し、これを高速ガス流で強撹拌した。反応ゾーン内のポリマー粒子の反応床を、流動媒体として、かつ反応ゾーン内で生成した発熱を吸収するための熱放散剤として作用する循環流によって、流動状態に保持した。

【0143】

エチレン、水素及びモノマーの個々の流量を制御して、固定された組成対象を維持した。エチレン濃度を制御して、一定のエチレン分圧を維持した。水素/エチレン流量比をよく制御して、最終的な樹脂のメルトインデックスを比較的一定に維持した。オンラインガスクロマトグラフによってすべてのガスの濃度を測定し、再循環ガス流の比較的一定な組成を確保した。

【0144】

固体触媒を、精製した窒素をキャリアとして使用して、流動床内に直接注入した。その速度を、約12kg/時の一定の生成率を維持するように調整した。

【0145】

ポリマー粒子を成長させる反応床を、反応ゾーンを通過する補給水と再循環ガスの連続の流れによって、流動状態に維持した。0.40m/秒のガス空塔速度を使用してこれを達成した。反応器を下記表に示される圧力及び温度で動作させた。一定の反応器温度を維持するため、再循環ガスの温度は、重合に起因する熱生成速度の変化を調整するために上下に連続的に調整される。

【0146】

微粒子生成物の形成速度に等しい速度で反応床の一部を取り出すことによって、流動床を一定の高さに維持した。生成物を、一連の弁を通じて、固定容積チャンバ内へと半連続的に取り出した。そのようにして得られた生成物をパージして、同伴炭化水素を除去し、加湿窒素の小流で処理して微量の残留触媒を不活性化した。

【0147】

ポリマーの特性を、以下の試験方法によって決定した：

【表 1】

メルトインデックス	ASTM D-1238 - 条件 E(190°C、2.16kg)
密度	ASTM D-1505
嵩密度	400cm <sup>3</sup> の固定容積シリンダ内に樹脂を注ぐ。嵩密度を、400cm <sup>3</sup> で割った樹脂の質量として測定し、g/cm <sup>3</sup> 単位の値を得る。
平均粒径	粒径は、一連の米国規格のふるい上に回収された物質の質量を決定し、かつ、使用した一連のふるいに基づいて質量平均粒径を決定することによって測定される。
微粉	微粉は、120 メッシュ規格のふるいを通過する全分布のパーセンテージとして定められる。これは、120μm に等しい粒径を有する。

10

【0148】

チーグラ－・ナッタ触媒を使用する重合からメタロセン触媒を使用する重合への移行を行った。

20

【0149】

THF 溶液からシリカ担体内へと塩化チタン、塩化マグネシウム、及びテトラヒドロフラン (THF) 錯体を含浸させることによって、チーグラ－・ナッタ触媒を調製した。シリカを最初に 600 で脱水して水を除去し、トリエチルアルミニウムを用いて化学処理し、残留水をさらに除去した。触媒を、イソペンタン溶液中、トリ n - ヘキシルアルミニウム (TNHAL) 及びジエチルアルミニウムクロリド (DEAC) を加えることによって処理し、乾燥させて、最終的なチーグラ－・ナッタ触媒とした。最終的な触媒は、1% のチタン含量、0.42 の DEAC / THF モル比、及び 0.28 の TNHAL / THF 比を有していた。

30

【0150】

メタロセン触媒を以下のように作製した：

室温で、0.595 kg のジフェニル (2 - インデニル)<sub>2</sub> ZrCl<sub>2</sub> を、36.968 kg の 30% メチルアルミノキサン溶液 (Al 含量 13.58 質量%) に加え、30 分間攪拌し、活性化メタロセンを形成した。約 172 kg の乾燥トルエンを、43 kg のシリカ 955 に加えてシリカスラリーを形成した。約 30 で、活性化メタロセンを、攪拌下でシリカスラリーに加えた。活性化メタロセンを添加後、温度を 50 まで上昇させた。50 で 2 時間後、Atmer 163 (市販されているエトキシ化第三級アミン) を加えた。添加後、混合物を 50 で 1 時間、保持した。次に、反応温度を 30 まで低下させた。トルエンをろ過によって除去し、得られた触媒組成物を、温度を 55 まで上昇させ、温かい窒素流を使用することによって乾燥させた。この実験で使用した Al / Zr 比はおおよそ 150 であった。

40

【0151】

対照実験 1

チーグラ－・ナッタ触媒を使用してエチレンとブテン - 1 との共重合を通じて別の反応器で先に生成された、1.0 のフローインデックス及び 918 kg / m<sup>3</sup> の密度を有する直鎖状低密度ポリエチレンの 45 キログラムの「播床」を、プラント反応器に充填した。

【0152】

0.12 kg / 時の供給速度、85 の反応器温度、0.85 MPa (8.5 バール) のエチレン分圧、及び 0.115 の C<sub>6</sub> / C<sub>2</sub> 比で、メタロセン触媒よりも約 1 時間早く

50

T I B A L - アミンを供給することによって、移行を開始した。

【 0 1 5 3 】

平均  $T = 87$  及び  $C6 / C2 = 0.115$  において、経時による密度及びメルトインデックス ( M I ) の進行は、パイロットプラント反応器から連続的に生成され、2 時間毎に分析される、密度及びメルトインデックスの観点から、樹脂特性の典型的な安定性を示した。密度は約  $918 \text{ kg} / \text{m}^3$  であり、メルトインデックスは約 1.0 であった。

【 0 1 5 4 】

上記触媒は、上記処理条件下で、以下の方法に従って  $40 \text{ ppm}$  未満のゲル含量 ( 総欠陥面積 ) を有する所望の生成物を生成した：

【 0 1 5 5 】

方法 1

押出機によってフィルムを作製し、Optical Control Systems GmbH ( O C S ) 社製の検出器を用いてフィルムを検査した。O C S 機器で欠陥を測定する。

【 0 1 5 6 】

使用設備は、Optical Control Systems GmbH ( O C S ) モデル M E - 20 押出機、及び O C S モデル C R - 8 キャストフィルムシステム、並びに O C S モデル F S A - 100 ゲルカウンタで構成されていた。M E - 20 押出機は、3 / 1 の圧縮比及び  $25 / 1 \text{ L} / \text{D}$  の  $3 / 4''$  標準スクリュで構成される。押出機は、供給ゾーン、圧縮ゾーン、及び計量ゾーンを備えている。押出機は、すべて固体状態制御、スクリュ用の可変周波数交流駆動、バレル用に 3 つ、熔融温度及び圧力測定ゾーン用に 3 つ、及びダイ用に 1 つを含む、5 つの加熱ゾーンを利用する。ダイは、約  $5 \text{ mm}$  のダイギャップを有する、「魚尾型」設計の  $150 \text{ mm}$  の固定リップダイであった。

【 0 1 5 7 】

フィルムの総欠陥面積 ( T D A ) は、次のように定められる：

$$\cdot T D A ( \text{ppm} ) = \text{総欠陥面積} ( \text{mm}^2 ) / \text{検査面積} ( \text{m}^2 )$$

【 0 1 5 8 】

ゲルサイズ (  $\mu \text{m}$  ) を次のように分類した：

- ・  $0 \sim 300$
- ・  $300 \sim 600$
- ・  $600 \sim 1000$
- ・  $1000 \sim 1200$
- ・  $> 1200$

【 0 1 5 9 】

反応器を開け、反応器の壁を検査した。反応器の壁は、壁の汚れがなく、きれいな状態であった。

【 0 1 6 0 】

したがって、メタロセン触媒を使用する共重合によって、満足できる共重合体が得られると結論づけることができる。

【 0 1 6 1 】

対照実験 2

チーグラ-ナッタを有する触媒供給器を準備するために、触媒供給器にチーグラ-ナッタ触媒を充填し、その後、取り除き、窒素で集中的にバージした。

【 0 1 6 2 】

窒素バージを、約 3 時間、連続的に行った。バージを行った後、触媒供給器に  $150 \text{ g}$  の触媒を充填し、続いて、計量ディスクに隣接した非回転要素である触媒槽又はタンク内部を強混合することにより、メタロセン触媒を用いた準備を行った。

【 0 1 6 3 】

混合の 1 時間後、準備に用いたメタロセン触媒を除去し、計量ディスク；計量ディスクと、非回転要素、駆動軸、ピックアップ部との間の接触表面；及び注入管を備えた供給器

10

20

30

40

50

システム全体を洗浄 (flush) した。

【0164】

これを行った後、残留する「汚染」メタロセン触媒の除去を目的として、精製した窒素による触媒供給器の集中的パージを行った。触媒供給器の準備及びパージの上記手順を、メタロセン触媒を使用して3回、繰り返した。次いで、300gのメタロセン触媒を、触媒供給器に導入した。

【0165】

その後、反応器に樹脂を充填し、TIBAL-アミンを供給する、対照実験1と同一の手順に従った：

【0166】

反応器は即座にピックアップされ、重合4時間以内に、生成率は約9.5kg/時に達した。生成率の急激な増加は観察されず、測定された密度及びメルトインデックスの変化も観られなかった。

【0167】

チーグラ-ナッタ触媒を使用する以前の重合に由来する遊離THFは反応器内に存在しなかったことから、メルトインデックス及び密度の樹脂特性の進行における影響は認められなかった。

【0168】

密度及びメルトインデックスに関してオン・スペックの粉末のゲル含量(TDA)を分析し、平均を極めて過剰に超過する20,000PPMであることが分かった。

【0169】

集中的パージ及び事前準備を触媒供給器に行ったため、このような過剰のゲルは、予想していなかった。

【0170】

#### 対照実験3

対照実験2の後、事前準備及びメタロセン触媒での洗浄を、対照実験2と同じ方法で行った。その後、触媒供給器に320gのメタロセン触媒を充填した。

【0171】

予期された通り、反応器は即座にピックアップされ、重合2時間以内に、測定された密度及びメルトインデックスの変化なしに、生成率は約10kg/時に達した。

【0172】

チーグラ-ナッタ触媒を使用する以前の重合に由来する遊離THFは反応器内に存在しなかったことから、メルトインデックス及び密度の樹脂特性の進行における影響は認められなかった。

【0173】

密度及びメルトインデックスに関してオン・スペックの粉末のゲル含量(TDA)を分析し、平均を極めて過剰に超過する10,500PPMであることが分かった。

【0174】

集中的パージ及び事前準備を触媒供給器に行ったため、このような過剰のゲルは、予想していなかった。

【0175】

観察されたゲルのほとんどは、非常に高分子量のゲルであった。

【0176】

#### 対照実験4

メタロセン触媒を供給する前に、M1触媒を用いて準備した触媒供給器を物理的に洗浄した以外は、対照実験2を繰り返した。得られた共重合体のゲル含量(TDA)は、最大でも僅か25PPMであった。

【0177】

M1触媒の調製：

乾燥窒素雰囲気下、シュレンク管にシリカ(Davison 955、33g)を充填し

10

20

30

40

50

、600 で4時間、前もって焼成し、イソペンタン中、1Mのトリエチルアルミニウム (TEAL) 19mlをシリカ加え、スラリーを形成した。スラリーを37 で1.0時間、保持した。その後、4gのMgCl<sub>2</sub>及び2.46gのTiCl<sub>3</sub>を、三口底部フラスコ内において75 で2時間、1.5リットルのTHF (100%)に溶解した (Mg/Tiモル比3.1)。MgCl<sub>2</sub>-TiCl<sub>3</sub>前駆体をTHFに溶解した後、溶液を、シリカ上のTEALを有するシュレンク管内に移し、75 でさらに1時間、混合した。乾燥を105で行い、次に窒素パージ下、100で行い、最終的な乾燥触媒粉末中、14.0質量%のTHFを達成した。最終的に、4.1gの無溶媒のDEACを、先に乾燥させた粉末に加え、20分間混合し、続いて、4.8gのTnHALを30分間かけて加え、次に、65 で乾燥を行い、自由流動性の触媒を得た。

10

#### 【0178】

対照実験2~4から、高度のゲル化の理由は、触媒供給器システム内に残留するチーグラ-ナッタ触媒であると結論付けることができる。メタロセン触媒を使用する共重合法を妨げるのに十分な量のチーグラ-ナッタ触媒が、集中的にパージした後でさえも触媒供給器内に残留する。

#### 【0179】

この問題は、チーグラ-ナッタ触媒用とメタロセン触媒用の別々の触媒供給器を使用することによって解決できると結論付けることができる。

#### 【符号の説明】

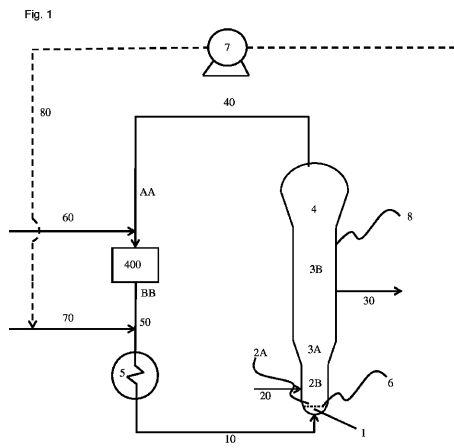
#### 【0180】

- 1、2、3、4 反応ゾーン
- 5 冷却ユニット
- 6 分配プレート
- 7 ポンプ
- 8 マルチゾーン反応器
- 10 底部循環流
- 20 固体重合触媒
- 30 ポリオレフィン
- 40 頂部循環流
- 50 圧縮流体
- 60、70 供給
- 80 回収成分
- 400 コンプレッサ

20

30

## 【 図 1 】





## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/080943

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F2/34 C08F2/42 C08F10/00  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2001/020072 A1 (AGAPIOU AGAPIOS K [US] ET AL) 6 September 2001 (2001-09-06) paragraphs [[0081]], [[0151]]; figure 1 -----	1-13
A	US 2006/160965 A1 (GOODE MARK G [US] ET AL) 20 July 2006 (2006-07-20) paragraph [[0037]] -----	1-13
A	EP 1 731 535 A1 (SAUDI BASIC IND CORP INC [SA]) 13 December 2006 (2006-12-13) tables 1,2 -----	1-13
A	JP 2003 064105 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 5 March 2003 (2003-03-05) paragraph [[0014]] ----- -/-	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier application or patent but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2016

Date of mailing of the international search report

21/04/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Balmer, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/080943

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 672 666 A (MUHLE MICHAEL ELROY [US] ET AL) 30 September 1997 (1997-09-30) cited in the application column 7, line 6 - column 7, line 58 -----	1-13
A	EP 2 610 269 A1 (SAUDI BASIC IND CORP [SA]) 3 July 2013 (2013-07-03) cited in the application the whole document -----	1-13
X	EP 2 216 347 A1 (BOREALIS AG [AT]) 11 August 2010 (2010-08-11) the whole document -----	1-13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/080943

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001020072 A1	06-09-2001	AR 018411 A1	14-11-2001
		AU 743070 B2	17-01-2002
		AU 4212299 A	13-12-1999
		BR 9910779 A	13-02-2001
		CA 2328926 A1	02-12-1999
		DE 69909473 D1	14-08-2003
		DE 69909473 T2	24-12-2003
		EP 1082351 A1	14-03-2001
		ES 2204134 T3	16-04-2004
		JP 2002516357 A	04-06-2002
		US 6245868 B1	12-06-2001
		US 2001012496 A1	09-08-2001
		US 2001020072 A1	06-09-2001
		WO 9961486 A1	02-12-1999
US 2006160965 A1	20-07-2006	AT 484526 T	15-10-2010
		AU 2005319178 A1	29-06-2006
		BR PI0519173 A2	30-12-2008
		CA 2587621 A1	29-09-2006
		EP 1833854 A2	19-09-2007
		EP 2174961 A2	14-04-2010
		ES 2537339 T3	05-06-2015
		JP 2008524430 A	10-07-2008
		KR 20070093066 A	17-09-2007
		RU 2358985 C2	20-06-2009
		US 2006160965 A1	20-07-2006
		WO 2006069204 A2	29-06-2006
EP 1731535 A1	13-12-2006	CN 101189270 A	28-05-2008
		EA 200702640 A1	30-06-2008
		EP 1731535 A1	13-12-2006
		JP 5088891 B2	05-12-2012
		JP 2008542507 A	27-11-2008
		WO 2006130953 A1	14-12-2006
JP 2003064105 A	05-03-2003	JP 4681773 B2	11-05-2011
		JP 2003064105 A	05-03-2003
US 5672666 A	30-09-1997	AR 002335 A1	11-03-1998
		AU 700247 B2	24-12-1998
		BR 9609361 A	18-05-1999
		CA 2219856 A1	12-12-1996
		CN 1187207 A	08-07-1998
		DE 69623957 D1	31-10-2002
		DE 69623957 T2	23-01-2003
		EP 0830393 A1	25-03-1998
		JP 3177682 B2	18-06-2001
		JP H11504972 A	11-05-1999
		KR 100427158 B1	16-06-2004
		US 5672666 A	30-09-1997
		WO 9639450 A1	12-12-1996
		ZA 9604538 A	21-08-1997
EP 2610269 A1	03-07-2013	CN 104080821 A	01-10-2014
		CN 104093749 A	08-10-2014
		EP 2610269 A1	03-07-2013
		EP 2797966 A1	05-11-2014
		EP 2797967 A1	05-11-2014

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/080943

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
		JP 2015503643 A	02-02-2015	
		JP 2015503644 A	02-02-2015	
		US 2015011702 A1	08-01-2015	
		US 2015031824 A1	29-01-2015	
		WO 2013097936 A1	04-07-2013	
		WO 2013097937 A1	04-07-2013	
-----				
EP 2216347	A1	11-08-2010	EP 2216347 A1	11-08-2010
			WO 2010086392 A1	05-08-2010
-----				

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 アルハミディ, アブドゥルアズィーズ ハマド  
サウジアラビア国 1 1 4 2 2 リヤド ピーオー ボックス 5 1 0 1 ケアオブ サビック  
ヘッドクォーターズ インテレクチュアル プロパティー グループ

(72)発明者 フェライ, サイド  
サウジアラビア国 1 1 4 2 2 リヤド ピーオー ボックス 5 1 0 1 ケアオブ サビック  
ヘッドクォーターズ パテント セクション

Fターム(参考) 4J011 MA11 MA19 MB01 NA13 NB02  
4J100 AA02P AA04Q CA04 DA14 DA42 FA09 FA10 FA22 FA34  
4J128 AA02 AC05 AC28 AD05 AD11 AD13 BC15B BC16B BC25B CA16A  
CA28A CB47A CB63A CB65A EA02 EB02 EB05 EC02 ED01 ED03  
ED09 EF02 FA04 GA05 GA08