

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3856840号  
(P3856840)

(45) 発行日 平成18年12月13日(2006.12.13)

(24) 登録日 平成18年9月22日(2006.9.22)

(51) Int.C1.

F 1

<b>C08F</b>	<b>10/14</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C08F</b>	<b>10/14</b>
<b>C08F</b>	<b>2/01</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C08F</b>	<b>2/01</b>
<b>C08F</b>	<b>2/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C08F</b>	<b>2/00</b>

Z

請求項の数 3 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願平9-538848
(86) (22) 出願日	平成8年11月21日(1996.11.21)
(65) 公表番号	特表2000-509095(P2000-509095A)
(43) 公表日	平成12年7月18日(2000.7.18)
(86) 國際出願番号	PCT/US1996/018776
(87) 國際公開番号	W01997/041162
(87) 國際公開日	平成9年11月6日(1997.11.6)
審査請求日	平成15年11月20日(2003.11.20)
(31) 優先権主張番号	08/644,611
(32) 優先日	平成8年4月26日(1996.4.26)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	スリーエム カンパニー アメリカ合衆国55144-1000ミネソタ州セント・ポール、スリーエム・センター
(74) 代理人	弁理士 青山 葉
(74) 代理人	弁理士 山本 宗雄
(72) 発明者	デイビッドソン, ロバート・エス アメリカ合衆国55435ミネソタ州エディナ、ウエスト・ショアードライブ700番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリ(1-アルケン)を生成するための連続法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

目標固有粘度を有するポリ( - オレフィン)を連続的に製造するための方法において、  
a ) 反応器の長さ方向に沿って温度の制御が提供できるように、各セクションの温度が独立して制御可能になっている、攪拌チューブラ反応器、押出機およびスタティックミキサから選択される、1つ以上のセクションを有する反応器中で、

温度20~100、圧力1000kPa以下で液状であるかまたは液状にすることが可能な少なくとも1種のC<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>の - オレフィンモノマーと、 - オレフィンモノマーの重合に有用な1種以上の成分を含む触媒系とを、混合することにより、

1) 該少なくとも1種のC<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>の - オレフィンモノマー、

10

2) 該触媒系、及び

3) 該 - オレフィンモノマーの重合生成物、

を含む反応混合物を形成する工程；

b ) 該反応混合物を前記反応器中を栓流が生じるように通過させながら該少なくとも1種の - オレフィンモノマーの重合を継続させる工程；

を包含し、

該重合は、水素制御材料を供給することなく行ない、該ポリ( - オレフィン)の固有粘度が該反応器の5滞留時間以内に該目標固有粘度の0.2dL/g以内になるように維持され、

c ) 要すれば、該重合工程の間に、

20

- 1 ) 該温度制御、または
- 2 ) 該触媒系の 1 種以上の成分の
- i ) 組成、または
- ii ) 量、

のうち少なくとも 1 つを変化させることにより、該目標固有粘度を変化させる工程；  
を包含し、

該ポリ( - オレフィン)の固有粘度は、目標固有粘度の変更時から測定して 5 滞留時間  
以内に該目標固有粘度の 0.2 dL / g 以内になるように維持される、方法。

#### 【請求項 2】

前記反応器が攪拌チューブラ反応器である請求項 1 に記載の方法。 10

#### 【請求項 3】

前記反応器が、独立した温度制御を有する少なくとも 2 つのセクションを有し、前記少なくとも 1 種の - オレフィンモノマーが、C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> の直鎖 - オレフィンであるか；要すればポリエン、気体状 - オレフィン及び C<sub>24</sub> ~ C<sub>40</sub> の - オレフィンのうちの少なくとも 1 種の他のモノマーを含有するものである、請求項 1 に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 発明の背景

###### 1 . 技術分野

本発明は、1 - アルケンを重合するための連続法に関する。この方法では、ポリマー生成物の固有粘度は目標固有粘度前後に集中したままとなる。 20

###### 2 . 発明の背景

粘弾性材料、特に感圧接着剤 (PSA) の領域では、包装テープ、医療用テープ、マスキングテープ、制振材料など、極めて需要のある具体的な最終用途に応じて材料を変えることができるよう、様々な機械的特性およびプロセス特性を正確かつ予測した上で制御するのが望ましい。

1 - アルケン(すなわち、 - オレフィンモノマー)に対するチーグラー・ナッタ (ZN) 配位系の触媒活性と、これに続く高分子量ポリ( - オレフィン)の生成が発見されたことで、このポリマーの酸化安定性を損なう要因となっていた二重結合をポリマー主鎖から除去することが可能になった。C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> の - オレフィンのホモポリマーは自然のままの状態でタックを有し、毒性が低く、十分に熟成され、環境的に安定(すなわち、容易には酸化されない)であり、化学的に不活性であり、可塑化剤の移行に対して耐性があり、比較的安価である。こうした特徴を有しているため、これらのホモポリマーは PSA の好適な候補となった。しかしながら、凝集強さが低いため高性能の PSA に必要な剪断接着性に欠けるという難点があった。ZN触媒によるポリ( - オレフィン) PSA 組成物の調製例としては、米国特許第 3,542,717 号 (mixtures of polyolefin copolymers derived from olefin monomers with different molecular weights)、同第 3,954,697 号および同第 4,178,272 号 (hot-melt adhesives derived from copolymers of propylene and C<sub>6</sub> to C<sub>10</sub> -olefins)、同第 4,288,358 号 (compositions containing, inter alia, terpolymers of propylene, 1-butene/1-pentene, and C<sub>6</sub> to C<sub>10</sub> -olefins) が挙げられる。 30

さらに最近では、 - オレフィンホモポリマーまたはコポリマー組成物 (ZN - 触媒化) の放射線硬化によって、剥離特性と剪断特性とのバランスのよい PSA が得られることが分かっており、メタロセン触媒はオレフィン重合用の触媒として同定されている。(これらの触媒は、極めて立体規則的なホモポリマーの他、エチレンおよびプロピレンなどの低級 1 - アルケン由来のマー単位を高い率で含むことが可能なコポリマーを生成することができるものである。)

ポリ( - オレフィン)の生成については、連続攪拌タンク反応器(例えば、米国特許第 50

3,074,922号)、ループ反応器(例えば、Zacca et al.、「Modelling of the Liquid Phase Polymerization of Olefins in Loop Reactors」、Chem. Eng. Sc., 48、no. 22、3743~65(1993))、チューブラ反応器(例えば、米国特許第4,383,093号)、スクリューコンベア(例えば、米国特許第2,894,824号)、押出機(例えば、米国特許第4,058,654号)、流動床反応器(例えば、米国特許第4,482,687号)およびスタティックミキサ反応器(例えば、米国特許第4,792,595号)などを含む様々な反応がまおよび重合方法の点から説明されている。しかしながら、得られるポリマーの分子量(MW)が経時的にみて終始一貫して制御されているか否かは確認しにくいことが分かっている。例えば、Zacc 10 a et al.の参考文献に記載されているループ反応器での重合において、温度の振れは回避できない。このような振れによって、ポリマーのMW(固有粘度を基準に測定)は経時的に変動する。この結果、不必要に高いか低いポリマー画分が発生する。得られるポリマーが高性能PSA材料として有用な場合には、MWの制御は必須である。

連鎖移動剤、特にコストと入手しやすさの点から水素は、ポリ(-オレフィン)をはじめとするポリマーのMW制御に用いられる。しかしながら、多くの連鎖移動剤は発火性および/または爆発性であるため、安全面および取り扱いの面で取り組むべき課題は多く残っている。さらに、連鎖移動剤(特に水素などのガスを用いる場合)を反応混合物と混合可能な度合いによっては、ポリ(-オレフィン)のMWの制御は複雑になる。

過去には説明されていないのは、水素ガスなどの連鎖移動剤を使用せずに得られるポリマーのMWを終始一貫して制御する、ポリ(-オレフィン)を生成するための連続的な方法である。 20

#### 発明の開示

簡単に言えば、本発明によれば、目標固有粘度(I.V.)を有するポリ(-オレフィン)を連続的に生成するための方法であって、

a) 温度プロファイルが得られるように温度を独立に制御可能な1つ以上のセクションを有する反応器において、(1)約20~100の温度かつ約1000kPa以下の圧力で、液体になるかあるいは液体にすることが可能な少なくとも1種の-OLEFINモノマーと、(2)モノマーと、触媒系と、かかるモノマーの重合生成物とを含む反応混合物を形成するための触媒系と、を混合するステップと、 30

b) 反応混合物を反応器中で本質的に栓流的に(in an essentially plug flow manner)移動させながらモノマーを重合させるステップと、を含む方法が得られる。

この方法では、ポリ(-オレフィン)のI.V.は、反応器の5滞留時間、好ましくは4滞留時間、さらに好ましくは3滞留時間、最も好ましくは2滞留時間以内の間、目標I.V.の約0.2dL/g以内、好ましくは約0.15dL/g、さらに好ましくは約0.1dL/g以内、最も好ましくは約0.05dL/g以内のまま維持される。このI.V.制御は水素制御供給材料なしで達成される。

本発明の方法は、反応器の温度プロファイルを経時に制御可能であることと、反応混合物が反応器を通じて比較的栓流的に推進されることとを必要とする。これによって、特定の時間、反応器中の反応混合物を、反応領域(すなわち、重合のバルクが発生する反応系の一部)を通過する前の反応混合物部分および後続の反応混合物部分と同一の反応条件とすることができる。 40

これらの必要な特徴--温度制御および本質的に栓流的な反応混合物の移動--は、実施する反応の種類すなわち1-Alkenの重合では複雑になる。この種の重合は極めて大きな発熱を伴い、反応混合物の温度制御を一層困難にしている。転化率が低い状態ですら反応混合物は極めて粘度の高いものとなるため、反応混合物の栓流を行うまでの問題が多くなる。また、最終生成物における残留触媒濃度が高いことは望ましくないことがあるが、希釈触媒溶液を使用すると反応速度は落ちてしまう。それにもかかわらず、産業上有意な用途のものを得るために転化レベルを高くする必要がある。これらの問題は、何年にも 50

わたって当業者らが直面する課題となっていたが、本発明の方法はこういったことを同時に考慮した最初の発明であると思われる。

反応器は、攪拌チューブラ反応器（S T R）、押出機、スタティックミキサの他、反応混合物を本質的に栓流的に移動させることのできるものであればどのような反応器であってもよい。この種の反応器同士を組み合わせたものも可能である。選択する反応器の種類とは無関係に、時刻  $t_1$  において反応領域に存在する反応混合物が、他の時刻  $t_2$  における反応混合物と本質的に同一の温度プロファイルとなる程度に反応器の温度を制御可能でなければならぬ。これらの 2 つの特徴 - - 栓流および温度プロファイル制御 - - は、ポリマー生成物の MW ( I . V . を基準にして測定 ) を目標値前後に維持できるようにするものであると思われる。この目標値は、最初の目標とは異なる I . V . を有するポリマーが生成されるように制御的に変更可能なものである。S T R、スタティックミキサおよび押出機は、反応混合物を本質的に栓流的に提供できる上、温度制御を十分に行えるように構成可能であるため、有用なものである。

本発明の方法を用いることで、ポリマー生成物の MW ( I . V . を基準にして測定 ) を 1 つ以上の目標 MW に合うように変更可能なポリ ( - オレフィン ) を生成することができる。これは、本発明の方法によって得られる MW が常に狭い範囲で分布するという意味ではない。特徴は主に、使用する触媒の種類に左右される。マルチサイト触媒（例えば Z N 系）を使用すると、一般に MW 分布範囲は広くなり、シングルサイト触媒（例えばメタロセン触媒系）を使用すると、一般に MW 分布範囲は狭くなる。

ポリマー生成物の MW 分布範囲に影響を与えるのではなく、本発明の方法では MW 分布曲線のピーク位置を一貫して制御する。言い換えれば、MW 分布曲線の形状を制御するのではなく、本発明の方法では、経時的に、MW 分布曲線のピークが位置する場所を制御する。このため、例えば、I . V . が 2 . 1 d L / g のポリ ( 1 - オクテン ) を多量に必要とする場合、本発明の方法ではかかるポリマーを得ることができる。本発明の方法で用いる反応器から時刻  $t_1$  において出るポリ ( 1 - オクтен ) の I . V . は 2 . 1 d L / g に極めて近く、時刻  $t_2$  において反応器から出るポリ ( 1 - オクтен ) の場合も同様である。

ここで、 $t_1$  と  $t_2$  との間には実質的に開きがある。ポリマー生成物が目標 I . V . に達したら、異なる時刻において反応器から得られた試料の I . V . も目標値から約 20 % 以下、好ましくは約 10 % 以下、さらに好ましくは約 5 % 以下で推移する。

必要に応じて、温度プロファイル、触媒系成分および / または触媒系成分の量（特に助触媒を使用する場合にはその量）の 1 つ以上を変化させることで、重合工程の最中に目標 I . V . 値を変化させることもできる。ポリマー生成物の I . V . が変更後の目標 I . V . 値に達したら、ポリマーの I . V . は新たな目標値の前後に維持される。このように、所望のポリマー生成物への「飛ぶように高速な」変更を達成することができる。

MW 曲線のピーク位置の制御は重要である。ポリマー生成物に付与される性能面での特徴を左右する要因になるためである。例えば、P S A 組成で使用するポリマーを多量に生成する必要がある場合には、全ポリマーの I . V . を所望の値、例えば、2 . 1 d L / g に極めて近づけた状態（すなわち、全ポリマーの MW 分布をほぼ同じにした状態）にすることで、I . V . が例えば、0 . 6、1 . 7、2 . 6 および 3 . 4 d L / g のポリマーを配合して全体としての I . V . を 2 . 1 にした組成よりも（いくつかの用途での）性能面での特徴が優れた P S A が得られる。I . V . の異なるポリマーを配合することで、全体としての I . V . が所望の値にあるポリマー配合物を得ることができるが、（後続の硬化時に）満足できるレベルで架橋させるには I . V . が低すぎる画分や、配合物を容易に取り扱ったり加工処理したりするには I . V . が高すぎる画分も多量に生成される。

本発明の方法を用いて、目標 I . V . が約 0 . 6 ~ 約 4 . 5 d L / g の範囲にあるポリ ( 1 - アルケン ) を調製することができる。この範囲の上限値にあるポリ ( 1 - アルケン ) は、加工および取り扱い面での問題が理由で従来は調製困難なものであった。特に上述したポリマー I . V . の制御と並行させることまで考慮すると、上記のような融通性は非常に価値がある。

本発明の方法では、ポリマーの分子量制御を助けるための気体状の水素供給材料は必要な

10

20

30

40

50

い。水素は爆発性であるため、安全面および取り扱いの面で課題が多くある。また、気体状の水素は大半の液状モノマーとは均一には混合されない。したがって、ポリマーI.V.に経時に悪影響を与える可能性のある物質移動の問題が生じる。

逆のことが示されない限り、本願明細書では以下の定義を適用する。

「 - オレフィンモノマー」は、直鎖 1 - アルケンまたは枝分れ 1 - アルケンを意味する。

「ポリ( - オレフィン)」は、1種以上の - オレフィンモノマーの重合生成物を意味する。

「固有粘度」は、式  $\ln(\eta_{rel}) / C$  (式中、 $\ln$  は自然対数関数であり、 $\eta_{rel}$  は希釈ポリマー溶液の相対粘度(すなわち、溶剤粘度に対する溶液粘度の比)であり、C はポリマー溶液の濃度(Sorenson et al., 「Preparative Methods of Polymer Chemistry」第2版、New York (1968) の 46 ~ 50 ページを参照のこと)である)によって算出された粘度を意味する。  
10

「連続」は、ポリマー生成物が反応器から出ると同時に(さらに、一般には同一速度で)反応物が同じ反応器に入ることを意味する。

「滞留時間」は、反応混合物の理論的なスライスを反応器に完全に通すのに必要な時間を意味する。

「反応領域」は、反応の大部分が起こる反応器系の一部を意味する。

「温度プロファイル」は、反応器内の反応混合物の温度の範囲および時間的な変化を意味する。  
20

#### 【図面の簡単な説明】

図1は、本発明の重合方法を実施するのに有用な反応系の概略図である。

#### 好ましい実施例の詳細な説明

図1を参照すると、反応系10は、反応混合物輸送システム20と、任意の熱交換器30と、反応器40と、任意の脱蔵メカニズム50と、出口60とを含む。これらの要素は各々従来技術において周知であり、いずれも個別には本発明の趣旨ではない。むしろ、これらの要素を組み合わせて制御することで、上記の方法によって生成されたポリマーのMW分布を首尾一貫して経時的に制御する。この制御による利点は、気体状の水素制御供給材料なしで得られる。  
30

反応混合物輸送システム20は、成分供給材料サプライユニット12、12aおよび12bと、精製ユニット14と、ポンプ16、16aおよび16bとを備えている。

#### A. 反応混合物

反応器に供給される物質(すなわち、反応混合物)は、最低限、1種以上の1 - アルケンモノマーおよび触媒系を含む。これは一般に、触媒成分および助触媒成分を含むが、単成分触媒系も周知である。反応領域に入る前に、この反応混合物を格納し、精製し、反応器に輸送する。モノマー、触媒および助触媒は、それぞれ成分供給材料サプライユニット12、12aおよび12bに格納される。

触媒系によっては、触媒成分と助触媒成分と一緒に格納できるものもあれば、助触媒をモノマーと一緒に格納可能なものもある。状況によっては、サプライユニット12bをなくすことができる場合もある。必要に応じて、多数の供給材料サプライユニット12、12aおよび12bを反応系10に設けることもできる。例えば触媒供給材料サプライユニット12aなど1つを除いて全てのサプライユニットを閉じることで、1種の触媒のみを使用することができる。続いて、必要に応じて、ユニット12aを閉じて他のユニット12a(別の触媒を収容している)を開くことができる。このような構成および動作は、当業者によって達成可能な範囲内のものである。  
40

本発明の重合方法では、温度約20 ~ 約100、圧力約1000 kPa(すなわち、約130 psig)以下で液状または液化可能な少なくとも1種の1 - アルケンが反応混合物中に存在する。上記の条件下で液状または容易に液化される - オレフィンとしては、例えば、4 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ヘ

10

20

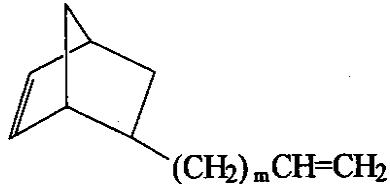
30

40

50

キセン、3-メチル-1-ペンテンおよび3-エチル-1-ペンテンなどの、C<sub>4</sub>～C<sub>24</sub>の直鎖-オレフィンおよびC<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>の枝分れ-オレフィンが挙げられる。かかるモノマーのうち好ましいのは、例えば、C<sub>5</sub>～C<sub>18</sub>の直鎖-オレフィンおよび4-メチル-1-ペンテンなどの、20～80かつ大気圧で液状のものである。P S A 材料については、好ましいモノマーは重合して非結晶性ポリマーになるものであり、具体的には、C<sub>5</sub>～C<sub>12</sub>の-オレフィン、より好ましくはC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>の-オレフィンである。低表面エネルギーポリマー（例えば剥離材料に用いられるものなど）では、好ましいモノマーとしてはC<sub>12</sub>～C<sub>24</sub>の-オレフィンが挙げられる。

その他のモノマーを上記の液状または液化可能なモノマーと共に重合することもできる。このような共重合可能なモノマーとしては、例えば、C<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>の-, -ジエン、枝分れジエン、共役ジエン、トリエン、テルペン、環状ジエンおよび以下の式で表されるアルケニルノルボルネン



（式中mは1～18の整数である）などのポリエン、上記の条件下では液化されない気体状-オレフィン（例えば、エチレンおよびプロピレン）、上記の条件下ではワックスまたは固体であるが最大約150までの温度で液化可能な-オレフィン（例えば、C<sub>24</sub>～C<sub>40</sub>の-オレフィン）が挙げられる。

少なくとも8個の炭素原子を含む適した-, -ポリエンの例としては、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,10-アンデカジエン、1,11-ドデカジエン、1,12-トリデカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,4,9-ドカトリエン、1,5,9-ドカトリエン、1,6,9-ドカトリエン、1,5,9,13,17-オクタデカペンタジエン、1,9,17-オクタドカトリエン、1,4,7-オクタトリエンなどが挙げられる。このうち、1,7-オクタジエンおよび1,13-テトラデカジエンが特に好ましい。

枝分れ1,4-ジエンの例としては、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-エチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘプタジエン、4-エチル-1,4-ヘプタジエン、5-メチル-1,4-ヘプタジエン、4-n-プロピル-1,4-デカジエンが挙げられる。このうち、4-メチル-1,4-ヘキサジエンおよび5-メチル-1,4-ヘキサジエンが特に好ましい。

共重合可能なモノマーは、最大約99%（重量）、特に低級アルケン（alkene）を使用する場合には、好ましくは最大約95%（重量）、さらに好ましくは最大約50%（重量）の範囲の量で存在可能である。

重合して反応混合物に可溶なポリマー生成物になる1-アルケンを使用することが好ましい。例えば、ポリ(1-ヘキセン)およびポリ(1-オクテン)は、1-ヘキセンおよび1-オクテンにそれぞれ可溶である。この種のモノマーとポリマーとの組み合わせが好ましい。また、反応混合物の全ての成分が液状であるか、あるいは1種以上の液体成分（反応条件下で）に実質的に溶解していることが好ましい。特定の実施例では、反応混合物は1種以上の溶剤を含むことができる。

（例えば、熱を伝達する目的など）必要であれば、モノマーを1種以上の溶剤（例えば液体アルカン）中にて反応器に供給することもできるが、溶剤が存在することでポリマーの単離/精製工程が増す可能性はある。上記のモノマーと一緒に使用可能な様々な溶剤については当業者間で周知である。

反応器供給材料には、何種類かの触媒系が含まれる。一般的な触媒系はZ N触媒系であり、これは遷移金属化合物または錯体（例えばTiCl<sub>3</sub>またはTiCl<sub>4</sub>）および有機金属

助触媒を必要とする。有用なZN触媒としては、例えば、Akzo<sup>TM</sup> Titanium Trichloride AAシリーズの触媒(イリノイ州ChicagoのAkzo Chemicals Inc.)およびLynx<sup>TM</sup>触媒(テキサス州HoustonのCatalyst Resources Inc.)が挙げられる。有用なZN助触媒としては、例えば、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、トリイソブチルアルミニウムおよびエチルアルミニウムセスキクロリドが挙げられる。ZN触媒は当業者間で周知のものであり、本発明の趣旨ではない。かかる触媒の使用については、Odian著、「Principles of Polymerization」(第2版)、Ch. 8.4(J. Wiley & Sons, New York, 1981)にまとめられている。さらに詳細な情報については、Boor著、「Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations」Ch. 19(Academic Press, New York, 1979)を参照のこと。10

担持ZN触媒(すなわち無機支持体に結合した伝統的な遷移金属化合物)は、-オレフイン重合時の触媒として使用されるようになってきている。例えば、MgCl<sub>2</sub>粉末に担持されたTiCl<sub>4</sub>がLynx(715(Catalyst Resources Inc.)として市販されている。このような担持ZN触媒は通常のZN触媒より活性が高い(重量ベース)ことが多いため、より少量で用いることが可能になる。このような担持触媒も本発明の触媒系として使用可能である。

メタロセン触媒系(単成分系および助触媒を必要とする系を含む)は、-オレフイン用の活性触媒の2番目に種類の多いクラスとして認識されるようになってきている。これらの触媒も本発明の方法における触媒として使用可能である。ZN触媒の場合と同様、メタロセン触媒系も本発明の趣旨ではなく、当業者間で周知のものである。様々なメタロセン触媒が、米国特許第5,296,433号、同第5,436,305号、同第5,416,177号、同第4,530,914号、同第4,808,561号および同第4,892,851号に記載されている。これらの触媒およびその製造方法については、本願明細書に引用したものとする。20

1種以上の溶剤またはモノマーを使用して、触媒および/または助触媒の溶解を補助したり、あるいはその一方または両方を希釈したりして、測定精度を高めるようにしてもよい。例えば、トリエチルアルミニウムをZN触媒系の助触媒として使用する場合、ヘキサンまたはヘプタンなどの液状アルカンを溶剤として使用することができる。触媒成分とモノマーとを混合することで、反応系10中に存在する非反応性成分の量を制限しやすくなり、結果として究極のポリマー生成物の単離/精製が簡略化される。30

究極のポリマー生成物中に触媒が残留するのは望ましくないことをはじめとする様々な理由から、触媒系の濃度をできるだけ低く保つことが好ましいが、場合によっては(例えばポリマーへの転化率を最大限にするなど)量を増やす方が望ましいこともある。触媒系成分の供給速度については後述する。

必要な反応混合物成分の他、ポリマー生成物の特性を変化させることのできる他の化合物を反応器に導入することも可能である。例えば、1種以上の予成形ポリマー、不活性粘着付与剤、連鎖移動剤、顔料およびフィラーを反応混合物に添加することができる。

#### B. 精製40

モノマーは、供給材料サプライ12からポンプ16を介して精製ユニット14に送られる。多くの場合、触媒および助触媒はポンプ16aおよび16bによって直接反応器40に供給される。

ZN触媒およびほとんどのメタロセン触媒は、特にH<sub>2</sub>OおよびO<sub>2</sub>をはじめとする失活種に対して非常に感受性が高い。したがって、モノマー、溶剤および添加剤からこのような種を排除する際には十分に注意を払う必要がある。これは精製ユニット14において行われる。

好ましい精製方法としては、不活性ガス(例えばN<sub>2</sub>)を用いてモノマーを散布し、触媒および/または助触媒溶液において使用する溶剤とモノマーとの混合蒸気を1本以上の精製カラムに通す方法が挙げられる。このようなカラムには、溶解した種を選択的に除去す50

る粒子が充填してある。例えば、モレキュラーシーブおよび様々な乾燥剤は、接触する流体から  $H_2O$  を除去することができ、活性化銅は  $O_2$  を除去することができる。当業者であれば、反応混合物成分から  $H_2O$  および  $O_2$  を除去することの重要性の他、そのための方法についても周知であろう。精製を目的として選択する各手段とは無関係に、精製ユニット 14 から出るモノマー流は、好ましくは  $H_2O$  および  $O_2$  濃度が百万あたり約 100 部未満、最も好ましくは 1 ppm 以下である。混合流中の酸素濃度は、例えば、液相  $O_2$  センサ（例えばスイス Geneva の Orbisphere Laboratories から入手可能なものなど）を用いて測定可能である。このセンサは、液体成分との平衡時に  $O_2$  の分圧を測定するものである。混合流中の水分含有量は液相  $H_2O$  センサ（マサチューセッツ州 Waltham の Panametrics Inc. から入手可能なものなど）を用いて測定可能である。水分および酸素の濃度が低いと、極めて少量の触媒しか失活しないため、余分な触媒および／または助触媒を用いる必要性は小さくなる。次に、反応器 40 の入口で触媒、助触媒およびモノマーを混合するか、あるいは別の入口を介して導入して反応器 40 の入口下流の同一箇所で混合する。

反応混合物成分（一般にモノマー、触媒および助触媒）は、ポンプ 16、16a および 16b によってそれぞれ成分供給材料サプライ 12、12a および 12b に送られる。圧力による供給（すなわち制御弁付き加圧タンク）を各成分ごとに利用し、各成分を好ましくはポンプ機構によって供給することができる。本発明では、ポンプのシールが、酸素や水の他、同様の触媒失活物質を供給材料サプライユニット 12、12a および 12b の外に送り出すのに十分なものであれば、様々なポンプ設計が有用である。有効利用できる可能性があるポンプの例としては、ギアポンプ、ダイアフラムポンプ、渦巻ポンプ、ピストンポンプ、蠕動ポンプが挙げられる。

特定の触媒系（例えば ZN 遷移金属化合物など）をスラリー状にして反応器 40 に供給する。この触媒系は、注意していないと供給材料サプライユニット 12a および 16a で固まってしまう。触媒系を供給材料サプライユニット 12a 中で十分に混合するメカニズムが好ましい。一例として、複数の攪拌機ブレードおよびポンプアラウンドループが挙げられる。あるいは、熱力学的に実行可能かつポリマーの最終用途と適合する場合には、さらに粘度の高い流体（例えば鉱物油など）をスラリー化流体として使用することもできる。さらに、スラリーを容易に処理できる、蠕動ポンプやダイヤフラムポンプなどのポンプ 16a によって上記の触媒系を反応器 40 に供給すると好ましい。

反応混合物成分を反応器 40 に送るのに用いられる配管は、高圧下で使用可能かつ本質的に使用する触媒および／または助触媒を失活させる物質を含まないものでなければならない。例えば、標準的な ZN 触媒系を使用する場合、配管は自室的に水および酸素を除くことのできるものでなければならない。有用なターピン材料としては、ステンレス鋼、ポリプロピレン、ポリエチレンおよびポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。ポンプ 16、16a および 16b のうち 1 つに蠕動ポンプを使用する場合には、配管は好ましくはフルオロエラストマー製のものとする。

反応混合物の反応器 40 内での滞留時間が所望のレベル近辺になるようにポンプ 16、16a および 16b が反応器 40 に反応混合物成分を送る速度を調節することができる。10 L および 20 L の STR の一般的な滞留時間は 5 分程度から約 60 分の範囲であり、好ましくは約 10 分～約 50 分、さらに好ましくは約 20 分～約 40 分、最も好ましくは約 30 分である。30 分で、触媒濃度を比較的低レベルに維持したまま（熱を移動させるために）多量の溶剤を添加する必要がないよう反応混合物を十分に流動させ得ることが分かれている。一般に、モノマー供給速度は約 3 L / 時～120 L / 時以上である。触媒供給速度は、反応器 40 での触媒濃度（触媒が ZN 系である場合）が約 2～約 600 ppm になるように維持される。ポリマー生成物中の触媒濃度は、好ましくは約 150 ppm 未満、さらに好ましくは約 100 ppm 未満である。助触媒供給速度は、触媒に対する助触媒の分子濃度が約 1.5 : 1～約 1000 : 1 になるような速度である。もちろん、供給速度および反応混合物成分濃度は、反応器の種類および所望の重合度によって変化する。

反応器 4 0 は、反応混合物を本質的に栓流すると同時に温度制御を行うことができれば、どのような設計の反応器であってもよい。一般的な例としては、S T R、押出機およびスタティックミキサが挙げられる。これらについては、下記において別途説明する。また、使用する反応器の種類は、滞留時間が約 3 0 0 分以下、好ましくは約 6 0 分以下、さらに好ましくは約 4 5 分以下、最も好ましくは約 3 0 分以下になるものである。滞留時間が短ければ短いほど、移行時（すなわち使用するモノマーまたは触媒、モノマー比率、触媒および／または助触媒の量、目標 I . V . などの変更時）の廃棄物が少なくてすみ、条件変更のためのレスポンス時間が実質的に短くなる。

本発明の方法において使用する前に、反応器 4 0 を好ましくは中和しておく。一般に、中和は反応器 4 0 に助触媒の希釀液を充填し、例えば約 2 4 時間放置することで達成される 10。その後、中和用混合物の除去時には気体散布を使用することもできる。

反応混合物成分は、ポンプ 1 6、1 6 a および 1 6 b で生成された圧力によって精製ユニット 1 4 および触媒供給材料保管ユニット 1 2 から反応器 4 0 に供給される。反応器 4 0 に到着する前、反応混合物成分を任意に熱交換器 3 0 に通してもよい。

任意の熱交換器 3 0 は、反応器 4 0 に導入する前の反応混合物成分が維持される温度より反応器 4 0 が高い温度またはそれ未満の温度で作動される際に用いられる。例えば、反応器 4 0 の第 1 セクションを温度 5 0 付近に維持する場合には、反応混合物は好ましくは反応器 4 0 の第 1 セクションに 5 0 前後の温度で流入する。反応混合物成分を個々に室温付近（例えば約 2 5 ）に維持する場合、任意の熱交換器 3 0 は混合された反応混合物成分（すなわち反応混合物）の温度を反応器 4 0 の第 1 セクションの温度付近まで上昇させるプリヒータとなり得る。 20

反応器 4 0 およびその内容物から熱を取り除いたりこれを加熱したりする手段として機能する、循環する熱媒液（例えば、水、蒸気、液体窒素など）を含むジャケットで反応器 4 0 を囲むことができる。この温度制御を助けるために、温度検知装置（例えば温度計および／または熱電対）を反応器 4 0 内まで延ばし、反応器を通り抜ける反応混合物の温度を測定できるようにすることもできる。温度検知装置の出力に基づいて、ジャケット内の熱媒液の温度および循環速度を手動または自動（例えばコンピュータ制御メカニズムを使用）で調節することができる。

さらに、反応器 4 0 の少なくとも一部をシュラウドで包囲することもできる。反応器 4 0 の外とシュラウドとの間は、反応系 1 0 付近またはその内部に存在する可能性のある可燃性または燃焼性物質の点火を効率よく防止する環境に維持される。このようなシュラウド（およびそれを可能にする環境）を使うことで、汎用的な電気装置（例えば標準的な加熱器およびモータ）を反応系 1 0 内または反応系と一緒に使用することができるようになる。このような汎用的な装置は、温度プロファイルを維持したり本質的な栓流を発生させたりするには、安全定格が高い装置よりも伝導性が高すぎることが多い。シュラウド付反応器については、本願譲受人の係属中米国出願第 0 8 / 6 3 8 , 4 3 2 号（未公開）においてさらに完全に記載してある。 30

反応器 4 0 を複数のセクションに分け、各セクションの温度を個別に制御することで、反応混合物に温度プロファイルを持たせることができる。例えば、反応器 4 0 の各セクションを同一（またはほぼ同一）の設定温度に維持し、反応混合物が安定した温度プロファイルを持つようにすることができる。周期的な温度プロファイルも可能である。さらに、反応器 4 0 の連続した各セクションを前のセクションよりも高い（または低い）温度に維持し、反応混合物が上昇（または下降）温度プロファイルを持つようにすることもできる。速度および重合度は温度に依存する部分もあるため、単に反応混合物の温度プロファイルを変えるだけでもポリマー生成物の特性を変化させることができる。 40

必要があれば、1 力所以上のセクションの温度を変えることで重合の最中に温度プロファイルを変化させることもできる。温度プロファイルを変えることは、上述した目標 I . V . を変える方法の 1 つである。

温度制御に加え、反応器 4 0 の本質的な特徴は、反応器 4 0 の入力端からその出力端まで、中に収容された反応混合物を栓流的に供給できることである。「本質的に栓流」とは、 50

反応器 40 内を通る通路で反応混合物を遅延させることのできる静止点、渦、反応混合物を反応器 40 に速やかに送ることのできる、反応器出口への短い回路が実際上存在しないという意味である。これは、反応混合物の特定のセグメントが、先または後で同じところを通るセグメントと比べてほぼ同じ粘度プロファイルのまま反応器 40 の長さ方向に沿って下流に流れ続けるという意味である。S T R、押出機およびスタティックミキサはいずれも、本質的な栓流を達成できる。反応混合物を反応器 40 に送り込む方法は、圧力供給（例えばポンプ）などのなどの外部的な手段または（例えば押出機のスクリューなど）内部的な手段とすることができます。横方向の混合手段（例えば S T R の半径方向パドルなど）によって栓流を助けることもできる。

本発明の方法を用いることで、反応器で約 5 滞留時間以内、好ましくは反応器で約 4 滞留時間、さらに好ましくは反応器で約 3 滞留時間以内、最も好ましくは反応器で約 2 滞留時間以内に、目標 I . V . ( ± 0 . 2 d L / g ) を持つポリ( - オレフィン)を生成することができる。各重合時に、目標 I . V . を変えたくなった場合には、本発明の方法は、目標 I . V . 変更時から測定して 5 滞留時間以内、好ましくは 4 滞留時間以内、さらに好ましくは反応器で 3 滞留時間、最も好ましくは反応器で 2 滞留時間で、変更後の目標 I . V . を有するポリ( - オレフィン) ( ± 0 . 2 d L / g ) を生成できる。

必要があれば、例えば、オンライン屈折計または粘度計などの装置を使用してポリマー生成物の I . V . および組成を実時間で測定することもできる。（屈折系は I . V . を直接測定するわけではないが、ポリマー生成物の溶液粘度を求めた後に、屈折系の出力を使用して転化率を求め、これを使用して I . V . を求めることができる。）

反応器 40 の好ましい実施例は、互いに結合されてチューブを形成する一組のシリンドラ構成される攪拌チューブラ反応器 ( S T R ) である。このチューブの中央から下に、複数のパドルを有するシャフトがチューブの一次軸に沿って延在している。（各シリンドラには上述したようなジャケットを設けてもよい。）外部的な装置によってシャフトが回転すると、パドルが反応混合物を攪拌して熱の伝達を助ける。さらに、反応混合物をチューブに送る際にポンプおよび / または圧力ヘッド供給システムを助けるようにパドルを設計することも可能である S T R の設計は当業者間で周知である。

チューブについては、使用するシリンドラの数および半径に応じて、数分の 1 リットルから数百リットルまたはそれ以上の範囲で様々な容積にすることができる。シリンドラは、ガラス、強化ガラス、様々なステンレス鋼、ガラス張鋼の他、シリンドラ内を通る反応混合物に対して非反応性であり、触媒失活物質（例えば大気中の O<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O ）を反応領域内部から排除でき、熱を伝達でき、圧力の上昇に耐えることのできる他のいかなる材料で作製したものであってもよい。好ましい材料としては、316 L ステンレス鋼および膨張係数の小さいタイプのガラス（例えば、ニューヨーク州 Corning の Corning Glass Works から入手可能な Pyrex<sup>TM</sup> ガラスなど）が挙げられる。様々な種類のガスケットおよびフランジを用いてシリンドラを接合できる。チューブは水平または角度をなしているが、好ましくは入力端から出力端まで上方向に角度をなし、S T R 内の不活性ガスが出口から外に逃げられるようにしておく。

シャフトは、様々な不活性金属、好ましくはステンレス鋼で作製可能なものである。Z N 触媒系を S T R において使用する場合には、シャフトを耐食性ステンレス鋼（例えば、316 L ステンレス鋼）で作製すると好ましい。これは、特定の Z N 触媒材料（例えば、Ti C<sub>14</sub> ）は使用時に H C l の発生を伴うためである。

シャフトが中空である場合には、（必要に応じて）冷却することができる。これは、水などの熱媒液を中に通すことで達成可能である。

S T R において本質的な栓流を維持するのを助けるために、パドルおよびシャフトでの反応混合物のビルトアップが最小になるようパドルを設計することができる。ビルトアップは、通常はチューブの壁面上またはパドルの下流側表面上にあるよどんだ領域で起こることが多く、S T R の熱伝達およびラギングが少なくなる。S T R はバッチ反応器よりも清浄される頻度が少ないため（さらに長期間の連続動作が望ましいため）、ビルトアップがある S T R を取り除くことで生産時間のロスになり、S T R に溶媒を導入することで後の

10

20

30

40

50

操業時に触媒が失活する可能性があるなど、ビルドアップが原因で滞留時間のロスになる可能性がある。パドルを適宜設計することで、ビルドアップおよびこれに起因する問題を最低限に抑えることができる。

パドル設計を最適化するためには、円筒形および／または流線形の設計を使用する他、S T Rの出口端に向かう壁のクリアランスを狭くする必要性が生じる場合がある。（好ましいパドル構成については、実施例部分を参照のこと。）可撓性先端を有するパドル（例えばポリテトラフルオロエチレンなどのエラストマー製）によって、チューブ壁をスクリープしやすくすることもできる。あるいは、パドル回転方向を周期的に変えることでビルドアップを最小限にすることもできる。回転方向は数秒ごとまたは数分ごと（または各反応混合物でビルドアップを抑制するのに最も適していると思われる時間）といった具合に変更可能である。

収容される様々な材料の粘度およびMWに応じて、STRで最大約100%のモノマーを反応混合物からポリマーに転化することができる。一般にPSA組成において有用なポリマーは転化率約35%で生成可能である。したがって、STR自体を反応器40として使用する場合には、未反応モノマーをリサイクルするための手段を含むと好ましい（下記の説明も参照のこと）。反応混合物中に存在するモノマーおよび他の溶剤の沸点が有意に異なっていると好ましい。これによって、溶剤からモノマーを分離しやすくなり、純なモノマーを精製ユニット14に送ることができるようになる。溶剤および／または急冷液（後述）からのモノマーの実際の分離は、様々な蒸留方法によって達成可能である。再捕獲した溶剤をリサイクルしたり、あるいは必要に応じて廃棄したりする。

マー単位が気体状モノマー（例えばエチレン、プロピレンまたはブテン）由来のポリマーが望ましい場合には、気体状コモノマーを他の混合物成分用の入口付近で導入する。液状モノマーに対する気体状コモノマーの溶解性を良くするために供給圧力を高めると望ましい。しかしながら、気体状の上層を繰り返しぬぐい取るようにパドルを設計すれば、気体状の成分を上層にして液状反応混合物がSTRの大半のみを占めている配置構成も可能である。気体状モノマーを使用する場合には、STRのチューブを極めて強い材料（例えばステンレス鋼など）で作製し、気体状モノマーの溶解性を得るために必要な高い圧力に耐えられるようにすると好ましい。

反応器40のもう1つの好ましい実施例が押出機である。押出機は、単軸および多軸の様々な種類のものがあるが、後者の中では二軸のものが圧倒的に多い。多軸押出機はさらに、スクリューの相対方向すなわち、逆方向回転（スクリューが互いに逆方向に回転する）および同時回転（スクリューが同じ方向に回転する）に応じてさらに分類される。逆方向回転型の二軸押出機はさらに、2本の押出機のねじ山（すなわち溝）が相互作用する状態に応じて分類される。「インターメッシュ」ユニットでは、一方の押出機のねじ山と他方の押出機のねじ山とが交互になっており、一方のねじ山にある極めて少量の材料を他方のねじ山にある物質と混合できる。一方、「タンジェント」ユニットでは、2本のスクリューのねじ山が一列に配列される（すなわちマッチする）かまたは食い違うかで、容積と反応時間とが増す。スクリューの数や回転方向、ねじ山の構成とは無関係に、反応混合物の本質的な栓流を可能にできるものであれば、どのような押出機設計でも反応器40として使用することができる。しかしながら、逆方向回転二軸スクリュー押出機が栓流に最も近い状態を作り出せることが分かっており、好ましい押出機のタイプということになる。

押出機は一般に様々な大きさであり、スクリューの直径は約135mm程度までの範囲である。（これよりも大きなものでも、螺旋状をベースにすれば利用可能である。）モジュールユニットも利用可能である。押出機バレルの長さは、好ましくはポリマーへの有意な転化を達成しえる十分な長さである。実用上、長さ対直径の比は60:1である（滞留時間が約8.5分となる、スクリュー速度50rpmの場合）と、50で約40~45pmのTi触媒を用いた場合に転化率約95%、100で約10ppmのTi触媒を用いた場合に転化率約95%となることが分かっている。

一般に、押出機のバレルおよびスクリューは、硬度レベルおよび耐食性が異なる様々な金属合金（例えば、高クロム鋼合金）で作製される。通常、スクリューはバレルに用いられ

10

20

30

40

50

ているものよりもわずかに軟質の合金で作製される。スクリューが中空である場合には、冷却液（例えば冷やした水または冷やしたアセトン）をポンプでスクリューの中に通し、反応混合物から熱を取り除きやすくすることができる（すなわち、スクリュー自体を冷却できる）。

スクリューは一般に、1個以上のモータによって駆動される。トランスマッシュション用のモータおよびオイルポンプは、好ましくは、爆発耐性を持つように作製され、バージしたキャビネットで押出機から離れた場所に配置されるか、あるいは上述したようなシュラウド付きの系で用いられる。

モジュール押出機ユニットを使用する場合、様々なセクションを単に接合するだけでスクリュー構成をカスタマイズすることができる。実用上はこのようにすると都合がよいことが分かっている。例えば、押出機の入口端において、大きなねじ山前進エレメント（すなわち高速ピッチ）を、ねじ山を綺麗な状態に保つ際のねじ山補助間の大きなスペースとして使用することができる。押出機の出口付近では、スローピッチにして反応混合物が押出機を通る速度を制限することができる。押出機の自由空間を大きくするため（滞留時間長くするため）に、逆方向のねじ山を有するスクリューセクションを使用することができる。このようなセクションを「通常の」ねじ山セクションと入れ替え、特定の時刻における押出機での反応混合物の量を増やしつつポンプ性をよくすることができる。当業者であれば、実質的に等価な組み合わせも分かるであろう。

さらに、モジュール設計を使用する場合、各セクションを温度制御することができる。各セクションのジャケットに（ソレノイド制御で）熱媒液（例えば、冷却した水）を通することで、効果的な伝熱が可能になる。自動電気加熱装置によって流体の温度を制御することができる。

押出機の入力端に導入されるモノマー - 助触媒 - 触媒混合物はスクリューから滑り落ちない程度に十分な粘度を有していないため、圧力供給が用いられる。これは、上述したポンプ 16、16a および 16b または単純な加圧供給タンクによって達成される。押出機を S T R - 押出機の組み合わせの第 2 の半分側に用いる場合（下記の説明参照）には、STR から出る反応混合物は加圧を必要としない程度に十分な粘度を有している。

押出機の最終部分付近、好ましくはモノマーのポリマーへの転化率が 95% に達する点またはこの点より先（例えばスローピッチのスクリュー直前など）において、バレルにポートを設けて押出機内部を真空状態にすることができる。このポートの下では、多条開始スクリューセグメント、好ましくは三条開始スクリューセグメントを用いて特定のねじ山における反応混合物の量を最小限に抑える（すなわち、ポリマー生成物が真空ポートをふさいでしまうのを防止する）。この種の真空は、反応混合物から未反応モノマーを除去しやすくするのにも役立つ。

押出機入力、あるいは入力端より下流で真空ポートまたはスローピッチスクリューセグメントより上流のいずれかの点において、押出機のバレルにもう 1 つの入口ポートを設けてもよい。これらの入口を介して、1 種以上の共重合可能なモノマー（液状または気体状）および / またはステアリン酸カルシウムなどのアジュvant を導入可能である。これらは重合時に生成される H C 1 を捕捉する助けとなる。（気体状コモノマーの使用については、下記において詳細に説明する。）

押出機スクリューの速度を変化させることで、様々な滞留時間を達成できる。容積 3 L の押出機では、滞留時間を約 60 秒（スクリュー速度 400 r p m）から約 45 分（スクリュー速度 10 r p m）まで変化させることができる。（当業者であれば、内部体積を操作することで、ここで具体的に挙げた時間の広い範囲をさらに大きくしたり、小さくしたりすることもできる。）前者の場合、ポリマーへの転化率は一般に約 20% 未満であるが、後者の場合は転化率は 100% 近くなる。実用上、暫定速度（例えば 50 r p m）を使用して滞留時間を約 5 ~ 10 分にすることが多い。

押出機中で生成されるポリマーで考え得る I . V . の範囲は、0 . 6 ~ 約 4 . 5 d L / g にすることができるが、I . V . が約 1 ~ 約 4 d L / g の範囲にあるポリマーの方が生成および処理が容易である。温度およびアイデンティティおよび / または触媒系成分濃度を

10

20

30

40

50

適宜選択して上記の範囲内にある I . V . を得る。これは当業者であれば十分に可能な程度のことである。

気体状モノマーを使用する場合、液状モノマーの入口ポート付近で押出機に導入すると好ましい。しかしながら、液状モノマーをいくらか導入して「ポリマープラグ」と反応させるまで気体状モノマーの供給を開始しないようにすると好ましい。このようにすると、出口または真空ポートからの気体状モノマーの排出を維持するようにできる。押出機内の気体状モノマーの分圧は、気体状モノマーの液状モノマーに対する溶解性を維持できるだけの高いレベルに維持される。ポリマー生成物では、1種以上の気体状モノマーから誘導されたマー単位を約30%までの範囲とすることが可能であるが、気体状モノマーから誘導されたマー単位の比率が高くなればなるほど、最適な系になると考えられている。好ましい気体状モノマーとしてはエチレンおよびプロピレンが挙げられる。10

押出機では、スクリューの端付近、好ましくは真空ポートを使用する場合にはこれの直前で、急冷液または化合物（使用する場合）を追加する。従来の急冷剤を使用することができる。これには、水、アルコール類、ケトン類、アミンなどが挙げられる。しかしながら、従来安定剤として用いられている特定の材料（例えばヒンダードフェノール）も効果的な急冷材料であることが分かっている。触媒部位を失活できることの他、急冷材料は（触媒部位が反応混合物中に存在するという事実が理由で）反応混合物に可溶であると好ましい。反応器40のさらに他の好ましい実施例は、STRの出力が押出機の前端にポンプで供給されるコンビネーション系である。このようなコンビネーション系は、STRから流出する、適度に転化された反応混合物を受け取り、押出機でさらに転化させることができる。20  
押出機に送られる反応混合物はすでにかなりの粘度となっているため、加圧供給（押出機に関する部分で上述）を行う必要性はなくなる。コンビネーション系では、好ましくは極めて短い（例えば最長約3フィートの）加熱したラインによってSTR出力を押出機に供給する。

一般にSTRの方が得られる転化率が低いため、STRで用いる触媒濃度は一般に押出機で用いる触媒濃度よりも低い。したがって、押出機に供給する前に反応混合物に触媒系成分をさらに追加すると好ましい。これによって、極めて高い転化率を得ることができる。反応器40の厳密な形とは無関係に、その出力端から出る材料はかなり粘度が高い（すなわち約20,000～数百万センチポイズ）。所望の処理工程数に応じて、流出してくる反応混合物を推進供給する上でポンプを補助的に使用することもできる。実用上は、プログレッシブキャビティおよび／またはギアポンプがこうした目的に適していることが分かっている。30

STRまたは押出機ほどは好ましくはないが、スタティックミキサを反応器40として使用することもできる。スタティックミキサは、チューブの長さ方向に沿って様々な角度で取り付けられている一連のツイスト静止ブレード（a serious of twisted, stationary blades）を有する、STRで用いられているものと類似のチューブを備えている。ブレードの各セクションは反応混合物の通路を分割し、回転する。ZN触媒系をスタティックミキサで使用する場合には、触媒スラリーが入口で硬化しないよう注意を払わなければならない。入口で硬化が起こると、重合が進行しすぎてしまうため、スタティックミキサへの入口がふさがれてしまう。40

STR、押出機およびスタティックミキサは、反応器40の有用な形の一例として説明したものである。これは、単なる一例にすぎないという意味である。非実質的に異なる他の設計（例えば本質的な栓流および温度制御が可能な）も反応器40として用いるのであれば本発明の範囲に包含される。

上述したように、各重合時にポリマーの目標I . V . を変化させることができる。重合途中で新たな目標I . V . が望ましい状態となった場合には、本発明の方法では比較的短時間でこれを変化させることができる。上述したような温度プロファイルの変更に加え、1種以上の触媒系成分のアイデンティティまたは触媒系成分の量を変更することによっても、ポリマー生成物のI . V . を変化させることができる。例えば、重合時にZN触媒系中の助触媒の量を増やすことで、ポリマー生成物のI . V . を元より低い目標I . V . に落50

とすことができる。I . V . の低い材料は、反応器の5滞留時間以内で、新たな目標I . V . の0 . 2 d L / g以内、好ましくは0 . 15 d L / g、さらに好ましくは0 . 1 d L / g、最も好ましくは0 . 05 d L / gとなる。

#### D . 急冷

スタティックミキサまたはSTRを単独で反応器40として使用する場合には、反応混合物が反応器40から出た直後に反応混合物に急冷液を添加する。（押出機での急冷については上述した。）これは、反応混合物と急冷供給材料とを単純なTパイプ構成で配合することで達成される。2種類の供給材料を完全に混合するために、混合供給材料を他のミキサ（例えばスタティックミキサ）に供給することもできる。

当業者であれば、様々な物質を用いて様々な触媒系を急冷できることが分かるであろう。一般に用いられる例としては、酸素、水、蒸気、アルコール類、ケトン類、エステル、アミン、ヒンダードフェノールなどが挙げられる。無色のポリマーが望ましい場合には、酸素またはイソプロパノール・水溶液が特に好ましい可能性がある。水に対するイソプロパノールの比率は、通常は90 : 10 ~ 95 : 5の範囲である。

反応器40から流出した直後のポリマーまたは反応混合物を使用する場合には、通常は急冷を使用する必要はない。

#### E . 熱安定剤

ポリマーおよび/または反応混合物を高温下で加工処理する場合（例えば、ポリマーの反応混合物またはホットメルトコーティングの高温脱気など）には、反応混合物に熱安定剤を添加すると好ましい。ヒンダードフェノールおよびホスフィンをはじめとする様々な熱安定剤が業界において広く用いられている。どの安定剤を使用する場合でも、モノマーおよびポリマーに可溶なものであると好ましい。これ以外の場合には、輸送メカニズムとして溶剤が必要である。

ヒンダードフェノールを急冷剤として使用する場合には、別の熱安定剤を添加する必要はないこともある。

#### F . 脱気

ポリマー生成物を純な状態（すなわち、モノマーと混合せずに）用いる場合には、脱蔵メカニズム50によって反応混合物から未反応モノマーを除去することができる。（もちろん、上述した真空ポートを有する押出機を使用する場合には、別の脱気工程は不要である。）様々な周知の脱気方法が可能である。例えば、例えばシリコーンライナを有するシート上の真空トレー乾燥、しごきフィルムおよび薄膜エバボレータ（ポリマーのI . V . があまり高くない場合）、蒸気ストリップ、紡糸口金による押し出しおよび空気乾燥などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

好ましいタイプの脱気メカニズム50は、Discotherm B<sup>TM</sup>高粘度処理装置（List AG；マサチューセッツ州Action）である。Krauss-Maffei Corp.（ケンタッキー州Florence）およびHosokawa-Beplex（ミネソタ州Minneapolis）などの他の製造業者も同様の処理装置を製造している。この種の処理装置は、ポリマー生成物と急冷された反応混合物の残りとを分離する際に効果的であることが分かっている。必要であれば、このような処理装置を周囲圧力未満に維持し、より低温を利用できるようにすることも可能である。圧力を下げることで、ポリマーを過度に劣化させることなく極めて揮発性の高い成分を再捕捉できる。

反応混合物の残りの成分（すなわち、モノマー、溶剤および使用した急冷液）は、廃棄してもリサイクルしてもよい。後者の選択をする場合には、凝縮後に分離する必要がある。これは一般に蒸留によって達成されるため、溶剤および/または急冷液とは有意に沸点の異なるモノマーを使用すると好ましい。リサイクル後のモノマーを精製ユニット14に通した上で、再度反応器40に導入する。

#### G . ポリマーの回収

ポリマー生成物を反応混合物の残りから単離した後、これを所望の容器の出口60から直接回収することができる。低I . V . ポリマーはドラムで回収でき、一方I . V . の高いポリマーはシリコーンライナ付きの箱で回収できる。（I . V . の高い材料は、周囲温度

10

20

30

40

50

まで冷却されると硬化してブロックになりやすい。)

以下の実施例において本発明の目的および利点をさらに説明する。これらの実施例において述べる各材料およびその量、その他の条件および詳細については、本発明に対する限定としては扱われない。

#### 実施例

以下の実施例では、1-ヘキセンまたは1-オクテン(テキサス州HoustonのAlbemarle Corp.製、現在はイリノイ州ChicagoのAMOCO Corp.から入手可能)のいずれか一方を $[O_2] < 1 \text{ ppm}$ になるまで窒素散布した。 $[H_2O] < 1 \text{ ppm}$ になるまで、13Xモレキュラーシーブビーズ(メリーランド州BaltimoreのGrace Davidson、W.R.Grace & Co.の一部門)を充填したモレキュラーシーブカラムに脱酸素化したモノマーをポンプで通した。次に、精製モノマーを(a)攪拌チューブラ反応器(STR)を使用する場合には反応器に直接、または(b)押出機を使用する場合には供給タンクに送った。(後者の場合、酸素および水の濃度を1ppm未満にするために活性アルミナ(ペンシルバニア州PittsburghのFisher Scientific)およびグレード408のシリカゲル活性化乾燥剤(メリーランド州BaltimoreのDavidson Chemicals)を25:75の比率で仕込んだ長さ33cm(内径5.1cm)のカラムを使用して、精製モノマーを供給タンクから押出機に圧力供給する。)

各実施例では、I.V.測定値を合計し、データ点の数で除して平均I.V.を得る。データ点の標準偏差(SD)については以下の式を用いて求めた。

$$SD = [((X_i - X_a)^2 / (n - 1))]^{1/2}$$

式中、 $X_i$ は各I.V.測定値、 $X_a$ は平均I.V.およびnはデータ点の数である。nが20未満である式ではSDは低く評価されるため、データ点の数が20未満である実施例の信頼限界(CL)については以下の式を用いて求めた。

$$CL = X_a ([t(SD) / (n)]^{1/2}]$$

ここで、 $X_a$ 、SDおよびnは上記の通りであり、tは、1-2が確率レベルである特定のについての適当なスチュードントのt値である。

以下の実施例では、容量10LのSTR、容量20LのSTRおよび押出機の3つの反応器を使用した。当業者であればSTRや押出機の設計および動作については熟知しているであろうが、明確にする目的で以下の実施例で用いる各モデルについて詳細に説明する。

#### A. 10LのSTR

容量10LのSTRは、各々が外径7.62cm、内径6.99cm、長さ57.2cmのほぼ等しい5本のPyrex<sup>TM</sup>シリンドで構成されていた。穴と溝を設けたステンレス鋼製のディスクで上記のシリンドを接合した。両端にステンレス鋼製のディスクを設けた状態でSTRを閉じ、円筒形セクションの中まで延在している温度検知装置を個々に設けたポリカーボネート製のジャケット(厚さ0.32cm、長さ52.1cm)で円筒形セクションを囲んだ。これらの温度検知装置を用いることで、各セクションにおける反応混合物の温度をモニタリングし、ジャケット付きのセクションに流入する蒸気および/または水の量を調節することで上または下に設定点まで調節(必要に応じて)できた。

接合したシリンドの中央に延在しているのは、各エンドキャップから延在している3本のシャフトアライメントピンによってシリンド軸に沿って支持され、孔が設けられた各エンドキャップの場所でシャフトを囲む円形ブッシングに取り付けられた直径1.27cmのステンレス鋼製のシャフトであった。シャフトには、スクリューを介して、43本の取り外し可能なステンレス鋼製パドルが各パドル間の距離を約3.2cmにして設けられていた。パドルは、シリンド軸に直交するシリンドの中央に1.27cmの穴が切られたシリンドと、長い方の辺がシャフト軸に直交し、矩形の中央がシャフトを半分ほど包むように曲がった矩形あるいは端に小さな窓が切られている同様に曲がった矩形で構成されていた。円筒形のパドルは、直径1.9cmで長さ2.5cmであり、ガラス製シリンドの内壁から約1.0cmのクリアランスが設けられている。矩形のパドルは、反応器セクション1および2では厚さ1.9mmで幅4.1cm、長さ4.8cm(得られるクリアランス

10

20

50

30

40

50

は 1 . 4 c m ) またはセクション 3 および 4 では幅 5 . 1 c m で長さ 5 . 7 c m ( 得られるクリアランスは 0 . 6 c m ) であった。ウィンドウ付きの矩形のパドルは幅 5 . 1 c m で長さ 5 . 7 c m ( 得られるクリアランスは 0 . 6 c m ) であった。長さ 5 . 7 c m で幅が 1 . 3 c m ~ 2 . 5 c m の矩形のパドルを、孔を設けたエンドキャップ付近で使用してシャフトアライメントピンとの衝突を回避した。使用したパドルの構成は以下の通りとした。すなわち、セクション 1 では、円筒形のパドル 6 枚の後ろに矩形のパドル 4 枚。セクション 2 では矩形のパドル 8 枚、セクション 3 では矩形のパドル 9 枚。セクション 4 では矩形のパドル 4 枚の後ろにウィンドウ付きの矩形のパドル 4 枚。セクション 5 では矩形のパドル 1 枚の後ろにウィンドウ付きの矩形のパドル 7 枚であった。

シャフトを 2 . 2 k W の可変速モータに取り付け、約 2 5 0 r p m で駆動した。シャフトの方向をほぼ 1 分ごとに逆にした。 10

#### B . 容量 2 0 L の S T R

容量 2 0 L の S T R の構成は、若干の例外を除いて容量 1 0 L の S T R の構成と同様である。各セクションの外径は 1 0 . 2 c m で内径は 8 . 9 c m とした。各セクションを囲んでいるポリカーボネット製のジャケットの厚さは 0 . 6 4 c m とした。合計で 4 5 枚のパドルを、パドル間のスペースをセクション 1 で 1 . 9 c m から、セクション 2 および 3 で 2 . 5 c m まで、セクション 4 および 5 で 3 . 2 c m までの範囲にして使用した。パドルの寸法も別にした。円筒形のパドルを直径 1 . 9 c m で長さ 7 . 0 c m とし、ガラス製シリンドラの内壁からのクリアランスを約 1 . 0 c m にした。矩形のパドルは、セクション 1 、 2 および 3 では厚さ 1 . 9 mm で幅 4 . 1 c m 、長さ 7 . 0 c m ( 得られるクリアランス 1 . 0 c m ) とした。ウィンドウ付きの矩形のパドルは、幅 3 . 8 c m で長さ 2 . 5 c m 、厚さ 1 . 9 mm とし、幅 5 . 1 c m で長さ 8 . 7 c m ( 得られるクリアランス 0 . 1 c m ) とした。長さ 7 . 0 c m で幅が 2 . 9 c m の矩形のパドルを、孔を設けたエンドキャップ付近でシャフトアライメントピンとの衝突を回避した。 20

使用したパドルの構成は以下の通りとした。すなわち、セクション 1 では、円筒形のパドル 1 0 枚の後ろに矩形のパドル 3 枚。セクション 2 では矩形のパドル 9 枚、セクション 3 では矩形のパドル 9 枚。セクション 4 では矩形のパドル 7 枚。セクション 5 ではウィンドウ付きの矩形のパドル 7 枚であった。

#### C . 押出機

使用した押出機は、モジュール ( 1 6 セクション ) タイプのインターメッシュ、逆方向回転型二軸スクリュー モデル ( ドイツ N u r e m b e r g の L e i s t r i t z A G ) に N<sub>2</sub> - パージしたプリナムを設けたものであった。 30

低速ピッチ要素までテーパリングされたシャフトの開始箇所に設けた高速ピッチ要素を用いて、2 本のシャフトに設けられたインターメッシュスクリュー要素を構成した。アジュバント ( 急冷液、酸化防止剤など ) を添加すると好ましい場合には、添加箇所におけるスクリューの構成にさらに高速のピッチ要素を用いて容量添加を可能にした。モノマーまたは他の揮発性成分を反応生成物から除去すると好ましい場合には、除去箇所におけるスクリューの構成に三条開始スクリュー要素を用いてスクリューのスロット内の反応混合物の量を減らし、揮発性成分を移動させるために三条開始スクリュー要素上に設置された真空ポートを反応混合物がふさいでしまわないようにした。 40

スクリューの直径は 5 0 mm 、長さ対直径の比は 6 0 とした。これらのスクリューを高合金クロム硬質鋼で作製し、高合金窒化鋼製の水冷バレルを設置した。

#### 実施例 1

( H . G . A l t e t a l . 、 J . O r g a n o m e t a l . C h e m . 、 4 7 2 、 1 1 3 ( 1 9 9 4 ) の方法を使用して ) 9 3 . 3 mL のメチルアルミニオキサン ( ルイジアナ州 Baton Rouge の Albemarle Chem. Co . ) 中にて 0 . 7 5 g の [ 1 , 2 - ビス ( 9 - フルオレニル - エチレン ) ] Z r C l<sub>2</sub> から触媒 - 助触媒溶液を調製し、室温にて約 3 0 分攪拌した。この溶液を 1 L の乾燥無 O<sub>2</sub> トルエンで希釈した。

精製 1 - オクテンを約 5 5 ℃ まで予加熱した。加熱したモノマー ( 2 3 4 . 0 g / 分の速 50

度) およびトルエン希釈触媒 - 助触媒溶液(圧力308kPaおよび速度5.2g/分)を容量10LのSTRにポンプで供給した。触媒 - 助触媒溶液がモノマーと接触した際に色の変化が認められた。

5カ所の反応器セクション各々における反応混合物の温度を約55℃に維持した。反応混合物のSTRでの滞留時間は約30分とした。STRから流出した反応混合物を、T-パイプコネクタを8g/分の速度で流れる95:5イソプロパノール - 脱イオン水急冷液と混合した。

急冷された混合物(すなわち、急冷液と混合された反応混合物)を、1.9cmのステンレス鋼製スタティックミキサ要素(すなわち、螺旋状の経路で流体を通す相互係止セグメント)を有する46cmのKenics<sup>TM</sup>スタティックミキサ(マサチューセッツ州North AndoverのChemineer, Inc.)に通し、2種類の成分を完全に混合して残りの活性触媒を失活させた。  
10

反応は約180分間継続した。反応生成物が最初にスタティックミキサを出始めて40分後から急冷した混合物の試料を周期的に採取した。

温度約65℃、圧力約10mmHgに設定した真空オーブンに各試料を約60分間入れて揮発性成分(例えば、未反応モノマーおよび急冷溶液)を除去した。サイズ50のCannon-Fenske溶液粘度計(イリノイ州NilesのCole-Parmer Instrument Co.)で、ポリマーのトルエン0.1g/dL溶液を使用して25℃でポリオクテンのI.V.を求めた。これらの測定によって得られたデータを表1に示す。

10

20

表1

時間(分)	40	46	70	93	123	155	180
I.V. (dL/g)	0.65	0.58	0.55	0.62	0.54	0.53	0.57

平均I.V.は、標準偏差0.04で0.58±0.04dL/g(95%信頼限界)であった。このことから、反応混合物温度を比較的一定に保つ場合に、STRにおいてメタロセン触媒を用いて生成したポリオクテンのI.V.を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。

## 実施例2

30

いくつか変更を施した以外は実施例1の手順に従ってポリオクテンを調製した。

トリエチルアルミニウム(AlEt<sub>3</sub>)の25%固体ヘプタン溶液(Albemarle Corp.)と精製1-オクテンとの41:1000(この比率もその他の比率も特に異なることを明記していない限りはw/wである)混合物を助触媒として使用し、MgCl<sub>2</sub>担持TiCl<sub>4</sub>Lyndon<sup>TM</sup>715触媒粉末(Catalyst Resources Inc.)と精製1-オクテンとの2.3:10,000混合物を触媒懸濁液として用いた。

モノマー(速度197.5g/分)および助触媒溶液(速度13.4g/分)をT-パイプコネクタで混合し、約70℃まで予加熱し、容量10LのSTRに圧力供給した。N<sub>2</sub>下で連続的に攪拌して成層および酸素汚染を防止した触媒懸濁液を蠕動ポンプによって27.41g/分の速度で容量10LのSTRに供給した。  
40

STRの各セクションにおける反応混合物の温度を約70℃に維持した。反応を約240分間続けた。反応開始後60分の時点から急冷した反応混合物の試料を30分ごとに採取した。

各試料について、揮発性成分を除去し、ポリマーのI.V.を測定した。結果を表2に示す。

表2

時間(分)	60	90	120	150	180	210
I. V. (dL/g)	0. 97	0. 77	0. 76	0. 97	1. 06	1. 14

平均 I . V . は、標準偏差 0 . 1 5 で 0 . 9 5 ± 0 . 1 6 d L / g ( 9 5 % 信頼限界 ) であった。このことから、反応混合物温度を比較的一定に保つ場合に、S T R において担持 Z N 触媒を用いて生成した低 M W ポリオクテンの I . V . を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。

10

## 実施例 3

いくつか変更を施した以外は実施例 2 の手順に従って容量 2 0 L の S T R においてポリオクテンを調製した。

精製 1 - オクテンを 4 3 5 . 9 g / 分の速度で供給した。助触媒溶液は 3 8 : 1 0 0 0 の比率の A l E t<sub>3</sub> - ヘプタンおよび 1 - オクテンとした。触媒懸濁液は 5 . 9 : 1 0 , 0 0 0 の比率の L y n x™ 7 1 5 触媒および精製 1 - オクテンとし、これを 2 5 . 3 g / 分の速度で S T R に供給した。反応開始後 8 0 分の時点から急冷した反応混合物の試料を 3 0 分ごとに採取した。

各試料について、揮発性成分を除去し、ポリマーの I . V . を測定した。結果を表 3 に示す。

20

表3

時間(分)	80	110	140	170	200	230
I. V. (dL/g)	1. 44	1. 33	1. 23	1. 28	1. 27	1. 24

平均 I . V . は、標準偏差 0 . 0 8 で 1 . 3 0 ± 0 . 0 8 d L / g ( 9 5 % 信頼限界 ) であった。このことから、反応混合物温度を比較的一定に保つ場合に、S T R において担持 Z N 触媒を用いて生成したポリオクテンの I . V . を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。

## 実施例 4

30

1 - オクテンの代わりに 1 - ヘキセンを用いたことの他、いくつか変更を施した以外は、実施例 3 の手順に従ってポリヘキセンを調製した。

助触媒溶液は、2 5 % A l E t<sub>3</sub> - ヘプタンの精製 1 - ヘキセン中の 7 3 : 1 0 0 混合物とした。触媒懸濁液は、L y n x™ 9 0 0 すなわちヘキサン中の 1 9 . 6 % 固体スラリー未担持 T i C l<sub>3</sub> ( C a t a l y s t R e s o u r c e s I n c . ) と別のヘキサンとの 1 2 3 . 3 : 1 0 , 0 0 0 混合物とした。

精製 1 - ヘキセン(速度 4 1 6 . 6 g / 分)、助触媒溶液(速度 6 . 3 1 g / 分)および触媒懸濁液(速度 2 9 . 3 0 g / 分)を S T R に供給した。予加熱温度および 5 力所の温度をいずれも約 5 5 ℃ に維持した。反応を約 9 6 時間継続させた。急冷した反応混合物を 1 8 個の容器に回収し、各容器から試料を採取した。

40

各試料について、揮発性成分を除去してポリマーの I . V . を測定した。結果を表 4 に示す。

表 4

試料 No.	I. V. (dL/g)
1	2. 45
2	2. 48
3	2. 36
4	2. 35
5	2. 29
6	2. 38
7	2. 31
8	2. 31
9	2. 34
10	2. 37
11	2. 38
12	2. 39
13	2. 38
14	2. 37
15	2. 37
16	2. 37
17	2. 39
18	2. 38

10

20

平均 I . V . は、標準偏差 0 . 0 5 で 2 . 3 7 ± 0 . 0 2 d L / g ( 9 5 % 信頼限界 ) であった。このことから、反応混合物温度を比較的一定に保つ場合に、S T R において担持 Z N 触媒を用いて生成したポリヘキセンの I . V . を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。

#### 実施例 5

いくつか些細な変更を施した以外は、実施例 3 の手順に従ってポリオクテンを調製した。助触媒溶液は、2 4 7 : 1 0 0 0 の比率の A l E t<sub>3</sub> - ヘプタンおよび精製 1 - オクテンとした。触媒懸濁液は、7 3 . 1 : 1 0 , 0 0 0 の比率の L y n x<sup>TM</sup> 9 0 0 触媒およびヘキサンとした。

精製 1 - オクテン（速度 4 4 3 . 9 g / 分）、助触媒溶液（速度 5 . 3 6 g / 分）および触媒懸濁液（速度 2 5 . 3 0 g / 分）を S T R に供給した。反応を 1 2 0 時間継続させた。急冷した反応混合物を 2 3 個の容器に回収し、各容器から試料を採取した。

各試料について、揮発性成分を除去してポリマーの I . V . を測定した。結果を表 5 に示す。

表5

試料 No.	I. V. (dL/g)
1	2. 62
2	2. 48
3	2. 63
4	2. 64
5	2. 59
6	2. 55
7	2. 48
8	2. 43
9	2. 59
10	2. 65
11	2. 47
12	2. 52
13	2. 55
14	2. 53
15	2. 57
16	2. 52
17	2. 49
18	2. 49
19	2. 54
20	2. 64
21	2. 47
22	2. 47
23	2. 55

平均 I. V. は、標準偏差 0.06 で 2.54 dL/g であった。このことから、反応混合物温度を比較的一定に保つ場合に、STRにおいて未担持ZN触媒を用いて生成したポリオクテンの I. V. を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。

#### 実施例 6

いくつか変更を施した以外は、実施例 5 の手順に従ってポリオクテンを調製した。助触媒蒸気中の精製 1-オクテンに対する AlEt<sub>3</sub>-ヘプタンの比率を 86 : 1000 とした。触媒混合物中のヘキサンに対する Lyndon™ 900 触媒の比率を 62.2 : 10,000 とした。精製 1-オクテンを 435.9 g / 分の速度で供給し、助触媒溶液を 8.63 g / 分の速度で供給した。予加熱温度を 40 にし、STR セクションの温度については、No. 1 を 40、No. 2 を 50、No. 3 を 60、No. 4 を 70、No. 5 を 70 とした。

反応 250 分間継続させ、急冷した反応混合物の試料 6 つを 30 分間隔で採取した。各試料について、揮発性成分を除去してポリマーの I. V. を測定した。結果を表 6 に示す。

表6

時間 (分)	100	130	160	190	220	250
I. V. (dL/g)	3. 10	3. 15	2. 98	3. 14	3. 06	3. 04

平均 I. V. は、標準偏差 0.06 で 3.08 ± 0.07 dL/g (95% 信頼限界) であった。このことから、反応混合物温度が一様に制御された状態で（ここでは 40 から

70 ) 上昇する場合に、S T Rにおいて未担持Z N触媒を用いて生成したポリオクテンのI . V . を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。

#### 実施例 7

いくつか変更を施した以外は、実施例 5 の手順に従ってポリオクテンを調製した。

助触媒溶液は、22 : 1000 の比率のA1E<sub>t</sub><sub>3</sub>-ヘプタンおよび精製1-オクテンとした。触媒懸濁液は、56.3 : 10,000 の比率のLynn<sup>TM</sup>900触媒およびヘキサンとした。精製1-オクテンを435.9 g / 分の速度で供給し、助触媒溶液を13.41 g / 分の速度で供給した。

反応を250分間継続させ、供給開始時から53分後からはじめて様々なタイミングで試料8つを採取した。

各試料について、揮発性成分を除去して残りのポリマーのI . V . を測定した。結果を表7に示す。

表7

時間(分)	I. V. (dL/g)
53	3. 37
83	3. 40
113	3. 29
143	3. 51
173	3. 44
203	3. 41
233	3. 51
248	3. 48

平均I . V . は、標準偏差0.08で3.43±0.07 dL / g (95%信頼限界)であった。このことから、反応混合物温度を比較的一定に保つ場合に、S T Rにおいて未担持Z N触媒を用いて生成した、比較的高MWのポリオクテンのI . V . を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。

#### 実施例 8

いくつか変更を施した以外は実施例 2 の手順に従ってポリオクテンを調製した。

25%固体A1E<sub>t</sub><sub>3</sub>ヘプタンと精製1-オクテンとの助触媒溶液を21 : 1000 の比率で混合し、触媒懸濁液は58.4 : 10,000 の比率のLynn<sup>TM</sup>900触媒およびヘキサンとした。予加熱温度および5カ所の温度をいずれも約40°にした。

反応を約280分間継続させた。反応開始後60分の時点から急冷した反応混合物の試料6つを様々なタイミングで採取した。

各試料について、揮発性成分を除去し、ポリマーのI . V . を測定した。結果を表8に示す。

表8

時間(分)	60	120	185	255	275
I. V. (dL/g)	4. 85	4. 78	4. 62	4. 70	4. 55

平均I . V . は、標準偏差0.12で4.70±0.15 dL / g (95%信頼限界)であった。このことから、反応混合物温度を比較的一定に保つ場合に、S T Rにおいて未担持Z N触媒を用いて生成した、高MWのポリオクテンのI . V . を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。

#### 実施例 9

10 LのS T Rの代わりに押出機を用いたことの他、いくつか変更を施した以外は、実施例 2 の手順に従ってポリオクテンを調製した。

10

20

30

40

50

助触媒溶液は、12.9 : 1000の比率のAlEt<sub>3</sub>-ヘプタンおよび精製1-オクテンとした。触媒懸濁液は、79.7 : 10,000の比率のLynx<sup>TM</sup>715触媒および精製1-オクテンとした。精製1-オクテン(速度138.8g/分)、助触媒溶液(速度24.0g/分)および触媒懸濁液(速度41.9g/分)を圧力供給し、混合し、得られた混合物を予加熱なしで押出機の第1のセクションに直接供給した。蠕動ポンプを使用して触媒懸濁液を上記第1のセクションにポンプ供給した。モノマー-助触媒溶液と触媒懸濁液とが上記のセクションのスクリュー要素上で合流するようにして二軸入口を使用した。

押出機の各領域の温度を約45℃に設定した。押出機セクションの温度プローブは反応混合物の温度が設定点付近で制御されていることを示していた。押出機スクリュー速度を511 rpmに設定した。これによって滞留時間は約8.5分となった。急冷液は使用しなかった。

反応を215分間継続させた。反応開始後85分の時点からはじめて様々なタイミングで試料8つを採取した。

各試料について、揮発性成分を除去してポリマーのI.V.を測定した。結果を表9に示す。

表9

時間(分)	85	119	153	188
I.V.(dL/g)	1.69	1.67	1.71	1.65

10

20

平均I.V.は、標準偏差0.03で1.68±0.04 dL/g(95%信頼限界)であった。このことから、反応混合物温度を比較的一定に保つ場合に、押出機において担持ZN触媒を用いて生成したポリオクテンのI.V.を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。

#### 実施例10

いくつか些細な変更を施した以外は、実施例9の手順に従ってポリオクテンを調製した。助触媒溶液は、2.3 : 1000の比率のAlEt<sub>3</sub>-ヘプタンおよび精製1-オクテンとした。触媒懸濁液は、26.8 : 1,000の比率のLynx<sup>TM</sup>715触媒および精製1-オクテンとした。精製1-オクテン(速度25.6g/分)、助触媒溶液(速度49.1g/分)および触媒懸濁液(速度48.1g/分)を押出機に供給した。

85℃に維持したセクション14および170℃に維持したセクション15以外、押出機の各セクションの温度を約50℃に維持した。押出機の終端部分付近において、シャフト上のスクリュー構成は高速ピッチスクリュー要素と低速ピッチスクリュー要素の両方を有するものであった。真空ポートを最終セクションの上に設け、ギアポンプを使用して押出物をポンプ供給した。

Irganox<sup>TM</sup>1076酸化防止剤(ノースカロライナ州GreensboroのCiba-Geigy Corp.)および精製1-オクテンの137.3:1000混合物からなる安定剤溶液を5g/分の速度で蠕動領域に供給した。揮発性成分の大部分を真空ポートで除去した。

30

40

反応を208分間継続させた。反応開始後49分の時点からはじめて様々なタイミングで試料8つを採取した。

各試料について、残りの揮発性成分を除去してポリマーのI.V.を測定した。結果を表10に示す。

表10

時間(分)	49	74	98	123	148	172	197
I.V. (dL/g)	2.73	2.73	2.95	2.95	3.07	3.04	3.10

平均I.V.は、標準偏差0.15で2.948±0.15 dL/g(95%信頼限界)

50

であった。このことから、最後の2領域以外で反応混合物温度を比較的一定に保つ場合に、押出機において担持ZN触媒を用いて生成したポリオクテンのI.V.を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。

### 実施例11

助触媒溶液および触媒懸濁液用のモノマー供給材料および希釈剤の両方に1-オクテンの代わりに1-ヘキセンを使用したことの他、いくつか些細な変更を施した以外は、実施例9の手順に従ってポリヘキセンを調製した。

助触媒溶液は、10.2:1000の比率のAlEt<sub>3</sub>-ヘプタンおよび精製1-ヘキセンとした。触媒懸濁液は、62.8:10,000の比率のLynton<sup>TM</sup>715触媒および精製1-ヘキセンとした。精製1-ヘキセン(速度92.5g/分)、助触媒溶液(速度22.4g/分)および触媒懸濁液(速度39.3g/分)を押出機に供給した。  
10

押出機のスクリュー速度を40rpmに設定した。これによって、滞留時間は約10.7分となった。

反応を235分間継続させた。反応開始後21分の時点からはじめて様々なタイミングで試料8つを採取した。

各試料について、揮発性成分を除去して残りのポリマーのI.V.を測定した。結果を表11に示す。

表11

時間(分)	I.V.(dL/g)
21	1.60
32	1.63
43	1.69
53	1.71
64	1.66
85	1.63
107	1.57
128	1.53
149	1.52
170	1.51
193	1.50
213	1.48
234	1.47

平均I.V.は、標準偏差0.08で1.58±0.05dL/g(95%信頼限界)であった。このことから、反応混合物温度を比較的一定に保つ場合に、押出機において担持ZN触媒を用いて生成したポリヘキセンのI.V.を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。  
20

### 実施例12

いくつか些細な変更を施した以外は、実施例11の手順に従ってポリヘキセンを調製した。  
40

助触媒溶液は、8.6:1000の比率のAlEt<sub>3</sub>-ヘプタンおよび精製1-ヘキセンとした。触媒懸濁液は、70.7:10,000の比率のLynton<sup>TM</sup>715触媒および精製1-ヘキセンとした。精製1-オクテン(速度99.3g/分)、助触媒溶液(速度19.9g/分)および触媒懸濁液(速度34.9g/分)を押出機に供給した。

反応を300分間継続させた。反応開始後43分の時点からはじめて様々なタイミングで試料8つを採取した。

各試料について、揮発性成分を除去してポリマーのI.V.を測定した。結果を表12に示す。

表 1 2

時間(分)	43	85	128	170	213	256
I. V. (dL/g)	2. 57	2. 54	2. 26	2. 39	2. 46	2. 40

平均 I. V. は、標準偏差 0.11 で  $2.44 \pm 0.12$  dL/g (95% 信頼限界) であった。このことから、反応混合物温度を比較的一定に保つ場合に、押出機において担持 ZN触媒を用いて生成したポリヘキセンの I. V. を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。

#### 実施例 1 3

いくつか些細な変更を施した以外は、実施例 1 2 の手順に従ってポリヘキセンを調製した 10。

助触媒溶液は、8.4 : 1000 の比率の AlEt<sub>3</sub>-ヘプタンおよび精製 1-ヘキセンとした。触媒懸濁液は、83.2 : 10,000 の比率の Lynx<sup>TM</sup> 715 触媒および精製 1-ヘキセンとした。押出機の各領域の温度を約 40 に維持した。反応を 300 分間継続させた。反応開始後 43 分の時点からはじめて様々なタイミングで試料 8 つを採取した。

各試料について、揮発性成分を除去してポリマーの I. V. を測定した。結果を表 1 3 に示す。

表 1 3

時間(分)	43	85	128	170	213	256
I. V. (dL/g)	2. 69	2. 65	2. 68	2. 77	2. 53	2. 67

平均 I. V. は、標準偏差 0.08 で  $2.67 \pm 0.08$  dL/g (95% 信頼限界) であった。このことから、反応混合物温度を比較的一定に保つ場合に、押出機において担持 ZN触媒を用いて生成したポリヘキセンの I. V. を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。

#### 実施例 1 4

いくつか些細な変更を施した以外は、実施例 9 の手順に従ってコポリ(オクテン-プロピレン)を調製した。

モノマー供給材料は、水および酸素濃度を 1 ppm 未満にするために Matheson<sup>TM</sup> ガス生成装置型番 6406A (ペンシルバニア州 Montgomeryville の Matheson Gas Products, Inc.) を通した、精製 1-オクテンおよび精製液状プロピレン (Matheson Gas Prods.) の 90 : 10 混合物からなるものとした。精製 1-オクテンを仕込んだシリンドラに圧力下 (液状のまま維持するため 618 kPa より高い圧力) でプロピレンを添加し、これらをシリンドラ内で約 1 分間震盪してモノマー混合物を形成した。

助触媒溶液は、6.9 : 1000 の比率の AlEt<sub>3</sub>-ヘプタンおよび精製 1-オクテンとした。触媒懸濁液は、42.4 : 10,000 の比率の Lynx<sup>TM</sup> 715 触媒および精製 1-オクテンとした。スクリュー速度を 25 rpm に設定 (滞留時間は約 17.1 分になる) し、押出機においてポリマープラグが形成されるまで、精製 1-オクテン (速度 27.6 g / 分)、助触媒溶液 (速度 26.9 g / 分) および触媒懸濁液 (速度 47.1 g / 分) を約 20 分間押出機に供給した。次に、同一の供給速度で精製 1-オクテン供給材料を精製モノマー混合物に交換した。

押出機の各領域の温度を約 30 に維持した。反応を 136 分間継続させた。反応開始後 34 分の時点からはじめて様々なタイミングで試料 8 つを採取した。

各試料について、揮発性成分を除去してポリマーの I. V. を測定した。結果を表 1 4 に示す。

表14

時間(分)	34	68	102	136
I. V. (dL/g)	3. 05	2. 83	2. 89	2. 93

平均I.V.は、標準偏差0.09で $2.93 \pm 0.15$  dL/g (95%信頼限界)であった。このことから、反応器反応混合物温度を比較的一定に保つ場合に、押出機において担持ZN触媒を用いて生成したコポリ(オクテン-プロピレン)のI.V.を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。

## 実施例15

いくつか変更を施した以外は実施例11の手順に従ってポリヘキセンを調製した。 10

10LのSTRの出力が可撓性ホースを用いて押出機の第1セクションに供給されるよう に2種類の反応器をタンデム使用した。1.8:1000の比率のA1Et<sub>3</sub>-ヘプタン および精製1-ヘキセン(速度10.1g/分)からなる助触媒溶液と、1.8:10,000(速度25.8g/分)の比率のLynx™715触媒および精製1-ヘキセンからなる触媒懸濁液とを、精製1-ヘキセン(速度146.7g/分)と一緒にSTRに供給した。各セクションの温度を45℃に維持した。シャフト速度は200rpmとした。 反応混合物のSTR内での滞留時間は約50分であった。

送り出されてくる反応混合物を、46.7:1000の比率のA1Et<sub>3</sub>-ヘプタンおよび精製1-ヘキセン(速度22.4g/分)からなる助触媒溶液と、80.6:10,000(速度37.9g/分)の比率のLynx™715触媒および精製1-ヘキセンからなる触媒懸濁液と一緒に、可撓性ホース接続を介してすみやかに押出機の第1領域に供給した。押出機の各セクションの温度を約45℃に維持した。押出機スクリュー速度を51 rpmに設定した。これによって、滞留時間は約8.4分となった。 20

反応を205分間継続させた。反応混合物を押出機に供給しはじめて35分後からはじめて様々なタイミングで試料を採取した。各試料について、揮発性成分を除去してポリマーのI.V.を測定した。結果を表15に示す。

表15

時間(分)	35	69	103	135	169	203
I. V. (dL/g)	1. 11	1. 02	1. 04	1. 09	1. 08	1. 09

平均I.V.は、標準偏差0.03で $1.07 \pm 0.04$  dL/g (95%信頼限界)であった。このことから、STRおよび押出機の両方の反応混合物温度を比較的一定に保つ場合に、STR-押出機の組み合わせにおいて担持ZN触媒を用いて生成したポリヘキセンのI.V.を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。 30

## 実施例16

いくつか些細な変更を施した以外は、実質的に実施例2の手順に従ってコポリ(オクテン-ヘキセン)を調製した。

モノマー供給材料は、第1のセクションに供給される精製1-オクテンモノマー供給材料と第2のセクションの下流端に供給される精製1-ヘキセンモノマー供給材料とで構成されたものであった。 40

助触媒溶液は、121:1000の比率の25%A1Et<sub>3</sub>-ヘプタンおよび精製1-ヘキセンモノマーとした。触媒懸濁液は、61.4:10,000の比率のLynx™90触媒およびヘキサンとした。精製1-ヘキセンモノマー(速度170.9g/分)、精製1-オクテンモノマー(速度56.9g/分)、助触媒溶液(速度12.6g/分)および触媒懸濁液(速度25.8g/分)をSTRに供給した。

予加熱温度および5カ所のセクションの温度を全て約55℃に制御した。反応を150分間継続させ、急冷した反応混合物の試料を反応開始後45分の時点からはじめて5回採取した。

各試料について、揮発性成分を除去してポリマーのI.V.を測定した。結果を表16に示す。 50

表16

時間(分)	45	60	100	130	150
I. V. (dL/g)	2. 32	2. 41	2. 39	2. 23	2. 24

平均I.V.は、標準偏差0.08で $2.32 \pm 0.05$  dL/g (95%信頼限界)であった。このことから、反応混合物温度を比較的一定に保つ場合に、担持ZN触媒を用いて生成したコポリ(オクテン-ヘキセン)のI.V.を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。

#### 実施例17

いくつか些細な変更を施した以外は、実質的に実施例15の手順に従ってコポリ(オクテン-プロピレン)を調製した。10

モノマー供給材料は、1-オクテンモノマーと精製液体プロピレンモノマーとの81.8 : 18.2混合物とした。助触媒溶液は、0.9 : 83.1 : 16.0の比率のA1Et<sub>3</sub>-ヘプタン、精製1-オクテンモノマーおよびポリプロピレンとした。触媒懸濁液は、42.6 : 10,000の比率のLynx<sup>TM</sup>715触媒および精製1-オクテンモノマーとした。精製モノマー混合物(速度20.9g/分)、助触媒溶液(速度33.2g/分)および触媒懸濁液(速度46.9g/分)をSTRに供給した。

反応を136分間継続させ、試料を反応開始後34分の時点からはじめて様々なタイミングで採取した。

各試料について、揮発性成分を除去してポリマーのI.V.を測定した。結果を表17に示す。20

表17

時間(分)	34	68	102	136
I. V. (dL/g)	1. 28	1. 36	1. 38	1. 39

平均I.V.は、標準偏差0.05で $1.35 \pm 0.05$  dL/g (95%信頼限界)であった。このことから、反応混合物温度を比較的一定に保つ場合に、担持ZN触媒を用いて生成したコポリ(オクテン-プロピレン)コポリマーのI.V.を経時的に見てかなり安定して維持できたことが分かる。

#### 実施例18

いくつか些細な変更を施した以外は、実質的に実施例8の手順に従ってポリオクテンを調製した。30

モノマー供給材料は、第1のセクションに供給される精製1-オクテンモノマー供給材料で構成されたものであった。まず、助触媒溶液は、31 : 1000の比率の25%A1Et<sub>3</sub>-ヘプタンおよび精製1-オクテンモノマーとした。触媒懸濁液は、26.0 : 10,000の比率のLynx<sup>TM</sup>900触媒およびヘキサンとした。予加熱温度および5力所の領域の温度を全て約70℃にした。モノマー、助触媒溶液、触媒懸濁液、急冷液の流量は、それぞれ193.1g/分、17.9g/分、27.5g/分、10g/分とした。反応を125分間継続させ、この間に急冷した反応混合物の試料6つを反応開始後50分の時点からはじめて異なるタイミングで採取した。

採取直後、モノマー流量を202.0g/分まで増し、助触媒流量を8.9g/分まで落とした。反応開始時から235分経過するまで、反応をさらに110分間継続した。110分の間に、異なるタイミングで急冷した混合物の試料8つを採取した。反応器の滞留時間は30分であったため、反応開始から155分までの間に採取された試料は第1の条件下で生成されたポリマー、155分以後に採取された試料は第2の条件下で生成されたポリマーであった。40

各試料について、揮発性成分を除去してポリマーのI.V.を測定した。結果を表18に示す。

表18

時間(分)	I. V. (dL/g)
50	2. 58
65	2. 43
80	2. 43
95	2. 40
110	2. 39
125	2. 39
140	2. 38
155	2. 43
170	3. 13
185	3. 29
200	3. 02
215	2. 91
225	2. 97
235	3. 04

10

最初の8つの試料の平均I.V.は、標準偏差0.06で2.43(0.05dL/g)(95%信頼限界)であった。(初期目標I.V.は2.4dL/gであった。)最後の6つの試料の平均I.V.は、標準偏差0.13で3.06(0.14dL/g)(95%信頼限界)であった。(第2の目標I.V.は3.1dL/gであった。)このことから、STRにおいて未担持ZN触媒を使用して生成されたポリオクテンのI.V.は、稼働条件を変えることで制御的に変更可能であることが分かる。この制御は、比較的短時間(すなわち、反応器の5滞留時間よりもかなり短い時間)のうちに達成され、長い時間維持可能である。

20

まとめると、上記の実施例からSTRおよび押出機を使用して、予め定められたI.V.(すなわちMW)のホモポリマーおよびコポリマーを(1-アルケンから)生成できるということが分かった。実施例を以下のようにまとめることができる。

実施例 No.	目標 I. V.	モノマー	触媒	反応器	温度 プロファイル
1	0. 6	C <sub>8</sub>	M	10	平坦
2	1. 0	C <sub>8</sub>	SZ	10	平坦
3	1. 3	C <sub>8</sub>	SZ	20	平坦
4	2. 4	C <sub>6</sub>	UZ	20	平坦
5	2. 5	C <sub>8</sub>	UZ	20	平坦
6	3. 0	C <sub>8</sub>	UZ	20	上昇
7	3. 5	C <sub>8</sub>	UZ	20	平坦
8	4. 7	C <sub>8</sub>	UZ	10	平坦
9	1. 7	C <sub>8</sub>	SZ	E	平坦
10	2. 8	C <sub>8</sub>	SZ	E	平坦
11	1. 6	C <sub>6</sub>	SZ	E	平坦
12	2. 4	C <sub>6</sub>	SZ	E	平坦
13	2. 7	C <sub>6</sub>	SZ	E	平坦
14	2. 9	C <sub>8</sub> /C <sub>3</sub>	SZ	E	平坦
15	1. 4	C <sub>6</sub>	SZ	10/E	平坦
16	2. 3	C <sub>6</sub> /C <sub>8</sub>	UZ	10	平坦
17	1. 0	C <sub>8</sub> /C <sub>3</sub>	SZ	E	平坦
18	2. 4/3. 1	C <sub>8</sub>	UZ	10	平坦

M=メタロセン触媒系

S Z =担持 Z N触媒系

U Z =未担持 Z N触媒系

1 0 = 1 0 L の S T R

2 0 = 2 0 L の S T R

E=押出機

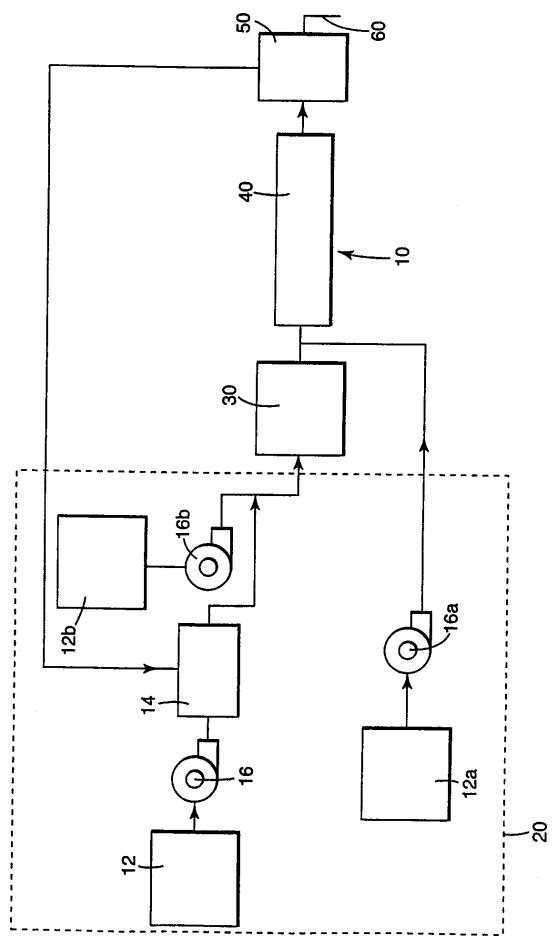
1 0 / E = 1 0 L の S T R のすぐ後ろに押出機

本発明の趣旨および範囲を逸脱することのない様々な修正および変更が可能であることは当業者間で明らかであろう。本発明は上記の一例としての実施例に限定されるものではない。

10

20

30



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ファーガソン , ロバート・ダブリュー  
アメリカ合衆国55119ミネソタ州メイプルウッド、スタイルウォーター・アベニュー2360番
- (72)発明者 パリー , イー・ヘルドマン  
アメリカ合衆国55016ミネソタ州コティジ・グローブ、イースト・ポイント・ダグラス・ロード・サウス10176番
- (72)発明者 ディークマン , ティモシー・ジェイ  
アメリカ合衆国55092ミネソタ州ワイオミング、トゥーハンドレッドセブンティサード・ストリート 5525番
- (72)発明者 マイストロビッチ , アンソニー・アール  
アメリカ合衆国55125ミネソタ州ウッドベリー、ウェックスフォード・ウェイ1599番
- (72)発明者 ヒギンズ , ジェイムズ・エイ  
アメリカ合衆国55402ウィスコンシン州 リバー・フォールズ、エバーグリーン・ドライブ 1465番
- (72)発明者 ゲールセン , マーク・ディ  
アメリカ合衆国55121ミネソタ州イーガン、プレーリー・リッジ・ロード4123番

審査官 小出 直也

- (56)参考文献 特開平07-216013(JP,A)  
特開昭62-295902(JP,A)  
特開昭61-130314(JP,A)  
米国特許第03035040(US,A)  
米国特許第02894824(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00 - 2/60  
C08F 6/00 - 246/00