

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-504859

(P2009-504859A)

(43) 公表日 平成21年2月5日(2009.2.5)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>CO8F 4/64</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F	4/64	4 J 1 2 8
<b>CO8F 10/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F	10/00 5 1 0	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-526442 (P2008-526442)	(71) 出願人	502132128
(86) (22) 出願日	平成18年8月11日 (2006. 8. 11)		サウディ ペーシック インダストリーズ
(85) 翻訳文提出日	平成20年4月18日 (2008. 4. 18)		コーポレーション
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/008093		サウディアラビア王国 1 1 4 2 2
(87) 国際公開番号	W02007/020077		ド ビーオー ボックス 5 1 0 1
(87) 国際公開日	平成19年2月22日 (2007. 2. 22)	(74) 代理人	100073184
(31) 優先権主張番号	05017828.4		弁理士 柳田 征史
(32) 優先日	平成17年8月17日 (2005. 8. 17)	(74) 代理人	100090468
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 佐久間 剛
		(74) 復代理人	100116540
			弁理士 河野 香
		(74) 復代理人	100139723
			弁理士 樋口 洋

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンの重合のための触媒組成物、それを用いた重合方法、およびその調製方法

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも2種類の触媒成分を含む、オレフィンの重合のための担持された触媒組成物、およびその触媒組成物を用いた重合方法、並びにその調製方法に関する。

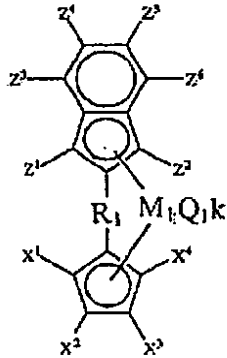
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

オレフィンの重合のための触媒組成物であって、

a) 化学式 (I) の触媒メタロセン成分 (A) :

## 【化 1】



(I)

10

ここで、 $M_1$  は、ランタニド系元素または元素周期表の 3, 4, 5 または 6 族からの遷移金属であり、 $Q_1$  は、 $M_1$  に対する活性化可能なリガンドであり、 $k$  は  $Q_1$  基の数であり、 $M_1$  の価数から 2 を引いた値に等しく、 $R_1$  は架橋基であり、 $Z^1 \sim Z^6$  および  $X^1 \sim X^4$  は置換基であり、 $R_1$  は、その 2 位置でインデニル基に結合されている、

20

b) 少なくとも 1 種類の触媒チーグラール・ナッタ型遷移金属成分 (B)、

c) 少なくとも 1 種類の活性化剤、および

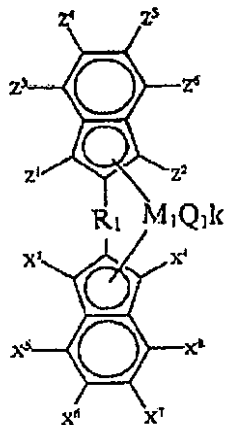
d) 担体材料、

を有してなる触媒組成物。

## 【請求項 2】

前記触媒成分 (A) が化学式 (1a) :

## 【化 2】



(1a)

30

のものであり、ここで、 $Z^1 \sim Z^6$  および  $X^1$  と  $X^4 \sim X^8$  は置換基であり、 $R_1$  は、その 2 位置でインデニル基に結合されていることを特徴とする請求項 1 記載の触媒組成物。

40

## 【請求項 3】

$R_1$  は、アルキレン含有架橋基、アリール含有架橋基、ビスアリール含有架橋基、またはシリル架橋基であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の触媒組成物。

## 【請求項 4】

$R_1$  が、エチレン、プロピレン、フェニレン、ピリジル、フリル、チオフィル、N-置換ピロール、ピフェニレン、ジフェニルシリルまたはジメチルシリルであることを特徴とする請求項 3 記載の触媒組成物。

50

## 【請求項 5】

$R_1$  が 2, 2'-ピフェニレンであることを特徴とする請求項 4 記載の触媒組成物。

## 【請求項 6】

$M_1$  が、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであることを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

## 【請求項 7】

$Q_1$  がハロゲンまたはアルキルであることを特徴とする請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

## 【請求項 8】

前記触媒成分 (B) について、前記遷移金属が元素周期表の 3 ~ 10 族から選択されることを特徴とする請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の触媒組成物。 10

## 【請求項 9】

前記活性化剤が、有機アルミニウム化合物および/または非配位型イオン化合物であることを特徴とする請求項 1 から 8 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

## 【請求項 10】

前記活性化剤が、メチルアルミノキサン (MAO)、修飾メチルアルミノキサン (MMAO)、ペルフルオロフェニルボラン、ペルフルオロフェニルボレート誘導体、またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 9 記載の触媒組成物。

## 【請求項 11】

前記触媒成分 (A) に対する前記活性化剤のモル比が、該活性化剤として有機アルミニウム化合物が選択される場合、約 1 : 1 から約 1000 : 1 の範囲にあり、該活性化剤として非配位型イオン化合物が選択される場合、約 1 : 50 から約 50 : 1 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 から 10 いずれか 1 項記載の触媒組成物。 20

## 【請求項 12】

前記担体が、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、粘土、改質粘土、ゼオライト、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリケトン、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート、セルロース、グラファイト、およびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項 1 から 11 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

## 【請求項 13】

さらに、改質剤、促進剤、電子供与試薬、掃去剤、ケイ素含有化合物、界面活性剤、帯電防止剤、酸化防止剤、および/またはフッ素含有化合物を含むことを特徴とする請求項 1 から 12 いずれか 1 項記載の触媒組成物。 30

## 【請求項 14】

前記帯電防止剤が、O, N, P または S から選択される少なくとも 1 つの電子の豊富なヘテロ原子を含有する、少なくとも 1 種類の有機化合物であり、炭化水素部位が、分岐または直鎖であり、置換または未置換であることを特徴とする請求項 13 記載の触媒組成物。

## 【請求項 15】

アルミニウムアルキル、および前記アルミニウムアルキルの様々な試薬との反応体が、掃去剤または活性化剤として加えられることを特徴とする請求項 13 記載の触媒組成物。 40

## 【請求項 16】

請求項 1 から 15 いずれか 1 項記載の触媒組成物を用いた、アルファオレフィンの単体重合または共重合のための方法。

## 【請求項 17】

前記アルファオレフィンが、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテンまたはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 16 記載の方法。

## 【請求項 18】

気相、スラリー相または溶液相で行われることを特徴とする請求項 16 または 17 記載 50

の方法。

【請求項 19】

前記重合が、約 50 から約 250 の温度で行われることを特徴とする請求項 16 から 18 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 20】

請求項 1 から 15 いずれか 1 項記載の触媒組成物を調製する方法であって、

(i) 担体材料を有機マグネシウム化合物と接触させ、

(ii) 必要に応じて、マグネシウム処理された前記担体材料を塩化アルキル、塩化シラン、アルコール、アミン、スルホネート、帯電防止剤またはそれらの混合物と接触させ、

(iii) 前記マグネシウム処理された担体材料を、元素周期表の 3 ~ 10 族から選択された遷移金属成分と接触させ、

(iv) 工程(iii)において得られた中間体を、必要に応じて活性化剤と共に、前記触媒メタロセン成分(A)と接触させ、

(v) 必要に応じて、前記触媒組成物を、必要に応じて有機アルミニウム化合物の存在下で、工程(ii)~(iv)における帯電防止剤で改質する、各工程を有してなる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルファオレフィンの重合のための触媒組成物並びにその触媒組成物を使用した単独重合または共重合のための方法およびその調製方法に関する。特に、本発明は、二峰性または広い分子量分布を持つポリオレフィンを生成するためのアルファオレフィンの(共)重合のための触媒組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

多峰性または少なくとも広い分子量分布(MWD)を持つポリオレフィンが注目を集めている。そのようなポリオレフィンは、バイメタル触媒を使用して調製されるであろう。そのような二峰性樹脂には、通常の(単峰性)ポリオレフィンより優れた利点がある。例えば、二峰性ポリオレフィンは、ブロー成形、射出成形、パイプおよび送信パイプの用途などの用途にとって物理的性質が改善されているために、好ましい。多峰性MWDを持つポリマーは一般に、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)曲線により反映されるように、広いMWDを有することにより特徴付けられる。

【0003】

特に単一反応器内で二峰性または多峰性樹脂を生成するための気相において、そのようなバイメタル触媒を使用するには、必ず問題がある。

【0004】

問題の1つは、バイメタル触媒によく用いられるメタロセン成分に関連する反応器のシーティング(sheeting)である。これらのシングルサイト触媒系には、特に担体上に担持されているときに、また特に気相またはスラリー相重合プロセスに用いられるときに、ファウリング(fouling)および/またはシーティングの傾向がある。これらのシングルサイト触媒は、非常に活性であり、成長しているポリマー粒子に極端な局所加熱を度々生じる。次いで、溶融したシートが反応器内に形成されるであろう。連続気相プロセスにおけるそのようなファウリングおよび/またはシーティングにより、冷却システム、温度探針および分配板などの、様々な反応装置系の動作が無効になり得る。これらの不調のために、早期に反応器を休止することにもなり得る。

【0005】

重合設備をコーティングすること、反応器中に添加剤を注入すること、特に始動時の、重合速度を制御すること、および反応器の設計を再構成することを含む、そのような反応器の動作性を改善する様々な方法がある。多くの公報に、帯電防止剤を導入する様々な方法が記載されている。その帯電防止剤は、シングルサイト触媒に悪影響を及ぼし得る活性

10

20

30

40

50

プロトンを含んでいるので、触媒成分の作用を阻害せずに、ファウリング/シーティングの傾向を減少させる機能を持つ作用物質を導入する方法があると有益であろう。

【0006】

二番目の問題は、バイメタル触媒の成分のコモノマーの逆順の取り込み能力である。二峰性樹脂について最も頻繁に用いられる混合触媒系は、メタロセンおよびチーグラ-ナッタ型触媒に基づくものである。このチーグラ-ナッタ型触媒は、高分子量分画(HMWF)を生成するためによく用いられ、一方で、メタロセン触媒は、低分子量分画(LMWF)を生成する。LMWFはポリマーの加工性を改善でき、一方で、最終生成物は、HMWF樹脂のより高い強度および耐久性を維持する。HMWFに主にコポリマーが含まれると、より良好に性質を改善できるであろう。しかしながら、ほとんどのメタロセンは、一般的なチーグラ-ナッタ型触媒よりも、ずっと良好なコモノマー取り込み能力を有する。それゆえ、そのようなバイメタル触媒系を使用すると、度々LMWF中のコモノマー濃度が望ましくなくなってしまう。

10

【0007】

さらに、2つの触媒(メタロセン触媒およびチーグラ-ナッタ型触媒)の間に著しい差があるために、重合プロセス中のポリマーの分離により、度々反応器にファウリングが生じ、そのプロセスおよび生成される生成物を制御することが難しい。そのような触媒系から生成されるポリマー粒子は、サイズが均一ではないことが多い。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0008】

本発明の課題は、アルファオレフィンの重合プロセスにおける従来技術の欠点を克服した担持された触媒組成物を提供することにある。特に、高分子量分画中にコモノマーを主に含み、反応器のファウリング並びにポリマーの分離も減少させる触媒組成物を提供すべきである。

【0009】

さらに、本発明の課題は、単一反応器内で本発明の触媒組成物を使用して、加工性および生成物制御が優れているアルファオレフィンの重合方法を提供することにある。さらに、得られたポリマーは、高い生産性で得られた、多峰性または少なくとも広い分子量分布を有するべきである。

30

【0010】

最後に、本発明の触媒組成物を調製する方法を提供することも課題である。

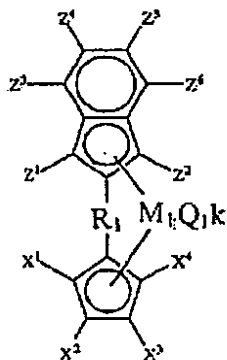
【課題を解決するための手段】

【0011】

最初の課題は、オレフィンの重合のための触媒組成物であって、

a) 化学式(I)の触媒メタロセン成分(A)：

【化1】



(I)

40

【0012】

50

ここで、 $M_1$ は、ランタニド系元素または元素周期表の3, 4, 5または6族からの遷移金属であり、 $Q_1$ は、 $M_1$ に対する活性化可能なりガンドであり、 $k$ は $Q_1$ 基の数であり、 $M_1$ の価数から2を引いた値に等しく、 $R_1$ は架橋基であり、 $Z^1 \sim Z^6$ および $X^1 \sim X^4$ は置換基であり、 $R_1$ は、その2位置でインデニル基に結合されている、

- b) 少なくとも1種類の触媒チーグラマー・ナッタ型遷移金属成分(B)、
- c) 少なくとも1種類の活性化剤、および
- d) 担体材料、

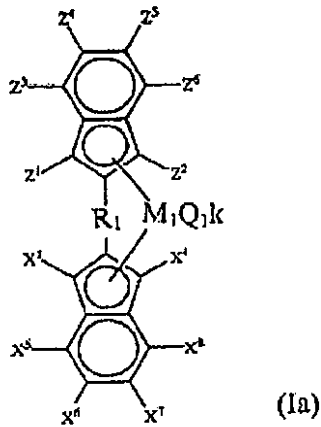
を有してなる触媒組成物により達成される。

【0013】

第1の触媒成分(A)が化学式(1a)：

10

【化2】



20

【0014】

のものであることが好ましく、ここで、 $Z^1 \sim Z^6$ および $X^1$ と $X^4 \sim X^8$ は置換基であり、 $R_1$ は、その2位置でインデニル基に結合されている。

【0015】

ある実施の形態において、触媒の $R_1$ は、アルキレン含有架橋基、アリール含有架橋基、ビスアリール含有架橋基、またはシリル架橋基である。

30

【0016】

$R_1$ が、エチレン、プロピレン、フェニレン、ピリジル、フリル、チオフィル、N-置換ピロール、ピフェニレン、ジフェニルシリルまたはジメチルシリルであることが好ましい。

【0017】

$R_1$ が2, 2'-ピフェニレンであることが最も好ましい。

【0018】

$M_1$ は、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであってよく、 $Q_1$ はハロゲンまたはアルキルであってよい。

【0019】

触媒成分(B)について、遷移金属は、元素周期表の3~10族から選択され、4族から選択されることが好ましく、チタンが最も好ましい。

40

【0020】

活性化剤は、有機アルミニウム化合物および/または非配位型イオン化合物、好ましくは、メチルアルミノキサン(MAO)、修飾メチルアルミノキサン(MMAO)、ペルフルオロフェニルボラン、ペルフルオロフェニルボレート誘導体、またはそれらの混合物であってよい。

【0021】

ある実施の形態において、触媒成分(A)に対する活性化剤のモル比は、活性化剤として有機アルミニウム化合物が選択される場合、約1:1から約1000:1、好ましくは

50

約 50 : 1 から約 500 : 1 の範囲にあり、活性化剤として非配位型イオン化合物が選択される場合、約 1 : 50 から約 50 : 1、好ましくは約 0.1 : 1 から約 20 : 1 の範囲にある。

【0022】

担体は、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、粘土、改質粘土、ゼオライト、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリケトン、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート、セルロース、グラファイト、またはそれらの混合物からなる群より選択されてよい。

【0023】

触媒組成物は、さらに、改質剤、促進剤、電子供与試薬、掃去剤、ケイ素含有化合物、界面活性剤、帯電防止剤、酸化防止剤、および/またはフッ素含有化合物を含んでよく、ここで、帯電防止剤が、少なくとも、有機化合物または O, N, P または S から選択される少なくとも 1 つの電子の豊富なヘテロ原子を含有する混合物であり、炭化水素部位が、分岐または直鎖であり、置換または未置換である。

10

【0024】

ある実施の形態において、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどのアルミニウムアルキル、およびアミン、イミン、アルコール、フェノール、ヒドロキシルアミン、スルホネート、帯電防止剤/耐ファウリング剤などの様々な試薬とのこれらアルミニウムアルキルの反応体が、掃去剤または活性化剤として加えられる。

20

【0025】

第 2 の課題は、本発明の触媒組成物を使用した単独重合または共重合の方法により達成される。

【0026】

アルファオレフィンとは、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテンまたはそれらの混合物であることが好ましい。

【0027】

その方法は、好ましくは約 50 から約 250 の温度で、気相、スラリー相または溶液相で行ってよい。

【0028】

第 3 の課題は、本発明の触媒組成物を調製する方法であって、

30

- (i) 担体材料を有機マグネシウム化合物と接触させ、
  - (ii) 必要に応じて、マグネシウム処理された担体を塩化アルキル、塩化シラン、アルコール、アミン、スルホネート、帯電防止剤またはそれらの混合物と接触させ、
  - (iii) マグネシウム処理された担体を、元素周期表の 3 ~ 10 族、好ましくは I V 族から選択された遷移金属成分、最も好ましくはチタンと接触させ、
  - (iv) 工程 (iii) において得られた中間体を、必要に応じて活性化剤と共に、触媒メタロセン成分 (A) と接触させ、
  - (v) 必要に応じて、触媒組成物を、必要に応じて有機アルミニウム化合物の存在下で、工程 (ii) ~ (iv) における帯電防止剤で改質する、
- 各工程を有してなる方法により達成される。

40

【0029】

本発明の触媒組成物におけるメタロセン成分 (A) は、ここにその全てを引用する、米国特許第 6342622 号明細書に開示されたような、インデニル誘導体であることが好ましい。

【0030】

詳しくは、 $Q_1$  は、遷移金属  $M_1$  に対する、1 つ以上の一価または多価陰イオンリガンドを含んでよい。同じでも異なってもよいそのようなリガンドの例としては、以下が挙げられる：水素、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、またはアミン基、アミド基、硫黄含有化合物またはリン含有化合物など

50

の、元素周期表の14, 15または16族から選択されたヘテロ原子を持つ基。

【0031】

Q<sub>1</sub>は、共有金属炭素結合によりM<sub>1</sub>に結合されたモノ陰イオンリガンドであって、さらに、1つ以上の官能基、例えば、2, 6-ジフルオロフェニル、2, 4, 6-トリフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、2-アルコキシフェニル、2, 6-ジアルコキシフェニル、2-(ジアルキルアミノ)ベンジルおよび2, 6-(ジアルキルアミノ)フェニルによりM<sub>1</sub>と非共有的に相互作用できるリガンドであってよい。

【0032】

触媒成分(A)におけるQ<sub>1</sub>基の数(化学式Iにおける指数k)は、M<sub>1</sub>の価数およびQ<sub>1</sub>基自体の価数により決まる。

10

【0033】

置換基X<sup>1</sup>~X<sup>8</sup>は、各々別々に、水素または1~20の炭素原子を持つ炭化水素基、例えば、アルキル、アリアル、アリアルアルキルであってよい。さらに、X<sup>1</sup>~X<sup>4</sup>は、ハロゲン原子またはアルコキシ基であってよい。また、2つの隣接する炭化水素基が、環系で互いに連結されていてもよい。このようにして、インデニルが、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>、X<sup>2</sup>とX<sup>3</sup>、X<sup>3</sup>とX<sup>4</sup>の連結により形成されても差し支えなく、またはフルオレニルが、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>とX<sup>4</sup>の両方の連結により形成されても差し支えない。置換基は、元素周期表の14, 15または16族から選択されたヘテロ原子を1つ以上含んでもよい。

【0034】

置換基Z<sup>1</sup>~Z<sup>6</sup>は、各々別々に、置換基Xについて先に開示したような置換基であってよい。

20

【0035】

「チーグラ-ナッタ型触媒」という用語は、必要に応じてアルミニウム成分および/または電子供与体と共に、一般にマグネシウム成分および遷移金属成分を含む、従来のチーグラ-ナッタ触媒を包含することを意味している。好ましい遷移金属は、周期表の4から6族より選択されてよく、チタン含有化合物が好ましい。

【0036】

本発明による触媒組成物によって、多峰性または少なくとも広い分子量分布を持つポリマーが生成されるであろうことが分かり、ここで、本発明の触媒組成物は、高い活性および容易な加工性および最終生成物の制御を提供する。実施した重合中に、反応器のファウリングは観察されない。コポリマーの調製について、触媒成分(B)は、高いモノマー含有量の高分子量ポリオレフィンを生じ、一方で、触媒成分(A)は、モノマーの取り込みが少ない低分子量ポリオレフィンを生じさせる。

30

【0037】

触媒成分(A)により、活性化後に、モノマーについて容易に接近できる活性中心が少なくなる。以下の表1は、同じ目的で一般に用いられる他のメタロセンよりも良好な、触媒組成物中のメタロセンのモノマー選択性を示す実例をいくつか挙げている。

【表1】

表1. 異なるメタロセンのモノマー取り込み

40

触媒#	H2/C2	C4/C2	ポリマーの 量 (g)	B.D. (g/cc)	Mn	Mw	Mw/Mn	密度 g/cc
EtInd2ZrCl2	0.005	0,05	256	0,29	16323	72002	4,41	0.9381
Ind2ZrCl2	0.005	0,05	144	0,19	3859	18738	4,86	0.9448
Ph2Ind2ZrCl2	0.005	0,05	207	0,29	9337	42298	4,53	0.9611

Ph2Ind2ZrCl2=2, 2'-ビス(2-インデニル)ビフェニルジエチルジチタニル

【0038】

50

したがって、本発明の方法により生成された樹脂は、高分子量分画中により効果的に含まれるモノマーを有する。

【0039】

本発明の方法により生成されたポリマーは、様々な製品および最終使用用途に用いてよい。そのポリマーが、ポリエチレンまたはアルファオレフィンによるエチレンのコポリマーを含むことが好ましく、単一反応器内で生成された二峰性ポリエチレンを含むことがさらにより好ましい。

【0040】

本発明による触媒組成物は、30000以上、好ましくは50000以上、より好ましくは100000以上の重量平均分子量、5および100の間、好ましくは8および50の間、より好ましくは10および40の間のMWD (Mw/Mn)、0.1g/10分から約100g/10分のフローインデックス (FIは、190、21.6kgで測定される)、約0.91および0.97g/cm<sup>3</sup>の間の密度を有するポリオレフィン、特にポリエチレンを製造するのに用いてよい。そのポリマーが高密度ポリエチレンであることが好ましい。

【0041】

得られたポリオレフィン、フィルム、成形品 (パイプを含む)、シート、ワイヤとケーブルのコーティングなどに加工することができる。生成されるフィルムは、さらに、スリップ剤、粘着防止剤、酸化防止剤、顔料、充填剤、防曇剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、ポリマー加工助剤、中和剤、滑剤、界面活性剤、染料および核剤などの添加剤を含んでもよい。好ましい添加剤としては、二酸化ケイ素、合成シリカ、二酸化チタン、ポリジメチルシロキサン、炭酸カルシウム、金属ステアリン酸塩、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、タルク、硫酸バリウム、珪藻土、ワックス、カーボンブラック、難燃剤、低分子量樹脂、炭化水素樹脂、ガラスビーズなどが挙げられる。

【実施例】

【0042】

以下の実施例は、本発明の例証のみを意図したものである。それら実施例は、もちろん、本発明の範囲を制限するようにはいかようにもとえらるべきではない。添付の特許請求の範囲に開示された本発明の範囲から逸脱せずに、様々な変更および改変を行うことができる。

【0043】

添付の図面において、図1は、以下の重合実施例A1において生成された樹脂のGPC曲線を示している。

【0044】

1. 実験条件

全ての材料は、シュレンク技法または窒素充填グローブボックスのいずれかを用いて、窒素雰囲気内で取り扱った。窒素およびイソペンタンをプラント供給源から供給し、必要であれば、分子篩の追加床により乾燥させた。他の全ての溶媒を最初に、分子篩上で、必要であれば、ナトリウム/カリウムアマルガム上で乾燥させた。触媒は、攪拌しながらシリコン油浴中0.5以内の温度制御下で調製した。別記しない限り、材料は、製造業者から受け取ったまま使用した。

【0045】

2. 樹脂の分析

実施例において生成したポリマーの性質は以下のように決定した：

フローインデックス： フローインデックス (FI、190でg/10分) は、21.6kgの荷重を用いて、ASTM D1238にしたがって決定した。

【0046】

密度： 密度 (g/cm<sup>3</sup>) は、密度測定を、サンプルを密度カラム内に配置して24時間後の代わりに、4時間後に行ったことを除いて、ASTM D1505-68にしたがって決定した。

10

20

30

40

50

## 【0047】

ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) : ポリマーの分子量およびその分布 (MWD) は、Polymer Labs 220ゲル透過クロマトグラフにより決定した。クロマトグラフは、0.9ml/分の流量で、溶媒として1, 2, 4-トリクロロベンゼンを用いて、150で行った。屈折率検出器を用いて、分子量の信号を収集した。モノマーの分布は、Perkin Elmer Spectrum 1のFT-IRにより決定した。サンプルフローを分割し、並列測定モードで、その約2/3をFT-IRに通し、1/3をRI検出器に通した。計算に用いたソフトウェアは、GPCからの分子量およびFT-IRからのモノマーの分布については、PolyLabからのCirrusである。GPCの校正のために、各サンプルセットについて、広い標準および新たな校正によるHamielecタイプの校正を用いた。FT-IRの校正は、Polymer Labsから得られる、所定の分岐タイプおよび分岐頻度の10のサンプルに基づく。

10

## 【0048】

## 3. 触媒調製実施例

乾燥窒素雰囲気下で、シュレンクフラスコに、事前に600で4時間に亘り焼したシリカ(30.00g、Davison 955)を装填し、イソペンタン(100ml)中のジブチルマグネシウム(1M、ヘキサン、30ミリモル)をシリカに加えて、スラリーを形成した。このスラリーを1時間に亘り75に維持した。次いで、全ての溶媒を真空下で除去した。t-BuCl(60ミリモル、モル比Mg:Cl=1:2)を上記固体に加えて、スラリーを形成した。このフラスコを1時間に亘り75に維持した。最後に、TiCl<sub>4</sub>(10ミリモル)のイソペンタン溶液を加えて、スラリーを形成し、その混合物を1時間に亘り75に維持した。次いで、全ての溶媒を真空下で除去した。

20

## 【0049】

2, 2'-ビス(2-インデニル)ピフェニルジルコニウムジクロライド(0.150g)をメチルアルミノキサン(MAO)(20ml、10%トルエン)とトルエン中で混合することにより調製された溶液をこのスラリーに加えた。得られた混合物を約0.5時間に亘り周囲温度で攪拌した後、50の真空下で蒸発によって、液相を除去した。

## 【0050】

次いで、帯電防止剤Atmer(登録商標)163(0.3g)およびMAO(メチルアルミノキサン)(10ml、10%トルエン)をトルエン中で混合することにより調製した溶液をその固体に加えた。得られた混合物を約0.1時間に亘り周囲温度で攪拌した後、50の真空下で蒸発によって、液相を除去して、さらさらした茶色がかった粉末を生成した。

30

## 【0051】

## 4. BSR重合手法

スラリープロセス : 段落3で調製したような担持触媒を用いて、エチレンホモポリマーおよびエチレンと1-ブテンのコポリマーを得た。重合は、2リットルの攪拌オートクレーブ内で脱酸素イソペンタン中で行った。水素を加えて分子量を制御し、トリイソブチルアルミニウム(TIBAL)およびアミンの反応体を掃去剤として用いた。重合は、95および20バールの全圧で行った。エチレンガスを要求に応じて供給して、全圧を維持した。重合が完了した際に、反応を停止し、反応器を通気させ、周囲温度まで冷却して、ポリマーを回収した。生成された樹脂の各重合および特徴付けの詳細が以下の表2に示されている。

40

## 【0052】

気相プロセス : 重合を、螺旋型攪拌機を備えた2リットルのオートクレーブ中で行った。水素を加えて分子量を制御し、トリイソブチルアルミニウム(TIBAL)およびアミンの反応体を掃去剤として用いた。重合は、95および16バールの全圧で行った。エチレンガスを要求に応じて供給して、この圧力を維持した。重合が完了した際に、反応を停止し、反応器を通気させ、周囲温度まで冷却して、ポリマーを回収した。生成された樹脂の各重合および特徴付けの詳細が以下の表2に示されている。

50

【表 2】

表 2. 重合結果

触媒実施例 #	プロセス	量 (mg)	助触媒 / 掃去剤	H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> (モル)	C <sub>4</sub> mL	時間 (分)	収量 (g)	生産性 (gPE/g-触媒・時)	Mw	MWD	BF (1/1000C)	FI (150C/21.6Kg)	密度
A1	スラリー	100	TIBAL	0.003	0	60	451	4,510	214,500	16	—	4,3	0,955
A2	スラリー	100	TIBAL	0.004	5	60	286	2,860	433,000	93	0.5	9,8	0,962
A3	スラリー	100	TIBAL	0.004	20	60	322	3,320	355,000	18	2,5	2,3	0,947
B1	GP	50	TIBAL/アミン	0.002	15	60	110	5,050	486,300	42	—	—	—
B2	GP	50	TIBAL/アミン	0.006	10	60	44,8	2,240	344,000	130	—	2,8	0,9589

BF/1000C=1000 の炭素当たりの分岐頻度

10

## 【 0 0 5 3 】

## 5. パイロットプラントの重合手法

以下の実施例は、エチレンおよび 1-ブテンモノマーの存在下で約 10 kg / 時の生産速度でポリエチレンを生成できる流動床反応器内で行われた気相重合手法に関する。反応器の流動床は、HDPE のポリエチレン顆粒から作製された。この反応器は、アルミニウムアルキルにより保護されている。各運転中、エチレン流および 1-ブテンモノマーを反応床の前に導入した。エチレン、水素および 1-ブテンモノマーの個々の流れを制御して、各実施例において特定したように、目的とする反応器条件を維持した。エチレンおよび 1-ブテンの濃度を、オンライン・クロマトグラフにより測定した。実施例 1 および 2 は、単一気相流動床反応器での 30 日の重合運転から得たサンプルであった。本発明の実施例の各重合運転において、担持バイメタル触媒を、精製窒素を用いて流動床中に直接注入した。触媒の注入速度は、ほぼ一定の生産速度を維持するように調節した。各運転中、成長するポリエチレン粒子の反応床を、反応区域を通りリサイクルガスおよび補給供給物の連続流により流動状態に維持した。表 3 に示すように、本発明の実施例について各重合運転で、目的とする反応器温度（「床温度」）、すなわち、約 95 の反応器温度を用いた。各運転中、リサイクルガスの温度を上下に調節して、重合による熱発生の任意の速度変化を調整することによって、反応器の温度をほぼ一定のレベルに維持した。

20

## 【表 3】

表 3. 実施例 1 と 2 に対応するプロセスパラメータ  
およびポリマーの特徴付け

プロセスパラメータ		実施例 1	実施例 2
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 比	モル/モル	<0.001	<0.001
C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> 比	モル/モル	~0.01	~0.01
C <sub>2</sub> 分圧	バール	9	9
Tibal/アミン	Kg/時	0.03	0.03
床温度	度	95	95
樹脂の性質			
I <sub>21</sub>	dg/分	3	1.5
Mw	amu	400,000	213,400
Mn	amn	20,000	26,800
MWD		20	8

40

## 【 0 0 5 4 】

静電蓄積問題は、パイロットプラントの重合手法で実質的に克服された。

50

【 0 0 5 5 】

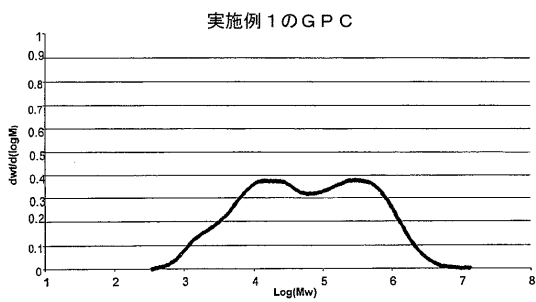
先の説明、特許請求の範囲および/または添付の図面に開示された特徴は、別々と、その任意の組合せの両方で、本発明を様々な形態で実現するための素材であろう。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 6 】

【 図 1 】

【 図 1 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/008093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F10/00 C08F4/654 C08F4/6592		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 262 195 B1 (DALL'OCCO TIZIANO ET AL) 17 July 2001 (2001-07-17) claims	1-4,6-20
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 05, 30 June 1995 (1995-06-30) & JP 07 048408 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 21 February 1995 (1995-02-21) abstract	1-20
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 10, 30 November 1995 (1995-11-30) & JP 07 173208 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 11 July 1995 (1995-07-11) abstract	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search  27 December 2006		Date of mailing of the international search report  04/01/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Thomas, Dominik

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2006/008093

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6262195	B1	17-07-2001	DE 69907785 D1 18-06-2003 DE 69907785 T2 12-02-2004 ES 2198098 T3 16-01-2004 JP 2000026534 A 25-01-2000
JP 07048408	A	21-02-1995	NONE
JP 07173208	A	11-07-1995	JP 3247923 B2 21-01-2002

## フロントページの続き

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

(72)発明者 シュイ, ウェイ  
サウディアラビア王国 1 1 4 2 2 リヤド ピーオー ボックス 5 1 0 1 サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレーション

(72)発明者 パラッカル, シリアク ジェイ  
サウディアラビア王国 1 1 4 2 2 リヤド ピーオー ボックス 5 1 0 1 サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレーション

(72)発明者 アブ-ラクアバ, アティエ  
サウディアラビア王国 1 1 4 2 2 リヤド ピーオー ボックス 5 1 0 1 サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレーション

(72)発明者 ムクティボド, マネエト  
サウディアラビア王国 1 1 4 2 2 リヤド ピーオー ボックス 5 1 0 1 サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレーション

(72)発明者 ワン, ピン  
オランダ国 エヌエル-6 1 6 0 ヘーアー ヘレーン ピーオー ボックス 3 0 0 8

(72)発明者 フリーデリヒス, ニコラース ヘントリカ  
オランダ国 エヌエル-6 1 6 0 ヘーアー ヘレーン ピーオー ボックス 3 0 0 8

Fターム(参考) 4J128 AA02 AB01 AB02 AC01 AC05 AC10 AC28 AD06 AD07 AD08  
AD11 AD13 BA01A BA02B BB00A BB01B BB02B BC05A BC12B BC13B  
BC15B BC25B CA24A CA24B CA25A CA25B CA27A CA27B CA28A CA28B  
CA29A CA29B CA30A CA30B CB09A CB09B CB12A CB15A CB15B CB22B  
CB25B CB62B CB81B EA01 EB02 EB05 EB07 EB08 EB09 EC02  
FA02 FA04 GA01 GA05 GA06 GA08 GB07