

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4204099号
(P4204099)

(45) 発行日 平成21年1月7日(2009.1.7)

(24) 登録日 平成20年10月24日(2008.10.24)

(51) Int.Cl.	F 1
C08F 2/38	(2006.01) C08F 2/38
C08F 2/00	(2006.01) C08F 2/00 A
C08F 2/01	(2006.01) C08F 2/01
C08F 4/648	(2006.01) C08F 4/648
C08F 10/00	(2006.01) C08F 10/00 510

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平10-187482
(22) 出願日	平成10年7月2日(1998.7.2)
(65) 公開番号	特開平11-71415
(43) 公開日	平成11年3月16日(1999.3.16)
審査請求日	平成17年6月14日(2005.6.14)
(31) 優先権主張番号	19728141.9
(32) 優先日	平成9年7月2日(1997.7.2)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	505385620 バーゼル、ポリオレフィン、イタリア、ソシエタ、ア、レスポンサビリタ、リミタータ イタリア、I-20124、ミラノ、ヴィア、ペルゴレシ、25
(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明
(72) 発明者	マイノルフ、ケルスティング ドイツ、67435、ノイシュタット、イン、デア、アーヘン、26
(72) 発明者	ゲラルト、ルツ ドイツ、64295、ダルムシュタット、ホルツホーフアレー、28

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】チーグラー／ナッタ触媒組成物によるC2-C8アルカ-1-エンの重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも2個の反応器を包含する反応器カスケード中において、チーグラー／ナッタ触媒組成物により、C₂-C₈の1-アルケンを重合させる方法であって、

さらに上流に单一もしくは複数の反応器が接続されてもよい反応器R_A中において、C₂-C₈の1-アルケンの単独重合体もしくは共重合体が製造され、

重合反応混合物が、この反応器R_Aから排出されて、次段反応器R_Bに移送され、

この反応器R_Bおよびそれ以降に接続されてもよい他の反応器中の重合が、触媒活性を制御するための液状の制御剤、もしくは溶解された制御剤の存在下に行なわれ、

この制御剤が、反応器R_AとR_Bを接続する移送手段の前半部分において、重合反応混合物に添加されることを特徴とする方法。 10

【請求項2】

プロピレンの単独重合体および／または共重合体を製造することを特徴とする、請求項1の方法。

【請求項3】

チーグラー／ナッタ触媒組成物が、担体として、5から200μmの平均粒径、1から20μmの一次粒子中央粒径値、および0.1から20μmの平均径を有しておりかつ粒子全体に対して5から30%を占める巨視的容積割合を占める孔隙、条溝を有する無機酸化物を含有することを特徴とする、請求項1または2の方法。

【請求項4】

反応器 R_Bにおける重合が気相で行なわれることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 5】

攪拌器により運動状態に維持される重合体微細粉床をそれぞれ具備する複数の気相反応器から成るカスケード中において重合を行なうことを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 6】

反応器 R_Aで得られた重合体が、未反応単量体および依然活性のチーグラー／ナッタ触媒組成と共に、バッチ式で反応器 R_Aから排出され、第 2 反応器 R_Bに移送され、制御剤が反応器 R_Aと R_Bを接続する移送手段に連続的に計量、給送されることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項の方法。 10

【請求項 7】

制御剤が活性水素を含有する化合物であることを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 8】

制御剤が C₂ - C₈ のアルカノールであることを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 9】

2 またはそれ以上の重合段階を有し、
プロピレンの単独重合体または 15 重量 %までの炭素原子数が 8 までである他の 1 - アルケンとの共重合体を、まず第 1 重合段階で製造し、 20

次いで第 2 段階において、この重合体上に、15 から 80 重量 %のエチレンを包含し、さらに他の C₄ - C₈ - 1 - アルケンを包含していてもよいプロピレン / エチレン共重合体を重合させ、

第 1 重合段階の最後の反応器が R_A であり、

第 2 重合段階の最初の反応器が R_B であることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 10】

それが少なくとも 1 個の移送手段で相互に接続されており、カスケード形態に配置されている複数の反応器中において、チーグラー／ナッタ触媒組成物により、C₂ - C₈ の 1 - アルケンを重合させる装置であって、 30

重合体、未反応単量体および依然活性のチーグラー／ナッタ触媒組成成分を含有する重合反応混合物が、1 個の反応器から排出され、上記移送手段を経て次段反応器に移送されるようになっており、

前記移送手段の少なくとも 1 個が、液状の制御剤または溶解された制御剤を添加するための計量給送手段を具備し、かつその計量給送手段が、移送手段の前半部分に配置されていることを特徴とする装置。

【請求項 11】

複数の反応器が気相反応器であり、それぞれの反応器が攪拌器により運動状態に維持される重合体微細粉床を具備することを特徴とする、請求項 10 の装置。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも 2 個の反応器を包含する反応器カスケード中において、チーグラー／ナッタ触媒組成物により、C₂ - C₈ の 1 - アルケンを重合させる方法であって、さらに上流に单一もしくは複数の反応器が接続されていてもよい反応器 R_A 中において、C₂ - C₈ の 1 - アルケンの単独重合体もしくは共重合体が製造され、重合反応混合物が、この反応器 R_A から排出されて、次段反応器 R_B に移送され、この反応器 R_B およびそれ以後に接続されていてもよい他の反応器中の重合が、触媒活性を制御するための液状の、もしくは溶解された制御剤の存在下に行なわれることを特徴とする方法に関する。 50

【0002】

本発明は、さらに本発明方法により、C₂ - C₈ の 1 - アルケンを重合させるための装置に関する。

【0003】**【従来の技術】**

C₂ - C₈ - 1 - アルケンの重合体は、液相重合、懸濁液重合によっても、また気相重合によっても製造され得る。生成する固体状重合体は、気体状反応混合物から容易に分離され得るので、次第に気相重合法が主流になりつつある。この重合は、一般的に、チタン含有固体組成成分、有機アルミニウム化合物および有機シラン化合物を含有するチーグラー／ナッタ触媒組成物の使用下に行なわれる (E P - B 4 5 9 7 7、E P - A 1 7 1 2 0 0、U S - A 4 8 5 7 6 1 3、同 5 2 8 8 8 2 4)。 10

【0004】

C₂ - C₈ - 1 - アルケンの重合体は、その単独重合体、共重合体およびブロックないしインパクト共重合体を包含する。この最後の重合体は、一般にC₂ - C₈ - アルカ - 1 - エンの異なる単独重合体もしくは共重合体の混合物であって、ことに良好なインパクト強さ(衝撃強さ)を有する。これらの重合体は、通常、少なくとも2個の反応器を直列接続して成る反応器カスケード中において、しばしば2工程以上を包含する方法で製造される。第1反応器で得られた重合体は、未だ活性のチーグラー／ナッタ触媒組成成分の存在下に、第2反応器に移送され、この重合体上に新らたな单量体を重合させる。

【0005】

反応器カスケード中におけるC₂ - C₈ - 1 - アルケンのある種の重合体の製造、ことに15から80重量%のエチレンを含有するプロピレン／エチレン共重合体を20重量%以上包含するポリプロピレンブロック共重合体の製造においては、重合体粒子の塊体、凝集体の形成、反応器壁面における積層、堆積物の形成、反応器の閉塞などがしばしば認められる。これらは、重合の間における温度および反応の制御を困難ならしめ、それぞれの場合の反応の制御を確保するため、反応混合物の流動時間を短縮せざるを得なくなるが、この時間短縮は準備時間の延長、従ってコストの増大をもたらし、目的物、ことに上述共重合体の製造全体に悪影響を及ぼす。 20

【0006】

U S - A 4 7 3 9 0 1 5 号明細書、D E - A 4 1 1 9 3 4 5 号、同 4 4 3 2 7 9 8 号公報は、触媒活性を制御するアルカノールのような化合物の使用により、被覆、堆積物の成形を実質的に軽減するプロピレン／エチレン共重合体の製造方法を開示している。上記米国特許4739015号明細書の方法においては、触媒活性制御剤は、第2重合工程において、そのまま、または溶媒、ことに気体で希釈して、重合反応混合物に添加される。また上記独国公開4119345号および4432798号公報の方法においては、アルカノールは、第2重合段階の反応混合物に直接的に添加される。しかしながら、これら公知方法では、被覆層、堆積物の形成は完全には阻止され得ない。 30

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

そこで本発明の目的は、上述した従来方法の欠点を回避、克服し、重合体粒子の凝集および被覆層、堆積物形成を軽減しまたは完全に阻止する方法を提供することである。 40

【0008】**【課題を解決するための手段】**

しかるに、この目的は、少なくとも2個の反応器を包含する反応器カスケード中において、チーグラー／ナッタ触媒組成物により、C₂ - C₈ の 1 - アルケンを重合させる方法であって、さらに上流に单一もしくは複数の反応器が接続されていてもよい反応器R_A中において、C₂ - C₈ の 1 - アルケンの単独重合体もしくは共重合体が製造され、重合反応混合物が、この反応器R_Aから排出されて、次段反応器R_Bに移送され、この反応器R_Bおよびそれ以降に接続されていてもよい他の反応器中の重合が、触媒活性を制御するための液状の制御剤、もしくは溶解された制御剤の存在下に行なわれ、この制御剤が、反応器 50

R_A と R_B を接続する移送手段の前半部分において、重合反応混合物に添加されることを特徴とする方法により達成され得ることが、本発明者らにより見出された。

【0009】

ことに本発明方法において使用され得る $C_2 - C_8 - 1$ -アルケンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンであって、ことにエチレン、プロピレン、1-ブテンの使用が有利である。本発明方法は、 $C_2 - C_8 - 1$ -アルケンの単独重合体、その共重合体、ことに30重量%までの炭素原子を8個まで有する他の1-アルケンとの共重合体を製造するのに適する。ここで共重合体と称するのは、ランダム共重合体のほかに、ブロック共重合体ないしインパクト共重合体を含む。

10

【0010】

本発明方法は、原則として、2以上の工程を有する重合方法、すなわち異なる特性を有する重合体がもたらされるように、重合条件が工程を規制する方法に使用される。これは、単独重合体またはランダム共重合体の場合、例えば分子量の問題、すなわち分子量分布を広くするために、各工程において異なる分子量の重合体が製造されることである。各工程において異なる単量体ないし单量体混合物を重合するのが好ましい。これは、通常、ブロック共重合体ないしインパクト共重合体に通ずる。

【0011】

本発明方法は、ことにプロピレンの単独重合体、またはプロピレンと、炭素原子数が8以下の、30重量%までの他の1-アルケンとの共重合体の製造に適する。この場合のプロピレン共重合体は、ランダム共重合体またはブロックもしくはインパクト共重合体である。プロピレン共重合体がランダム構造の場合、これは一般的に15重量%まで、ことに6重量%までの他の1-アルケン、好ましくはエチレン、1-ブテンまたはエチレンと1-ブテンの混合物を包含する。

20

【0012】

プロピレンのブロックないしインパクト共重合体は、第1段階において、プロピレン単独重合体または15重量%まで、ことに6重量%までの、炭素原子数が8以下の他の1-アルケンとのプロピレンランダム共重合体が製造され、次いで第2段階において、15から80重量%のエチレンを包含するプロピレン/エチレン共重合体が上記単独重合体ないし共重合体上で重合せしめられて成る重合体であって、このプロピレン/エチレン共重合体は、さらに他の $C_4 - C_8 - 1$ -アルケンを包含していてもよい。原則として、プロピレン/エチレン共重合体は、第2段階で形成される共重合体が、最終生成物としての共重合体の3から60重量%を占めるように形成される。本発明方法は、第2段階で形成されるプロピレン/エチレン共重合体が20から60重量%を占めるような共重合体の製造にことに適している。

30

【0013】

本発明方法において、重合はチーグラー/ナッタ触媒組成物により行なわれる。使用される触媒組成物は、ことにチタン含有固体組成成分(a)のほかに、有機アルミニウム化合物(b)および電子供与体化合物(c)を含有する形態の触媒系である。しかしながら、本発明方法においては、メタロセン化合物を基礎とするチーグラー/ナッタ触媒組成物も使用され得る。

40

【0014】

このチタン含有固体組成成分(a)を調製するために一般的に使用されるチタン化合物は、三価もしくは四価チタンのハロゲン化物またはアルコラート、アルコキシチタンハロゲン化物であるが、異なるチタン化合物の混合物も使用され得る。ハロゲンとして塩素を含むチタン化合物が好ましい。チタン以外にハロゲンのみを包含するチタンハロゲン化合物、ことに塩化チタン、なかんずく四塩化チタンも同様に好ましい。

【0015】

チタン含有組成成分(a)は、少なくとも1種類のハロゲン含有マグネシウム化合物を包含するものが好ましい。この場合のハロゲンとしては、塩素、臭素、沃素または弗素、ことに

50

塩素が好ましい。ハロゲン含有マグネシウム化合物は、チタン含有固体組成成分(a)の調製に直接的に使用されるか、あるいはその調製の間に形成される。このチタン含有固体組成成分(a)を調製するのにことに適するマグネシウム化合物は、ハロゲン化マグネシウム、ことに塩化もしくは臭化マグネシウム、または慣用の態様で、例えばハロゲン化剤との反応によりハロゲン化物を容易にもたらし得るマグネシウム化合物、ことにアルキルマグネシウム、アリールマグネシウム、アルコキシマグネシウム、アリールオキシマグネシウム各化合物またはグリニヤール化合物である。このハロゲン化剤としては、塩素、塩化水素が好ましいが、ハロゲン化チタンもハロゲン化剤として使用され得る。

【0016】

チタン含有固体組成成分(a)は、さらに電子供与体化合物、例えば単官能性もしくは多官能性のカルボン酸、無水カルボン酸、カルボン酸のエステル、ケトン、エーテル、アルコール、ラクトン、有機燐、有機珪素各化合物を含有するのが好ましい。

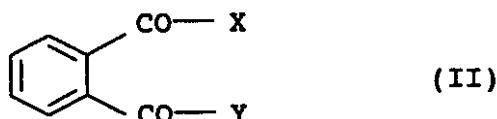
10

【0017】

このチタン含有固体組成成分(a)中に含有される電子供与体化合物としてことに好ましいのは、カルボン酸誘導体、ことに下式(II)

【0018】

【化1】



20

で表わされ、かつ式中の X、Y がそれぞれ塩素、臭素または C₁ - C₁₀ アルコキシを意味するか、あるいは合体して無水作用酸素を形成する場合のフタル酸誘導体である。ことに好ましいフタル酸エステルとして、ジエチルフタラート、ジ-n-ブチルフタラート、ジイソブチルフタラート、ジ-n-ペンチルフタラート、ジ-n-ヘキシリフタラート、ジ-n-ヘプチルフタラート、ジ-n-オクチルフタラート、ジ-2-エチルヘキシリフタラートが使用される。

30

【0019】

チタン含有固体組成成分(a)中に含有されるさらに他の好ましい電子供与体は、3もしくは4員の、非置換もしくは置換シクロアルカン-1,2-ジカルボン酸のジエステルおよび置換ベンゾフェノン-2-カルボン酸のモノエステルである。これらエステルを形成するためのヒドロキシ化合物は、通常、エステル化反応に使用されるアルカノール、例えば C₁ - C₁₅ アルカノール、C₅ - C₇ シクロアルカノールであって、これらは單一もしくは複数の C₁ - C₁₀ アルキルまたは C₆ - C₁₀ フェノールで置換されていてもよい。

【0020】

異なる電子供与体化合物の混合物も使用可能である。

【0021】

チタン含有固体組成成分(a)の製造に際して、これらの電子供与体化合物は、原則として、マグネシウム化合物 1 モルに対して、0.05 から 2.0 モル、ことに 0.2 から 1 モルの割合で使用される。

40

【0022】

チタン含有固体組成成分(a)は、さらに担体として無機酸化物を含有してもよい。原則として、5 から 200 μm、ことに 20 から 70 μm の平均粒径を有する微細粉無機酸化物が使用される。ここで平均粒径と称するのは、Coulter のカウンター分析により測定される粒径分布の容積関連中央値を意味する。

【0023】

微細粉無機酸化物の粒子は、1 から 20 μm、ことに 1 から 5 μm の中央径値を有する一

50

次粒子から構成されるのが好ましい。一次粒子は、無機酸化物のヒドロゲルから磨碎により得られる多孔性酸化物粒子である。

【 0 0 2 4 】

有利に使用されるべき無機酸化物は、さらに 0 . 1 から 2 0 μm 、ことに 1 から 1 5 μm の平均径、粒子全体に対して 5 から 3 0 %、ことに 1 0 から 3 0 % の巨視的容積部分を占める孔隙ないし条溝を有する。

【 0 0 2 5 】

一次粒子の径中央値および無機酸化物の孔隙、条溝の巨視的容積は、走査電子顕微鏡による画像分析およびエレクトロンプローブ微小分析（いずれの場合も粒子表面および粒子横断面について）により測定されるのが好ましい。得られた写真画像を評価し、これから一次粒子径中央値および孔隙、条溝の巨視的容積が得られる。画像分析は、電子顕微鏡検査法データをグレイスケール二進乱数法画像への転換および適当なコンピュータプログラム、例えば S I S からのソフトウェアパッケージの使用によるデジタル評価で行なうのが好ましい。10

【 0 0 2 6 】

ことに有利に使用されるべき無機酸化物は、水または脂肪族アルコールと混合された磨碎ヒドロゲルを噴霧乾燥することにより得られる。このような無機酸化物微細粉は、商業的にも入手され得る。

【 0 0 2 7 】

また、無機酸化物微細粉は、一般的に、0 . 1 から 1 0 、ことに 1 . 0 から 4 . 0 cm^3/g の孔隙容積、1 0 から 1 0 0 0 、ことに 1 0 0 から 5 0 0 m^2/g の比表面積（これらの測定値は、D I N 6 6 1 3 3 により水銀孔隙計で、D I N 6 6 1 3 1 による水素吸収法により得られる）を有する。20

【 0 0 2 8 】

また 1 から 6 . 5 、ことに 2 から 6 の pH 値を示す無機酸化物微細粉を使用することもできる。

【 0 0 2 9 】

ことに適当な無機酸化物は、珪素、アルミニウム、チタン、周期表 I もしくは II 主族金属の酸化物である。アルミナ、酸化マグネシウム、板状シリカートのほかに、ことに有利に使用され得るのは、シリカ（シリカゲル）である。混合酸化物、例えばアルミニウムシリカート、マグネシウムシリカートも使用され得る。30

【 0 0 3 0 】

担体として使用され得るこれら無機酸化物は、表面に水分を含有する。この水のある部分は、吸着により物理的に結合されており、また他の部分は、ヒドロキシル基の形態で化学的に結合されている。無機酸化物のこの水分は、熱的または化学的処理、化学的処理に慣用の乾燥剤、例えば S i C l₄ 、クロロシラン、アルキルアルミニウムによって低減され、または完全に除去され得る。適当な無機酸化物の水分は 0 から 6 重量 % である。市販の無機酸化物をさらに処理することなく使用するのが有利である。

【 0 0 3 1 】

マグネシウム化合物と無機酸化物は、無機酸化物 1 モルに対して、マグネシウム化合物が 0 . 1 から 1 モル、ことに 0 . 2 から 0 . 5 モルの割合で、チタン含有固体組成物（a）中に存在する。40

【 0 0 3 2 】

チタン含有固体組成成分（a）の製造において、C₁ - C₈ アルカノール、例えばメタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、s - ブタノール、t - ブタノール、イソブタノール、n - ヘキサンノール、n - ヘプタノール、n - オクタノール、2 - オクタノールまたはこれらの混合物も添加使用され得る。ことにエタノールを使用するのが好ましい。

【 0 0 3 3 】

チタン含有固体組成成分（a）は、それ自体公知の方法で製造され得る。これらの方法は、

10

20

30

40

50

ことに E P - A 4 5 9 7 5、同 4 5 9 7 7、同 8 6 4 7 3、同 1 7 1 2 0 0、G B - A 2 1 1 1 0 6 6 の各公報、U S - A 4 8 5 7 6 1 3、同 5 2 8 8 8 2 4 の各明細書に記載されている。D E - A 1 9 5 2 9 2 4 0 公報に開示されている方法がことに好ましい。

【0034】

トリアルキルアルミニウムのほかに、さらに他の好ましいアルミニウム化合物 (b) は、アルキル基をアルコキシ基またはハロゲン原子、例えば塩素もしくは臭素で代替した化合物である。複数のアルキル基は相互に同じでも異なってもよく、直鎖または分岐アルキルが適宜である。各アルキル基部分の炭素原子数が 1 から 8 のトリアルキルアルミニウム化合物、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、メチルジエチルアルミニウム、これらの混合物を使用するのがことに好ましい。10

【0035】

このアルミニウム化合物 (b) のほかに、他の触媒として、電子供与体化合物 (c)、例えば単官能性もしくは多官能性のカルボン酸、無水カルボン酸、カルボン酸のエステル、ケトン、エーテル、ラクトン、有機燐、有機珪素各化合物が使用される。この電子供与体化合物 (c) は、チタン含有固体組成成分 (a) を製造するために添加し、使用される、前述の電子供与体化合物と同じでも異なってもよい。この電子供与体化合物 (a) として好ましいのは、下式 (I)20

【0036】

【化2】



で表わされ、かつ式中の R¹ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ C₁ - C₂₀ アルキル、5 から 7 員のシクロアルキル (C₁ - C₁₀ アルキル、C₆ - C₁₈ アリールまたは C₆ - C₁₈ アリール - チタン含有固体組成成分 (a) で置換されていてもよい) を意味し、R² が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ C₁ - C₂₀ アルキルを意味し、n が 1、2 または 3 の整数である場合のオルガノシリコン化合物である。30

【0037】

これら化合物の中でも、ことにジメトキシジイソプロピルシラン、ジメトキシイソブチルイソプロピルシラン、ジメトキシジイソブチルシラン、ジメトキシジシクロベンチルシラン、ジメトキシイソプロピル - t - ブチルシラン、ジメトキシイソブチル - s - ブチルシラン、ジメトキシイソプロピル - s - ブチルシランが好ましい。

【0038】

共触媒 (b) および (c) は、アルミニウム化合物 (b) からのアルミニウムと、チタン含有固体組成成分 (a) からのチタンとの原子割合が、10 : 1 から 800 : 1、ことに 20 : 1 から 200 : 1、アルミニウム化合物 (b) の電子供与体 (c) に対するモル割合が 1 : 1 から 250 : 1、ことに 10 : 1 から 80 : 1 となるような量割合で使用されるのが好ましい。40

【0039】

チタン含有固体組成成分 (a)、アルミニウム化合物 (b) および一般的に使用される電子供与体化合物 (c) が、本発明方法に使用されるチーグラー / ナッタ触媒組成物を構成する。触媒組成成分 (b) および (c) は、チタン含有固体組成成分 (a) と共に、混合物として、またはそれぞれ別個に任意の順序で重合反応器中に導入され得る。

【0040】

メタロセン化合物を主体とするチーグラー / ナッタ触媒組成物も、本発明方法において使用され得る。

【0041】

10

20

30

40

50

ここでメタロセンと称するのは、周期表亜族金属と、メタロセニウムイオンを形成する化合物と共に有効な触媒組成物を形成する有機配位子との錯化合物を意味する。本発明方法において使用するためには、メタロセン錯体は、原則的に担持触媒組成物の形態で存在する。この場合、担体としては無機酸化物が一般的に使用される。この酸化物としては、チタン含有固体組成成分(a)を製造するための上述無機酸化物が好ましい。

【 0 0 4 2 】

通常使用されるメタロセンは、中心原子としてチタン、ジルコニウムまたはハフニウム、ことにジルコニウムを含有する。中心原子は、一般的に、結合を介して、少なくとも1個の、原則として置換されたシクロペントジエニル基およびさらに他の置換基に結合されている。このさらに他の置換基としては、ハロゲン、水素または有機基が挙げられるが、
10 弗素、塩素、臭素、沃素、C₁ - C₁₀アルキルが好ましい。

【 0 0 4 3 】

好ましいメタロセンは、2個の - 結合を介して、2個の置換シクロペントジエニル基に結合されている中心原子を有する。シクロペントジエニルの置換基が、両シクロペントジエニル基に結合されているのがことに好ましい。ことに好ましい錯体は、環式基により隣接する2個の炭素原子において追加的に置換されているシクロペントジエニル基を有する錯化合物である。

【 0 0 4 4 】

さらに他の好ましいメタロセンは、ただ1個のシクロペントジエニル基を有するに過ぎないが、これが中心原子にも結合されている基により置換されている錯化合物である。
20

【 0 0 4 5 】

適当なメタロセン化合物の例としては、

エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン-9-フルオレニルシクロペントジエニルジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(3-t-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチルベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリドおよびこれらに対応するジメチルジルコニウム化合物である。
30

【 0 0 4 6 】

これらメタロセン化合物は公知であるか、あるいはそれ自体公知の方法により製造され得る。

【 0 0 4 7 】

メタロセン触媒組成物は、さらに周期表のI、IIまたはIII主族金属の有機化合物、例えばn-ブチルリチウム、n-ブチル-n-オクチルマグネシウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウムを含有していてもよい。
40

【 0 0 4 8 】

本発明方法による重合は、直列に接続された少なくとも2個の反応器を包含する反応器力スケード中において行なわれる。反応器は、C₂ - C₈ - 1 - アルケン重合用に慣用されているものでよく、重合は気相法、溶液(液状モノマーを含む)法、懸濁液法のいずれによってもよい。適当な反応器は、連続稼働搅拌反応ガマ、ループ反応器、流動床反応器を含む。本発明方法において、反応器の寸法重要ではない。これは反応器力スケードにより達成されるべき収量に関係するだけである。

【 0 0 4 9 】

本発明方法は、重合反応混合物が触媒活性制御剤と共に導入されるべき反応器R_B中の重合が気相で行なわれる場合にことに有利である。この場合、それより上流の反応器R_A、
50

さらに上流に接続されていてもよい反応器における重合は、液相、気相のいずれの反応でも差支ない。好ましい実施態様においては、すべての反応器における重合が気相で行なわれる。この気相反応器として好ましいのは流動床反応器、横型もしくは縦型攪拌粉末床反応器である。本発明方法において、反応床は、一般的に、各反応器中の重合により製造されるC₂ - C₈ - 1 - アルケン重合体から成る。

【0050】

本発明の特に好ましい実施態様においては、重合は、縦型攪拌器、片持ち螺旋インペラーにより運動状態に維持される粉末反応床を内蔵する気相反応器カスケード中において行なわれる。このような攪拌器は、ことにEP-B512、同31417号公報に記載されている。このような攪拌器は、粉末反応床をことに均齊に攪拌する。このような粉末反応床の例は、EP-B38478号公報に記載されている。反応器カスケードとしては、攪拌器を具備し、内容積0.1から100m³、例えば12.5、25、50または75m³の2個のカマ型反応器を直列接続したものが好ましい。10

【0051】

触媒活性制御剤を重合反応混合物に添加する位置は、なるべく反応器R_Aに近接して選定するのが好ましい。これにより、反応器R_Bに移送される重合体と制御剤はこの移送の間、長時間にわたって相互に接触せしめられる。これは移送手段の中間点、または最初の3分の1位置で制御剤を添加することにより確実ならしめられるが、制御剤が液状の場合または溶液として使用される場合には、これが反応器R_Aに逆流しないようにせねばならない。制御剤は継続的に移送手段に計量給送されねばならない。これは、反応器R_Aで製造された重合体が、未転化単量体および依然として活性のチーグラー／ナッタ触媒組成成分と共にバッチ式で反応器R_Bに移送される場合にも同様である。制御剤は慣用の計量給送手段、例えばポンプまたは圧力弁で行なわれる。20

【0052】

本発明方法のことによましい実施態様を、添附図面を参照しつつ、以下において説明する。この本発明方法実施装置は、2個の直列接続された反応器R_A(1)およびR_B(2)から成り、これらはそれぞれ片持ち螺旋インペラー(3)、(4)を具備する。

【0053】

これら両反応器は、移送手段として少なくとも1本の導管で相互に結合されており、これを経て、反応器R_A(1)で形成され、これから排出された重合体は、次段反応器R_B(2)に移送され、本発明によれば、この導管中で制御剤が重合反応混合物に添加される。この導管としては、重合技術において慣用されているステンレス製のものが使用される。制御剤はできるだけ導管(5)の始端に近い位置、ことに中間点より前で添加される。30

【0054】

未反応の気相単量体は、それぞれ塔頂、すなわち反応器上端から、他の導管(6)、(7)を経て排出除去される。ただし、これには重合体粒子が包含されているので、循環気体フィルター(8)、(9)により濾別する必要がある。次いで、反応器R_A(1)からの単量体は凝縮器(10)により液化され、ポンプ(12)により、新らたな単量体と共に液相ないし2相混合物として、反応器R_A(1)に返還され、ここで霧囲気条件下において迅速に気化せしめられる。反応器R_B(2)からの単量体は、循環気体フィルター(9)と凝縮器(11)の間に設けられた圧縮器(14)により圧縮され、次いで凝縮器(11)、(13)により低温に冷却されるか、あるいはさらに高度の圧縮で反応圧力まで下げられ、ジュール／トンプソン効果により対応して冷却される。このような気体循環と、液体状態で導入される単量体の蒸発冷却との結果として、重合の間に生起する反応熱は迅速に除去ことができ、また粉末反応床と単量体との充分な混合が保証され得る。40

【0055】

本発明装置は、少なくとも1個の移送手段により相互に接続されている、少なくとも2個の反応器から成るカスケードを意味するものと理解されるべきである。上記移送手段、例えば導管を経て、重合体、未反応単量体および依然として活性のチーグラー／ナッタ触媒組成成分を含有する重合反応混合物が、第1反応器から排出され、次段反応器に移送され、50

上記移送手段には、液状の、または溶解された触媒活性制御剤を添加するための計量給送手段が設けられる。この計量給送手段は、移送手段、例えば導管のなるべく始端側に、すなわち少なくともその中間点より前、好ましくは始めの3分の1部分に設けるのが好ましい。

【0056】

本発明方法において、重合は、液状の、または溶解せしめられた触媒活性制御剤の存在下に行なわれる。ことに好ましい制御剤は活性水素を含有する化合物、例えば水、アルコール、フェノール、カルボン酸、スルホン酸、1級ないし2級アミンである。具体的には、炭素原子数1から18の、飽和もしくは不飽和、脂肪族、環式または芳香族アルコール、ことにメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、ジエチレンギリコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、グリセロールであり、フェノール、ことにクレゾール、キシレノール、その他のアルキル置換フェノールであり、また脂肪族、環式または芳香族カルボン酸、ことに蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブチル酸、アクリル酸、安息香酸、ステアリン酸であり、またスルホン酸、ことにメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸であり、また1級アミン、ことにエチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシリアミン、アニリンであり、また2級アミン、ことにジメチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジベンジルアミン、ピペリジンである。脂肪族アルコール、ことに1から8個の炭素原子を有するものが好ましく、イソプロパノールが極めて好ましい。また2種類以上の制御剤の混合物も使用され得る。

【0057】

本発明により移送手段中に計量給送される制御剤は、反応器R_Bおよびその下流に接続されていてもよい反応器中ににおける触媒作用を制御し、これら反応器において形成される重合体の割合を正確に調節する作用を有する。制御剤のさらに他の目的は、重合体粒子の塊体化、凝集の防止、反応器壁面上における被覆層ないし堆積形成の防止、さらには反応器閉塞の防止である。本発明方法において、この制御剤を使用するときは、ことにこの目的が有效地に達成され得る。

【0058】

本発明方法における重合は、慣用の重合反応条件で、40から120、1から100バールにおいて行なわれる。40から100の温度、10から50バールの圧力がさらに好ましい。形成されるべきC₂-C₈-1-アルケン重合体の分子量は、重合技術に慣用の制御剤、例えば水素を添加することにより制御され、適宜に設定され得る。C₂-C₈-1-アルケン重合体は、一般的に、230、2.16kg荷重下で測定して、0.1から100g/10分のメルトフローレート(MFR)を示す。このMFRは、ISO1133による標準テスト装置において、230において2.16kgの荷重下に、10分間にわたって押出される重合体の重量に対応する。このMFRが0.1から20g/10分のものがことに好ましい。

【0059】

プロピレンブロック共重合体を製造する場合には、通常、第1段階において、15から40バール、50から120で、プロピレンを単独重合させるか、あるいは15重量%までの他の1-アルケンと共に重合させ、第2段階において、5から30バール、30から100で、さらに他のC₄-C₈-1-アルケンを含有していてもよい、プロピレンとエチレンの混合物を、生成共重合体が15から80重量%のエチレン分を包含するように共重合させる。これに次いで、さらに第3段階の重合を行なって、エチレン共重合体を形成することも可能である。各重合段階ごとに別個の反応器を使用し得る。制御剤は、第1段階と第2段階との間ににおいて、すなわち第1重合段階の最後の反応器R_Aと、第2重合段階の最初の反応器R_Bとの間ににおいて添加されるのが好ましい。2個より多い反応器から成るカスケードの場合、ことに複数の反応器R_Aと複数の反応器R_Bから成るカスケードの場合、制御剤を複数回添加することも可能である。

10

20

30

40

50

【0060】

2段階重合は、2個の反応器R_A、R_Bのみで実施される。この場合、反応器R_Aにおける圧力は17から35バール、温度は65から110、反応器R_Bにおける圧力は10から25バール、温度は40から80が好ましい。分子量制御剤としての水素は、両反応器において使用される。反応器R_Aにおける圧力は、反応器R_Bの圧力より、少なくとも10バール、ことに少なくとも7バール高くするのが有利である。

【0061】

平均滞留時間は、第1反応器において0.5から5時間、第2反応器において0.25から4時間である。本発明方法の好ましい実施態様において、第1反応器における平均滞留時間は、0.6から4、ことに0.7から3時間であり、第2反応器におけるそれは、0.3から3.5、ことに0.35から2.5時間である。

10

【0062】

本発明方法により、C₂-C₈-1-アルケンは、チーグラー/ナッタ触媒組成物の存在下に、重合体粒子の塊状化ないし凝集化、反応器の壁面、邪魔板における皮膜ないし堆積物の形成がはるかに少ない状態で、重合され得る。従って、重合装置における流動が円滑となり、洗浄処理回数が低減され、塊体的に処理が効率的に行なわれ得る。

【0063】

本発明方法ないし装置により、C₂-C₈-1-アルケンの種々の形態の重合体、例えば単独重合体、共重合体、これら重合体の混合物を製造し得る。

【0064】

20

(実験例)

それぞれ12.5m³の有効容積を有する2個の直列接続された堅型反応器R_AおよびR_B、すなわちカスケード中において、プロピレン重合体を2段階重合で製造した。両反応器には、それぞれ重合体微細粉の搅拌固定床を形成した。

【0065】

すべての実験例において使用される、チタン含有固体組成分(a1)を含有する触媒組成物は、以下のようにして製造された。

【0066】

すなわち、まず第1段階において、n-ヘプタンに溶解させたn-ブチルオクチルマグネシウムの溶液を、30μmの粒径中央値、1.5cm³/gの孔隙容積、260m²/gの比表面積を有するシリカゲル微細粉に、SiO₂1モルに対して、マグネシウム化合物の量割合が0.3モルとなるように添加した。上記シリカゲル微細粉は、さらに、3~5μmの1次粒径中央値、3~5μm径の孔隙、条溝、粒子全体に対して約15%の孔隙、条溝巨視的容積割合を有することを特徴とする。上記溶液を95で45分間搅拌し、次いで20に冷却してから、有機マグネシウム化合物に対して10倍モル量の塩化水素をこれに導通した。60分後、この反応生成物に、マグネシウム1モルに対して3モル量のエタノールを絶えず搅拌しながら添加した。混合物を80で0.5時間搅拌してから、それぞれマグネシウムに対して7.2モルの割合のチタンテトラクロリド、0.5モルの割合のジ-n-ブチルフタラートを添加した。次いで、100で1時間搅拌し、得られた固体分を濾別し、エチルベンゼンで数回洗浄した。

30

【0067】

40

この固体生成物を、125において3時間にわたり、チタンテトラクロリドの10容量%濃度エチルベンゼン溶液で抽出し、固体生成物を抽出剤から濾別し、抽出剤がわずかに0.3重量%のチタンテトラクロリドを含有するに止まる状態に至るまで、n-ヘプタンで洗浄した。

【0068】

得られたチタン含有固体組成分(a1)は以下の組成を示した。

【0069】

3.5重量%のTi、
7.4重量%Mg、

50

28.2重量%のC1。

【0070】

(対比例A)

第1重合段階において、プロピレンを、30バール、80 の反応器R_A 中において、分子量制御剤としての水素の存在下、2.2時間の平均滞留時間で重合させた。使用された触媒組成物には、上述のチタン含有固体組成成分(a1)と共に共触媒として、トリエチルアルミニウムおよびジメトキシソブチルイソプロピルシランが含有されていた。プロピレン1メートルトン当たり、0.3kgのトリエチルアルミニウムおよび56gのジメトキシソブチルイソプロピルシランを反応器に給送した。これにより、12.1g/10分(230、2.16kg)のメルトフローレート(MFR)を示す、プロピレン単独重合体が得られた。
10

【0071】

反応器R_A 中に形成された重合体は、未反応单量体および依然活性のチーグラー／ナッタ触媒組成物と共に排出され、反応器R_B に移送された。

【0072】

第2反応段階において、プロピレンとエチレンの混合物が、20バール、70 の反応器R_B 中において、反応器R_A で形成されたプロピレン単独重合体上において、重合せしめられた。プロピレンとエチレンの分圧割合は1.8、第1反応器で形成されたプロピレン単独重合体の、第2反応器で形成されたプロピレン／エチレン共重合体に対する重量割合は1.7とした。
20

【0073】

第2重合段階で形成される重合体を制御するために、イソプロパノールの17重量%濃度ヘプタン溶液を、絶えず、直接的に反応器R_B 中に計量、給送した。量割合は、アルミニウム分1モルに対し、イソプロパノールを2.0モルとした。

【0074】

プロピレン／エチレンブロック共重合体のMFRは2.1g/10分(ISO1133により、230、荷重2.16kgで測定)。

【0075】

3週間稼働後に反応器R_B を開放し、粉末床中に形成された塊状体、凝集体(25mm径以上)の量を測定し、機械的に除去した反応器壁および邪魔板面上の皮膜、堆積物を計量した。
30

【0076】

(実施例1)

17重量%濃度のイソプロパノールのヘプタン溶液を反応器R_A とR_B を接続する移送導管中に計量、給送したほかは、対比例Aと同様の処理を反覆した。この添加は、反応器R_A からの排出直後、移送導管全長のほぼ30%の位置で行なわれた。

【0077】

3週間稼働後、反応器R_B を開放して、粉末床中に形成された塊状体、凝集体の量を測定し、反応器壁、邪魔板面上の皮膜を機械的に除去し、計量した。

反応器R_B 粉末床中の塊状体、凝集体の量は、対比例Aにおけるより45%に低減され、皮膜量も対比例Aのわずか35%に止まった。
40

【0078】

(対比例B)

反応器R_A 中において、プロピレンとエチレンの混合物を、分子量制御剤としての水素の存在下、プロピレンおよびエチレンの分圧割合を97:1として、28バール、70、平均滞留時間2.4時間で重合させた。使用された触媒組成物には、チタン含有固体組成成分(a1)のほかに、共触媒として、トリエチルアミンおよびジメトキシソブチルイソプロピルシランが含まれていた。プロピレン1メートルトンに対し、0.3kgのトリエチルアミンおよび61gのジメトキシソブチルイソプロピルシランが反応器に計量、給送された。これにより5.5g/10分(ISO1133により230、2.16kg
50

で測定)のMFRを示すプロピレン/エチレン共重合体が得られた。

【0079】

反応器R_Aで形成された重合体は、未反応单量体および依然活性の触媒組成と共にバッヂ式で排出され、反応器R_Bに移送された。

【0080】

第2重合段階において、プロピレンとエチレンの混合物が、15バール、80で、反応器R_Aで形成された共重合体上に重合せしめられた。プロピレンとエチレンの分圧割合は1.7、反応器R_Aで形成した重合体の、反応器R_Bで形成したプロピレン/エチレン共重合体に対する重量割合を1.2とした。

【0081】

3週間の稼働後、反応器R_Bを開放し、粉末床中に形成された塊状体、凝集体の量を測定し、反応器壁、邪魔板面上の皮膜、堆積物を機械的に除去して計量した。

【0082】

(実施例2)

イソプロパノールの17重量%濃度ヘプタン溶液を、反応器R_AとR_Bを接続する移送導管中に、連続的に計量、給送するほかは、対比例Bと同様の処理を反覆した。この添加は、反応器からの排出直後に、移送導管全長の約30%の位置で行なわれた。

【0083】

稼働3週間後に反応器R_Bを開放し、反応器R_B粉末床中の塊状体、凝集体の量を測定し、反応器壁、邪魔板面上の皮膜、堆積物を機械的に除去し、計量した。

【0084】

塊状体、凝集体の量は、対比例Bの場合にくらべて、35%に低減され、また皮膜、堆積物の量も、対比例Bに対してわずか25%に止まった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法実施装置の概略図である。

【符号の説明】

- 1 反応器R_A
- 2 次段反応器 R_B
- 3 片持ち螺旋インペラ
- 4 片持ち螺旋インペラ
- 5 導管
- 6 導管
- 7 導管
- 8 循環気体フィルター
- 9 循環気体フィルター
- 10 凝縮器
- 11 凝縮器
- 12 ポンプ
- 13 凝縮器
- 14 圧縮器

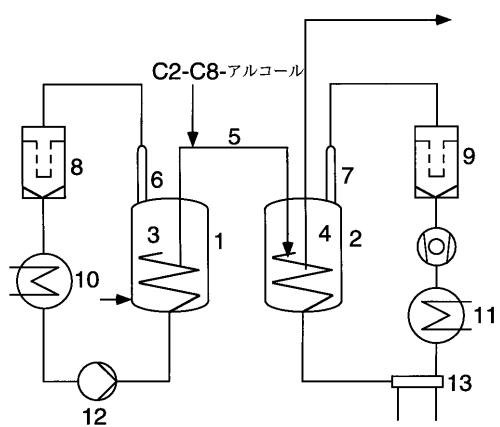
10

20

30

40

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 フランツ、ラングハウザー
ドイツ、67152、ルペルツベルク、ハーケベーク、18

審査官 吉澤 英一

(56)参考文献 特開平07-133329(JP,A)
特開平09-110916(JP,A)
特開平04-146912(JP,A)
特開昭63-225613(JP,A)
特開平10-168142(JP,A)
欧州特許出願公開第00749992(EP,A1)

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