

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成21年2月26日(2009.2.26)

【公開番号】特開2008-101091(P2008-101091A)

【公開日】平成20年5月1日(2008.5.1)

【年通号数】公開・登録公報2008-017

【出願番号】特願2006-284147(P2006-284147)

【国際特許分類】

C 0 8 L 53/00 (2006.01)

【F I】

C 0 8 L 53/00

【手続補正書】

【提出日】平成21年1月7日(2009.1.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0091】

(i) プロピレンエチレンブロック共重合体の製造

内容積230リットルの流動床式反応器を2個連結してなる連続反応装置を用いて重合を行った。まず第1反応器で、重合温度75、プロピレン分圧18kg/cm²(絶対圧)、分子量制御剤としての水素を、水素/プロピレンのモル比で0.080となるように連続的に供給するとともに、トリエチルアルミニウムを5.25g/hrで、ポリプロピレン含有の固体触媒成分(a)をポリマー重合速度が18kg/hrになるように供給し、プロピレン単独重合体を製造した。第1反応器で重合したパウダー(結晶性ポリプロピレン成分)は、反応器内のパウダー保有量を60kgとなるように連続的に抜き出し、第2反応器に連続的に移送した。

続いて、第2反応器内が、重合温度80、圧力1.5MPaになるように、プロピレンとエチレンをエチレン/プロピレンのモル比で0.43となるように連続的に供給し、更に、分子量制御剤としての水素を、水素/プロピレンのモル比で0.020となるように連続的に供給すると共に、活性水素化合物としてエチルアルコールを、トリエチルアルミニウムに対して2.2倍モルになるように供給し、プロピレンエチレンランダム共重合体成分を製造した。第2反応器で重合が終了したパウダー(結晶性プロピレン重合体成分とプロピレンエチレンランダム共重合体成分とからなるプロピレンエチレンブロック共重合体)は、反応器内のパウダー保有量を40kgとなるように連続的にベッセルに抜き出した。水分を含んだ窒素ガスを供給して反応を停止させプロピレンエチレンブロック共重合体(A1)を得た。1段重合槽から抜き出したプロピレン単独重合体のMFRは300g/10分、2段目重合槽から抜き出したプロピレンエチレンブロック共重合体のうち、プロピレンエチレンランダム共重合体成分中のエチレン含有量は、プロピレンエチレンランダム共重合体成分の全重量を基準として20重量%であった。

第1反応器において、水素/プロピレンのモル比を変更することにより結晶性ポリプロピレン成分のMFRを調整し、第2反応器において、エチレン/プロピレンのモル比及び水素/プロピレンのモル比をそれぞれ変更することにより、プロピレンエチレンランダム共重合体成分のエチレン含有量及び分子量を調整してプロピレンエチレンブロック共重合体(A2~A6)を作成した。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 9 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 9 2】

(2) プロピレン重合体 (B)

下記の製造例で得られたプロピレン重合体 (B) を用いた。

(i) 触媒の製造

n - ヘキサン 6 リットル、ジエチルアルミニウムモノクロリド (D E A C) 5 . 0 モル、ジイソアミルエーテル 1 2 . 0 モルを 2 5 度で 5 分間で混合し、5 分間同温度で反応させて反応液 (I) (ジイソアミルエーテル / D E A C のモル比 2 . 4) を得た。窒素置換された反応器に 4 塩化チタン 4 0 モルを入れ 3 5 に加熱し、これに上記反応液 (I) の全量を 1 8 0 分間で滴下した後、同温度に 3 0 分間保ち、7 5 に昇温して更に 1 時間反応させ、室温まで冷却し上澄液を除き、n - ヘキサン 3 0 リットルを加えてデカンテーションで除く操作を 4 回繰り返して、固体生成物 (I I) 1 . 9 k g を得た。この (I I) の全量を n - ヘキサン 3 0 リットル中に懸濁させた状態で 2 0 度でジイソアミルエーテル 1 . 6 k g と 4 塩化チタン 3 . 5 k g を室温にて約 5 分間で加え、6 0 度で 1 時間反応させた。反応終了後、室温 (2 0) まで冷却し、上澄液をデカンテーションによって除いた後、3 0 リットルの n - ヘキサンを加え 1 5 分間攪拌し、静置して上澄液を除く操作を 5 回繰り返した後、減圧下で乾燥させ、T i 系固体触媒 (A) を得た。

(i i) ポリプロピレン単独重合

内容積 4 0 0 リットルの攪拌機付きステンレス鋼製オートクレーブを室温下、プロピレンガスで充分に置換し、重合溶媒として脱水及び脱酸素した n - ヘプタン 1 2 0 リットルを入れた。次に温度 6 5 の条件下、ジエチルアルミニウムクロライド 8 6 g 、水素 9 リットル (標準状態換算) 、安息香酸ブチル 1 3 g 、および前記 T i 系固体触媒 (A) 2 0 g を加えた。

オートクレーブを内温 7 0 に昇温した後、プロピレンを 1 6 . 1 k g / 時、水素を 7 . 0 L / 時の速度で供給し、重合を開始した。2 8 0 分後プロピレン、水素の導入を停止。圧力は重合開始時 0 . 3 4 k g / c m ² G 、プロピレン供給中に経時に増加し、供給停止時点で 3 . 8 k g / c m ² G まで上昇した。その後、器内の圧力が 2 . 0 k g / c m ² G まで低下するまで残重合を行った後、未反応ガスを 0 . 3 k g / c m ² まで放出した。この間、重合温度は 7 0 ± 1 の範囲に維持した。

得られたスラリーは、次の攪拌機付き槽に移送し、ブタノールを 5 リットル加え、7 0 で 3 時間処理し、更に次の攪拌機付き槽に移送し、水酸化ナトリウム 1 0 0 g を溶解した純水 1 0 0 リットルを加え、1 時間処理した後、水層を静置後分離、触媒残渣を除去した。スラリーは遠心分離機で処理し、ヘプタンを除去、8 0 の乾燥機で 3 時間処理しヘプタンを完全に除去、6 1 . 6 k g のプロピレン重合体 (B 1) を得た。得られたプロピレン重合体の M F R は 1 g / 1 0 分であり、表 1 に示すとおりであった。

プロピレンと水素の供給量を調整することにより、M F R を表 1 及び表 2 に示すとおりとした、プロピレン重合体 (B 2 ~ B 4) を作成した。