

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-129546
(P2014-129546A)

(43) 公開日 平成26年7月10日(2014.7.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 2/04 (2006.01)	CO8F 2/04	4J011
CO8F 2/01 (2006.01)	CO8F 2/01	
CO8F 10/00 (2006.01)	CO8F 10/00 510	

審査請求 有 請求項の数 61 O L (全 56 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2014-33889 (P2014-33889)</p> <p>(22) 出願日 平成26年2月25日 (2014. 2. 25)</p> <p>(62) 分割の表示 特願2011-510510 (P2011-510510) の分割</p> <p>原出願日 平成21年5月20日 (2009. 5. 20)</p> <p>(31) 優先権主張番号 61/128, 534</p> <p>(32) 優先日 平成20年5月22日 (2008. 5. 22)</p> <p>(33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(71) 出願人 390023630 エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O 8801-0900, アナンデイル, ルート 22 イースト, 1545, ピー. オー. ボックス 900</p> <p>(74) 代理人 100106596 弁理士 河備 健二</p> <p>(72) 発明者 キス, ゲイバー アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O 8827, ハンプトン, トーマス コート 4</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

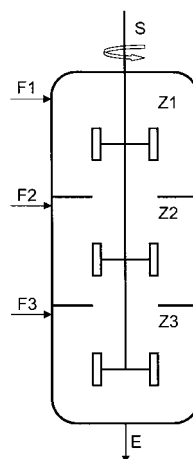
(54) 【発明の名称】 広い分子量分布のための重合方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 重合反応装置内において反応装置の温度勾配、反応装置のポリマー濃度勾配、モノマー濃度勾配、触媒濃度勾配およびそれらの組み合わせを用いて連続均一重合系内で広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産する方法を提供する。

【解決手段】 反応装置が、重合系の逆混合を最小限にして 20 重量%以上のポリマー濃度勾配を作り出すための手段等を含むことにより提供される。このような方法は、一般に狭い分子量および組成分布を有するポリマーを生産するメタロセン触媒およびその他のシングルサイト触媒を利用する場合に、特に適切である。

【選択図】 図 4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

均一重合系内で、広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを連続的に製造する方法であって、

(a) 1つ以上の原料入口ポートを備えた管状、ループ状または攪拌型タンク反応装置を提供する工程；

(b) 前記1つ以上の原料入口ポートを通して、前記反応装置に、

- 1) 1つ以上のモノマー；
- 2) 1つ以上の触媒系；
- 3) 任意の1つ以上のスカベンジャ；
- 4) 任意の1つ以上の希釈剤または溶媒；および
- 5) それらの組み合わせ

10

を含む1つ以上の反応装置原料流を供給する工程であって、

- 前記反応装置が、前記重合系の固体-流体相転移温度より高い温度にあり、また前記重合系の曇り点圧力を10 MPaより下回らず、1500 MPa未満である圧力にあり、

- 前記反応装置用重合系は、その高密度流体状態にあり、かつ

- 前記1つ以上のモノマー、
存在する任意の希釈剤または溶媒、
存在する任意のスカベンジャ、および
ポリマー生成物

20

を含み、

- 前記1つ以上の触媒系が、1つ以上の触媒前駆体、1つ以上の触媒活性剤および任意に1つ以上の触媒支持体を含み、前記1つ以上の触媒前駆体がメタロセン触媒、非メタロセン金属中心ヘテロアリーリリガンド触媒および後期遷移金属触媒よりなる群から選択される工程；および

(c) 前記反応装置内で、均一流体相ポリマー・モノマー混合物を含むポリマー反応装置流出物を形成する工程であって、

- 前記反応装置が、前記重合系の逆混合を最小限にして20重量%以上のポリマー濃度勾配を作り出すための手段を含み、

- 前記ポリマー濃度勾配が、前記反応装置流出物中のポリマー濃度から、バッフル付き反応装置の第1のゾーン内、またはバッフル無し反応装置の反応装置頭部に最も近い前記原料入口ポートから前記反応装置の長さの5%下流側におけるポリマー濃度を減算したものと定義され、

30

- 前記ポリマー生成物の M_w / M_n が2.3超である工程

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための前記手段には、前記反応装置内部の高密度流体重合系の全体的流れ方向に対して角度が付けられたバッフルが含まれることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

40

ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための前記手段には、5超の前記反応装置の長さ/直径が含まれることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための前記手段には、10超の前記反応装置の長さ/直径が含まれることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための前記手段には、前記反応装置内部の高密度流体重合系の全体的流れ方向に対して角度が付けられたバッフル、および

- 5超の前記反応装置の長さ/直径

50

が含まれることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ポリマー濃度勾配が 25 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記ポリマー濃度勾配が 30 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記ポリマー濃度勾配が 35 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリマー生成物の M_w / M_n が 3.0 超であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記ポリマー生成物の M_w / M_n が 4.0 超であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記ポリマー生成物の M_w / M_n が 5.0 超であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記 1 つ以上のモノマーが、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセンおよびそれらの組み合わせよりなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記ポリマー生成物が、ポリプロピレンホモポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、プロピレン-ブテン-1 コポリマーまたはエチレン-プロピレン-ブテン-1 ターポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記モノマーの少なくとも 1 つが、1 つの上流側原料入口ポートにおいて前記反応装置に供給され、前記モノマーの少なくとも 1 つが、1 つ以上の下流側原料入口ポートにおいて前記反応装置に供給され、

前記上流側原料入口ポートを通して前記反応装置に供給されたモノマーの合計数が、前記上流側原料入口ポートおよび前記 1 つ以上の下流側原料入口ポートを通して前記反応装置に供給されるモノマーの合計数よりも少なく；

パッフル付き反応装置内の第 1 の反応装置ゾーン内、またはパッフル無し反応装置の前記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの 5% 下流側における前記重合系内の少なくとも 1 つのモノマーの濃度が、前記 1 つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記重合系内の同じ少なくとも 1 つのモノマーの濃度と少なくとも 5% 異なるものであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

1.5 超の前記反応装置内の温度勾配を更に含むことを特徴とする請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

均一重合系内で、広い分子量を有するポリマーを連続的に製造する方法であって、
(a) 2 つ以上の原料入口ポートを備えた管状、ループ状または攪拌型タンク反応装置を提供する工程；

(b) 前記 2 つ以上の原料入口ポートを通して、前記反応装置に、

- 1) 2 つ以上のモノマー；
- 2) 1 つ以上の触媒系；
- 3) 任意の 1 つ以上のスカベンジャ；

10

20

30

40

50

4) 任意の1つ以上の希釈剤または溶媒；および

5) それらの組み合わせ

を含む2つ以上の反応装置原料流を供給する工程であって、

- 前記反応装置が、前記重合系の固体-流体相転移温度より高い温度にあり、また前記重合系の曇り点圧力を10MPaより下回らず、1500MPa未満である圧力にあり、

- 前記反応装置用重合系は、その高密度流体状態にあり、かつ

前記2つ以上のモノマー、

存在する任意の希釈剤または溶媒、

存在する任意のスカベンジャ、および

ポリマー生成物

10

を含み、

- 前記1つ以上の触媒系が、1つ以上の触媒前駆体、1つ以上の触媒活性剤および任意に1つ以上の触媒支持体を含み、前記1つ以上の触媒前駆体がメタロセン触媒、非メタロセン金属中心ヘテロアリーリリガンド触媒および後期遷移金属触媒よりなる群から選択され、

- 前記モノマーの少なくとも1つが、上流側原料入口ポートで前記反応装置に供給され、前記モノマーの少なくとも1つが、1つ以上の下流側原料入口ポートで前記反応装置に供給され、

- 前記上流側原料入口ポートを通して前記反応装置に供給されたモノマーの合計数が、前記上流側原料入口ポートおよび前記1つ以上の下流側原料入口ポートを通して前記反応装置に供給されるモノマーの合計数よりも少ない工程；および

20

(c) 前記反応装置内で、均一流体相ポリマー・モノマー混合物を含むポリマー反応装置流出物を形成する工程であって、

- バッフル付き反応装置内の第1の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの5%下流側における前記重合系内の少なくとも1つのモノマーの濃度が、前記1つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記重合系内の同じ少なくとも1つのモノマーの濃度と少なくとも5%異なるものであり、

- 前記ポリマー生成物のMw/Mnが2.3超である工程

を含むことを特徴とする方法。

【請求項17】

30

前記反応装置に供給される前記1つ以上の触媒系が、2つ以上の触媒前駆体または2つ以上の触媒活性剤を含み、

前記触媒系の少なくとも1つが、前記反応装置の1つの上流側原料入口ポートにおいて前記反応装置に供給され、前記触媒系の少なくとも1つが前記反応装置の1つ以上の下流側原料入口ポートにおいて前記反応装置に供給され、

前記上流側原料入口ポートにおける前記反応装置内の前記触媒系を構成する触媒前駆体または触媒活性剤の合計数が、前記1つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記反応装置内の触媒系の触媒前駆体または触媒活性剤の合計数よりも少なく、

バッフル付き反応装置内の第1の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの5%下流側における前記触媒系の少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度が、前記1つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記触媒系の同じ少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも5%異なっている

40

ことを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項18】

バッフル付き反応装置内の前記第1の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの5%下流側における前記重合系内の少なくとも1つのモノマーの濃度が、前記1つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記重合系内の同じ少なくとも1つのモノマーの濃度と少なくとも10%異なるものであることを特徴とする請求項16に記載の方法。

50

【請求項 19】

バッフル付き反応装置内の前記第1の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの5%下流側における前記重合系内の少なくとも1つのモノマーの濃度が、前記1つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記重合系内の同じ少なくとも1つのモノマーの濃度と少なくとも20%異なるものであることを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項 20】

バッフル付き反応装置内の前記第1の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの5%下流側における前記重合系内の少なくとも1つのモノマーの濃度が、前記1つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記重合系内の同じ少なくとも1つのモノマーの濃度と少なくとも30%異なるものであることを特徴とする請求項16に記載の方法。

10

【請求項 21】

前記ポリマー生成物の M_w / M_n が 3.0 超であることを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項 22】

前記ポリマー生成物の M_w / M_n が 4.0 超であることを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項 23】

前記ポリマー生成物の M_w / M_n が 5.0 超であることを特徴とする請求項16に記載の方法。

20

【請求項 24】

前記1つ以上のモノマーが、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセンおよびそれらの組み合わせよりなる群から選択されることを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項 25】

前記ポリマー生成物が、ポリプロピレンホモポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー-プロピレン-ブテン-1コポリマーまたはエチレン-プロピレン-ブテン-1ターポリマーであることを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項 26】

前記反応装置が、前記反応装置内の重合系の逆混合を最小限にして20重量%以上のポリマー濃度勾配を作り出すための手段を更に含み、

30

前記ポリマー濃度勾配が、前記反応装置流出物中のポリマー濃度から、バッフル付き反応装置の第1のゾーン内、またはバッフル無し反応装置の反応装置頭部に最も近い前記原料入口ポートから前記反応装置の長さの5%下流側におけるポリマー濃度を減算したものと定義される

ことを特徴とする請求項17に記載の方法。

【請求項 27】

均一重合系内で、広い分子量を有するポリマーを連続的に製造する方法であって、
(a) 2つ以上の原料入口ポートを備えた管状、ループ状または攪拌型タンク反応装置を提供する工程；

40

(b) 前記2つ以上の原料入口ポートを通して、前記反応装置に、

- 1) 1つ以上のモノマー；
- 2) 2つ以上の触媒系；
- 3) 任意の1つ以上のスカベンジャ；
- 4) 任意の1つ以上の希釈剤または溶媒；および
- 5) それらの組み合わせ

を含む2つ以上の反応装置原料流を供給する工程であって、

- 前記反応装置が、前記重合系の固体-流体相転移温度より高い温度にあり、また前記重合系の曇り点圧力を10MPaより下回らず、1500MPa未満である圧力にあり、

50

- 前記反応装置用重合系は、その高密度流体状態にあり、かつ
前記 1 つ以上のモノマー、
存在する任意の希釈剤または溶媒、
存在する任意のスカーベンジャ、および
ポリマー生成物

を含み、

- 前記 2 つ以上の触媒系が、1 つ以上の触媒前駆体、1 つ以上の触媒活性剤および任意に
1 つ以上の触媒支持体を含み、前記 1 つ以上の触媒前駆体が、メタロセン触媒、非メタロ
セン金属中心ヘテロアリーリリガンド触媒および後期遷移金属触媒よりなる群から選択さ
れ、

10

- 前記触媒系の少なくとも 1 つが、1 つの上流側原料入口ポートで前記反応装置に供給さ
れ、前記触媒系の少なくとも 1 つが、前記反応装置の 1 つ以上の下流側原料入口ポートで
前記反応装置に供給され、

- 前記上流側原料入口ポートにおける前記反応装置内の前記触媒系を構成する触媒前駆体
または触媒活性剤の合計数が、前記 1 つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記反応装
置内の触媒系の触媒前駆体または触媒活性剤の合計数よりも少ない工程；および

(c) 前記反応装置内で、均一流体相ポリマー・モノマー混合物を含むポリマー反応装置
流出物を形成する工程であって、

- バッフル付き反応装置内の第 1 の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前
記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの 5 % 下流側における前記触媒系の少な
くとも 1 つの触媒前駆体または 1 つの触媒活性剤構成要素の濃度が、前記 1 つ以上の下流
側原料入口ポートにおける前記触媒系内の同じ少なくとも 1 つの触媒前駆体または 1 つの
触媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも 5 % 異なるものであり、

20

- 前記ポリマー生成物の M_w / M_n が 2 . 3 超である工程

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 28】

バッフル付き反応装置内の第 1 の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前
記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの 5 % 下流側における前記触媒系の少な
くとも 1 つの触媒前駆体または 1 つの触媒活性剤構成要素の濃度が、前記 1 つ以上の下流
側原料入口ポートにおける前記触媒系の同じ少なくとも 1 つの触媒前駆体または 1 つの触
媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも 10 % 異なるものであることを特徴とする請求項 2
7 に記載の方法。

30

【請求項 29】

バッフル付き反応装置内の第 1 の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前
記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの 5 % 下流側における前記触媒系の少な
くとも 1 つの触媒前駆体または 1 つの触媒活性剤構成要素の濃度が、前記 1 つ以上の下流
側原料入口ポートにおける前記触媒系の同じ少なくとも 1 つの触媒前駆体または 1 つの触
媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも 20 % 異なるものであることを特徴とする請求項 2
7 に記載の方法。

【請求項 30】

40

バッフル付き反応装置内の第 1 の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前
記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの 5 % 下流側における前記触媒系の少な
くとも 1 つの触媒前駆体または 1 つの触媒活性剤構成要素の濃度が、前記 1 つ以上の下流
側原料入口ポートにおける前記触媒系の同じ少なくとも 1 つの触媒前駆体または 1 つの触
媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも 30 % 異なるものであることを特徴とする請求項 2
7 に記載の方法。

【請求項 31】

前記ポリマー生成物の M_w / M_n が 3 . 0 超であることを特徴とする請求項 27 に記載
の方法。

【請求項 32】

50

前記ポリマー生成物の M_w / M_n が 4.0 超であることを特徴とする請求項 27 に記載の方法。

【請求項 33】

前記ポリマー生成物の M_w / M_n が 5.0 超であることを特徴とする請求項 27 に記載の方法。

【請求項 34】

前記 1 つ以上のモノマーが、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセンおよびそれらの組み合わせよりなる群から選択されることを特徴とする請求項 27 に記載の方法。

【請求項 35】

前記ポリマー生成物が、ポリプロピレンホモポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、プロピレン-ブテン-1 コポリマーまたはエチレン-プロピレン-ブテン-1 ターポリマーであることを特徴とする請求項 27 に記載の方法。

【請求項 36】

前記反応装置が、前記反応装置内の重合系の逆混合を最小限にして 20 重量%以上のポリマー濃度勾配を作り出すための手段を更に含み、

前記ポリマー濃度勾配が、前記反応装置流出物中のポリマー濃度から、バッフル付き反応装置の第 1 のゾーン内、またはバッフル無し反応装置の反応装置頭部に最も近い前記原料入口ポートから前記反応装置の長さの 5% 下流側におけるポリマー濃度を減算したものと定義される

ことを特徴とする請求項 27 に記載の方法。

【請求項 37】

均一重合系内で、広い分子量を有するポリマーを連続的に製造する方法であって、
(a) 2 つ以上の原料入口ポートを備えた管状、ループ状または攪拌型タンク反応装置を提供する工程；

(b) 前記 2 つ以上の原料入口ポートを通して、前記反応装置に、

- 1) 2 つ以上のモノマー；
- 2) 2 つ以上の触媒系；
- 3) 任意の 1 つ以上のスカベンジャ；
- 4) 任意の 1 つ以上の希釈剤または溶媒；および
- 5) それらの組み合わせ

を含む 2 つ以上の反応装置原料流を供給する工程であって、

- 前記反応装置が、前記重合系の固体-流体相転移温度より高い温度にあり、また前記重合系の曇り点圧力を 10 MPa より下回らず、1500 MPa 未満である圧力にあり、

- 前記反応装置用重合系はその高密度流体状態にあり、かつ

前記 2 つ以上のモノマー、
存在する任意の希釈剤または溶媒、
存在する任意のスカベンジャ、および
ポリマー生成物

を含み、

- 前記 2 つ以上の触媒系が、1 つ以上の触媒前駆体、1 つ以上の触媒活性剤および任意に 1 つ以上の触媒支持体を含み、前記 1 つ以上の触媒前駆体が、メタロセン触媒、非メタロセン金属中心ヘテロアリーリグンド触媒および後期遷移金属触媒よりなる群から選択され、

- 前記モノマーの少なくとも 1 つが、1 つの上流側原料入口ポートで前記反応装置に供給され、前記モノマーの少なくとも 1 つが、1 つ以上の下流側原料入口ポートで前記反応装置に供給され、

- 前記上流側原料入口ポートを通して前記反応装置に供給されたモノマーの合計数が、前記上流側原料入口ポートおよび前記 1 つ以上の下流側原料入口ポートを通して前記反応装置に供給されるモノマーの合計数よりも少なく；

10

20

30

40

50

- 前記触媒系の少なくとも1つが、前記反応装置の1つの上流側原料入口ポートにおいて前記反応装置に供給され、前記触媒系の少なくとも1つが、前記反応装置の1つ以上の下流側原料入口ポートにおいて前記反応装置に供給され、
 - 前記上流側原料入口ポートにおける前記反応装置内の前記触媒系を構成する触媒前駆体または触媒活性剤の合計数が、前記1つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記反応装置内の触媒系の触媒前駆体または触媒活性剤の合計数よりも少ない工程；および
 - (c) 前記反応装置内で、均一流体相ポリマー・モノマー混合物を含むポリマー反応装置流出物を形成する工程であって、
 - 前記反応装置内の温度勾配が15 超であり、
 - 前記温度勾配が、前記反応装置の長さの5%における前記反応装置内の温度から、前記反応装置出口ポートにおける前記反応装置内の温度を減算したものとして定義され、
 - 前記反応装置が、前記重合系の逆混合を最小限にして20重量%以上のポリマー濃度勾配を作り出すための手段を含み、
 - 前記ポリマー濃度勾配が、前記反応装置流出物中のポリマー濃度から、バッフル付き反応装置の第1のゾーン内、またはバッフル無し反応装置の反応装置頭部に最も近い前記原料入口ポートから前記反応装置の長さの5%下流側におけるポリマー濃度を減算したものとして定義され、
 - バッフル付き反応装置内の第1の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの5%下流側における前記重合系内の少なくとも1つのモノマーの濃度が、前記1つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記重合系内の同じ少なくとも1つのモノマーの濃度と少なくとも5%異なるものであり、
 - バッフル付き反応装置内の第1の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの5%下流側における前記触媒系の少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度が、前記1つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記触媒系の同じ少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも5%異なっており、
 - 前記ポリマー生成物の M_w / M_n が2.3超である工程
- を含むことを特徴とする方法。
- 【請求項38】
- 前記反応装置原料流の1つ以上を、前記反応装置に流入する前に冷却することにより、前記反応装置内の温度勾配を生成させることを特徴とする請求項37に記載の方法。 30
- 【請求項39】
- 前記反応装置内部での熱交換および/または前記反応装置の壁を通した熱交換により、前記反応装置内の温度勾配を生成させることを特徴とする請求項37に記載の方法。
- 【請求項40】
- 前記反応装置原料流の1つ以上を前記反応装置に入る前に冷却すること、並びに前記反応装置内部の熱交換および/または前記反応装置の壁を通した熱交換により、前記反応装置内の温度勾配を生成させることを特徴とする請求項37に記載の方法。
- 【請求項41】
- 前記反応装置内の温度勾配が35 超であることを特徴とする請求項37に記載の方法 40
- 。
- 【請求項42】
- 前記反応装置内の温度勾配が50 超であることを特徴とする請求項37に記載の方法
- 。
- 【請求項43】
- 前記反応装置内の温度勾配が65 超であることを特徴とする請求項37に記載の方法
- 。
- 【請求項44】
- ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための前記手段には、前記反応装置内部の高密度流体重合系の全体的流れ方向に対して角度が付けられたバッフルが含まれる 50

ことを特徴とする請求項 37 に記載の方法。

【請求項 45】

ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための前記手段には、5.0 超の前記反応装置の長さ/直径が含まれることを特徴とする請求項 37 に記載の方法。

【請求項 46】

ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための前記手段には、10.0 超の前記反応装置の長さ/直径が含まれることを特徴とする請求項 37 に記載の方法。

【請求項 47】

ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための前記手段には、前記反応装置内部の高密度流体重合系の全体的流れ方向に対して角度が付けられたバッフル、および

10

5.0 超の前記反応装置の長さ/直径が含まれることを特徴とする請求項 37 に記載の方法。

【請求項 48】

前記ポリマー濃度勾配が 25 重量%以上であることを特徴とする請求項 37 に記載の方法。

【請求項 49】

前記ポリマー濃度勾配が 30 重量%以上であることを特徴とする請求項 37 に記載の方法。

【請求項 50】

20

前記ポリマー濃度勾配が 35 重量%以上であることを特徴とする請求項 37 に記載の方法。

【請求項 51】

バッフル付き反応装置内の前記第 1 の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの 5% 下流側における前記重合系内の少なくとも 1 つのモノマーの濃度が、前記 1 つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記重合系内の同じ少なくとも 1 つのモノマーの濃度と少なくとも 10% 異なるものであることを特徴とする請求項 37 に記載の方法。

【請求項 52】

バッフル付き反応装置内の前記第 1 の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの 5% 下流側における前記重合系内の少なくとも 1 つのモノマーの濃度が、前記 1 つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記重合系内の同じ少なくとも 1 つのモノマーの濃度と少なくとも 20% 異なるものであることを特徴とする請求項 37 に記載の方法。

30

【請求項 53】

バッフル付き反応装置内の前記第 1 の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの 5% 下流側における前記重合系内の少なくとも 1 つのモノマーの濃度が、前記 1 つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記重合系内の同じ少なくとも 1 つのモノマーの濃度と少なくとも 30% 異なるものであることを特徴とする請求項 37 に記載の方法。

40

【請求項 54】

バッフル付き反応装置内の前記第 1 の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの 5% 下流側における前記触媒系の少なくとも 1 つの触媒前駆体または 1 つの触媒活性剤構成要素の濃度が、前記 1 つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記触媒系の同じ少なくとも 1 つの触媒前駆体または 1 つの触媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも 10% 異なるものであることを特徴とする請求項 37 に記載の方法。

【請求項 55】

バッフル付き反応装置内の前記第 1 の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの 5% 下流側における前記触媒系の

50

少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度が、前記1つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記触媒系の同じ少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも20%異なるものであることを特徴とする請求項37に記載の方法。

【請求項56】

バッフル付き反応装置内の前記第1の反応装置ゾーン内、またはバッフル無し反応装置の前記上流側原料入口ポートから前記反応装置の長さの5%下流側における前記触媒系の少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度が、前記1つ以上の下流側原料入口ポートにおける前記触媒系の同じ少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも30%異なるものであることを特徴とする請求項37に記載の方法。

10

【請求項57】

前記ポリマー生成物の M_w / M_n が3.0超であることを特徴とする請求項37に記載の方法。

【請求項58】

前記ポリマー生成物の M_w / M_n が4.0超であることを特徴とする請求項37に記載の方法。

【請求項59】

前記ポリマー生成物の M_w / M_n が5.0超であることを特徴とする請求項37に記載の方法。

20

【請求項60】

前記1つ以上のモノマーが、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセンおよびそれらの組み合わせよりなる群から選択されることを特徴とする請求項37に記載の方法。

【請求項61】

前記ポリマー生成物が、ポリプロピレンホモポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、プロピレン-ブテン-1コポリマーまたはエチレン-プロピレン-ブテン-1ターポリマーであることを特徴とする請求項37に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本開示は、オレフィン重合の分野に関する。更に詳細には、本発明は、広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産する方法に関する。より一層詳細には、本発明は、均一重合系内で広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産するための連続方法に関する。

【背景技術】

【0002】

メタロセン触媒およびその他のシングルサイト触媒から生産されたポリマーは一般に、十分に混合された反応装置内で、一般に重量平均/数平均分子量比(M_w / M_n)によって特徴づけされる狭い分子量分布(MWDとも呼称される)を有するポリマーを生産する。例えば、均一重合媒質中でメタロセン触媒を用いて製造されたポリマーについての M_w / M_n 値は典型的には、2.0という統計学的予想値に近いものである(メタロセン、チーグラ-ナッタ触媒およびその他のオレフィン重合触媒の説明については、非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3を参照のこと)。しかしながら、商業的に重要なその他の触媒(例えばチーグラ-ナッタ触媒)は、はるかに広いMWDを有するポリマーを製造する。シングルサイト触媒例えばメタロセンは同様に、狭い組成分布も製造する。組成分布とは、バルクポリマー内部のポリマーの分子から分子までのモノマー組成および/または結晶化度の分布である。例えば、チーグラ-ナッタ触媒を用いて製造されたイソタクチックポリプロピレンは、多くの場合、4~6という高い M_w / M_n 値と広い結晶化度分布を有する。

40

50

【 0 0 0 3 】

一般にメタロセン触媒がもたらす狭いMWDおよび狭いCDは、一部の利用分野において有利であるかもしれないが、例えばポリマーの溶融加工および固体状態加工（配向）の場合などで、比較的狭いMWDおよびCDが有害である利用分野がいくつか存在する。より詳細には、フィルム加工および繊維加工の利用分野では、分子量分布がより広くなると、溶融加工性および配向加工性の両方において特に有利である。分子量分布を広くするための先行技術のアプローチには、直列または並列反応装置の利用と同様、混合型触媒の使用などの現場内アプローチが含まれる。異なる分子量分布を有するポリマー構成要素を押し出し機内で溶融配合して広い分子量分布を提供することも同様に広く実践されている。分子量分布を広げるためのこれらの先行技術方法は、プロセスの複雑性およびコストの両方を増加させる。

10

【 0 0 0 4 】

従って、シングルサイトタイプの触媒から生産されたポリマーのMWDおよびCDを調整して連続均一重合プロセスにおいてより広い分子量分布を有するポリマーを生産するための代替的アプローチに対するニーズが存在する。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 米国特許出願第 1 1 , 9 5 4 , 2 7 3 号明細書

【 特許文献 2 】 米国特許出願第 1 1 / 9 6 1 , 5 8 3 号明細書

20

【 特許文献 3 】 米国特許出願第 1 2 / 0 1 6 , 3 4 6 号明細書

【 特許文献 4 】 米国特許第 7 , 1 6 3 , 9 8 9 号明細書

【 特許文献 5 】 米国特許第 7 , 2 7 9 , 5 3 6 号明細書

【 特許文献 6 】 米国仮特許出願第 6 0 / 9 0 5 , 2 4 7 号明細書

【 特許文献 7 】 米国仮特許出願第 6 0 / 8 7 6 , 1 9 3 号明細書

【 特許文献 8 】 米国特許出願第 1 1 / 4 3 3 , 8 8 9 号明細書

【 特許文献 9 】 米国特許出願第 1 1 / 1 7 7 , 0 0 4 号明細書

【 特許文献 1 0 】 国際公開第 2 0 0 6 / 0 4 4 1 4 9 号パンフレット

【 特許文献 1 1 】 米国特許出願第 1 2 / 0 0 2 , 5 0 9 号明細書

【 特許文献 1 2 】 米国特許出願第 1 2 / 0 7 4 , 4 9 6 号明細書

30

【 特許文献 1 3 】 国際公開第 0 2 / 3 8 6 2 8 号パンフレット

【 特許文献 1 4 】 国際公開第 0 3 / 0 4 0 0 9 5 号パンフレット

【 特許文献 1 5 】 国際公開第 0 3 / 0 4 0 2 0 1 号パンフレット

【 特許文献 1 6 】 国際公開第 0 3 / 0 4 0 2 3 3 号パンフレット

【 特許文献 1 7 】 国際公開第 0 3 / 0 4 0 4 4 2 号パンフレット

【 特許文献 1 8 】 国際公開第 2 0 0 6 / 3 8 6 2 8 号パンフレット

【 特許文献 1 9 】 米国特許出願第 1 1 / 7 1 4 , 5 4 6 号明細書

【 特許文献 2 0 】 米国特許出願第 1 0 / 6 6 7 5 8 5 号明細書

【 特許文献 2 1 】 米国特許出願第 1 1 / 1 7 7 , 0 0 4 号明細書

【 特許文献 2 2 】 米国特許第 4 , 6 6 5 , 2 0 8 号明細書

40

【 特許文献 2 3 】 米国特許第 4 , 9 5 2 , 5 4 0 号明細書

【 特許文献 2 4 】 米国特許第 5 , 0 4 1 , 5 8 4 号明細書

【 特許文献 2 5 】 米国特許第 5 , 0 9 1 , 3 5 2 号明細書

【 特許文献 2 6 】 米国特許第 5 , 2 0 6 , 1 9 9 号明細書

【 特許文献 2 7 】 米国特許第 5 , 2 0 4 , 4 1 9 号明細書

【 特許文献 2 8 】 米国特許第 4 , 8 7 4 , 7 3 4 号明細書

【 特許文献 2 9 】 米国特許第 4 , 9 2 4 , 0 1 8 号明細書

【 特許文献 3 0 】 米国特許第 4 , 9 0 8 , 4 6 3 号明細書

【 特許文献 3 1 】 米国特許第 4 , 9 6 8 , 8 2 7 号明細書

【 特許文献 3 2 】 米国特許第 5 , 3 2 9 , 0 3 2 号明細書

50

- 【特許文献33】米国特許第5,248,801号明細書
- 【特許文献34】米国特許第5,235,081号明細書
- 【特許文献35】米国特許第5,157,137号明細書
- 【特許文献36】米国特許第5,103,031号明細書
- 【特許文献37】欧州特許出願公開第0561476A1号明細書
- 【特許文献38】欧州特許第0279586B1号明細書
- 【特許文献39】欧州特許出願公開第0516476A号明細書
- 【特許文献40】欧州特許出願公開第0594218A1号明細書
- 【特許文献41】国際公開第94/10180号パンフレット
- 【特許文献42】国際公開第98/43983号パンフレット 10
- 【特許文献43】米国特許第5,942,459号明細書
- 【特許文献44】欧州特許出願公開第0570982A号明細書
- 【特許文献45】欧州特許出願公開第0520732A号明細書
- 【特許文献46】欧州特許出願公開第0495375A号明細書
- 【特許文献47】欧州特許第0500944B1号明細書
- 【特許文献48】欧州特許出願公開第0277003A号明細書
- 【特許文献49】欧州特許出願公開第0277004A号明細書
- 【特許文献50】米国特許第5,153,157号明細書
- 【特許文献51】米国特許第5,198,401号明細書
- 【特許文献52】米国特許第5,066,741号明細書 20
- 【特許文献53】米国特許第5,206,197号明細書
- 【特許文献54】米国特許第5,241,025号明細書
- 【特許文献55】米国特許第5,384,299号明細書
- 【特許文献56】米国特許第5,502,124号明細書
- 【特許文献57】米国特許出願第08/285,380号明細書
- 【特許文献58】国際公開第03/064433A1号パンフレット
- 【特許文献59】国際公開第99/60033号パンフレット
- 【特許文献60】米国特許第5,965,477号明細書
- 【特許文献61】欧州特許第0511665B1号明細書
- 【特許文献62】米国特許第6,034,187号明細書 30
- 【特許文献63】欧州特許第0767184B1号明細書
- 【特許文献64】国際公開第99/47598号パンフレット
- 【特許文献65】国際公開第99/48605号パンフレット
- 【特許文献66】米国特許第5,972,510号明細書
- 【特許文献67】国際公開第99/50311号パンフレット
- 【特許文献68】米国特許第6,590,055号明細書
- 【特許文献69】米国特許第6,531,552号明細書
- 【特許文献70】欧州特許出願公開第1160261A1号明細書
- 【特許文献71】米国特許第6,197,285号明細書
- 【特許文献72】米国特許第3,818,105号明細書 40
- 【特許文献73】米国特許第3,439,088号明細書
- 【非特許文献】
- 【0006】
- 【非特許文献1】J. Scheirs, W. Kaminsky, Ed., 「Metalloocene-Based Polyolefins」, Wiley, New York, 2000
- 【非特許文献2】E. P. Moore, Jr., Ed., 「Polypropylene Handbook」, Hanser, New York, 1996
- 【非特許文献3】L. S. Baugh, J. A. M. Canich, Ed., 「Stereo selective Polymerization With Single-S 50

ite Catalysts」, CRC, New York, 2008

【非特許文献4】J. Vladimir Oliveira, C. Dariva and J. C. Pinto, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (2000) 4627

【非特許文献5】CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63 (5), 27 (1985)

【非特許文献6】Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide, Editor-in-Chief, 82nd edition 2001-2002, CRC Press, LLC. New York, 2001

【非特許文献7】Propylene Handbook, E. P. Moore, Jr., Ed., Hanser, New York, 1996 10

【非特許文献8】E. Y. - X. Chen and T. J. Marksによる総論、「Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships」, Chem. Rev., 100, 1391-1434 (2000)

【非特許文献9】B. Wunderlich, 「Thermal Analysis」 Academic Press, page 418, 1990

【非特許文献10】T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, and W. W. Graessley, Macromolecules, Volume 34, Number 19, 6812-6820, (2001) 20

【非特許文献11】M. B. Huglin, Light Scattering from Polymer Solutions, Academic Press, 1971

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産する方法、より一層詳細には、均一重合系内で広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産するための連続方法を提供することにある。

ここで提供されているのは、均一重合系で作動する連続単一反応装置内で広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産する方法である。 30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示によると、均一重合系内で広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産するための連続方法には、

(a) 1つ以上の原料入口ポートを備えた管状、ループ状または攪拌型タンク反応装置を提供する工程と; (b) 1つ以上の原料入口ポートを通して反応装置に、1) 1つ以上のモノマー; 2) 1つ以上の触媒系; 3) 任意の1つ以上のスカベンジャ; 4) 任意の1つ以上の希釈剤または溶媒; および5) それらの組み合わせを含む1つ以上の反応装置原料流を供給する工程であって; 反応装置が、重合系の固体-流体相転移温度より高い温度および重合系の曇り点圧力を10MPaより下回らず1500MPa未満である圧力にあり; 反応装置用重合系はその高密度流体状態にあり、かつ1つ以上のモノマー、存在する任意の希釈剤または溶媒、存在する任意のスカベンジャ、およびポリマー生成物を含み; 1つ以上の触媒系が1つ以上の触媒前駆体、1つ以上の触媒活性剤そして任意には1つ以上の触媒支持体を含み、1つ以上の触媒前駆体がメタロセン触媒、非メタロセン金属中心ヘテロアリーリリガンド触媒および後期遷移金属触媒から選択される工程と; (c) 反応装置内で均一流体相ポリマー・モノマー混合物を含むポリマー反応装置流出物を形成する工程であって; 反応装置内の温度勾配が15 超であり; 温度勾配が、反応装置の長さの5%における反応装置内の温度から、反応装置出口ポートにおける反応装置内の温度を減算したものと定義され; かつポリマー生成物のMw/Mnが2.3超である工程とを含 40 50

む。

【0009】

本発明の更なる態様は、均一重合系内で広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産するための連続方法において；(a) 1つ以上の原料入口ポートを備えた管状、ループ状または攪拌型タンク反応装置を提供する工程と；(b) 1つ以上の原料入口ポートを通して反応装置に、1) 1つ以上のモノマー；2) 1つ以上の触媒系；3) 任意の1つ以上のスカベンジャ；4) 任意の1つ以上の希釈剤または溶媒；および5) それらの組み合わせを含む1つ以上の反応装置原料流を供給する工程であって；反応装置が、重合系の固体-流体相転移温度より高い温度および重合系の曇り点圧力を10 MPaより下回らず1500 MPa未満である圧力にあり；反応装置用重合系はその高密度流体状態にあり、かつ1つ以上のモノマー、存在する任意の希釈剤または溶媒、存在する任意のスカベンジャ、およびポリマー生成物を含み；1つ以上の触媒系が1つ以上の触媒前駆体、1つ以上の触媒活性剤そして任意には1つ以上の触媒支持体を含み、1つ以上の触媒前駆体がメタロセン触媒、非メタロセン金属中心ヘテロアリーリリガンド触媒および後期遷移金属触媒から選択される工程と；(c) 反応装置内で均一流体相ポリマー・モノマー混合物を含むポリマー反応装置流出物を形成する工程であって；反応装置が、重合系の逆混合を最小限にして20重量%以上のポリマー濃度勾配を作り出すための手段を含み；ポリマー濃度勾配が、反応装置流出物中のポリマー濃度から、パッフル付き反応装置の第1のゾーン内におけるまたはパッフル無し反応装置の反応装置頭部に最も近い原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側におけるポリマー濃度を減算したものと定義されており；ポリマー生成物の M_w/M_n が2.3超である工程と、を含む連続方法に関する。

10

20

【0010】

本開示の別の態様は、均一重合系内で広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産するための連続方法において；(a) 2つ以上の原料入口ポートを備えた管状、ループ状または攪拌型タンク反応装置を提供する工程と；(b) 2つ以上の原料入口ポートを通して反応装置に、1) 2つ以上のモノマー；2) 1つ以上の触媒系；3) 任意の1つ以上のスカベンジャ；4) 任意の1つ以上の希釈剤または溶媒；および5) それらの組み合わせを含む2つ以上の反応装置原料流を供給する工程であって；反応装置が、重合系の固体-流体相転移温度より高い温度および重合系の曇り点圧力を10 MPaより下回らず1500 MPa未満である圧力にあり；反応装置用重合系はその高密度流体状態にあり、かつ2つ以上のモノマー、存在する任意の希釈剤または溶媒、存在する任意のスカベンジャ、およびポリマー生成物を含み；1つ以上の触媒系が1つ以上の触媒前駆体、1つ以上の触媒活性剤そして任意には1つ以上の触媒支持体を含み、1つ以上の触媒前駆体がメタロセン触媒、非メタロセン金属中心ヘテロアリーリリガンド触媒および後期遷移金属触媒から選択されており；モノマーの少なくとも1つが、1つの上流側原料入口ポートで反応装置に供給され、モノマーの少なくとも1つが、1つ以上の下流側原料入口ポートで反応装置に供給され；上流側原料入口ポートを通して反応装置に供給されたモノマーの合計数が、上流側原料入口ポートおよび1つ以上の下流側原料入口ポートを通して反応装置に供給されるモノマーの合計数よりも少ない工程と；(c) 反応装置内で均一流体相ポリマー・モノマー混合物を含むポリマー反応装置流出物を形成する工程であって；パッフル付き反応装置内の第1の反応装置ゾーン内におけるまたはパッフル無し反応装置の上流側原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側における重合系内の少なくとも1つのモノマーの濃度が、1つ以上の下流側原料入口ポートにおける重合系内の同じ少なくとも1つのモノマーの濃度と少なくとも5%異なるものであり；ポリマー生成物の M_w/M_n が2.3超である工程と、を含む連続方法に関する。

30

40

【0011】

本開示の更なる態様は、均一重合系内で広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産するための連続方法において、(a) 2つ以上の原料入口ポートを備えた管状、ループ状または攪拌型タンク反応装置を提供する工程と；(b) 2つ以上の原料入口ポートを通して反応装置に、1) 1つ以上のモノマー；2) 2つ以上の触媒系；3) 任意

50

の1つ以上のスカベンジャ；4)任意の1つ以上の希釈剤または溶媒；および5)それらの組み合わせを含む2つ以上の反応装置原料流を供給する工程であって；反応装置が、重合系の固体-流体相転移温度より高い温度および重合系の曇り点圧力を10MPaより下回らず1500MPa未満である圧力にあり；反応装置用重合系はその高密度流体状態にあり、かつ1つ以上のモノマー、存在する任意の希釈剤または溶媒、存在する任意のスカベンジャ、およびポリマー生成物を含み；2つ以上の触媒系が1つ以上の触媒前駆体、1つ以上の触媒活性剤そして任意には1つ以上の触媒支持体を含み、1つ以上の触媒前駆体がメタロセン触媒、非メタロセン金属中心ヘテロアリーリリガンド触媒および後期遷移金属触媒から選択されており；かつ触媒系の少なくとも1つが、1つの上流側原料入口ポートで反応装置に供給され、触媒系の少なくとも1つが、反応装置の1つ以上の下流側原料入口ポートで反応装置に供給され；上流側原料入口ポートにおける反応装置内の触媒系を構成する触媒前駆体または触媒活性剤の合計数が、1つ以上の下流側原料入口ポートにおける反応装置内の触媒系の触媒前駆体または触媒活性剤の合計数よりも少ない工程と；(c)反応装置内で均一流体相ポリマー・モノマー混合物を含むポリマー反応装置流出物を形成する工程であって；パッフル付き反応装置内の第1の反応装置ゾーン内におけるまたはパッフル無し反応装置の上流側原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側における触媒系の少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度が、1つ以上の下流側原料入口ポートにおける触媒系内の同じ少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも5%異なるものであり；ポリマー生成物のMw/Mnが2.3超である工程と、を含む連続方法に関する。

10

20

【0012】

本開示の更なる態様は、均一重合系内で広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産するための連続方法において；(a)2つ以上の原料入口ポートを備えた管状、ループ状または攪拌型タンク反応装置を提供する工程と；(b)2つ以上の原料入口ポートを通して反応装置に、1)2つ以上のモノマー；2)2つ以上の触媒系；3)任意の1つ以上のスカベンジャ；4)任意の1つ以上の希釈剤または溶媒；および5)それらの組み合わせを含む2つ以上の反応装置原料流を供給する工程であって；反応装置が、重合系の固体-流体相転移温度より高い温度および重合系の曇り点圧力を10MPaより下回らず1500MPa未満である圧力にあり；反応装置用重合系はその高密度流体状態にあり、かつ2つ以上のモノマー、存在する任意の希釈剤または溶媒、存在する任意のスカベンジャ、およびポリマー生成物を含み；2つ以上の触媒系が1つ以上の触媒前駆体、1つ以上の触媒活性剤そして任意には1つ以上の触媒支持体を含み、1つ以上の触媒前駆体がメタロセン触媒、非メタロセン金属中心ヘテロアリーリリガンド触媒および後期遷移金属触媒から選択されており；モノマーの少なくとも1つが、1つの上流側原料入口ポートで反応装置に供給され、モノマーの少なくとも1つが、1つ以上の下流側原料入口ポートで反応装置に供給され；上流側原料入口ポートを通して反応装置に供給されたモノマーの合計数が、上流側原料入口ポートおよび1つ以上の下流側原料入口ポートを通して反応装置に供給されるモノマーの合計数よりも少なく；触媒系の少なくとも1つが反応装置の1つの上流側原料入口ポートにおいて反応装置に供給され、触媒系の少なくとも1つが反応装置の1つ以上の下流側原料入口ポートにおいて反応装置に供給され；上流側原料入口ポートにおける反応装置内の触媒系を構成する触媒前駆体または触媒活性剤の合計数が、1つ以上の下流側原料入口ポートにおける反応装置内の触媒系の触媒前駆体または触媒活性剤の合計数よりも少ない工程と；(c)反応装置内で均一流体相ポリマー・モノマー混合物を含むポリマー反応装置流出物を形成する工程であって；反応装置内の温度勾配が15超であり；温度勾配が、反応装置の長さの5%における反応装置内の温度から、反応装置出口ポートにおける反応装置内の温度を減算したものと定義され；反応装置が、重合系の逆混合を最小限にして20重量%以上のポリマー濃度勾配を作り出すための手段を含み；ポリマー濃度勾配が、反応装置流出物中のポリマー濃度から、パッフル付き反応装置の第1のゾーン内におけるまたはパッフル無し反応装置の反応装置頭部に最も近い原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側におけるポリマー濃度を減算したものと

30

40

50

定義されており；バッフル付き反応装置内の第1の反応装置ゾーン内におけるまたはバッフル無し反応装置の上流側原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側における重合系内の少なくとも1つのモノマーの濃度が、1つ以上の下流側原料入口ポートにおける重合系内の同じ少なくとも1つのモノマーの濃度と少なくとも5%異なるものであり；バッフル付き反応装置内の第1の反応装置ゾーン内におけるまたはバッフル無し反応装置の上流側原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側における触媒系の少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度が、1つ以上の下流側原料入口ポートにおける触媒系の同じ少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも5%異なっており；ポリマー生成物の M_w / M_n が2.3超である工程と、を含む連続方法に関する。

10

【0013】

広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産するための開示されたプロセスのこれらのおよびその他の特徴および属性並びにそれらの有利な利用分野および/または用途は、特に添付の図面と併せて以下の詳細な説明を読むことで明らかとなるものである。

【0014】

本明細書の主題を製造し使用する上で当業者を補助する目的で、添付図面に対する参照が指示される。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】30 kpsiでMAO活性化(μ -ジメチルシリル)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(Q-Zr-MAO)を用いて超臨界ポリプロピレン中で作製されたポリプロピレンの重合度(P_n)についてのアレニウスプロットを示す。

20

【図2】207 MPa(30 kpsi)でMAO活性化(μ -ジメチルシリル)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(Q-Zr-MAO)触媒を用いて超臨界ポリプロピレン中で作製されたポリプロピレンの分子量および溶融ピーク温度に対する重合温度の効果を示す。

【図3】130 および69 MPaおよび138 MPa(それぞれ10または20 kpsi)でのMAO活性化(μ -ジメチルシリル)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(Q-Zr-MAO)を用いた超臨界プロピレンの重合におけるプロピレン転換の効果を示す。

30

【図4】モノマーおよび/またはポリマーの温度および/または濃度の勾配を作り出すための複数の注入ポートおよびバッフル付きゾーンを備えた攪拌型タンク反応装置の例示的概略図を示す。

【図5】モノマーおよび/またはポリマーの温度および/または濃度の勾配を作り出すための複数の注入ポートおよびバッフルおよびジャケット付きゾーンを備えた攪拌型タンク反応装置の例示的概略図を示す。

【図6】モノマーおよび/またはポリマーの温度および/または濃度の勾配を作り出すための複数の注入ポートおよびジャケット付き冷却ゾーンを備えた管状反応装置の例示的概略図を示す。

40

【図7】選択されたポリマー(イソタクチックポリプロピレン-iPP、シンジオタクチックポリプロピレン-sPP、アタクチックポリプロピレン-aPP、またはプロピレン-エチレンコポリマー)とプロピレンモノマーの混合物についての基本相図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産する方法について詳細に説明する。

定義

本開示およびその特許請求の範囲に関連して以下の定義を行なう：

50

【0017】

触媒系は、1つ以上の触媒前駆体化合物および1つ以上の活性剤の組み合わせとして定義される。触媒前駆体化合物は、それ自体触媒活性をもたない（活性となるためには活性剤と組合される必要がある）、重合技術においては触媒と呼ばれることが多いという点に留意されたい。触媒系のいずれの部分でも、固体粒子上に担持され得、その場合、この支持体も同じく触媒系の一部である。

【0018】

高密度流体は、 300 kg/m^3 より高い密度を有するその液体状態または超臨界状態にある流体媒質として定義される。気相流体は高密度流体群から除外されるという点に留意されたい。

10

【0019】

固体-流体相転移温度は、固体ポリマー相が所与の圧力でポリマー含有高密度流体媒質から分離する温度として定義される。固体-流体相転移温度が、図7で結晶化温度により表されているという点に留意されたい。同様に、ポリマー・溶媒（溶媒は高密度流体モノマー自体またはモノマー・不活性溶媒配合物であり得る）系においては、結晶化温度および溶融温度（后者は、周囲の高密度流体媒質中で、固体ポリマーが溶解する温度として定義される）が同じでないことが多いという点に留意されたい。実際、固体ポリマーの溶解には、典型的に、固体-流体相転移温度よりも著しく高い温度が必要である。固体-流体相転移温度は、ポリマーが高密度流体反応媒質中で完全に溶解する温度から出発して温度を低減させることにより決定可能である。固体ポリマー相の形成が開始する時点で、均一流体媒質は混濁状態となり、これは眼で観察できるか、または非特許文献4に記載されている通り、媒質を通してレーザーを照射して光散乱の急増を検出することによって観察可能である。

20

【0020】

固体-流体相転移圧力（結晶化圧力）は、所与の温度で固体ポリマー相がポリマー含有流体媒質から分離する圧力として定義される。固体-流体相転移圧力は、ポリマーが流体反応媒質中で完全に溶解する圧力から出発して一定温度で圧力を低減させることにより決定可能である。固体ポリマー相の形成が開始する時点で、均一流体媒質は混濁状態となり、これは眼で観察できるか、または非特許文献4に記載されている通り、媒質を通してレーザーを照射して光散乱の急増を検出することによって観察可能である。

30

【0021】

曇り点は、非特許文献4に記載されているように、それより低くなると、所与の温度においてポリマー含有均一流体媒質が、一定温度での圧力低下時点で混濁状態となる圧力として定義される。本開示およびその特許請求の範囲に関連して、曇り点は、曇り点セル内の選択された重合系を通してフォトセル上にヘリウムレーザーを照射して、所与の温度についての光散乱の急増が開始する時点での圧力を記録することによって測定される。

【0022】

高級 - オレフィン は、4個以上の炭素原子を有する - オレフィンとして定義される。

【0023】

重合には、単独重合および共重合などのあらゆる重合反応が包含される。

40

【0024】

共重合には、2つ以上のモノマーの任意の重合反応が包含される。

【0025】

周期表の族についての新たな付番スキームは、非特許文献5内で公開されている通りに使用される。

【0026】

ポリマーがオレフィンを含むものとして言及されている場合、ポリマー中に存在するオレフィンは、オレフィンの重合形態である。

【0027】

50

オリゴマーは、2～75個のモノマー単位を有する組成物として定義される。

【0028】

ポリマーは、76個以上のモノマー単位を有する組成物として定義される。

【0029】

直列反応装置カスケード（直列反応装置構成または直列の反応装置としても言及されている）には、2つ以上の直列連結された反応装置が含まれ、上流側反応装置の流出物が反応装置カスケード中の下流側の次の反応装置に対して供給される。1つまたは複数の上流反応装置の流出物以外に、任意の反応装置の原料を、追加のモノマー、触媒、スカベンジャまたは溶媒の新鮮なまたは再利用（recycled）された原料流の任意の組み合わせを用いて増加させることが可能である。

10

【0030】

反応装置列または反応装置分岐（branch）または反応装置レグ（leg）とは、単一ポリマー配合物構成要素を生産する本明細書で開示されたインライン配合プロセスの単一の重合反応装置または重合反応装置群を意味する。反応装置列が2つ以上の反応装置を含む場合、反応装置はその列内に直列構成で配置される。1つの反応装置列内に2つ以上の反応装置を有する必要性は、例えば、単一の反応装置内で経済的に所望の速度でインライン配合物構成要素を生産できない場合に発生し得るが、分子量または組成物分布などの配合物構成要素の品質に関係する理由も存在し得ると思われる。反応装置列は、直列で複数の反応装置および/または反応装置ゾーンを含むことができることから、反応装置列内で生産される単一の配合物構成要素はそれ自体、変動する分子量および/または組成物を有するポリマー構成要素のポリマー配合物であってよい。しかしながら、本明細書中で開示された方法の異なる実施形態の記述を単純化するために、1つの反応装置列のポリマー生成物は、その分子量および/または組成分散とは無関係に単に配合物構成要素またはポリマー配合物構成要素として言及される。本開示の方法を定義づけする上で、並列反応装置は、たとえ本質的に同じインライン配合物構成要素を生産する場合であっても、別々の反応装置列とみなされる。同様に、例えばポンプアラウンドループまたはその他の再循環（recirculation）方法により反応混合物を交換または混合しない空間的に分離された並行反応ゾーンは、それらが共通のシェル内に存在する場合でも別々の平行反応装置列とみなされ、本明細書中で開示されているインライン配合方法内に入るものである。

20

30

【0031】

反応装置バンクは、本明細書中で開示されているインラインポリマー配合方法の重合区分内の全ての重合反応装置の組み合わせを意味する。反応装置バンクは1つ以上の反応装置列を含んでいてよい。

【0032】

並列反応装置構成には、並列に連結された（流体連通されたとも言われる）2つ以上の反応装置または反応装置列が含まれる。1つの反応装置列、分岐またはレグは、1つの反応装置或いは直列構成で構成された2つ以上の反応装置を含んでいてよい。例えば、1つの反応装置列は、2つ、または3つ、または4つまたはそれ以上の反応装置を直列で含んでいてよい。本明細書で開示されている重合方法の並列反応装置構成全体、即ち全ての並列重合反応装置列の組み合わせは、反応装置バンクを形成する。

40

【0033】

重合系は、1つまたは複数のモノマーと1つまたは複数のコモノマーと1つまたは複数のポリマーと1つまたは複数の任意の不活性溶媒/希釈剤と1つまたは複数の任意のスカベンジャとを合わせたものとして定義される。便宜上および明確さを期して、この論述中では、触媒系を重合反応装置内に存在するその他の構成要素とは別に扱うという点に留意されたい。この点において、本明細書では、重合系を、典型的には触媒系が重合系の一部とみなされる重合技術における慣習的な定義よりも狭く定義する。現行の定義では、重合反応装置内およびその流出物中に存在する混合物は、重合系と触媒系で構成されている。

【0034】

50

均一重合系は、分子レベルで分散され混合されて単一相中にその全ての構成要素を含む。本出願人らの論述においては、均一重合系は、その高密度流体（液体または超臨界）状態にあるものとして意図されている。重合系の本出願人らの定義には触媒系は含まれず、従って重合系内に触媒系が均一に溶解していてもいなくてもよい、という点に留意されたい。均一系は、濃度勾配を有する領域を有していてもよいが、例えば高密度流体中に固体ポリマー含有粒子が懸濁している場合がそうであるように系内にマイクロメーター規模の組成物の突発的な不連続変化が存在することは一切ないと考えられる。実際問題として、均一重合系の構成要素は全て単一高密度流体相内にある。見かけ上、重合系は、2つ以上の流体相または流体および固体相に分割されている場合、均一ではない。重合系の均一流体状態は、その相図中で単一流体（液体または超臨界流体）領域により表わされる。

10

【0035】

全てのタイプの炭化水素を含めた純粋な物質は、その温度および圧力に応じて亜臨界または超臨界状態のいずれかで存在することができる。超臨界状態にあるためには、物質はその臨界温度（ T_c ）より高い温度およびその臨界圧力（ P_c ）よりも高い圧力を有していなければならない。モノマー、ポリマーおよび任意には不活性溶媒の混合物を含めた炭化水素混合物は、数多くの系について、混合物の構成要素の対応する臨界特性（ T_c または P_c ）のモル分率加重平均により近似可能な疑似臨界温度（ T_c ）および疑似臨界圧力（ P_c ）を有する。その疑似臨界温度より高い温度およびその疑似臨界圧力よりも高い圧力を有する混合物は、超臨界状態または相にあると言われ、超臨界混合物に熱力学的挙動は、超臨界純粋物質と類似のものである。本開示の目的では、本開示に関連する一部の純粋物質の臨界温度（ T_c ）および臨界圧力（ P_c ）は、非特許文献6中に見出されるものである。詳細には、選択された物質の T_c および P_c は、以下の通りである：

20

【0036】

【表1】

名称	T_c (K)	P_c (MPa)	名称	T_c (K)	P_c (MPa)
ヘキサン	507.6	3.025	プロパン	369.8	4.248
イソブタン	407.8	3.64	トルエン	591.8	4.11
エタン	305.3	4.872	メタン	190.56	4.599
シクロブタン	460.0	4.98	ブタン	425.12	3.796
シクロペンタン	511.7	4.51	エチレン	282.34	5.041
1-ブテン	419.5	4.02	プロピレン	364.9	4.6
1-ペンテン	464.8	3.56	シクロペンテン	506.5	4.8
ペンタン	469.7	3.37	イソペンタン	460.4	3.38
ベンゼン	562.05	4.895	シクロヘキサン	553.8	4.08
1-ヘキセン	504.0	3.21	ペプタン	540.2	2.74

30

273.2 K = 0 °C

【0037】

全てのタイプの炭化水素を含めた純粋な物質は、その温度および圧力に応じて亜臨界または超臨界状態のいずれかで存在することができる。超臨界状態にあるためには、物質はその臨界温度（ T_c ）より高い温度およびその臨界圧力（ P_c ）よりも高い圧力を有していなければならない。モノマー、ポリマーおよび任意には不活性溶媒の混合物を含めた炭化水素混合物は、数多くの系について、混合物の構成要素の対応する臨界特性（ T_c または P_c ）のモル分率加重平均により近似可能な疑似臨界温度（ T_c ）および疑似臨界圧力（ P_c ）を有する。その疑似臨界温度より高い温度およびその疑似臨界圧力よりも高い圧力を有する混合物は、超臨界状態または相にあると言われ、

40

【0038】

以下の略語が使用される。即ちMeはメチル、Phはフェニル、Etはエチル、Prはプロピル、iPrはイソプロピル、n-Prはノルマルプロピル、Buはブチル、iBuはイソブチル、tBuは第三ブチル、p-tBuはパラ第三ブチルであり、TMSはトリ

50

メチルシリル、T I B A はトリ - イソブチルアルミニウム、M A O はメチルアルミノキサン、p M e はパラ - メチル、f l u はフルオレニル、c p はシクロペンタジエニルである。

【0039】

「連続(的)」とは、中断または停止なく作動する(または作動するように意図された)系を意味する。例えば、ポリマーを生産するための連続方法は、1つ以上の反応装置内に反応物質が連続的に導入され、ポリマー生成物が連続的に回収される方法であると考えられる。

【0040】

スラリー重合とは、高密度流体中または液体/蒸気重合媒質中で粒子状の固体ポリマー(例えば顆粒状)が形成する重合方法を意味する。高密度流体重合媒質は、液体、超臨界流体;または液体/液体または超臨界流体/超臨界流体、重合媒質などの単一または二つの流体相を形成することができる。液体/蒸気重合媒質中で、ポリマーは液(高密度)相内に存在する。スラリー重合方法は典型的には、チーグラール・ナッタ触媒または担持メタロセン触媒などの不均一触媒粒子を利用する。固体ポリマー生成物は、典型的に不均一固体触媒粒子に接着してスラリー相を形成する。スラリー重合方法は、重合系の固体-流体相転移温度より低い温度で作動する。

10

【0041】

溶液重合は、液体重合系例えば不活性溶媒または1つまたは複数のモノマーまたはそれらの配合物の中にポリマーを溶解させる重合方法を意味する。溶液重合は、反応装置内に均一液体重合系を含む。液体重合系の温度は、その超臨界または疑似超臨界温度より低く、こうして溶液重合は、超臨界温度および/または圧力未満で実施される。従来の溶液重合方法は、典型的には、13 MPa (1885 psi)未満の圧力および40~160の間で重合系内に65重量%超の不活性溶媒が存在する状態で作動する。

20

【0042】

高度の(advanced)溶液重合とは、反応装置圧力が1.72~34.5 MPa (250~5,000 psi)の間にあり、反応装置温度が50~160の間にあり、液体重合系内の溶媒濃度が20~65重量パーセント(重量%)の間にある均一溶液重合方法を意味する。溶媒は典型的に、重合において不活性である炭化水素またはフッ化炭化水素である。有利には、溶媒は4~8個の炭素のパラフィン系炭化水素である。

30

【0043】

超臨界重合とは、重合系がその高密度超臨界または疑似超臨界状態にある、即ち重合系の密度が300 g/L超でありその温度および圧力が対応する臨界値より高い場合の重合方法を意味する。

【0044】

バルク重合は、高密度流体重合系が40重量%未満または30重量%未満または20重量%未満または10重量%未満または5重量%未満または1重量%未満の不活性溶媒を含む重合方法を意味する。不活性溶媒は、生成物ポリマー鎖内への取込みが欠如していることを特徴とする。ポリオレフィンの生産において、溶媒は典型的に、4~20個、有利には5~10個または5~8個の炭素原子を含む炭化水素である。重合系が同様に、生成物ポリマー鎖内に取込まれない不活性希釈剤をも含んでいてよいという点に留意されたい。典型的にはこれらは、モノマー原料中に存在する不純物として導入される。本開示の目的のためには、ポリマー生成物を溶解状態に保つ能力のため意図的に添加される不活性溶媒と不活性希釈剤は別に考慮される。

40

【0045】

均一超臨界重合は、超臨界状態にある不活性溶媒またはモノマーまたはそれらの配合物など的高密度超臨界流体重合媒質中にポリマーを溶解させる重合方法を意味する。上述のように、超臨界流体重合系が40重量%未満、または30重量%未満、または20重量%未満、または10重量%未満、または5重量%未満、または1重量%未満の不活性溶媒を含み、ポリマーが高密度超臨界流体内に溶解している場合、方法は、バルク均一超臨界重

50

合方法と呼ばれる。均一超臨界重合は、超臨界スラリー方法などの不均一超臨界重合と区別されるべきであり、後者は例えば超臨界流体中で実施されるものの重合反応装置内で固体ポリマー粒子状物質を形成する。同様にして、バルク均一超臨界重合は、超臨界重合系の場合と異なり液体中で実施されるバルク溶液重合と区別されるべきである。

【0046】

例示的な均一重合方法は、均一超臨界（本明細書では超臨界とも呼ばれる）、溶液、または高度溶液重合方法である。

【0047】

反応ゾーンとは、触媒系と重合系の両方が存在し意図的に混合される重合反応装置の内部を意味する。反応ゾーンは、原料ポートと流出物ポートの間にあり混合された重合系および触媒系が充填される反応装置内部として定義される。「触媒系と重合系の両方が存在し意図的に混合される（ところ）」とは、重合反応が起こるように設計されポリマーが存在するように設計された空間を意味し、触媒およびモノマー供給ポート、攪拌機アセンブリなどの内部など、反応が一切発生しないように意図されポリマーが存在しないように意図された空間とは異なる。後者の空間は反応ゾーンに直接結合されるが、これらの空間にはポリマーは一切進入しないように意図されており、その中でポリマーが重合されることは一切ないように意図されている。

10

【0048】

本明細書中の詳細な説明および特許請求の範囲中の全ての数値は、標示値が「およそ」または「概略的に」で修飾され、当業者が予想すると思われる実験誤差および変動が考慮されたものである。

20

【0049】

ここで提供されるのは、均一重合系と共に作動する単一の連続反応装置内で広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産する方法である。より詳細には、反応装置温度勾配、反応装置ポリマー濃度勾配、モノマー濃度勾配、触媒濃度勾配およびこれらの組み合わせを用いて、均一重合系を備えた連続反応装置内で広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産する方法が提供されている。非限定的な例示的連続均一重合系には、超臨界、溶液および高度溶液重合条件が含まれる。溶液および高度溶液重合は、溶液充填型反応装置を用いて実施され、ポリマー含有反応混合物即ち重合系が反応装置の容積全体を満たしている。超臨界系はつねに、それらが利用できる容積全体を満たすという点に留意されたい。一般に、これらの液体充填型反応装置系において先行技術の方法は、反応装置温度、反応装置ポリマー濃度、モノマー組成分散、および触媒組成分散の均一性を達成することを試みており、これが一般に分子量および組成分布の変動削減を促進する一助となっている。

30

【0050】

本開示は、低いMWDおよび/または低いCDを有する樹脂を生産するメタロセン触媒の傾向を覆して、代って均一重合系で作動する連続単一反応装置内で広いMWDおよび/またはCDを有するポリマーを製造するための単純で費用効率の高い方法（以下、広い分子量分布および/または広い組成分布を有するポリマーの生産方法として理解される）を提供している。本開示の最重要点は、反応装置の内容物の残りとは完全に混合されない重合反応装置内の1つのゾーン（または複数のゾーン）を作り出すことにある。これらの不完全に混合されるゾーンは、最も一般的には、温度、モノマーおよび/または触媒組成およびポリマー濃度の観点から見て反応装置内のゾーン毎に異なる局所的な重合条件を作り出す。これらの条件の差異はこのとき、異なる分子量、組成および/または結晶化度を有するポリマー画分の形成を導く可能性がある。例えば、本開示の一実施形態において、このような1つの不完全に混合されたゾーン（または複数のゾーン）は、反応装置に入る新鮮な原料と反応装置の内容物のその画分との混合速度を制限することにより作り出される。

40

【0051】

本明細書中で開示されている均一重合系を用いて作動する単一連続反応装置内で広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産する方法は、各々その全体が参照に

50

より本明細書に援用されている2007年12月12日に出願された特許文献1、2007年12月20日に出願された特許文献2および2008年1月18日に出願された特許文献3に記載された高度溶液重合方法と併せて作動してもよい。

【0052】

本明細書中で開示されている均一重合系で作動する単一連続反応装置内で広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産する方法は、その全体が参照により本明細書に援用されている特許文献4に記載された溶液重合方法と併せて作動してもよい。

【0053】

本明細書中で開示されている均一重合系で作動する単一連続反応装置内で広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産する方法は同様に、その全体が参照により本明細書に援用されている特許文献5に記載された超臨界重合方法と併せて作動してもよい。

10

【0054】

均一重合系で作動する単一連続反応装置内で広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産する方法は、共にその全体が参照により本明細書に援用されている2007年3月6日に出願された特許文献6および2006年12月20日に出願された特許文献7に記載されたインライン混合方法と併せて作動してもよい。

【0055】

反応装置温度勾配実施形態

結果として得られるポリマーの分子量に対する重合温度の効果は、ケルビン単位の重合温度の逆数の値の一関数としてポリマー中のモノマー単位の数(P_n)の対数をプロットすることによって容易に説明され得る。このようなプロットは往々にしてアレニウスのプロットと呼ばれ、このような相関関係の一例が図1に示されている。プロピレン重合の場合、重合温度を低下させると、一般に立体および位置欠陥母集団が減少することから分子量(MW)が増大するだけでなくポリマーの結晶化度も増大する。従って、ポリプロピレンについては、結晶化度の温度依存性と分子量には高い相関関係が存在する(図2参照)。

20

【0056】

結果として得られたポリマーに広いMWDおよび広い結晶化度を与えるための本発明の1つの方法は、定常状態条件において異なる温度で作動する反応装置ゾーン(反応装置温度勾配とも呼ばれる)を作り出すことであってよい。図2で示されているように、異なる温度で作動する反応装置ゾーンで作られたポリマー生成物は、異なる分子量および結晶化度を有してよい。従って、反応装置の出口ポートにおいて結果として得られるポリマー生成物は、異なる平均分子量のポリマー画分の配合物で構成されているよく、この配合物は当然のことながら、最終的ポリマー生成物の分子量分布(MWD)および組成分布(CD)を広げる。本発明の1つの方法において、このような異なる温度の反応装置ゾーンは、反応装置のバルクの温度と異なる温度の反応装置原料を得ること(有利には、原料温度は、反応装置のバルクの温度より低い)そして、原料が反応ゾーン内に入った後反応装置のバルクと原料との混合を制限することによって作り出されてよい。反応装置原料温度とバルク反応装置温度の間の温度差が大きくなればなるほど、最終ポリマー生成物MWDおよびCDは広くなる。このような反応装置温度勾配の作成は、熱交換器により反応装置ゾーンの温度を制御すること(例えば反応装置ゾーンの温度を制限するジャケットまたは冷却コイルの使用による)、および/または本質的に断熱性の反応装置の第1の反応装置ゾーンに入る反応装置原料を冷却し、反応熱により下流側ゾーン内で反応装置温度を上昇させることによって達成されてよい。MWと結晶化度の間の相関関係のため、これらの反応装置温度勾配を用いて生産されたポリマー生成物は同様に、広い組成分布を有するかもしれない。

30

40

【0057】

反応装置内部での混合を制限してもよく、こうして、原料/反応装置バルク温度差の増大の効果は、攪拌型タンク反応装置の長さ/直径比を増加させること、攪拌型タンク反応

50

装置の攪拌力を削減すること、反応装置ゾーンを分離する内部バッフルの使用を通して反応装置ゾーン間の限定的混合を作り出して反応装置の軸に沿った対流フローを制限すること、およびこれらの技術の組み合わせによって、増強されるかもしれない。

【0058】

以上で言及され図1で示されている通り、一般に重合温度が高くなると、結果として得られるポリマーの分子量は低くなる。反応装置ゾーン内の作動温度の下限および上限は通常、生成物特性目標および方法因子例えば触媒安定性、汚染などによって決定される。例えば、多くの場合より高い分子量および/またはより高い融点を有するポリマーが所望されることから、一般に高い重合温度(250超)は有利ではない。温度上昇は、同様に、大部分の公知の触媒系を分解する可能性があることから、過度の重合温度を回避する別の理由が提供される。反応温度の下限は、所望のポリマー特性によっても決定される。温度の低下は一般に、結晶化度をより高くし分子量をより高くすることに有利に作用する(例えば図2も参照のこと)。開示された均一重合方法については、反応温度の下限は、固体-流体相転移温度によっても決定される。反応混合物の固体-流体相転移温度より低い温度で反応装置を動作させると、汚染を導く可能性がある。結晶化度の高いポリプロピレン(溶融ピーク温度150超)をバルク均一超臨界重合方法内で生産するためには、最低作動温度は約95~100である。より低融点のポリマーおよびコポリマー例えば低結晶化度ポリプロピレン、エチレン-プロピレンおよびエチレン-(ヘキセン-1)コポリマーの生産においては、著しく低い反応装置温度、例えば90、80、70、60、50または更に低い温度が、汚染無く容易に使用され得る。経済的な観点から見ると、反応装置の温度が低くなると冷却コストが上昇することから、低い重合温度は最適でないかもしれない。一部の不活性溶媒の適用は、無汚染作動状態の最低作動温度を更に低下させるかもしれないが、前述の通り、不活性溶媒の実質的存在は同様に、生成物の分子量そして多くの場合溶融ピーク温度を制限する傾向にもある。それは同様に、溶媒の取扱いの必要性に起因して生産コストを増大させる。シングルサイト触媒を用いたオレフィン重合の技術的現状においては、350超または250超、または200超または180超の重合温度は推奨されない。

【0059】

本開示の一実施形態において、連続均一重合系内で広い分子量分布を有するポリマーを生産するための開示された方法は、反応装置温度勾配を用いて達成される。より詳細には、1つ以上の原料入口ポートを備えた管状、ループ状または攪拌型タンク反応装置に、1)1つ以上のモノマー;2)1つ以上の触媒系;3)任意の1つ以上のスカベンジャ;4)任意の1つ以上の希釈剤または溶媒;および5)それらの組み合わせを含む1つ以上の反応装置原料流が、1つ以上の原料入口ポートを通して供給されてよい。1つ以上のモノマーは、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセンおよびそれらの組み合わせから選択してよい。

【0060】

反応装置温度は、重合系の固体-流体相転移温度より高いものであってよく、圧力は重合系の曇り点圧力を10MPa、または1MPa、または0.1MPa、または0.01MPaより下回らず、1500MPa未満、または200MPa未満または100MPa未満、または70MPa、または50MPa未満であり、反応装置内の重合系はその高密度流体状態にある。重合系は1つ以上のモノマー、存在する任意の希釈剤または溶媒、存在する任意のスカベンジャ、およびポリマー生成物を含む。1つ以上の触媒系は、1つ以上の触媒前駆体、1つ以上の触媒活性剤そして任意には1つ以上の触媒支持体を含む。1つ以上の触媒前駆体は、メタロセン触媒、非メタロセン金属中心ヘテロアリーリガンド触媒および後期遷移金属触媒から選択される。

【0061】

反応装置内で形成された重合系は、反応装置温度勾配が無い場合に別の形で生産されたと考えられるものよりも広い分子量分布を有するポリマー生成物を形成するのに十分な温度勾配で、均一流体ポリマー・モノマー混合物を含む。温度勾配は、第1の反応装置ゾー

10

20

30

40

50

ン内（バッフル付き反応装置の場合）または反応装置の長さの5%における（バッフル無し反応装置の場合）温度から、反応装置出口ポートにおける反応装置内の温度を減算したものと定義される。バッフル付き反応装置については第1の反応装置ゾーン内における、またはバッフル無し反応装置については反応装置の長さの5%における、そして反応装置出口ポートにおける温度は、反応装置内部に突出する熱電対、規定の場所で反応装置の内側壁に取付けられた赤外線センサー、または熱電対と赤外線センサーの組み合わせを含めた（ただしこれに限定されない）、当業者にとって公知の技術によって測定されてよい。この実施形態の1つの態様において、反応装置内部の温度勾配は、15 超、または35 超、または50 超、または65 超、または90 超である。ポリマー生成物の M_w / M_n により測定される分子量分布は、2.3 超、または3.0 超、または4.0 超、または5.0 超であってよい。非限定的な例示的ポリマー生成物としては、ポリプロピレンホモポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、プロピレン-(ブテン-1)コポリマーまたはエチレン-プロピレン-ブテン-1ターポリマーがある。

【0062】

反応装置内の温度勾配は、反応装置内に入る前に反応装置原料流の1つ以上を冷却し、バッフルによってか、攪拌力の低減によってかまたは反応装置の長さ/直径比の増加（5 超、または10 超、または15 超、または50 超または100 超）によって、反応装置内部での混合を制限することにより生成されていてよい。或いは、反応装置内の温度勾配は、反応装置内部の熱交換および/または反応装置の壁を通した熱交換により生成されてよい。更に、反応装置内の温度勾配は、反応装置に入る前の反応装置原料流の1つ以上の冷却の組み合わせにより生成されてよい。

【0063】

この反応装置温度勾配実施形態の別の態様では、温度および反応装置ポリマー温度勾配の組み合わせも反応装置内部に作り出し、より広い分子量分布を有するポリマー生成物の形成を促進してよい（本明細書において、反応装置温度勾配/反応装置ポリマー濃度勾配組み合わせ型実施形態とも呼ばれる）。図3に示されているように、モノマー転化を増加させることについてはポリマー濃度を増大させることは、MWの減少と相関関係をもつ。より詳細には、反応装置は更に、反応装置内の重合系の逆混合を最小限にして20重量%以上のポリマー濃度勾配を反応装置内部に作り出すための手段を含んでいてよい。ポリマー濃度勾配は、反応装置流出物中のポリマー濃度から、第1の反応装置ゾーン内のまたは反応装置頭部に最も近い原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側におけるポリマー濃度を減算したものと定義される。バッフル付き反応装置については第1の反応装置ゾーン内のポリマー濃度勾配、またはバッフル無し反応装置については反応装置頭部に最も近い原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側におけるポリマー濃度勾配、そして反応装置流出物中のポリマー濃度勾配は、規定の場所で反応装置の内容物を（試料採取ポートを介して）採取することを含め（ただしこれに限定されない）、当業者にとって公知の技術により測定されてよい。ポリマー濃度は、例えば、最初にモノマーおよび溶媒を蒸発させ、次にポリマーを秤量することによって決定できる。一部のケースでは、ポリマーは結晶質であり、冷却時点で重合系から脱落する。この場合、溶媒およびモノマーを単にデカントまたはろ過し、乾燥させ秤量することができる。モノマーの濃度および組成は、例えばガスクロマトグラフィにより決定できる。これらのおよび類似の技術は、重合技術の分野で周知である。

【0064】

或いは、反応装置内部のポリマー濃度勾配は、25重量%以上、または30重量%以上、または35重量%以上、または40重量%以上であってよい。

【0065】

反応装置内部のポリマー濃度勾配は、ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための適切な手段によって形成されてよい。ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための1つの手段としては、反応装置内部で高密度流体重合系の全体的流れ方向に対して角度が付けられたバッフルがある（例えば、垂直バッフルまたはゾーン間の混合

が制限されている反応ゾーンを作り出す任意の円錐カラー形状のバッフル、ただしこれらに限定されない)。ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための別の手段としては、反応装置の軸に沿った混合を削減するための長さ/直径の増大がある。このような実施形態では、反応装置の長さ/直径は、有利には5超、または10超、または15超、または50超または100超である。反応ゾーンの逆混合を最小限にするための更に別の手段としては、反応装置内部での高密度流体重合系の全体的流れ方向に対して角度が付けられたバッフルと、5超、または10超、または15超、または50超、または100超という反応装置の長さ/直径との組み合わせがある。

【0066】

この反応装置温度勾配/反応装置ポリマー濃度勾配組み合わせ型実施形態は同様に、 M_w/M_n により測定された場合に2.3超、3.0超または4.0超、または5.0超という分子量分布を有するポリマー生成物を生産し得る。

10

【0067】

この反応装置温度勾配実施形態の別の態様においては、モノマー濃度勾配も反応装置内部で作られ、より広い分子量および/または組成分布を有するポリマー生成物の形成を更に促進してよい(本明細書において、反応装置温度勾配/モノマー濃度勾配組み合わせ型実施形態とも呼ばれる)。モノマー濃度勾配を生成する1つの方法は、モノマーの補充なく十分な転化を可能にし、上述の手段により反応ゾーン内の重合系の混合を制限することにある。温度勾配と組み合わせた形でモノマー濃度勾配を生成する別の方法は、上流側原料入口ポートで反応装置に対してモノマーの少なくとも1つを供給してよく、1つ以上の下流側原料入口ポートにおいて反応装置に少なくとももう1つのモノマーを供給してよいというものである。より詳細には、上流側原料入口ポートを通して反応装置に供給されるモノマーの合計数は、上流側原料入口ポートおよび1つ以上の下流側原料入口ポートを通して反応装置に供給されるモノマーの合計数より少なくてもよい。更にバッフル付き反応装置内の第1の反応装置ゾーン内におけるまたはバッフル無し反応装置の上流側原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側における重合系内の少なくとも1つのモノマーの濃度は、1つ以上の下流側原料入口ポートまたは反応装置の出口ポートにおける重合系内の同じ少なくとも1つのモノマーの濃度と少なくとも5%、または少なくとも10%、または少なくとも30%、または少なくとも40%、または少なくとも50%、または少なくとも60%、または少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%異なっていてよい。バッフル付き反応装置については第1の反応装置ゾーン内のモノマー濃度勾配、またはバッフル無し反応装置の上流側原料入口ポートから反応装置の長さの5%におけるモノマー濃度勾配、そして1つ以上の下流側原料入口ポートおよび反応装置の出口ポートにおけるモノマー濃度勾配は、規定の場所で反応装置の内容物を(試料採取ポートを介して)採取し、その後例えばガスクロマトグラフィによってポリマー生成物を分離する前またはその後モノマー濃度を決定することを含めた(ただしこれらに限定されない)当業者にとって公知の技術によって測定されてよい。反応装置構成および反応装置条件のこの組み合わせを用いて、反応装置内部にモノマー濃度勾配を得、それと同時に温度勾配の生成によりより広い分子量分布を有するコポリマー生成物の形成を促進してもよい。

20

30

40

【0068】

この反応装置温度勾配/モノマー濃度勾配組み合わせ型実施形態は同様に、 M_w/M_n により測定された場合に2.3超、3.0超または4.0超、または5.0超という分子量分布を有するポリマー生成物を生産し得る。

【0069】

この反応装置温度勾配/モノマー濃度勾配組み合わせ型実施形態の更に別の態様においては、反応装置内部で触媒組成分散を作り出して、より広い分子量分布を有するポリマー生成物の形成を更に促進してもよい(本明細書において反応装置温度勾配/モノマー濃度勾配/触媒組成分散組み合わせ型実施形態とも呼ばれる)。この実施形態は、その他の点では同一の条件下で異なる触媒を用いて得られた生成物の分子量および組成の潜在的差異

50

を、温度およびモノマー濃度勾配の効果と組み合わせる。生成物組成とは、コポリマー中のモノマーの濃度またはポリマー鎖内の立体規則性（イソタクチックまたはシンジオタクチック）モノマーの濃度を意味する。触媒組成分散を生産するためには、反応装置の上流側原料入口ポートにおいて反応装置に触媒系の少なくとも1つを供給してよく、反応装置の1つ以上の下流側原料入口ポートにおいて反応装置に触媒系の少なくとも1つを供給してよい。更に、上流側原料入口ポートにおける反応装置内の触媒系の触媒前駆体または触媒活性剤の合計数は、1つ以上の下流側原料入口ポートにおける反応装置内の触媒系の触媒前駆体または触媒活性剤の合計数より少なくてもよく、バッフル付き反応装置内の第1の反応装置ゾーン内の、またはバッフル無し反応装置における上流側原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側における触媒系の少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度は、1つ以上の下流側原料入口ポートにおける触媒系の同じ少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも5%異ならなければならない。バッフル付き反応装置についての第1の反応装置ゾーン内の触媒組成分散、または、バッフル無し反応装置の上流側原料入口ポートから反応装置の長さの5%における触媒組成分散、そして1つ以上の下流側原料入口ポートにおける触媒組成分散は、規定の場所で反応装置の内容物を（試料採取ポートを介して）採取し、次に核磁気共鳴（NMR）分析またはUV可視分光法などにより触媒系の少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度を決定することを含めた（ただしこれらに限定されない）当業者にとって公知の技術によって測定されてよい。分光分析は、分析化学技術において公知の内部循環ループを用いてかまたは光プローブにより、現場でも実施可能である。触媒濃度勾配は、典型的に、規定の供給ポートにおける反応装置に対する公知の濃度の触媒供給原料溶液の制御計量によって制御されるということを指摘しておくべきである。

【0070】

反応装置構成と反応装置条件のこの組み合わせを用いて反応装置内部の触媒組成分散を得、より広い分子量および/または組成分布を有するポリマー生成物の形成を促進してもよい。

【0071】

或いは、反応装置内部の触媒組成分散を形成する上で、バッフル付き反応装置の第1の反応装置ゾーン内の、またはバッフル無し反応装置の上流側原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側における少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度は、1つ以上の下流側原料入口ポートにおける同じ少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも10%、または少なくとも20%、または少なくとも30%、または少なくとも40%、または少なくとも50%、または少なくとも60%、または少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%異なるものであってよい。

【0072】

この反応装置温度勾配/モノマー濃度勾配/触媒組成分散実施形態は同様に、 M_w/M_n により測定された場合に2.3超、3.0超または4.0超、または5.0超という分子量分布を有するポリマー生成物を生産し得る。

【0073】

この反応装置温度勾配実施形態の更に別の態様においては、反応装置内部で触媒組成分散を作り出して、より広い分子量および/または組成分布を有するポリマー生成物の形成を更に促進してもよい（本明細書において組み合わせ型反応装置温度勾配/触媒組成分散実施形態とも呼ばれる）。この実施形態は、その他の点では同一の条件下で異なる触媒を用いて得られた生成物の分子量および組成の潜在的差異を、温度分散の効果と組み合わせる。生成物組成とは、コポリマー中のモノマーの濃度またはポリマー鎖内の立体規則性（イソタクチックまたはシンジオタクチック）モノマーの濃度を意味する。触媒組成分散を生産するためには、反応装置の上流側原料入口ポートにおいて反応装置に触媒系の少なくとも1つを供給してよく、反応装置の1つ以上の下流側原料入口ポートにおいて反応装

置に触媒系の少なくとも1つを供給してよい。更に、上流側原料入口ポートにおける反応装置内の触媒系の触媒前駆体または触媒活性剤の合計数は、1つ以上の下流側原料入口ポートにおける反応装置内の触媒系の触媒前駆体または触媒活性剤の合計数より少なくてもよく、パッフル付き反応装置内の第1の反応装置ゾーン内の、またはパッフル無し反応装置における上流側原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側における触媒系の少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度は、1つ以上の下流側原料入口ポートにおける触媒系の同じ少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも5%、または少なくとも10%、または少なくとも20%、または少なくとも30%、または少なくとも40%、または少なくとも50%、または少なくとも60%、または少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%異ならなければならない。反応装置構成と反応装置条件のこの組み合わせを用いて反応装置内部の触媒組成分散を得、より広い分子量および/または組成分布を有するポリマー生成物の形成を促進してもよい。

10

【0074】

この反応装置温度勾配/触媒組成分散組み合わせ型実施形態は同様に、 M_w/M_n により測定された場合に2.3超、3.0超または4.0超、または5.0超という分子量分布を有するポリマー生成物を生産し得る。

【0075】

この反応装置温度勾配/触媒組成分散実施形態の更に別の態様においては、モノマー濃度勾配および反応装置ポリマー濃度勾配も同様に、以上で記述された方法を用いて重合系内部で作り出されてもよい。即ち、より広い分子量および/または組成分布を有するポリマー生成物の形成を、上述の方法を用いて反応装置温度勾配、モノマー濃度勾配および触媒組成分散の組み合わせを通して、達成してもよい。更に、より広い分子量および/または組成分布を有するポリマー生成物の形成は同様に、上述の方法を用いて、反応装置温度勾配、反応装置ポリマー濃度勾配および触媒組成分散の組み合わせを通して達成されてもよい。その上、より広い分子量および組成分布を有するポリマー生成物の形成は、同様に、上述の方法を用いて、反応装置温度勾配、モノマー濃度勾配、反応装置ポリマー濃度勾配および触媒組成分散の組み合わせを通して達成されてもよい。

20

【0076】

反応装置ポリマー濃度勾配実施形態

30

本開示の別の実施形態において、開示された方法は、広い分子量分布を有するポリマーを生産するため均一重合系を備えた単一連続反応装置内のポリマー濃度勾配を利用する。より詳細には、1つ以上の原料入口ポートを備えた管状、ループ状または攪拌型タンク反応装置に、1つ以上の原料入口ポートを通して、1) 1つ以上のモノマー；2) 1つ以上の触媒系；3) 任意の1つ以上のスカベンジャ；4) 任意の1つ以上の希釈剤または溶媒；および5) それらの組み合わせ、を含む1つ以上の反応装置原料流が供給されてよい。1つ以上のモノマーは、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセン、およびそれらの組み合わせから選択されてよい。

【0077】

反応装置温度は重合系の固体-流体相転移温度より高いものであってよく、圧力は重合系の曇り点圧力を10 MPa、または1 MPaまたは0.1 MPa、または0.01 MPaより下回らず、1500 MPa未満、または200 MPa未満、または100 MPa未満または70 MPa未満または50 MPa未満であり、反応装置内の重合系はその高密度流体状態にある。重合系は、1つ以上のモノマー、存在する任意の希釈剤または溶媒、存在する任意のスカベンジャ、そしてポリマー生成物を含む。1つ以上の触媒系は、1つ以上の触媒前駆体、1つ以上の触媒活性剤そして任意には1つ以上の触媒支持体を含む。1つ以上の触媒前駆体は、メタロセン触媒、非メタロセン金属中心ヘテロアリーリリガンド触媒および後期遷移金属触媒から選択される。

40

【0078】

反応装置内で形成された重合系は、反応装置ポリマー濃度勾配が無い場合に別の形で生

50

産されたと考えられるものよりも広い分子量分布を有するポリマー生成物を形成するのに十分なポリマー濃度勾配で、均一流体相ポリマー-モノマー混合物を含む。ポリマー濃度勾配は、バッフル付き反応装置の第1の反応装置ゾーン内におけるまたはバッフル無し反応装置内の反応装置頭部に最も近い原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側におけるポリマー濃度を、反応装置内の流出物中のポリマー濃度から減算したものと定義される。バッフル付き反応装置については第1の反応装置ゾーン内のポリマー濃度勾配、またはバッフル無し反応装置については反応装置頭部に最も近い原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側におけるポリマー濃度勾配、そして反応装置流出物内のポリマー濃度勾配は、規定の場所で(試料採取ポートを介して)反応装置の内容物を試料採取し、次にポリマー濃度を重量測定法で決定するべくモノマーおよび溶媒を蒸発させた後に試料のポリマー重量を決定することを含めた(ただしこれに限定されない)、当業者にとって公知の技術によって測定されてよい。ポリマー生成物の M_w/M_n により測定される分子量分布は、2.3超、または3.0超、または4.0超、または5.0超であってよい。非限定的な例示的ポリマー生成物としては、ポリプロピレンホモポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、プロピレン-(ブテン-1)コポリマーまたはエチレン-プロピレン-(ブテン-1)ターポリマーがある。

【0079】

反応装置内部のポリマー濃度勾配は、上述のような広い分子量分布を形成するべく、20重量%以上、または25重量%以上、または30重量%以上、または35重量%以上、または40重量%以上のポリマー濃度勾配を作り出す目的で重合系の逆混合を最小限にするための手段によって形成されてよい。ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための手段としては、反応装置内部で高密度流体重合系の全体的流れ方向に対して角度が付けられたバッフルが含まれていてよい。ポリマー反応装置の内容物の逆混合を制御するための別の手段には、5超、または10超、または15超、または50超または100超の反応装置の長さ/半径(L/D)が含まれていてよい。ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための更に別の手段には、反応装置内部での高密度流体重合系の全体的流れ方向に対して角度が付けられたバッフルと、5超、または10超、または15超、または50超、または100超という反応装置の L/D の両方が含まれていてよい。

【0080】

この反応装置ポリマー濃度勾配実施形態の別の態様においては、モノマー濃度勾配も反応装置内部で作られて、より広い分子量および/または組成分布を有するポリマー生成物の形成を更に促進してよい(本明細書において、組み合わせ型反応装置ポリマー濃度勾配/モノマー濃度勾配実施形態とも呼ばれる)。モノマー濃度勾配を生成する1つの方法は、モノマーの補充なく十分な転化を可能にし、上述の手段により反応ゾーン内での重合系の混合を制限することにある。温度勾配と組み合わせた形でモノマー濃度勾配を生成する別の方法は、上流側原料入口ポートで反応装置に対してモノマーの少なくとも1つを供給してよく、1つ以上の下流側原料入口ポートにおいて反応装置に少なくとももう1つのモノマーを供給してよいというものである。より詳細には、上流側原料入口ポートを通して反応装置に供給されるモノマーの合計数は、1つの上流側原料入口ポートおよび1つ以上の下流側原料入口ポートを通して反応装置に供給されるモノマーの合計数より少なくてもよい。更にバッフル付き反応装置の第1の反応装置ゾーン内におけるまたはバッフル無し反応装置の上流側原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側における重合系内の少なくとも1つのモノマーの濃度は、1つ以上の下流側原料入口ポートにおける重合系内の同じ少なくとも1つのモノマーの濃度と少なくとも5%、または10%、または20%、または30%、または40%、または50%、または60%、または70%、または80%、または90%異なっていてよい。反応装置構成および反応装置条件のこの組み合わせを用いて、反応装置内部にモノマー濃度勾配を得、より広い分子量分布および/または組成分布を有するポリマー生成物の形成を促進してもよい。

【0081】

モノマー濃度勾配実施形態

均一超臨界重合方法におけるプロピレンモノマーについての結果として得られたポリマーの分子量に対するモノマー転化の効果は、図3に示されている。図3は、転化の増大がポリマー分子量を低下させることを示している。従ってモノマー転化は、所与の反応装置内で製造されるポリマーの分子量を増大させようという希望により抑制される可能性がある。例示的ではあるものの非限定的な合計モノマーシングルパス転化は、90%未満、より詳細には80%未満そして更に一層詳細には60%未満である。合計モノマー転化は、反応装置内で作られたポリマーの重量を反応装置に対する原料中のモノマーの組み合わせ重量で、除したものと定義される。高い合計モノマー転化は多くの場合、生成物粘度または生成物特性目標により制限されるが、一部のモノマー原料配合物内に存在する一部のきわめて反応性の高いモノマー構成要素の転化は90%より高いものであり得るということ

10

20

30

40

50

【0082】

本開示の別の実施形態において、開示された方法は、均一重合系を備えた連続反応装置内で広い分子量分布および/または組成分布を有するポリマーを生産するためモノマー濃度勾配を利用する。より詳細には、1つ以上の原料入口ポートを備えた管状、ループ状または攪拌型タンク反応装置に、1つ以上の原料入口ポートを通して、1) 1つ以上のモノマー；2) 1つ以上の触媒系；3) 任意の1つ以上のスカベンジャ；4) 任意の1つ以上の希釈剤または溶媒；および5) それらの組み合わせ、を含む1つ以上の反応装置原料流が供給されてよい。1つ以上のモノマーは、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセン、およびそれらの組み合わせから選択されてよい。

【0083】

反応装置温度は重合系の固体-流体相転移温度より高いものであってよく、圧力は重合系の曇り点圧力を10 MPa、または1 MPaまたは0.1 MPa、または0.01 MPaより下回らず、1500 MPa未満、または200 MPa未満、または100 MPa未満または70 MPa未満または50 MPa未満であり、同様に反応装置内の重合系はその高密度流体状態にある。重合系は、1つ以上のモノマー、存在する任意の希釈剤または溶媒、存在する任意のスカベンジャ、そしてポリマー生成物を含む。1つ以上の触媒系には、1つ以上の触媒前駆体、1つ以上の触媒活性剤そして任意には1つ以上の触媒支持体を含む。1つ以上の触媒前駆体は、メタロセン触媒、非メタロセン金属中心ヘテロアリーリガンド触媒および後期遷移金属触媒から選択される。

【0084】

反応装置内で形成された重合系は、モノマー濃度勾配が無い場合に別の形で生産されると考えられるものよりも広い分子量分布を有するポリマー生成物を形成するのに十分なモノマー濃度勾配で、均一流体相ポリマー-モノマー混合物を含む。ポリマー生成物の M_w/M_n により測定される分子量分布は、2.3超、または3.0超、または4.0超、または5.0超であってよい。非限定的な例示的ポリマー生成物としては、ポリプロピレンホモポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、プロピレン-ブテン-1コポリマーまたはエチレン-プロピレン-ブテン-1ターポリマーがある。

【0085】

開示された方法の実施形態の1つにおいては、モノマー濃度勾配を生成するために、上流側原料入口ポートで反応装置に対してモノマーの少なくとも1つを供給してよく、1つ以上の下流側原料入口ポートにおいて反応装置に少なくとも1つのモノマーを供給してよい。より詳細には、上流側原料入口ポートを通して反応装置に供給されるモノマーの合計数は、1つの上流側原料入口ポートおよび1つ以上の下流側原料入口ポートを通して反応装置に供給されるモノマーの合計数より少なくてもよい。更にパッフル付き反応装置内の第1の反応装置ゾーン内におけるまたはパッフル無し反応装置の上流側原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側における重合系内の少なくとも1つのモノマーの濃度は、1つ以上の下流側原料入口ポートまたは出口ポートにおける重合系内の同じ少なくとも1つ

のモノマーの濃度と少なくとも5%、または少なくとも10%、または少なくとも20%、または少なくとも30%、または少なくとも40%、または少なくとも50%、または少なくとも60%、または少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%異なっていてよい。パッフル付き反応装置については第1の反応装置ゾーン内のモノマー濃度勾配、またはパッフル無し反応装置の上流側原料入口ポートから反応装置の長さの5%におけるモノマー濃度勾配、そして1つ以上の下流側原料入口ポートおよび反応装置の出口ポートにおけるモノマー濃度勾配は、規定の場所で反応装置の内容物を(試料採取ポートを介して)採取し、その後例えばガスクロマトグラフィによってモノマーの組成および濃度を決定することを含めた(ただしこれらに限定されない)当業者にとって公知の技術によって測定されてよい。反応装置構成および反応装置条件のこの組み合わせを用いて、反応装置内部にモノマー濃度勾配を得、より広い分子量分布および/または組成分布を有するポリマー生成物の形成を促進してもよい。

10

【0086】

このモノマー濃度勾配実施形態の更に別の態様においては、反応装置内部で触媒組成分散を作り出して、より広い分子量および/または組成分布を有するポリマー生成物の形成を更に促進してもよい(本明細書においてモノマー濃度勾配/触媒組成分散組み合わせ型実施形態とも呼ばれる)。触媒組成分散を生産するためには、反応装置の上流側原料入口ポートにおいて反応装置に触媒系の少なくとも1つを供給してよく、反応装置の1つ以上の下流側原料入口ポートにおいて反応装置に触媒系の少なくとも1つを供給してよい。更に、上流側原料入口ポートにおける反応装置内の触媒系の触媒前駆体または触媒活性剤の合計数は、1つ以上の下流側原料入口ポートにおける反応装置内の触媒系の触媒前駆体または触媒活性剤の合計数より少なくなければならず、パッフル付き本明細書内の第1の反応装置ゾーン内の、またはパッフル無し反応装置の上流側原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側における触媒系の少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度は、1つ以上の下流側原料入口ポートにおける触媒系の同じ少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも5%、または少なくとも10%、または少なくとも20%、または少なくとも30%、または少なくとも40%、または少なくとも50%、または少なくとも60%、または少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%異なっていなければならない。反応装置構成と反応装置条件のこの組み合わせを用いて反応装置内部のモノマーおよび触媒の濃度勾配の組み合わせを得、より広い分子量および/または組成分布を有するポリマー生成物の形成を促進してもよい。

20

30

【0087】

このモノマー組成分散勾配/触媒組成分散組み合わせ型実施形態は同様に、 M_w/M_n により測定された場合に2.3超、3.0超または4.0超、または5.0超という分子量分布を有するポリマー生成物を生産し得る。

【0088】

このモノマー濃度勾配実施形態の更に別の態様では、反応装置ポリマー濃度勾配も反応装置内部で作成して、より広い分子量分布を有するポリマー生成物の形成を更に促進してよい(本明細書において、モノマー濃度勾配/反応装置ポリマー濃度勾配組み合わせ型実施形態とも呼ばれる)。より詳細には、反応装置は更に、反応装置内の重合系の逆混合を最小限にして20重量%以上、または25重量%以上、または30重量%以上、または35重量%以上、または40重量%以上のポリマー濃度勾配を反応装置内部に作り出すための手段を含んでいてよい。ポリマー濃度勾配は、反応装置流出物中のポリマー濃度から、パッフル付き反応装置の第1の反応装置ゾーン内におけるまたはパッフル無し反応装置の反応装置頭部に最も近い原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側におけるポリマー濃度を減算したものとして定義される。

40

【0089】

反応装置内部のポリマー濃度勾配は、ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための適切な手段によって形成されてよい。ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小

50

限にするための1つの手段としては、反応装置内部で高密度流体重合系の全体的流れ方向に対し角度が付けられた(例えば垂直)パッフルがある。ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための別の手段としては、5超、または10超、または15超、または50超または100超という反応装置長さ/直径がある。ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための更に別の手段としては、反応装置内部での高密度流体重合系の全体的流れ方向に対して角度が付けられたパッフルと、反応装置の長さ/直径5超、または10超、または15超、または50超、または100超との組み合わせがある。

【0090】

このモノマー濃度勾配/反応装置ポリマー濃度勾配組み合わせ型実施形態は同様に、 M_w/M_n により測定された場合に2.3超、3.0超または4.0超、または5.0超という分子量分布を有するポリマー生成物を生産し得る。

【0091】

触媒組成分散実施形態

本開示の別の実施形態において、方法は、均一重合系で作動する連続単一反応装置内で広い分子量分布および/または組成分布を有するポリマーを生産するために触媒組成分散を利用する。この実施形態は、その他の点では同一である条件下で異なる触媒を用いて得られた生成物の分子量および組成の潜在的差異を利用する。生成物組成とは、コポリマー中のモノマーの濃度またはポリマー鎖内の立体規則性(イソタクチックまたはシンジオタクチック)モノマーの濃度を意味する。より詳細には、1つ以上の原料入口ポートを備えた管状、ループ状または攪拌型タンク反応装置に、1つ以上の原料入口ポートを通して、1)1つ以上のモノマー; 2)1つ以上の触媒系; 3)任意の1つ以上のスカベンジャ; 4)任意の1つ以上の希釈剤または溶媒; および5)それらの組み合わせを含む1つ以上の反応装置原料流が供給されてよい。1つ以上のモノマーは、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセン、およびそれらの組み合わせから選択されてよい。

【0092】

反応装置温度は重合系の固体-流体相転移温度より高いものであってよく、圧力は重合系の曇り点圧力を10MPa、または1MPaまたは0.1MPa、または0.01MPaより下回らず、1500MPa未満、または200MPa未満、または100MPa未満または70MPa未満または50MPa未満であり、反応装置内の重合系はその高密度流体状態にある。重合系は、1つ以上のモノマー、存在する任意の希釈剤または溶媒、存在する任意のスカベンジャ、そしてポリマー生成物を含む。1つ以上の触媒系は、1つ以上の触媒前駆体、1つ以上の触媒活性剤そして任意には1つ以上の触媒支持体を含む。1つ以上の触媒前駆体は、メタロセン触媒、非メタロセン金属中心ヘテロアリーリリガンド触媒および後期遷移金属触媒から選択される。

【0093】

反応装置内で形成された組み合わせ型重合および触媒系は、触媒組成分散が無い場合に別の形で生産されると考えられるものよりも広い分子量分布を有するポリマー生成物を形成するのに十分な触媒組成分散で、均一流体相ポリマー-モノマー混合物を含む。ポリマー生成物の M_w/M_n により測定される分子量分布は、2.3超、または3.0超、または4.0超、または5.0超であってよい。非限定的な例示的ポリマー生成物としては、ポリプロピレンホモポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、プロピレン-ブテン-1コポリマーまたはエチレン-プロピレン-ブテン-1ターポリマーがある。

【0094】

触媒組成分散を生産するためには、反応装置の上流側原料入口ポートにおいて反応装置に触媒系の少なくとも1つを供給してよく、反応装置の1つ以上の下流側原料入口ポートにおいて反応装置に触媒系の少なくとも1つを供給してよい。更に、上流側原料入口ポートにおける反応装置内の触媒系の触媒前駆体または触媒活性剤の合計数は、1つ以上の下流側原料入口ポートにおける反応装置内の触媒系の触媒前駆体または触媒活性剤の合計数より少なくなければならず、上流側原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側にお

10

20

30

40

50

ける触媒系の少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度は、1つ以上の下流側原料入口ポートにおける触媒系の同じ少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも5%、または少なくとも10%、または少なくとも20%、または少なくとも30%、または少なくとも40%、または少なくとも50%、または少なくとも60%、または少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%異なっていなければならない。パッフル付き反応装置についての第1の反応装置ゾーン内の触媒組成分散、または、パッフル無し反応装置の上流側原料入口ポートから反応装置の長さの5%における触媒組成分散、そして1つ以上の下流側原料入口ポートにおける触媒組成分散は、規定の場所で反応装置の内容物を（試料採取ポートを介して）採取し、次に例えばNMRまたはUV可視またはその他の分光法などにより触媒系の少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度を決定することを含めた（ただしこれらに限定されない）分析化学の技術分野にとって公知の技術によって測定されてよい。反応装置構成と反応装置条件のこの組み合わせを用いて反応装置内部の触媒組成分散を得、より広い分子量分布を有するポリマー生成物の形成を促進してもよい。

10

20

30

40

50

【0095】

この触媒組成分散実施形態の別の態様では、反応装置ポリマー濃度勾配も反応装置内部で作成して、より広い分子量分布を有するポリマー生成物の形成を促進してよい（本明細書において、触媒組成分散/反応装置ポリマー濃度勾配組み合わせ型実施形態とも呼ばれる）。より詳細には、反応装置は更に、反応装置内の重合系の逆混合を最小限にして20重量%以上、または25重量%以上、または30重量%以上、または35重量%以上、または40重量%以上のポリマー濃度勾配を反応装置内部に作り出すための手段を含んでよい。ポリマー濃度勾配は、反応装置流出物中のポリマー濃度から、パッフル付き反応装置の第1のゾーン内のまたはパッフル無し反応装置の反応装置頭部に最も近い原料入口ポートから反応装置の長さの5%下流側におけるポリマー濃度を減算したものと定義される。

【0096】

反応装置内部のポリマー濃度勾配は、ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための適切な手段によって形成されてよい。ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための1つの手段としては、反応装置内部で高密度流体重合系の全体的流れ方向に対して角度が付けられたパッフルがある。ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための別の手段としては、反応装置の長さ/直径を5超、または10超、または15超、または50超または100超にするという方法がある。ポリマー反応装置の内容物の逆混合を最小限にするための更に別の手段としては、反応装置内部での高密度流体重合系の全体的流れ方向に対して角度が付けられたパッフルと、5超、または10超、または15超、または50超、または100超という反応装置の長さ/直径との組み合わせがある。

【0097】

この触媒組成分散/反応装置ポリマー濃度勾配組み合わせ型実施形態は同様に、 M_w / M_n により測定された場合に2.3超、3.0超または4.0超、または5.0超という分子量分布を有するポリマー生成物を生産し得る。

【0098】

反応装置の設計

本明細書中で開示されている広い分子量分布を有するポリマーを生産するための方法においては、連続モード（連続的供給および連続的生成物取出し）または準連続モード（間欠的供給および/または間欠的生成物取出し）で作動する任意のタイプの重合反応装置を配備してよい。最適な反応装置設計は、化学工学の技術分野の当業者にとって公知の標準的なエンジニアリング技法により決定されてよい。非限定的な例示的反應装置設計としては、オートクレーブ反応装置（攪拌型タンクとも呼ばれる）、外部ループを備えたまたは備えない攪拌型タンク、管状反応装置およびループ反応装置が含まれる。連続モードで作

動するオートクレーブまたは攪拌型タンク反応装置は、化学工学の技術分野では、連続攪拌型タンク反応装置またはCSTRとも呼ばれている。反応装置は、断熱的に作動してもよいし、冷却されてもよい。冷却は反応装置内部で、または反応装置ジャケットを通して達成されてよく、また専用の外部熱交換ループを適用してもよい。重合系の反応装置は、機械的に攪拌されてもよく、また攪拌されなくてもよい。2つ以上の反応装置が利用される場合、オートクレーブ、タンク、ループおよび管状反応装置の組み合わせも同様に可能である。一部の実施形態では、反応装置は1つまたは複数のモノマーおよび/または1つまたは複数の触媒のための複数の原料注入ポートを有し、モノマー濃度勾配および/または触媒組成分散を作り出すことができる。

【0099】

図4は、バッフル付きゾーンおよび複数の注入ポートを備えた攪拌型タンク反応装置の例示的概略図を示す。図4を参照すると、複数の羽根車を含む攪拌機構Sを備えた攪拌タンク反応装置が、反応装置内の重合系の流れに対して角度が付けられた(例えば垂直)一連の内部バッフルにより3つの反応装置ゾーンZ1、Z2およびZ3に分離されている。反応装置の流出物Eは、攪拌型タンク反応装置の底面から退出する。F1、F2、F3と呼称される複数の原料注入ポートを任意に使用して、モノマー濃度勾配および/または触媒組成分散を作り出してよい。

【0100】

本開示の一部の実施形態において、図4中F1、F2、F3と呼称される複数の原料注入ポートを使用して、上流側原料入口ポートF1において反応装置にモノマーの少なくとも1つを供給し、1つ以上の下流側原料入口ポートF2、F3において反応装置に対しモノマーの少なくとも1つを供給することにより、反応装置を通してモノマー濃度勾配を作り出してよく、ここで、上流側原料入口ポートF1を通して反応装置に供給されるモノマーの合計数は、上流側原料入口ポートF1および1つ以上の下流側原料入口ポートF2、F3を通して反応装置に供給されるモノマーの合計数よりも少なく；上流側原料入口ポートF1から反応装置の長さの5%下流側における重合系内の少なくとも1つのモノマーの濃度は、1つ以上の下流側原料入口ポートF2、F3における重合系内の同じ少なくとも1つのモノマーの濃度と少なくとも5%、または10%、または15%、または20%、または25%、または30%、または40%、または50%、または60%、または70%、または80%、または90%異なっている。反応装置内のこのモノマー濃度勾配アプローチは、反応装置のモノマー濃度勾配が無い場合に生成されると考えられるものより広い分子量分布を有するポリマー生成物を生産するために使用してよい。より詳細には、Mw/Mnにより測定されるより広い分子量は、2.3または2.5または3.0または3.5または4.0または4.5または5.0超であってよい。

【0101】

或いは、図4中F1、F2、F3と呼称される複数の原料注入ポートを使用して、反応装置の上流側原料入口ポートF1において反応装置に少なくとも1つの触媒系を供給し、反応装置の1つ以上の下流側原料入口ポートF2、F3において反応装置に対し少なくとも1つのその他の触媒系を供給することにより、反応装置を通して触媒組成分散を作り出してよく、ここで、上流側原料入口ポートF1において反応装置内の触媒系を構成する触媒前駆体または触媒活性剤の合計数は、1つ以上の下流側原料入口ポートF2、F3における反応装置内の触媒系の触媒前駆体または触媒活性剤の合計数よりも少なく；第1の反応装置ゾーン内におけるまたは上流側原料入口ポートF1から反応装置の長さの5%下流側における触媒系の少なくとも1つの触媒前駆体または1つ以上の触媒活性剤構成要素の濃度は、反応装置ゾーンZ2およびZ3内の触媒系の同じ少なくとも1つの触媒前駆体または1つの触媒活性剤構成要素の濃度と少なくとも5%、または10%、または15%、または20%、または25%、または30%、または40%、または50%、または60%、または70%、または80%、または90%異なっている。反応装置内のこの触媒組成分散アプローチは、反応装置の触媒組成分散が無い場合に生成されると考えられるものより広い分子量分布を有するポリマー生成物を生産するために使用してよい。より詳細に

10

20

30

40

50

は、 M_w / M_n により測定されるより広い分子量は、2.3または2.5または3.0または3.5または4.0または4.5または5.0超であってよい。

【0102】

再び図4を参照すると、反応装置ゾーンZ1、Z2およびZ3を作り出すため反応装置内部で高密度流体重合系の流れ方向に対して角度が付けられた（例えば垂直または円錐カラー）バッフルを用いて、重合系の制御された逆混合を通して20重量%以上、または25重量%以上、または30重量%以上、または35重量%以上、または40重量%以上のポリマー濃度勾配を作り出してよい。ポリマー濃度勾配アプローチは、ポリマー濃度勾配が無い場合に生成されたはずのものよりも広い分子量分布を有するポリマー生成物を生産するために使用してよい。より詳細には、 M_w / M_n により測定された場合に広い分子量

10

【0103】

或いは、 M_w / M_n により測定された場合に広い分子量分布を有するポリマー生成物を生産するために、図4で示されている攪拌型タンク反応装置を用いて、反応装置温度勾配、モノマー濃度勾配、ポリマー濃度および触媒組成分散の任意の組み合わせを作り出すことができ、ここで、 M_w / M_n は、2.3、または2.5、または3.0または3.5または4.0または4.5または5.0超であってよい。

【0104】

図5は、モノマーおよび/またはポリマーの温度および/または濃度の勾配および/または触媒組成分散を作り出すための複数の注入ポートおよびバッフルおよびジャケット付きゾーンを備えた攪拌型タンク反応装置の例示的概略図を示す。 M_w / M_n により測定された場合に広い分子量分布を有するポリマー生成物を生産するために、図5で示されている攪拌型タンク反応装置を用いて、図4に関して以上で論述した反応装置温度勾配、モノマー濃度勾配、ポリマー濃度および触媒組成分散およびそれらの組み合わせを作り出してもよい。図5は、反応装置ゾーンZ1、Z2およびZ3のためのバッフルおよびジャケット付きゾーンを有し、こうして反応装置内部で制御された温度勾配を作り出すことができるという点において、図4と異なっている。それぞれ反応装置ゾーンZ1、Z2およびZ3に冷却媒体を提供するために、冷却流C1、C2、C3が使用される。バッフルおよびジャケット付きゾーンにより、反応装置の壁を通した熱交換により反応装置内部に反応装置温度勾配を作り出すことが可能となる。従って、反応装置温度勾配は、反応装置内のこの温度勾配の生成を制御し温度勾配を制御することで、異なる分子量および広い分子量分布を有するポリマー生成物を生み出し得る。反応装置内部に熱交換器表面、例えば冷却コイルまたは管束を設置することによって、類似の効果を達成してもよい。この技法を用いて、反応装置温度勾配が無い場合に生成されたはずのものよりも広い分子量分布を有するポリマー生成物を生産するために、反応装置内部に1.5超、または2.0超、または2.5超、または3.0超、または3.5超、または4.0超、または4.5超、または5.0超、または6.0超、または6.5超、または7.0超、または7.5超、または8.0超、または8.5超、または9.0超、または9.5超、または10.0超の温度勾配を作り出してよい。より詳細には、 M_w / M_n により測定された場合のより広い分子量

20

30

40

【0105】

図6は、モノマーおよび/またはポリマーの温度および/または濃度の勾配を作り出すための複数の注入ポートおよび/またはジャケット付き冷却ゾーンを備えた管状反応装置の例示的概略図を示す。 M_w / M_n により測定された場合に広い分子量分布を有するポリマー生成物を生産するために、図6で示されている管状タンク反応装置を用いて、図4および5に関して以上で論述した反応装置温度勾配、モノマー濃度勾配、ポリマー濃度および触媒組成分散およびそれらの組み合わせを作り出してもよい。図6は、攪拌型タンク反応装置ではなく管状反応装置であるという点においてのみ、図5と異なっている。図6は

50

、反応装置ゾーンZ1、Z2およびZ3のためのバッフルおよびジャケット付きゾーンをも有している。それぞれ反応装置ゾーンZ1、Z2およびZ3に冷却媒体を提供するために、冷却流C1、C2、C3が使用される。反応装置の長さに沿って異なる地点に3つの反応装置原料流F1、F2およびF3が存在する。原料流F1は管状反応装置の一方の端部に流入し、反応装置流出物Eは管状反応装置のもう一方の端部から退出する。管状反応装置の場合、ポリマー濃度勾配を反応装置の内容物の制限された逆混合により作り出してもよい。典型的には、管状反応装置は、タンク反応装置よりも高いL/D比を有し、典型的なL/D比は50超または100超である。

【0106】

本明細書中で開示されている広い分子量および/または組成分布を有するポリマーの生産方法は、反応装置内で1つまたは2つの流体相を含む反応媒質中において、活性剤および適切な触媒化合物を少なくとも2つの炭素原子を有する1つ以上のオレフィンと接触させる工程を含む、オレフィン重合方法に関するものである。1つの実施形態において、流体反応媒質はその超臨界状態にある。触媒前駆体化合物および活性剤は反応装置に対して別々に、または反応装置の直前でインライン混合された状態で、或いは活性化溶液またはスラリーとして混合され圧送された状態で、反応装置に溶液またはスラリーとして送出されてよい。1つの詳細な実施形態において、2つの溶液は、インライン混合される。触媒原料は同様に、反応装置の上流側でその他の原料構成要素、詳細にはモノマーを含まない原料構成要素例えばスカベンジャおよび/または不活性溶媒/希釈剤と、インライン混合されてもよい。触媒原料およびモノマー含有原料は、典型的には、無制限条件下での重合を防ぐためおよび/または反応装置の温度と比べて典型的に低いこの原料流の温度で作られたポリマーにより引き起こされる汚染を防止するため、反応装置の上流側では混合されない。重合は、単一反応装置作動の形で実施されてよく、ここでモノマー、コモナー、1つまたは複数の触媒/1つまたは複数の活性剤、1つまたは複数のスカベンジャ、および1つまたは複数の任意の溶媒は単一反応装置に連続的に添加される。

【0107】

本明細書中で開示されている広い分子量分布を有するポリマーを生産するための方法の重合方法は、反応装置が重合反応構成要素と実質的に反応せず重合反応中に発生する高圧高温に耐えることができる高圧反応装置も同様に包含している。これらの高圧高温に耐えることで、反応装置は流体反応媒質をその超臨界条件に維持できるかもしれない。溶液重合において液体充填された反応装置の条件を維持するためには、より高い圧力、即ち液体重合系の泡立ち点より高い圧力が必要とされるかもしれない。非限定的な例示的反應装置としては、高圧オートクレーブ、ポンプアラウンドループまたはオートクレーブおよび管状反応装置およびそれらの任意の組み合わせが含まれる。

【0108】

広い分子量分布を有するポリマーを生産するための方法の重合方法は、オートクレーブ（攪拌型タンクとも呼ばれる）および管状反応装置内で効率良く作動するかもしれない。典型的には、オートクレーブ反応装置は1:1~20:1の長さ対直径比を有し、高速（最高2000RPM）マルチブレード攪拌機および最適な混合のために配置されたバッフルが取付けられている。市販のオートクレーブの圧力は典型的に5MPa超であり、最大値は典型的に260MPa未満である。しかしながら、市販のオートクレーブの最大圧力は、機械的および材料科学技術の進歩に伴ってより高いものとなり得る。

【0109】

本明細書中で開示されている広い分子量分布を有するポリマーの生産方法においては、管状反応装置そしてより詳細には最高約350MPaで作動可能な管状反応装置も使用してよい。管状反応装置には、外部冷却および1つ以上の注入または供給点が、（管状）反応ゾーンに沿って取付けられている。オートクレーブの場合と同様、これらの注入点は、モノマー（例えばプロピレン）、1つ以上のコモナー、触媒またはこれらの混合物のための流入点として役立つ。管状反応装置においては、外部冷却は多くの場合、表面積対体積比が低いためにあらゆる有意な熱除去が妨げられるオートクレーブに比べて増大したモ

10

20

30

40

50

ノマー転化を可能にする。管状反応装置は、管に沿って後方に圧力衝撃波を送ることのできる特殊な出口弁を有する。衝撃波は、作動中に反応装置の壁の上に形成されるあらゆるポリマー残渣を取り除く一助となる。或いは、壁の沈着物に対処するため平滑で未研磨の内部表面をもつ管状反応装置を製造してもよい。管状反応装置は一般には、最高360 MPaの圧力で作動してよく、100~2000メートルまたは100~4000メートルの長さを有してよく、更に、12.5 cm未満の内径を有してよい。典型的には、管状反応装置は10:1~50,000:1の長さ対直径比を有し、原料構成要素のためにその長さに沿って最高10個の異なる注入または供給位置を含んでいる。

【0110】

オートクレーブおよび管状反応装置の両方において、注入時に、原料を標準的に周囲温度近くまたはそれ以下まで冷却して最大限の冷却ひいては最高作動温度限界内での最大限のポリマー生産を提供する。オートクレーブでの作動では、第1の混合ゾーンが幾分か逆混合特性を有する場合、始動時には予熱器を作動させてよいが、反応が定常状態に達した後は作動させてはならない。管状反応装置において、2重ジャケット付き管類の第1の区分は、冷却されるのではなくむしろ（特に始動時点で）加熱されてよく、連続的に作動してよい。適正に設計された管状反応装置は、栓流を特徴とし、ここで栓流は、半径方向の流速差が最小限であるフローパターンを意味する。マルチゾーンオートクレーブと管状反応装置の両方において、触媒は入口で注入され得るだけでなく、任意には反応装置に沿った1つ以上の点においても注入され得る。入口およびその他の注入点で注入される触媒原料は、含有量、密度および濃度の観点から見て、同じでも異なるものでもあり得る。触媒原料の選択により、所与の反応装置または反応装置列内部でのポリマー設計の調整および/または反応装置の長さに沿った所望の生産性プロファイルの維持が可能となる。

【0111】

均一重合方法の詳細

明細書の以下の部分では、ポリマーの分子量および/または組成分布を広げるための前述の方法および反応装置設計が有利である、均一重合方法（均一超臨界溶液および高度溶液方法）の詳細が記されている。本明細書で開示されているポリマー分子量および/または組成分布を広げるための有利な方法および反応装置には、均一高密度流体重合系で作動する反応装置が含まれる。均一高密度流体相で作動する重合方法は、1つまたは複数の不活性溶媒または1つまたは複数のモノマー或いはそれらの混合物を、その液体状態または超臨界状態で溶媒/希釈剤として使用する。従って、本明細書中に開示されている1つ以上の反応装置は、その均一超臨界状態またはその液体状態にある重合系で作動する。液体重合系で作動する場合、開示された設計および条件は、液体充填型反応装置作動モードで特に有利である。超臨界および溶液重合反応装置の両方において、方法は、反応装置内に40%未満または30%未満、または20重量%未満または10重量%未満または5重量%未満の不活性溶媒が存在する状態で、そして一部の実施形態において不活性溶媒を本質的に含まない（1重量%未満）状態で作動するバルク重合方法であってよい。開示された方法の一実施形態において、反応装置は、全体が参照により本明細書に援用されている特許文献8および特許文献9の中で開示されている通り、バルク均一超臨界条件で作動する。

【0112】

別の実施形態において、反応装置は、全体が参照により本明細書に援用されているPCT公報（特許文献10）中で開示された通り、不活性溶媒によりポリマーの溶解が実質的に補助されている条件（重合媒質が40重量%超の溶媒、典型的には60重量%超の溶媒を含んでいる溶液方法）で作動する。均一流体状態でポリマーを提供する溶液および均一超臨界重合方法は共に、溶媒として本質的に純粋な1つまたは複数のモノマーを用いてバルクモノマー相で実施されてよく、或いは、実質的な濃度（即ち40重量%以上）で不活性溶媒を利用することによりポリマーを均一流体状態に保つてもよい。溶液方法は、不活性溶媒中または本質的にニートなモノマー中または液体状態にあるそれらの混合物中のいずれかでポリマー含有液体相を提供する。均一超臨界方法は、不活性溶媒中または本質的

にニートなモノマー中または超臨界状態にあるそれらの混合物中のいずれかでポリマー生成物を溶解させることにより、ポリマー流体状態を提供する。

【0113】

別の実施形態においては、本明細書中で開示された広い分子量分布を有するポリマーを生産するための改良型方法を、ポリマーを配合するための改善型インライン方法を伴う反応装置のうちの一つ以上の反応装置として統合して、配合物の品質を改善し、全体が参照により本明細書に援用されている2007年12月17日出願の特許文献11および2008年3月4日出願の特許文献12中で開示されている組み合わせ型の重合および配合プラントに付随する資本コストおよび操業コストを削減してよい。

【0114】

一つ以上の実施形態において、方法は、重合系内で一つ以上のモノマー（有利にはプロピレン）を、触媒、活性剤、任意にはモノマー（有利にはエチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、またはオクテン-1およびそれらの組み合わせ）、および任意には不活性希釈剤または溶媒と、40 超、または50 超または60 超または70 超または80 超の温度そして1 MPa 超または5 MPa 超または10 MPa 超または13 MPa 超の圧力で接触させる工程を含む。重合は、反応装置の内部で、均一重合系内で起こる。

【0115】

一つ以上の実施形態において、重合系の密度は約0.3 g/mL以上、または約0.4 g/mL以上、または約0.5 g/mL、または約0.6 g/mL以上である。一つ以上の実施形態において、重合系の密度は、0.3 g/mL ~ 0.75 g/mL、または0.35 ~ 0.70 g/mLである。

【0116】

一つ以上の実施形態において、1パスあたりの定常状態のポリマー収量（即ちモノマーからポリマー生成物への転化）は、モノマーの少なくとも5重量%、またはモノマーの少なくとも10重量%、またはモノマーの少なくとも20重量%、またはモノマーの少なくとも30重量%、またはモノマーの少なくとも40重量%、またはモノマーの少なくとも50重量%、またはモノマーの少なくとも60重量%、またはモノマーの少なくとも70重量%、またはモノマーの少なくとも80重量%、またはモノマーの少なくとも90重量%である。

【0117】

一つ以上の実施形態において、重合条件は、液体状態で存在する一つまたは複数のモノマー中にポリマー生成物を溶解させるのに十分なものである（即ち、「バルク溶液重合」）。一つ以上の実施形態において、重合条件は、超臨界状態で存在する一つまたは複数のモノマー中にポリマー生成物を溶解させるのに十分なものである（即ち「バルク均一超臨界重合」）。一つ以上の実施形態において、反応装置配合物の臨界温度および圧力は、純粋な構成要素の臨界値とは異なっており、かくして、一つ以上の純粋なモノマーの臨界温度（例えばプロピレンについては92）よりも低い温度での超臨界作動が可能である。一つ以上の実施形態において、低融点の近非晶質材料並びに非晶質材料を、反応装置配合物の臨界温度より低い温度即ち反応装置内の重合系の濃縮液体状態に対応する温度でさえ汚染無く生産することが可能である。これらのケースにおいて、作動温度は、反応混合物の沸点より低い可能性があり、従って、反応装置は、多くの場合液体充填条件と呼ばれる条件下で作動可能である。一部のケースでは、特にプロピレン-エチレンまたはエチレン-高級オレフィンコポリマーなどのコポリマーの製造において、高い分子量（MW）ひいては低い溶融流量（MFR）を達成するためには、このような作動モードが所望され得ると思われる。

【0118】

一つ以上の実施形態において、重合温度は反応装置圧力における単相重合系の曇り点温度より高い。より有利には、温度は反応装置圧力における重合系の曇り点温度よりも2以上高い。別の実施形態では、温度は40 ~ 250 の間、50 ~ 200 の間、60 ~ 180 の間または70 ~ 150 の間である。別の実施形態において、温度は40、5

10

20

30

40

50

0、60、70、80、90、95、100、110、または120 超である。別の実施形態において、温度は250、200、190、180、170、160または150 未満である。1つ以上の実施形態において、重合温度は約40 ~ 約190 である。1つ以上の実施形態において、重合温度は約40 ~ 約160 である。1つ以上の実施形態において、重合温度は約40 ~ 約140 である。1つ以上の実施形態において、重合温度は約40 ~ 約130 である。1つ以上の実施形態において、重合温度は約40 ~ 約105 である。1つ以上の実施形態において、重合温度は約40 ~ 約95 である。1つ以上の実施形態において、重合温度は約40 ~ 約65 である。

【0119】

1つ以上の実施形態において、重合温度は、汚染の無い連続重合を提供するように反応装置圧力で重合系の固体 - 流体相転移温度（結晶化温度）より高い。有利には、温度は、反応装置圧力における重合系の固体 - 流体相転移温度よりも少なくとも2 または少なくとも5 高い。より有利には、温度は、反応装置圧力における重合系の固体 - 流体相変換点より少なくとも10 高い。

10

【0120】

1つ以上の実施形態において、重合圧力は、反応装置温度での重合系の流体 - 流体相転移圧力（曇り点）以上である。1つ以上の実施形態において、重合圧力は、反応装置温度での重合系の曇り点を10 MPa以上、または5 MPa以上、または2 MPa以上、または1 MPa以上、または0.1 MPa以上、または0.01 MPaより下回らない。1つ以上の実施形態において、この圧力は、1 MPa ~ 300 MPaの間、または13.8 MPa ~ 200 MPaの間、または20 ~ 150 MPaの間、または5 MPa ~ 100 MPaの間である。1つ以上の実施形態において、圧力は、1、5、10、15、20、30または40 MPaを上回る。1つ以上の実施形態において、圧力は500、300、250、200、100または50 MPa未満である。1つ以上の実施形態において、圧力は1 ~ 200 MPaの間、1 ~ 100 MPaの間、または1 ~ 50 MPaの間、または1 ~ 40 MPaの間、または1 ~ 30 MPaの間、または1 ~ 20 MPaの間、または1 ~ 15 MPaの間、または1 ~ 14 MPaの間、または1 ~ 13 MPaの間、または1 ~ 12 MPaの間、または1 ~ 11 MPaの間である。1つ以上の実施形態において、圧力は約13 MPa以上である。1つ以上の実施形態において、圧力は約13 MPa ~ 約42 MPaである。1つ以上の実施形態において、圧力は約13 MPa ~ 約35 MPaである。1つ以上の実施形態において、圧力は約13 MPa ~ 約28 MPaである。1つ以上の実施形態において、圧力は約13 MPa ~ 約20 MPaである。

20

30

【0121】

モノマー

1つ以上の（非共役）脂肪族2重結合および2つ以上の炭素原子を有する任意のモノマーが使用されてよい。有利なモノマーとしては、 α -オレフィン類、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、およびドデセン-1、置換オレフィン類、例えばスチレン、パラメチルスチレン、ビニルシクロヘキサンなど、非共役ジエン類、例えばビニルシクロヘキセンなど、 β -ジエン類、例えば1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなど、シクロオレフィン類、例えばシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエンなど、ノルボルネンなどが含まれる。

40

【0122】

1つ以上の実施形態において、1つまたは複数のオレフィンモノマーを使用することができる。有利なモノマーとしては、 $C_2 \sim C_{100}$ オレフィン、有利には $C_2 \sim C_{60}$ オレフィン、有利には $C_3 \sim C_{40}$ オレフィン、有利には $C_3 \sim C_{20}$ オレフィン、有利には $C_3 \sim C_{12}$ オレフィンが含まれる。一部の実施形態では、有利なモノマーには、直鎖、分岐または環状アルファ-オレフィン、有利には $C_3 \sim C_{100}$ アルファ-オレフィン、有利には $C_3 \sim C_{60}$ アルファ-オレフィン、有利には $C_3 \sim C_{40}$ アルファ-オレフィン、有利には $C_3 \sim C_{20}$ アルファ-オレフィン、有利には $C_3 \sim C_{12}$ アルファ-オレフィンが含まれる。有利なオレフィンモノマーは、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘ

50

キセン、ヘブテン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン、4-メチルペンテン-1,3-メチルペンテン-1,3,5,5-トリメチルヘキセン-1および5-エチルノネン-1のうちの1つ以上である得る。

【0123】

1つ以上の実施形態において、最高30個の炭素原子を含む芳香族基含有モノマーを使用することができる。適切な芳香族基含有モノマーは、少なくとも1つ、有利には1~3個の芳香族構造、より有利にはフェニル、インデニル、フルオレニルまたはナフチル部分を含む。芳香族基含有モノマーは更に少なくとも1つの重合可能2重結合を含んでおり、そのため重合の後、芳香族構造はポリマー主鎖からペンダント状態となる。芳香族基含有モノマーは更に、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基を含めた(ただしこれらに限定されない)1つ以上のヒドロカルビル基で置換され得る。更に、2つの隣接する置換を接合させて1つの環構造を形成させることが可能である。有利な芳香族基含有モノマーは、重合可能なオレフィン部分に付加された少なくとも1つの芳香族構造を含む。特に有利な芳香族モノマーには、スチレン、アルファ-メチルスチレン、パラ-アルキルスチレン類、ビニルトルエン類、ビニルナフタレン、アリルベンゼンおよびインデン、特にスチレン、パラメチルスチレン、4-フェニル-ブテン-1およびアリルベンゼンが含まれる。

【0124】

1つ以上の実施形態において、非芳香族環状基含有モノマーを使用することができる。これらのモノマーは、最高30個の炭素原子を含むことができる。適切な非芳香族環状基含有モノマーは有利には、環状構造上でペンダント状態にあるかまたは環状構造の一部である少なくとも1つの重合可能なオレフィン基を有する。環状構造は同様に、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基などの(ただしこれらに限定されない)1つ以上のヒドロカルビル基によって更に置換され得る。有利な非芳香族環状基含有モノマーとしては、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、シクロペンタジエン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロブテン、ビニルアダマンタド(vinyl adamantad)などが含まれる。

【0125】

1つ以上の実施形態において、1つまたは複数のジオレフィンモノマーを使用することができる。有利なジオレフィンモノマーには、有利には $C_4 \sim C_{30}$ である、少なくとも2つの不飽和結合を有する任意の炭化水素構造が含まれ、ここで不飽和結合のうちの少なくとも2つは、1つまたは複数の立体特異的または非立体特異的触媒のいずれかによりポリマー内に容易に取込まれる。ジオレフィンモノマーがアルファ-オメガジエンモノマー(即ちジビニルモノマー)から選択されることが更に有利である。より有利には、ジオレフィンモノマーは、直鎖ジビニルモノマー、最も有利には、4~30個の炭素原子を含むものである。有利なジエンの例としては、ブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン、ヘプタジエン、オクタジエン、ノナジエン、デカジエン、ウンデカジエン、ドデカジエン、トリデカジエン、テトラデカジエン、ペンタデカジエン、ヘキサデカジエン、ヘプタデカジエン、オクタデカジエン、ノナデカジエン、イコサジエン、ヘネイコサジエン、ドコサジエン、トリコサジエン、テトラコサジエン、ペンタコサジエン、ヘキサコサジエン、ヘプタコサジエン、オクタコサジエン、ノナコサジエン、トリアコンタジエンが含まれ、特に有利なジエンには、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,10-ウンデカジエン、1,11-ドデカジエン、1,12-トリデカジエン、1,13-テトラデカジエンおよび低分子量ポリブタジエン(1000g/mol未満のMw)が含まれる。有利な環状ジエンには、シクロペンタジエン、ビニルノルボルネン、ノルボルナジエン、エチリデンノルボルネン、ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエンまたはさまざまな環位置で置換基を伴うまたは伴わない高級環含有オレフィンが含まれる。

【0126】

ポリマー生成物

有利な一実施形態において、記述された方法は、ホモポリマーまたはコポリマーを生産

10

20

30

40

50

するために使用可能である。本明細書において生産された有利なポリマーには、上述のモノマーのいずれかのホモポリマーまたはコポリマーが含まれる。有利な実施形態において、ポリマーは、任意の $C_3 \sim C_{12}$ アルファ-オレフィンのホモポリマーである。有利には、ポリマーは、プロピレンのホモポリマーである。別の実施形態において、ポリマーは、プロピレンおよびエチレンを含むコポリマーであり、コポリマーは、60重量%未満のエチレン、50重量%未満のエチレン、40重量%未満のエチレン、または30重量%未満のエチレン、または20重量%未満のエチレン、または10重量%未満のエチレン、または5重量%未満のエチレンを含む。別の実施形態において、ポリマーは、プロピレンおよび以上で列挙したモノマーのいずれかの1つ以上を含むコポリマーである。別の実施形態において、コポリマーは、1つ以上のジオレフィンモノマー、有利には1つ以上の $C_6 \sim C_{40}$ 非共役ジオレフィン、より有利には $C_6 \sim C_{40}$ 、 α -ジエンを含む。

10

【0127】

別の実施形態において、本明細書中で生産されているポリマーは、プロピレンと1つ以上の C_2 または $C_4 \sim C_{20}$ 直鎖、分岐または環状モノマー、有利には1つ以上の C_2 または $C_4 \sim C_{12}$ 直鎖、分岐または環状アルファ-オレフィンとのコポリマーである。有利には、本明細書で生産されているポリマーは、プロピレンと、エチレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン、4-メチル-ペンテン-1、3-メチルペンテン-1および3,5,5-トリメチルヘキセン-1のうち1つ以上とのコポリマーである。

20

【0128】

別の有利な実施形態において、本明細書で生産されているポリマーは、立体特異的および非立体特異的触媒のいずれかにより重合され得る1つ以上の直鎖または分岐 $C_3 \sim C_3$ プロキラルアルファ-オレフィンまたは $C_5 \sim C_{30}$ 環含有オレフィンまたはそれらの組み合わせのコポリマーであり得る。本明細書中で使用するプロキラルというのは、1つまたは複数の立体特異的触媒を用いて重合された場合にイソタクチックまたはシンジオタクチックポリマーの形成に有利に作用するモノマーを意味する。

【0129】

別の実施形態において、ポリマーは、50~98モル%または60~95モル%、または70~95モル%で存在するプロピレン、および2~50モル%または2~40モル%、または5~30モル%で存在するモノマー、および0~5モル%、または0.5~5モル%、または1~3モル%で存在するターモノマーを含む。

30

【0130】

触媒系

本明細書中で開示されている広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産するための方法は、メタロセン触媒およびその他のシングルサイト触媒が一般に狭い分子量および組成分布を有するポリマーを生産することから、これらの触媒と併用した場合に特に有利である。均一重合媒質中でメタロセン触媒系を用いて製造されたポリマーについての M_w/M_n 値は、典型的に、2.0という統計的予想値に近い。しかしながら、開示されたモノマーを重合できる重合触媒であれば、それが、本明細書中で開示された重合条件で充分活性である場合、いずれでも使用可能である。従って、3~10族の遷移金属が適切な重合触媒を形成する。適切なオレフィン重合触媒は、アルケニル不飽和に配位するかまたはその他の形でこれと会合することができるものである。非限定的ではあるが例示的なオレフィン重合触媒としては、チーグラ-ナッタ触媒化合物、メタロセン触媒化合物、後期遷移金属触媒化合物およびその他の非メタロセン触媒化合物が含まれる。

40

【0131】

本明細書中で開示されているチーグラ-ナッタ触媒は、非特許文献7中で第1、第2、第3、第4および第5世代の触媒として言及されているものである。同じ参考文献中でメタロセン触媒は第6世代の触媒として記述されている。1つの例示的非メタロセン触媒化合物には、非メタロセン金属中心ヘテロアリーリグンド触媒化合物(ここで金属は、元素周期表の第4,5,6族、ランタニド系列またはアクチニド系列の中から選択される

50

)が含まれる。

【0132】

メタロセン触媒の場合と全く同様に、これらの非メタロセン金属中心ヘテロアリーリグンド触媒化合物は、典型的に、触媒前駆体化合物を1つ以上の活性剤と混合することによって新鮮なものとなる。非メタロセン金属中心ヘテロアリーリグンド触媒化合物は、各々参照により本明細書に援用されているPCT特許公報(特許文献13)、特許文献14(21頁~51頁)、特許文献15(31頁~65頁)、特許文献16(23頁~52頁)、特許文献17(21頁~54頁)、特許文献18および特許文献19の中で詳述されている。

【0133】

特に有用なメタロセン触媒および非メタロセン触媒化合物は、特許文献20の段落

【0134】

~

【0135】

および特許文献21の段落

【0136】

~

【0137】

の中で開示されている化合物であり、これらの段落は参照により本明細書に援用されている。

【0138】

開示されている本方法は、ポリマーに所望される特性を選択するために触媒化合物の混合物を利用することができる。本明細書中で開示された広い分子量および/または組成分布を有するポリマーを生産するための方法において、所望の物理的または分子特性を改変または選択することを目的として混同型触媒系を利用することができる。例えば、混合型触媒系は、本開示の方法でまたは本開示のポリマーのために使用された場合、イソタクチックポリプロピレンの分子量分布および立体規則性を制御することができる。本明細書中で開示された方法の一実施形態において、1つまたは複数の重合反応を、同時に2つ以上の触媒化合物を用いて実施することができる。詳細には、2つの異なる触媒化合物を同じまたは異なる活性剤で活性化させ、同じまたは異なる場所で重合系内に導入することができる。これらの系は同様に、任意には、混合型触媒系および高レベルのビニル末端ポリマーを用いて長鎖分岐を促進するためにジエン混入と共に使用することもできる。本開示の方法は、重合反応区分の反応装置内で1つ以上の触媒を使用することができる。実用上の理由から5つ以下の触媒が有利であり、所与の反応装置内では3つ以下の触媒が更に有利である。

【0139】

本開示の方法において配備される1つ以上の触媒は、重合系内に均一に溶解させることができ、または反応装置内で不均一な固相を形成することもできる。均一に溶解した触媒での作動が有利である。触媒が重合反応装置内で固相として存在する場合には、それは担持触媒でも非担持触媒でもあり得る。本開示の方法は、重合反応装置内に同時に存在する均一および不均一触媒のあらゆる組み合わせを使用できる。即ち本開示の重合区分の反応装置は1つ以上の均一触媒および1つ以上の不均一触媒を同時に収容できる。

【0140】

本開示の方法は、本開示の重合反応装置区分内に配備された均一触媒および不均一触媒のあらゆる組み合わせを使用することができる。本開示の方法内に配備された1つ以上の触媒は、流体重合系内に分散されるかまたは固定触媒床内に収容され得るヒュームドシリカを支持体として使用して粒子上に担持され得る。

【0141】

担持触媒粒子が重合系内に分散させられる場合、それらをポリマー生成物内に残すこともできるし、または重合反応装置区分の下流側にある分離工程内で流体反応装置流出物が

10

20

30

40

50

ら結晶化させる前に生成物からそれらを分離することもできる。触媒粒子が回収される場合、それらを廃棄することもでき、また再生を伴ってまたは伴わずに再利用することもできる。触媒は、直線または蛇行した流路、反応装置壁、内部管類などを含むモノリスなどの構造化された支持体上にも担持され得る。これらの構造化された支持体は、不均一触媒作用の技術分野において周知である。

【0142】

1つまたは複数の触媒が担持されている場合、分散粒子またはその他の形で規定された粒子での作動が有利である。触媒が分散粒子上に担持されている場合、触媒回収無しの作動が有利である。即ち触媒は本開示の方法のポリマー生成物中に残される。重合系内に溶解した非担持触媒が最も有利である。1つまたは複数の触媒は、反応装置に何種類もの方法で導入され得る。例えば、1つまたは複数の触媒は、モノマー含有原料と共にまたは別に導入され得る。

10

【0143】

更に、1つまたは複数の触媒は、反応装置に対して1つまたは複数のポートを通して導入され得る。1つまたは複数の触媒を導入するために複数のポートが使用される場合、これらのポートを、反応装置の長さに沿って本質的に同じ位置または異なる位置に設置することができる。1つまたは複数の触媒を導入するために複数のポートが使用される場合、個々のポートを通した触媒原料の組成および量は同じかまたは異なるものであり得る。異なるポートを通した触媒の量およびタイプの調整により、分子量分布、組成、組成分布、結晶化度などのポリマー特性の変調が可能となる。

20

【0144】

触媒化合物のための活性剤および活性方法

本明細書中で記述されている触媒化合物は、本明細書中の用途のため活性剤と組合わされる。活性剤は、金属錯体がオレフィンなどの不飽和モノマーを重合させる速度を速くする試薬の任意の組み合わせとして定義される。活性剤は同様に、ポリマーの分子量、分岐度、コモノマー含有量またはその他の特性にも影響を及ぼし得る。

【0145】

A．アルミノキサンおよびアルミニウムアルキル活性剤：

1つの態様においては、1つ以上のアルミノキサンが、本明細書中で開示されたインライン配合方法における活性剤として利用される。当該技術分野で時としてアルモキサンと呼ばれるアルミノキサンは、一般に、Rがアルキル基であるサブユニット - - Al(R) - - O - - を含有するオリゴマー化合物である。アルミノキサンの例としては、メチルアルミノキサン(MAO)、修飾メチルアルミノキサン(MMAO)、エチルアルミノキサンおよびイソブチルアルミノキサンが含まれる。アルキルアルミノキサンおよび修飾アルキルアルミノキサンは、特に引き抜き可能(abstractable)なりガンドがハロゲン化物である場合に、触媒活性剤として適切である。異なるアルミノキサンおよび修飾型アルミノキサンの混合物も同様に使用可能である。更なる説明については、特許文献22、特許文献23、特許文献24、特許文献25、特許文献26、特許文献27、特許文献28、特許文献29、特許文献30、特許文献31、特許文献32、特許文献33、特許文献34、特許文献35、特許文献36および特許文献37、特許文献38、特許文献39および特許文献40、特許文献41を参照のこと。

30

40

【0146】

活性剤がアルミノキサン(修飾または非修飾)である場合、一部の実施形態は、触媒化合物に比べて(金属触媒部位あたり)5000倍のモル余剰のAl/Mで、活性剤の最大量を選択している。最小の活性剤対触媒化合物は、典型的に1:1のモル比である。

【0147】

B．イオン化活性剤：

本明細書中の活性剤としては、中性またはイオン活性剤であるイオン化または化学量論活性剤、例えばトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)-ボレート、トリスベルフルオロフェニルホウ素メタロイド前駆体またはトリスベルフル

50

オロ - ナフチルホウ素メタロイド前駆体、ポリハロゲン化ヘテロボランアニオン（特許文献 4 2）、ホウ酸（特許文献 4 3）またはそれらの組み合わせを使用することが企図されている。本明細書中の用途のために同じく企図されているのは、単独であるかまたは、アルミノキサンまたは修飾型アルミノキサン活性剤と組み合わせた形での中性またはイオン活性剤である。

【 0 1 4 8 】

中性化学量論活性剤の例としては、三置換ホウ素、アルミニウム、ガリウムおよびインジウムまたはそれらの混合物がある。3つの置換基は各々独立して、アルキル類、アルケニル類、ハロゲン、置換アルキル類、アリール類、ハロゲン化アリール類、アルコキシおよびハロゲン化物類から選択される。3つの基は、ハロゲン、単環または多環（ハロ置換を含む）アリール類、アルキル類、およびアルケニル化合物およびそれらの混合物から選択され、有利であるのは、1～20個の炭素原子を有するアルケニル基、1～20個の炭素原子を有するアルキル基、1～20個の炭素原子を有するアルコキシ基および3～20個の炭素原子を有するアリール基（置換アリールを含む）である。或いは、3つの基は、1～4個の炭素基を有するアルキル類、フェニル、ナフチルまたはそれらの混合物である。或いは、3つの基は、ハロゲン化、有利にはフッ素化アリール基である。或いは、中性化学量論活性剤は、トリスペルフルオロフェニルホウ素またはトリスペルフルオロナフチルホウ素である。

10

【 0 1 4 9 】

イオン化学量論活性剤化合物は、活性プロトンまたは、イオン化合物の残留イオンと会合されているもののそれに配位されていない、または単に緩く配位されているいくつかのその他のカチオンを含有し得る。このような化合物などは、特許文献 4 4、特許文献 4 5、特許文献 4 6、特許文献 4 7、特許文献 4 8、特許文献 4 9、特許文献 5 0、特許文献 5 1、特許文献 5 2、特許文献 5 3、特許文献 5 4、特許文献 5 5 および特許文献 5 6 並びに 1994 年 8 月 3 日出願の特許文献 5 7 中に記載されており、これら全ての文献は、参照により本明細書に全面的に援用されている。

20

【 0 1 5 0 】

C . 非イオン化活性剤

活性剤は典型的には、イオン化または非イオン化活性剤のいずれかの役割を果たすことのできる強ルイス酸である。イオン化活性剤として以前に記述された活性剤を、同様に非イオン化活性剤として使用することもできる。

30

【 0 1 5 1 】

ホルマール中性リガンドの引き抜きは、ホルマール中性リガンドについての親和性を示すルイス酸を用いて達成可能である。これらのルイス酸は、典型的には不飽和または弱配位ルイス酸である。非イオン化活性剤の例には $R^{10} (R^{11})_3$ が含まれ、ここで R^{10} は第 13 族元素であり、 R^{11} は水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基である。典型的には、 R^{11} はアレーンまたはペルフルオロ化アレーンである。非イオン化活性剤には同様に、低原子化オレフィン錯体などの弱配位遷移金属化合物も含まれる。

40

【 0 1 5 2 】

非イオン化活性剤の非限定的例としては、 BMe_3 、 BEt_3 、 $B(iBu)_3$ 、 BPh_3 、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $AlMe_3$ 、 $AlEt_3$ 、 $Al(iBu)_3$ 、 $AlPh_3$ 、 $B(C_6F_5)_3$ 、アルミノキサン、 $CuCl$ 、 $Ni(1,5\text{-シクロオクタジエン})_2$ が含まれる。

【 0 1 5 3 】

付加的な中性ルイス酸、当該技術分野において公知であり、ホルマール中性リガンドを引き抜くのに適している。特に非特許文献 8 を参照のこと。

【 0 1 5 4 】

適切な非イオン化活性剤としては、 $R^{10} (R^{11})_3$ が含まれ、ここで R^{10} は第 13 族元素であり、 R^{11} は水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基であ

50

る。1つ以上の実施形態において、 R^{11} はアレーンまたはペルフルオロ化アレーンである。

【0155】

その他の非イオン化活性剤には、 $B(R^{12})_3$ が含まれ、ここで R^{12} はアレーンまたはペルフルオロ化アレーンである。活性剤の例としては、 $PhNMe_2H^+ B(C_6F_5)_4^-$ 、 $(C_6H_5)_3C^+ B(C_6F_5)_4^-$ および $B(C_6F_5)_3$ などのペルフルオロアリアルポランおよびペルフルオロアリアルポレートに基づくイオン化および非イオン化活性剤が含まれ得る。使用可能な付加的な活性剤が、参照により本明細書に援用される特許文献58の中で記述されている。

【0156】

支持体

別の実施形態において、本開示の触媒組成物は、支持体材料または担体を含む。例えば、1つ以上の触媒構成要素および/または1つ以上の活性剤を、1つ以上の支持体または担体上に被着させるか、それと接触させるか、それと共に蒸発させるか、それに結合させるか、またはその内部に取込むことができる。

【0157】

支持体材料は、従来の支持体材料のいずれかである。有利には、支持体材料は多孔質支持体材料例えばタルク、無機酸化物および無機塩化物である。その他の支持体材料には、樹脂性支持体材料例えばポリスチレン、官能化または架橋型有機支持体、例えばポリスチレンジビニルベンゼンポリオレフィンまたはポリマー化合物、ゼオライト、粘土またはその他のあらゆる有機または無機支持体材料などまたはそれらの混合物が含まれる。

【0158】

有利な支持体材料は、第2、3、4、5、13または14族金属酸化物を含む無機酸化物である。有利な支持体は、脱水できるまたはできないシリカ、ヒュームドシリカ、アルミナ(特許文献59)、シリカ-アルミナおよびその混合物を含む。その他の有用な支持体としては、マグネシア、チタニア、ジルコニア、塩化マグネシウム(特許文献60)、モンモリロナイト(特許文献61)、フィロケイ酸塩、ゼオライト、タルク、粘土(特許文献62)などが含まれる。更に、これらの支持体材料の組み合わせ、例えばシリカ-クロム、シリカ-アルミナ、シリカ-チタニアなどを使用することができる。付加的な支持体材料には、参照により本明細書に援用されている特許文献63に記載された多孔質アクリルポリマーが含まれ得る。その他の支持体材料としては、特許文献64に記載されているようなナノ複合材料、特許文献65に記載されているようなエーロゲル、特許文献66に記載されているようなスフェルライトおよび特許文献67に記載されているようなポリマービーズがあり、これらの文献は全て参照により本明細書に援用されている。

【0159】

支持体材料、最も有利には無機酸化物は、約10~約700 m^2/g の範囲内の表面積、約0~約4.0 mL/g の範囲内の細孔容積そして約0.02~約50 μm の範囲内の平均粒度を有する。更に有利には、支持体材料の表面積は約50~約500 m^2/g の範囲内にあり、細孔容積は約0~約3.5 cc/g 、平均粒度は約0.02~約20 μm の範囲内にある。最も有利には、支持体材料の表面積は、約100~約400 m^2/g 、細孔体積は約0~約3.0 mL/g そして平均粒度は約0.02~約10 μm の範囲内にある。

【0160】

非多孔性支持体も、本明細書中で記述される方法において支持体として使用可能である。例えば、有利な実施形態において、特許文献68に記載されているヒュームドシリカ支持体を使用することができる。

【0161】

この開示の方法において使用するための付加的な有用な活性剤には、参照により本明細書に援用されている特許文献69および特許文献70に記載されている通りの、酸(例えば H_2SO_4) で処理され次に金属アルキル(例えばトリエチルアルミニウム)と組合わ

10

20

30

40

50

された粘土が含まれる。

【0162】

スカベンジャ

触媒を破壊することなく不純物を破壊する化合物は、重合の技術分野の当業者がスカベンジャと呼ぶものである。不純物は、その活性を低減させることにより触媒に有害であり得る。スカベンジャは、本明細書中で開示されている方法の1つまたは複数の反応装置に対し任意に供給可能である。触媒活性は、数多くの異なる方法で定義づけできる。例えば、触媒活性を、遷移周波数、即ち1モルの触媒により単位時間内で生成物に転化されたモノマーのモル数として表現することができる。同じ滞留時間で作動する所与の反応装置について、触媒活性は、単位重量の触媒により製造されたポリマーの重量として慣習的に表現される触媒の生産性として測定することもできる。

10

【0163】

本明細書中で開示された方法中で使用するためのスカベンジャは触媒活性剤とは異なる1つまたは複数の化学化合物であり得る。非限定的な例示的スカベンジャには、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムおよびトリオクチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム化合物が含まれる。スカベンジャは同様に、触媒活性剤と同一であり得、一般に、触媒を完全に活性化するのに必要とされる以上の量で適用される。これらのスカベンジャには、アルミノキサン類、例えばメチルアルミノキサンが含まれるが、これらに限定されない。スカベンジャは同様に、モノマー原料またはその他のあらゆる原料流と共に反応装置に導入できる。1つの詳細な実施形態において、スカベンジャはモノマー含有原料と共に導入される。スカベンジャは、重合系内に均一に溶解され得、または別の固相を形成できる。1つの詳細な実施形態において、スカベンジャは重合系内に溶解させられる。

20

【0164】

溶媒 / 希釈剤

本開示中の用途のための有利な溶媒 / 希釈剤には、 $C_2 - C_{24}$ アルカン類、有利にはプロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、混合ヘキサン類、イソヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサンなど、単環芳香族、例えばトルエンおよびキシレンのうち1つ以上が含まれる。一部の有利な実施形態において、希釈剤は、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン、イソペンタンおよびヘキサン類の1つ以上を含む。有利な実施形態において、溶媒 / 希釈剤は再利用可能である。

30

【0165】

有用な希釈剤には同様に $C_4 \sim C_{150}$ イソパラフィン、有利には $C_4 \sim C_{100}$ イソパラフィン、有利には $C_4 \sim C_{25}$ イソパラフィン、より有利には $C_4 \sim C_{20}$ イソパラフィンも含まれる。イソパラフィンとは、パラフィン鎖がその各々の少なくとも一部に沿って $C_1 \sim C_{10}$ アルキル分岐を有することを意味する。より詳細には、イソパラフィンは、その分子が少なくとも3つのその他の炭素原子または少なくとも1つの側鎖に結合した少なくとも1つの炭素原子を有し（即ち1つ以上の第三炭素原子または第四炭素原子を有する分子）、有利には1分子あたりの炭素原子数が6～50個の範囲内、そして別の実施形態では10～24個、更に別の実施形態では10～15個の範囲内にある、飽和脂肪族炭化水素である。各々の炭素数のさまざまな異性体が典型的に存在する。イソパラフィンは同様に、一般的にはイソパラフィンの微量構成要素として、分岐側鎖を有するシクロパラフィンをも含むことができる。有利には、これらのイソパラフィンの密度（ASTM 4052、 $15.6 / 15.6$ ）は $0.65 \sim 0.83 \text{ g/cm}^3$ の範囲内にあり；流動点は、 -40 以下、有利には -50 以下であり、粘度（ASTM 445、 25 ）は、 25 で $0.5 \sim 20 \text{ cSt}$ であり；平均分子量は、 $100 \sim 300 \text{ g/mol}$ の範囲内にある。一部の適切なイソパラフィンは、商標名 ISOPAR（Exxon Mobil Chemical Company、Houston TX）で商業的に入手でき、例えば特許文献71、特許文献72および特許文献73の中で記述され、イソパラフィンの ISOPAR シリーズとして市販されている。その他の適切なイソパラフィンも同

40

50

様に、商標名SHELLSOL (Shell社製)、SOLTROL (Chevron Phillips社製)およびSASOL (Sasol Limited社製)として商業的に入手可能である。SHELLSOLは、例えばShellSol™ (沸点範囲 = 215 ~ 260) などのRoyal Dutch / Shell Group of Companiesの製品である。SOLTROLは、例えばSOLTROL 220 (沸点 = 223 - 280) などの、Chevron Phillips Chemical Co. LPの製品である。SASOLは、例えばSASOL LPA - 210、SASOL - 47 (沸点 = 238 ~ 274) などのSasol Limited (Johannesburg, South Africa)の製品である。

【0166】

別の実施形態においては、有利な希釈剤として0.1%未満、有利には0.01%未満の芳香族を有するC₄ ~ C₂₅n-パラフィン、有利にはC₄ ~ C₂₀n-パラフィン、有利にはC₄ ~ C₁₅n-パラフィンがある。一部の適切なn-パラフィンは、NORPARの商標名で商業的に入手可能であり (ExxonMobil Chemical Company、(Houston TX))、n-パラフィンのNORPARシリーズとして市販されている。別の実施形態では、有利な希釈剤には、ノルマルパラフィン、イソパラフィンおよびシクロパラフィンの混合物を含む脱芳香族化脂肪族炭化水素が含まれる。典型的には、それらは、C₄ ~ C₂₅、有利にはC₅ ~ C₁₈、有利にはC₅ ~ C₁₂のノルマルパラフィン、イソパラフィンおよびシクロパラフィンの混合物である。それらは、有利には0.1%未満、有利には0.01%未満といった芳香族の非常に低レベルの芳香族炭化水素を含む。適切な脱芳香族化脂肪族炭化水素は、EXXSOLという商標名 (ExxonMobil Chemical Company、(Houston TX)) で商業的に入手可能であり、脱芳香族化脂肪族炭化水素のEXXSOLシリーズとして市販されている。

【0167】

別の実施形態において、希釈剤は、(ASTM D445により測定された場合に) 10以上の動粘度を有し、有利にはASTM D-2270により決定された場合に100以上の粘度指数 (「VI」) を有する、6 ~ 14個の炭素原子、より有利には8 ~ 12個の炭素原子、より有利には10個の炭素原子を有する直鎖オレフィンのオリゴマーおよび/またはC₆ ~ C₁₄オレフィンのオリゴマーを最高20重量%含んでいる。

【0168】

別の実施形態では、希釈剤はC₂₀ ~ C₁₅₀₀パラフィン、有利にはC₄₀ ~ C₁₀₀₀パラフィン、有利にはC₅₀ ~ C₇₅₀パラフィン、有利にはC₅₀ ~ C₅₀₀パラフィンのオリゴマーを最高20重量%含む。別の実施形態において、希釈剤は、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセンおよび1-ドデセンという水素化仕上げされたオリゴマーを最高20重量%含む。このようなオリゴマーは、SHFおよびSuperSyn PAO (ExxonMobil Chemical Company、(Houston TX)) として商業的に入手可能である。その他の有用なオリゴマーには、テキサス州PasadenaにあるChevron Phillips Chemical Co. から入手可能なSynfluid™、英国ロンドンにあるBP Amoco Chemicalsから入手可能なDurasyn™、フィンランドにあるFortum Oil and Gasから入手可能なNexbase™、米国Middlebury CNにあるCrompton Corporationから入手可能なSynton™、米国、オハイオ州にあるCognis Corporationから入手可能なEMERY™という商標名で販売されているものが含まれる。

【0169】

別の実施形態において、希釈剤は、フッ素化炭化水素を含む。この開示中の用途のための有利なフルオロカーボンには、集合的に「フッ素化炭化水素」または「フルオロカーボン」(「FC」または「FC's」) と呼ばれるペルフルオロカーボン (「PFC」また

10

20

30

40

50

は「PFC's」)および/またはハイドロフルオロカーボン(「HFC」または「HFC's」)が含まれる。フルオロカーボンは、本質的に少なくとも1つの炭素原子と少なくとも1つのフッ素原子そして任意には1つまたは複数の水素原子で構成された化合物であるものとして定義される。ペルフルオロカーボンは、本質的に炭素原子とフッ素原子で構成されている化合物であり、例えば直鎖、分岐または環状C₁~C₄₀ペルフルオロアルカンを含む。ハイドロフルオロカーボンは、本質的に炭素、フッ素および水素で構成されている化合物である。有利なFCには、C_xH_yF_zという式で表されるものが含まれ、式中xは1~40、或いは1~30、或いは1~20、或いは1~10、或いは1~6、或いは2~20、或いは3~10、或いは3~6、最も有利には1~3の整数であり；yは0以上の整数であり、zは1つの整数であり少なくとも1であり、更に有利にはyとzが整数で少なくとも1である。本開示およびその特許請求の範囲に関連して、ハイドロフルオロカーボンおよびフルオロカーボンという用語にはクロロフルオロカーボンは含まれない。

10

【0170】

重合系に関して、有利な希釈剤および溶媒は、モノマー中に可溶でありかつ使用される重合温度および圧力でモノマーおよびその他の任意の重合構成要素に対して不活性なものである。

【0171】

重合方法構成

触媒化合物および活性剤は、溶液またはスラリーとして、別々に反応装置に対して、または反応装置の直前でインライン活性化された状態で、または予備活性化され活性化された溶液またはスラリーとして反応装置に圧送状態で、送出され得る。反応装置に供給するに先立ちインラインで活性化された触媒を生成するために2つの溶液を用いるのが有利な作動である。広い分子量および/または組成分布を作り出す重合は、単一反応装置作動で実施され、この場合、モノマー、コモノマー、触媒/活性剤、スカベンジャ、および任意の重合調整剤が連続的に単一反応装置に添加される。広い分子量および/または組成分布を作り出すこれらの個々の反応装置は、同じまたは異なる生成物を製造するその他の反応装置に並列または直列に連結されてよい。

20

【0172】

一般に、原料の入口温度は一般に、ポリマー生成物の結晶化温度よりも高い温度で作動する反応装置内の発熱反応に対し冷却を提供するように、周囲温度に近いまたはそれを下回るものである。

30

【0173】

本明細書中で記述された方法は最低0.5秒、最高1時間の滞留時間を有することができる。有利な実施形態において、滞留時間は10秒~60分、有利には15秒~30分、より有利には30秒~30分、更に有利には2分~30分である。一部の実施形態において、滞留時間は、10、30、45、50秒、1、5、10、15、20、25、30および60分から選択可能である。実用上の最大滞留時間は、5、10、15、30、60分から選択可能である。一般に、開示の方法は、1分~60分、より詳細には2分~30分の滞留時間を選択する。

40

【0174】

反応時間中に収集されるポリマーの合計数量を反応に添加されたモノマーの量で除することで、転化率が得られる。記述された方法についてのモノマー-ポリマー転化率は、90%という高いものであり得る。実用上の理由、例えば粘度を制限するために、より低い転化が有利であり得る。更に実用上の理由、例えばモノマーの再利用コストを制限するためには、最小限の転化が有利であり得ると考えられる。従って、方法は80、60パーセント以下、3~80、5~80、10~70、15~70、20~70、25~60、3~60、5~60、10~60、15~60、20~60、10~50、5~40、10~40、40~50、15~40、20~40または30~40パーセントの転化、有利には10パーセント超、または20パーセント超の転化という実用的転化率で実施され得

50

る。

【0175】

触媒の生産性は、触媒前駆体化合物1gあたり重合体10~100,000kgという範囲であってよい。触媒生産性が高レベルであると、ポリマー生成物中の残灰を低下させる結果を得ることができる。0.5重量%未満、または0.3重量%未満、または0.1重量%未満、または0.01重量%未満または0.001重量%未満の合計残灰含有量が有利である。

【実施例】

【0176】

超臨界条件でのプロピレン重合：

全ての重合を、バルク重合系内で（即ち、10重量%を超えない触媒溶液と共に導入されたものを除いて、溶媒は使用せずに）、かつモノマーを再利用することなく実施した。全ての重合実験を、Autoclave Engineers、(Erie, PA)製の連続攪拌型タンク反応装置(CSTR)内で実施した。反応装置は、それぞれ207MPa(30kpsi)および225 という最高圧力および温度で作動するように設計された。公称反応装置容積は150mLであり、作動容積は127mLであった（反応装置の内部に起因して作動容積のほうが小さい）。反応装置には、電熱器および磁気駆動機構を備えた攪拌機が具備されていた。モノマー供給ライン上にある圧力トランスジューサが反応装置内の圧力を測定した。温度は、K型熱電対を用いて反応装置の内側で測定した。反応装置は、反応装置圧力が予め設定した限定を超えた場合に空気式バルブ(High Pressure Company、(Erie, PA))を自動的に開放することによって過剰加圧から保護されていた。反応装置の側面に位置設定された埋め込み型破壊板が、最悪の圧力低下に対する更なる保護を提供した。全ての生成物ラインを約150 まで加熱して汚損を防止した。反応装置本体は、プログラブル論理制御デバイス(PLC)によって制御された。反応装置は、冷却能力を有していなかった。重合中にひとたび反応装置がラインアウト(lined out)した時点で、その温度は、モノマーおよび触媒原料の流量を調整することによって、手作動で制御された。大部分の実験において、外部加熱は一切必要ではなかった。即ち反応装置温度は、重合方法が放出した熱を制御することによって維持された。

【0177】

反応装置からの流出物の流れを管理するために、1つは起動中および運転停止中の廃棄物収集用そしてもう1つは、ラインアウト時の定常状態条件での平衡期間中の生成物収集用の2つの独立したロック・ホッパーアセンブリを使用した。各々のロック・ホッパーは、高圧管類の短部品のブラケットとなる2つの空気式バルブで構成されていた。ロック・ホッパー管の内径および/または長さを変更することにより、ロック・ホッパーの容積を調整することができた。ロック・ホッパーバルブを周期的に作動させることによって反応装置内容物のアリコートを実行的に取り出した。1回のロック・ホッパーサイクルは、ロック・ホッパー管と反応装置の間のバルブの最初の開閉とそれに続く下流側バルブの開閉で構成されていた。ロック・ホッパーサイクルの頻度を調整することで予め設定した供給速度で所望の反応装置圧力を維持することができた。2つのロック・ホッパーの容積および頻度をつねに同じに設定して、反応装置の定常状態条件に影響を及ぼすことなくロック・ホッパー間の切換えをできるようにした。各実験後に反応装置を空にするために、反応装置の底面のドレンポートを使用した。

【0178】

生成物取出しのためにロック・ホッパーを応用することで、製造されたポリマーの特性および流出物中のポリマー濃度とは無関係に、堅調な反応装置の動作が得られた。しかしながらこの作動モードは、反応装置の圧力および温度の両方の短期変動を導いた。207MPa(30kpsi)の反応装置圧力でのロック・ホッパーの作動によって引き起こされる典型的な圧力および温度変動は、それぞれ20.7MPa(3kpsi)未満および1.5 未満であった。報告された反応圧力および温度の値は、平衡期間と呼ぶことので

10

20

30

40

50

きる生成物収集時間全体にわたって獲得した圧力および温度データの平均を計算することによって得られた。

【0179】

プロピレンを、液体送出用の浸漬脚部 (dip leg) の備わった低圧シリンダから反応装置まで供給した。加熱用ブランケットが熱を提供して、シリンダヘッド圧力を増加させ、原料の泡立ち点より高い圧力で供給ポンプにモノマーを送出した。低圧モノマー原料も同様に、10 で流れる冷水を用いてポンプヘッドを冷却することによって、気泡が形成しないように安定化させた。直列の2つの別々の床即ち酸素除去用の活性化銅 (225 および1パールで流動するH₂中で還元) および水除去用の分子ふるい (5A、270 で流動するN₂中で活性化) を用いて、モノマー原料を精製した。精製済みモノマー原料を、攪拌機ヘッドを通して反応装置内にダイヤフラムポンプ (型式MhS600/11、Prominent Orliita、ドイツ) により供給した。供給ポンプの低圧側で精製トラップの下流側に位置設定されたCoriolis質量流量計 (型式PROline Promass 80、Endress and Hauser) により、モノマー流量を測定した。反応装置内の圧力変動は、供給速度のわずかな変動を幾分か引き起こした。報告された原料流量は、平衡期間全体にわたる流量を平均して決定された。

10

【0180】

触媒原料溶液を、アルゴンが充填されたドライボックス (Vacuum Atmospheres) の内部で調製した。グローブボックス内の雰囲気気を精製してO₂を1ppm未満および水を1ppm未満に維持した。全てのガラス生成物を120 で最低4時間オープン乾燥し、高温状態でドライボックスのアンテナチャンバに移した。触媒前駆体および活性剤の原液を、精製済みトルエンを用いて調製し、ドライボックス内部で褐色遮光瓶内に保管した。各重合実験の前に、新鮮な活性化された触媒溶液を調製するためにアリコートを取った。触媒原料の触媒濃度を調整して、反応装置内に3~8重量%以下の触媒溶媒 (トルエン) を導入した供給速度で目標反応温度を維持した。本出願人らの反応装置の規模は小さく、起動を毎日行ったため、不純物レベルを安定化するのは困難で、従って触媒活性は実施毎に変動した。それでも触媒活性は、特に非配位アニオン活性剤では、非常に高いものであり、典型的には、反応装置への組み合わせ型原料中におよそ10~100 mol ppbの触媒濃度しか必要とされなかった。

20

【0181】

典型的な実験において、反応装置を所望の反応温度より約10~15 低い温度まで予熱した。ラインアウト期間中触媒原料およびロック・ホッパー速度を調整して、目標反応温度および圧力に到達しこれを維持した。反応装置が所望の条件でひとたび定常状態に達した時点で、生成物の収集を廃棄物収集からオンバランス生成物収集容器に切換えた。反応装置を典型的には30~90分オンバランスで作動させ、その後流出物を再度廃棄物収集容器に導き、反応装置を運転停止した。生成物をオンバランス容器から収集した。特性決定の前に70 で一晩生成物を真空乾燥させた。使用した合計原料と平衡期間中の生成物収量に基づいて、転化および反応速度を決定した。

30

【0182】

Sigma-Aldrich製の無水トルエンを触媒調製においておよび反応装置のフラッシングのために使用した。最初に、反応装置の洗い流しおよびフラッシングのために、納入されたままの状態 (18リットル入りステンレス鋼容器、N₂頭部圧力) それを使用した。その後、トルエン供給ライン内に銅および分子ふるいトラップを設置した。それについての説明は、気体原料について先行部分に記載されている (上記参照)。#100の低圧シリンダ内で、プロピレングレード2.5 (BOC) を得た。メチルアルミノキサン (MAO) 活性剤 (トルエン中10重量%) は、Albermarle Corporationから購入し、納入されたままの状態 (10リットル入りステンレス鋼容器) でこれを使用した。供給ラインおよび反応装置がメンテナンス中に空気に曝露された場合、これらを不動態化するためにトリイソブチルアルミニウム (Sigma-Aldrich) を使用した。

40

【0183】

50

試験方法：

結晶化および溶融温度（ T_{cp} および T_{mp} ）および融解熱（ H_f ）を測定するための示差走査熱量測定法

反応装置試料上で示差走査熱量測定法（DSC）を用いて（造核剤は一切添加せず）、ピーク結晶化温度（ T_{cp} ）、ピーク溶融温度（ T_{mp} ）および融解熱（ H_f 、または H_f ）を測定した。TA Instruments MDSC 2920またはQ2000 Tzero DSCのいずれかを用いて、この分析を実施した。4つの標準（スズ、インジウム、シクロヘキサンおよび水）を用いて温度についてDSCを校正した。インジウム融解熱（ 28.46 J/g ）を用いて、熱流信号を校正した。ポリプロピレンについてのピーク溶融温度の再現性は、 ± 0.3 以内で、融解熱は2%以内である。典型的には、反応装置からのポリマーの約3~5mgを、平坦なふたのついた標準アルミパン内に密閉し、室温で計器内に投入した。試料を -70 まで冷却し、 10 /分の割合で 210 まで加熱して溶融データ（第1回加熱）を収集した。この第1回加熱により、反応装置内で作られた試料についての溶融挙動が得られる。熱履歴が溶融および結晶化挙動に影響を及ぼすことから、試料を5分間 210 に保ってその熱履歴を破壊した。その後、この試料を 10 /分の冷却速度で -70 まで冷却し、この冷却速度でその結晶化挙動を分析した。結晶化の発熱ピークを、供給メーカーが提供するソフトウェアを用いて分析し、結晶ピーク（ T_{cp} ）を報告している。試料をこの -70 という低い温度に約10分間保ってそれを平衡化し、その後 10 /分の割合で 210 に戻し溶融挙動を分析した（第2回加熱）。これにより、制御された冷却条件（ 10 /分）の下で結晶化された試料の溶融挙動が得られた。報告された溶融温度は、供給メーカーが提供したソフトウェアを用いて溶融ピークの分析により得られたものであり、溶融遷移のピーク（ T_{mp} ）に対応する。この研究において報告されている全ての試料は、比較的狭い単一溶融ピークを示し、溶融の幅は異なる触媒について有意な変化を一切示さなかった。溶融曲線の下面積を用いて、供給メーカーが提供したソフトウェアを使用し J/g 単位で融解熱（ H_f ）を決定した。この融解熱は結晶化度を計算するために使用される。結晶化度百分率は、結晶化度百分率 = [曲線下の面積（ J/g ） / 207.14 （ J/g ）] $\times 100\%$ という式を用いて計算される。 207.14 J/g または 8700 J/mol の値は、 100% 結晶性のポリプロピレンについての平衡融解熱であり、参考文献：（非特許文献9）から得られる。

【0184】

溶融流量の測定

ポリマーの融解熱（MFR）を、Dynisco Kayeness Polymer Test Systems Series 4003装置を用いてSeries 4000 Melt Indexer操作マニュアル、方法Bの中で説明されている方法に従って決定した。この方法は、ASTM D-1238、条件L、 2.16 kg および 230 に準じたものである。全ての試料をIrganox 1010を使用して安定化させた。

【0185】

ゲル透過クロマトグラフィ（GPC）による分子量（ M_w 、 M_n および M_z ）

サイズ排除クロマトグラフィ（SEC）とも呼ばれるゲル透過クロマトグラフィ（GPC）を用いて、分子量分布を特徴づけした。ポリマーの濃度を測定するため、示差屈折率検出器（DRI）の備わった高温ゲル透過クロマトグラフィ（オンラインWyatt DAWN「EOS」およびWaters GPCV 粘度計検出器を備えたWaters Corporation製のものが、またはオンラインWyatt mini-DAWNおよびViscotek Corporation粘度計検出器を備えたPolymer Laboratories製のもの）を用いて、分子量（重量平均分子量、 M_w 、数平均分子量 M_n 、粘度平均分子量、 M_v 、およびZ平均分子量、 M_z ）を決定した。測定手順についての実験詳細は、非特許文献10中に記載されている。

【0186】

10

20

30

40

50

分析は、3重検出を伴うWaters GPCV 2000 (ゲル透過クロマトグラフ)を用いて実施した。3基の検出器は直列で、まずはWyatt DAWN「EOS」MALLS 18角度レーザー光散乱検出器、それに続いてDRI (示差屈折率)、その後示差粘度計検出器の順となっていた。検出器出力信号は、WyattのASTRAソフトウェア上で収集され、GPC分析プログラムを用いて分析される。詳細なGPC条件は下表1に列挙されている。

【0187】

阻害されたTCB (1, 2, 4 - トリクロロベンゼン) 溶媒中で、標準および試料を調製した。GPCを校正するために4つのNBSポリエチレン標準を使用した。標準の識別情報は下表の中に列挙されている。試料を正確に秤量し、約1.5 mg/mLの濃度まで希釈し、記録した。標準および試料を2時間160 でPL Labs 260加熱器/振とう機上に置いた。これらを0.45ミクロンの鋼製フィルタカップを通してろ過し、その後分析した。

10

【0188】

クロマトグラム中の各点における濃度cを、次の等式を用いて、ベースライン減算DRI信号、即ちIDRIから計算する：

$$c = K_{DRI} \cdot IDRI / (dn/dc)$$

なお式中、 K_{DRI} は、DRIを校正することによって決定された定数であり、 (dn/dc) はLS分析について以下で記述したものと同一である。SEC方法についてのこの記述全体を通したパラメータに関する単位は、濃度がg/cm³単位で表現され、分子量がg/mol単位で表現され、固有粘度がdL/g単位で表現される形になっている。

20

【0189】

高温で使用される光散乱検出器について、クロマトグラム中の各点におけるポリマー分子量Mは、静的光散乱についてのZimmモデル (非特許文献11)を用いてLS出力を分析することによって決定される：

【数1】

$$\frac{K_0 c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

30

【0190】

ここで $R(\theta)$ は、散乱角度 θ における測定上の余剰のレイリー散乱強度であり、cはDRI分析から決定されたポリマー濃度であり、 A_2 は第2のビリアル係数であり、 $P(\theta)$ は(上述の参考文献中に記載されている)単分散ランダムコイルの形状因子(form factor)であり、 K_0 は、

【数2】

$$K_0 = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

40

で表される系の光学定数である。なお式中 N_A はアボガドロ数であり、 (dn/dc) は系の屈折率増分である。屈折率nは、1.35 および $\lambda = 690 \text{ nm}$ でTCBについて1.500である。更に A_2 はプロピレンポリマーについては0.0006で、ブテンポリマーについては0.0015であり、 (dn/dc) はプロピレンポリマーについては0.104で、ブテンポリマーについては0.098である。

【0191】

2つの圧カトランスジューサを備えたホイットストーンブリッジ構成で配置された4本の毛管を有する高温Viscotek Corporation粘度計を使用した。一方のトランスジューサは、検出器を横断する合計圧力降下を測定し、もう一方のトランスジューサは、ブリッジの2つの側面の間に位置づけされており、圧力差を測定する。粘度計

50

の中を流れる溶液の比粘度 η_{sp} はその出力から計算される。クロマトグラム内の各点における固有粘度 $[\eta]_i$ は、以下の等式により計算される：

$$[\eta]_i = \eta_{sp,i} / C_i$$

なお式中、濃度 C_i は DRI 出力から決定される。

【0192】

分岐指数 (g') は、以下の通りの SEC-DRI-LS-VIS 方法の出力を用いて計算される。分岐指数 g' は、試料の測定上の $[\eta]$ / 直鎖ポリマーの計算上の理論的 $[\eta]$ として定義され、ここで直鎖ポリマーの計算上の理論的 $[\eta] = kM$ であり、式中プロピレンポリマーについて k は 0.0002288 であり、 h は 0.705 である。

【0193】

M_v は、光散乱 (LS) 分析により決定された分子量に基づく粘度平均分子量である。試料の粘度平均分子量 M_v は、

$$M_v = \{ \sum h_i M_i / \sum h_i \}^{-1}$$

により計算され、式中 M_i はクロマトグラムからの各タイムスライス h_i についての分子量であり、全てのクロマトグラフィスライス全体にわたり、即ち積分限界間で、総和が行なわれる。

【0194】

【表2】

表1:ゲル透過クロマトグラフィ(GPC)測定条件

計器		WATERS 2000V+Wyatt Dawn EOS
カラム	タイプ:	3×混合床「B」型、 10 ミクロン PD(高空隙率カラム)
	長さ:	300 mm
	内径:	7.8 mm
	供給業者	POLYMER LABS
溶媒プログラム	A	0.54ml/分、TCB 阻害
		GPC コンソール設定値は、0.5mL/分であり、これに対する 8%の膨張率(Waters より)が実際の流量 0.54mL/分を作る
検出器	A:	Wyatt MALLS17 角度レーザー光散乱検出器
	B:	直列の示差屈折率(DRI)検出器
	C:	粘度計
		IDvol.=+232.2 ul LS～DRI IDvol.=-91.8 ul Dp～DRI
温度	注入器:	135°C
	検出器:	135°C
	カラム:	135°C
溶解条件		PL SP260 加熱機上で 2 時間振とう
		振とう機、160°C
試料濾過		135°C で 0.45 μ の SS フィルタを通す
注人体積		329.5 μL
試料濃度		0.15 w/v% (1.5 mg/ml) 目標重量
溶媒希釈剤		阻害 TCB
較正狭 PE 標準		NIST 1482a; NIST1483a; NIST1484a
広 PE 標準		NIST 1475a

【0195】

例証的実施例 1：反応装置内に入る新鮮な原料と反応装置内容物のバルクの間の温度差を増大させることによる MWD の増加（反応装置温度分散実施形態）。

原料流と反応装置のバルクの間の温度差の増加により作り出された反応装置の上面と底面の間の温度差の増加の効果を実証するために、原料温度を恒常に保ちながら（約 25）、反応装置温度を上昇させた。下表 2 に示す通り、Mw / Mn は、バルク反応装置温度が 130 まで上昇させられるまで 2.0 という統計学的予測値近くにとどまり、その後漸進的に 3.5 まで上昇し、この時点でバルク反応装置温度は 189 に達した。反応装置バルク温度は同じに保つものの反応装置原料を冷却すること、またはこれら 2 つを組み合わせることによっても、類似の効果を実現してもよい。MW と結晶化度の相関関係に起因して、これらの生成物が同様に広い組成分布をも有することが予想される。詳細には T（反応装置 - 原料）の操作および適切なパッフル動作を通して反応装置内で混合を行って、望ましくはイソタクチック PP（およびシンジオタクチック PP）生成物中の高い結晶化度および高い MW を有する構成要素を作り出すことができる。イソタクチック PP 生成物中の高い MW の構成要素は、繊維、成形品およびフィルムを含めたさまざまなポリプロピレン生成物において改善された結晶化反応速度および固体状態生成物特性を提供するものである。

【0196】

【表 3】

表 2: 同じ反応装置および同じ攪拌機的设计および速度を用いた、補給物および反応装置バルクの温度差の増大の効果

合成 番号	反応条件					DRI		
	Al/Zr	Zr	時間	転化	滞留時間	Mw	Mn	Mw/Mn
	mol/mol	mol ppm	°C	%	分	kg/mol	kg/mol	
24519-122	411	0.06	119	11	4.9	248	119	2.08
24519-148	411	0.15	119	15	6.3	217	102	2.13
24592-002	411	0.17	122	18	6.0	173	73	2.36
24591-106	411	0.32	122	18	6.2	154	50	3.06
24592-164	410	0.07	132	12	5.9	179	84	2.14
24952-156	410	0.08	132	12	5.8	169	80	2.10
24952-129	412	0.11	131	13	5.9	174	78	2.24
24592-119	412	0.13	131	15	6.1	170	72	2.36
24592-114	412	0.13	131	18	7.2	156	78	2.01
24519-128	411	0.20	149	15	5.4	85	39	2.19
24519-132	411	0.19	163	19	6.0	54	24	2.28
24519-138	411	0.27	175	17	6.4	34	11	3.22
24519-143	411	0.44	189	12	5.9	22	6	3.48

【0197】

一組の数値的上限および一組の数値的下限を用いて、いくつかの実施形態および特徴を説明してきた。別段の指示の無いかぎり任意の下限から任意の上限までの範囲が企図されていることを認識すべきである。いくつかの下限、上限および範囲が以下の 1 つ以上の請求項の中に見られる。

【0198】

以上でさまざまな用語を定義づけした。特許請求の範囲中で用いられている用語が以上で定義されていない場合、少なくとも 1 つの印刷刊行物または発行済み特許中に反映されているように当業者がその用語に与えた最も広い定義をそれに与えるべきである。更に、本出願中で引用されている全ての特許、試験手順およびその他の文書は、そのような開示が本出願と一貫性を有するかぎり、そして援用が許可されている全ての法的管轄区域について、参照により全面的に援用される。

【0199】

以上の記述は本開示の実施形態に向けられているが、開示のその他のおよび更なる実施形態を、その基本的範囲から逸脱することなく考案することが可能であり、この範囲は以

10

20

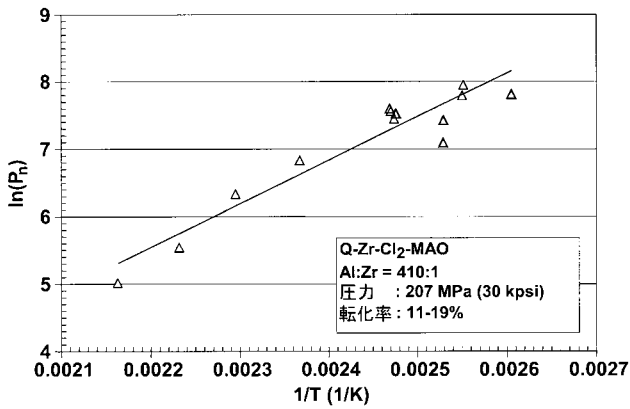
30

40

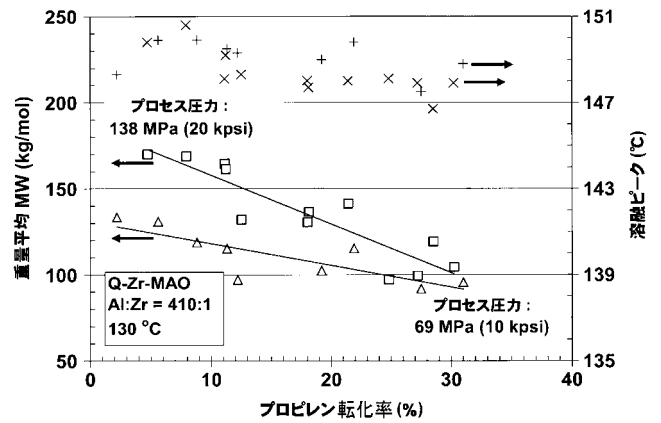
50

下の特許請求の範囲により規定されている。

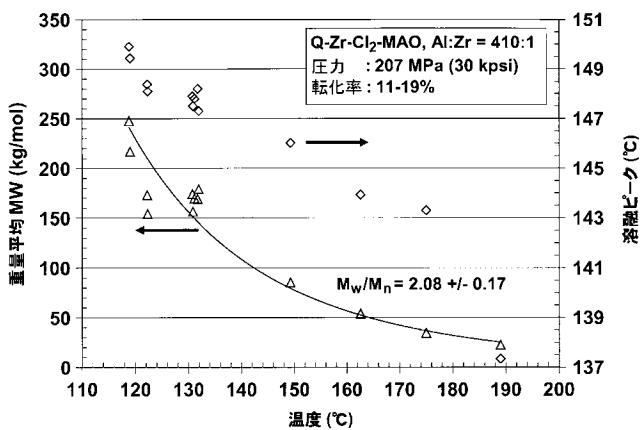
【 図 1 】



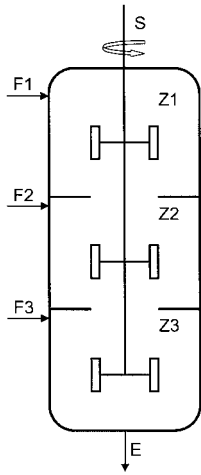
【 図 3 】



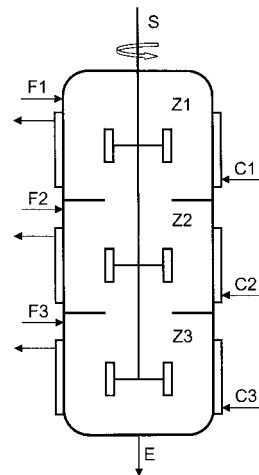
【 図 2 】



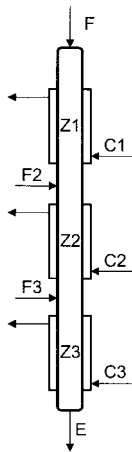
【 図 4 】



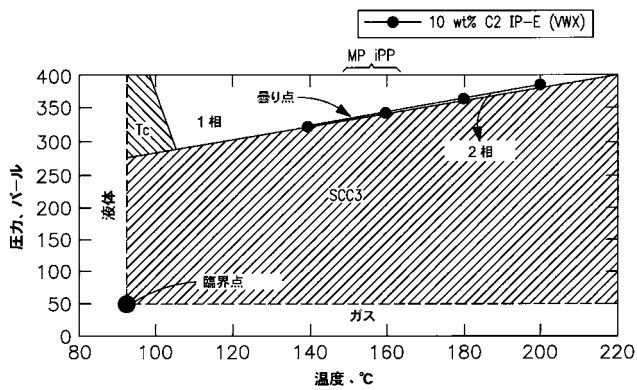
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

- (72)発明者 レイノルズ, ロバート, パトリック, ジュニア
アメリカ合衆国, ニュージャージー州 08809, クリントン, ゲースタウン ロード 22
- (72)発明者 チュー, ジョン, ダブリュー.
アメリカ合衆国, ニュージャージー州 08853, ネシャニック ステーション, ホイットン
ロード 484
- (72)発明者 ブラント, パトリック
アメリカ合衆国, テキサス州 77586, シーブルック, ショアウッド ドライブ 1038
- (72)発明者 ラットナー, ジェームズ, アール.
アメリカ合衆国, テキサス州 77571, ラポート, ベイ オークス 10
- Fターム(参考) 4J011 AA05 BB01 BB02 DA04 DA06 DB17 DB18 DB19 HA03 HB02
HB04 HB06 HB12 HB22 MA02 MA04 MA15 MA16 MB03 MB04
MB05 NA01