

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4049403号
(P4049403)

(45) 発行日 平成20年2月20日(2008.2.20)

(24) 登録日 平成19年12月7日(2007.12.7)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8F 4/642 (2006.01)	CO8F 4/642
CO8F 10/00 (2006.01)	CO8F 10/00

請求項の数 1 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平6-90756	(73) 特許権者	504469606
(22) 出願日	平成6年4月6日(1994.4.6)		トータル・ペトロケミカルズ・リサーチ・
(65) 公開番号	特開平6-322014		フェリユイ
(43) 公開日	平成6年11月22日(1994.11.22)		ベルギー・ビー-7181セネフ(フェリ
審査請求日	平成13年3月21日(2001.3.21)		ユイ)・ゾーヌアンデユストリエルシー
審査番号	不服2004-9361(P2004-9361/J1)	(74) 代理人	100060782
審査請求日	平成16年5月6日(2004.5.6)		弁理士 小田島 平吉
(31) 優先権主張番号	93870064.8	(72) 発明者	アバ・ラザビ
(32) 優先日	平成5年4月7日(1993.4.7)		ベルギー7340コルフオンテヌ・リュド
(33) 優先権主張国	ベルギー(BE)		フランドル9
		(72) 発明者	ギ・デブラ
			ベルギー6210レボンビレール・リュシ
			ヤンドラシヤベル(番地なし)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン類の製造で用いるための支持された触媒成分の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタロセン類の少なくとも1つがブリッジ形成しておりそしてメタロセン類の少なくとも1つがブリッジ形成しておらず、ブリッジ形成していないメタロセン類とブリッジ形成しているメタロセン類とのモル比が10:1から1:10であるところの、同じ遷移金属を含んでおりそして遷移金属のモノ、ジおよびトリ-シクロペンタジエニル類および置換シクロペンタジエニル類から選択される少なくとも2種のメタロセン類とアルモキサンを含んでいる、ただし該遷移金属はジルコニウム、チタンおよびハフニウムから選ばれる、多頂か或は少なくとも二頂の分子量分布を示すポリオレフ

ィン類の製造で用いるための支持された触媒成分の製造方法において、該ブリッジ形成していないメタロセンアルモキサンの支持触媒と該ブリッジ形成しているメタロセンアルモキサンの支持触媒とを一緒に混合することによって該支持された触媒成分を得ることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、二頂もしくは多頂分子量分布を示すポリオレフィン類の製造方法に関するものである。本発明はまたポリオレフィン重合触媒組成物（以下においては触媒系または触媒と称呼する）にも関する。本発明は更にオレフィン重合触媒系の製造方法に関する。

【0002】

多頂分子量分布(MWD)を示すポリオレフィン類は押出し成形、熱成形、回転成形など

10

20

で製品に変換され、そして多頂MWDを示さない典型的なポリオレフィン類よりも優位であり得る。多頂MWDを示すポリオレフィン類はより容易に加工され得る、即ちこれらは、より低いエネルギー必要量でもってより高い生産率で加工され得ると同時に、上記ポリマー類は、メルトフロー摂動が低いことの証拠を示しており、そしてこれらは、高強度フィルムの如き用途で改良された特性を示すことから好適である。

【0003】

多頂MWDを示すポリオレフィン類を製造するための公知方法はいくつか存在しているが、しかしながら、各方法はそれ特有の欠点を有している。多頂MWDを示すポリオレフィン類は、同じ反応槽内で、異なるMWDを示すポリオレフィン類を各々が生じさせる2種の異なった別々の触媒を用いることによって製造され得るが、触媒の供給率を調節するのが困難であると共に、生じて来るポリマー粒子サイズは均一でなく、従って、貯蔵および輸送中にそのポリマーが分離して不均一な製品を生じ得る。二頂MWDを示すポリオレフィンもまた、2つの別々の反応槽内で逐次的重合を行うか、或は処理中に異なるMWDを示すポリマー類をブレンドすることによって製造され得るが、しかしながら、これらの方法の両方共、投資コストの上昇をもたらす。

10

【0004】

ヨーロッパ特許第0128045号には、幅広い分子量分布および／または多頂MWDを示すポリエチレンの製造方法が開示されている。これらのポリエチレン類は、各々が異なる成長および停止速度定数を示す2種以上のメタロセン類とアルミノキサンを含んでいる触媒系存在下の単一重合工程から直接得られている。

20

【0005】

二頂分子量分布もしくは多頂分子量分布のポリオレフィン類を製造するための公知方法には特定の限界が存在している。理想的な条件下でさえも、ゲル浸透クロマトグラフィー曲線は、そのポリオレフィンが明らかな二頂MWDを有していないことを示している。これらの公知方法に開示されているポリマーのMWDとせん断速度比および触媒活性はむしろ劣っている。更に、二頂MWDを生じさせるための公知メタロセン触媒系では、その重合中の共触媒としてアルミノキサンが用いられており、その結果として、その反応槽内にひどい汚損が生じ、上記種類の触媒を連続工程で使用するのほとんど不可能である。

【0006】

従って、少なくとも2種のメタロセン類を含んでいる触媒系存在下の単一重合工程で多頂MWDポリオレフィンを製造する公知方法のいずれも産業規模で進展しなかったことは驚くに当たらない。

30

【0007】

本発明の1つの目的は、多頂分子量分布を示すポリオレフィン類を製造するための新規方法を提供することにある。本発明の1つの目的は、高活性を示す新規な重合触媒系を提供することにある。本発明のさらなる目的は、本発明の重合触媒系を製造するための新規な方法を提供することにある。

【0008】

本発明に従い、少なくとも1種のオレフィンと、(a)メタロセン類の少なくとも1つがブリッジ形成しており(bridged)そしてメタロセン類の少なくとも1つがブリッジ形成していない(unbridged)ところの、同じ遷移金属を含んでおりそして遷移金属のモノ、ジおよびトリシクロペンタジエニル類および置換シクロペンタジエニル類から選択される少なくとも2種のメタロセン類とアルモキサンを含んでいる支持された触媒成分および(b)共触媒を含んでいる触媒系とを、重合条件下の反応混合物内で接触させることによって、多頂か或は少なくとも二頂の分子量分布を示すポリオレフィン類を製造する。

40

【0009】

アルモキサンを共触媒として用いることができる一方、本出願者は、本発明の方法に従うポリオレフィン類を製造する重合操作を行っている間の共触媒として必ずしもアルモキサンを用いる必要がないことを見出した。更に、この重合を行っている間の共触媒としてアルモキサンを用いると、その反応槽の汚損がもたらされ得る。

50

【0010】

本発明の好適な態様に従い、式 MR_x 〔式中、MはAl、B、Zn、LiおよびMgから選択される金属であり、各Rは同一もしくは異なり、そしてハロゲン化物からか或は1から12個の炭素原子を有するアルコキシもしくはアルキル基から選択され、そしてxは1から3である〕で表される共触媒を1種以上用いる。特に適切な共触媒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、トリ-n-ヘキシルアルミニウムまたはトリ-n-オクチルアルミニウムから選択されるトリアルキルアルミニウムであり、最も好適なものはトリイソブチルアルミニウムである。

【0011】

本発明に従い、この分子量分布の幅および平均分子量は、この触媒系を選択することによって調節され得る。本発明の好適な態様において、このような調節はまた、重合を行っている間にいくらかの量の水素を導入することによっても行われる。本発明の別の好適な態様は、この調節の目的でモノマーを使用することを包含しており、用いられ得るモノマーの例には1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンなどの如き1-オレフィン類が含まれ、最も好適なものは1-ヘキセンである。

10

【0012】

予想外に、この重合方法はスラリー相重合条件下で実施可能であることが見いだされ、そしてこれが本発明の方法の真の利点を構成している。よく知られている操作条件下でスラリー相重合を行ってもよいが、約20から125℃の温度および約0.1から5.6 MPaの圧力で10分から4時間行うのが好適である。

20

【0013】

本発明の別の利点は、連続反応槽を用いてこの重合を実施することが可能な点である。この連続反応槽は好適にはループ反応槽である。この重合工程を行っている間、該オレフィンモノマー（類）、触媒系、共触媒および希釈剤を混和物としてこの反応槽の中に流す。

【0014】

本発明のさらなる利点は、本発明の方法で得られるポリマーのかさ密度が特に高い点である。このかさ密度はこのポリマーの重要な特質である。立方センチメートル当たりのグラムとして通常表されるかさ密度は、比較的高くあるべきである。このかさ密度が低すぎると、このポリマーはふわふわになることで、製品輸送系に詰まりが生じる原因となると共に取り扱い問題の原因となる傾向を示す。かさ密度が低いことは、ふわふわした詰め込みおよび押し出し工程に関する問題を意味している。これは特に連続もしくは半連続重合において重要であり、取り出し出口またはこの重合システムの別の地点で詰まりが生じると、生産スケジュールに重大な中断が生じ得る。

30

【0015】

水素を用いる時の本発明に従い、この重合反応槽の中に導入する水素とオレフィンの相対的量は、存在している全水素とオレフィン類を基準にして約0.001から15モルパーセントの水素と99.999から85モルパーセントのオレフィンから成る範囲内であるのが好適であり、好ましくは約0.2から3モルパーセントの水素と99.8から97モルパーセントのオレフィンである。

【0016】

希釈剤の中に懸濁している固体としてポリマーが残存するような温度の希釈剤の中でこの重合反応を行うのが好適である。希釈剤には例えばイソブタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、メチルシクロヘキサン、n-ペンタン、n-ブタン、n-デカンおよびシクロヘキサンなどが含まれる。好適な希釈剤はイソブタンである。

40

【0017】

二項もしくは多項分子量分布を示すポリオレフィン（ここで、各ポリマー粒子は、高い分子量と低い分子量両方のポリマー分子を含んでいる）を製造する本発明の方法で用いられるオレフィンモノマーは、好適にはエチレンおよびモノ-1-オレフィン類（アルファオレフィン類）から選択され、好ましくは、例えば4-メチル-1-ペンテンを含む、2から10個の炭素原子を有するモノ-1-オレフィン類である。より好適には、これらのモ

50

ノー１－オレフィン類は、エチレン、プロピレンおよびそれらの混合物から成る群から選択され、エチレンが最も好適である。

【００１８】

本発明に従い、多項分子量分布を示すポリオレフィン類の製造方法で用いる支持された触媒成分は、これが、メタロセン類の少なくとも１つがブリッジ形成しておりそしてメタロセン類の少なくとも１つがブリッジ形成していないところの、同じ遷移金属を含んでいる少なくとも２種のメタロセン類とアルモキサンを含んでいる限り、如何なる公知方法でも製造され得る。

【００１９】

これらの種類の触媒を製造する公知方法は、ヨーロッパ特許第0206794号（この内容は引用することによって本明細書に組み入れられる）の中に開示されている。

10

【００２０】

この特許には、支持材料の存在下で少なくとも１種のメタロセンとアルモキサンとを反応させることにより、ただ一つの触媒成分として、支持されたメタロセン－アルモキサン反応生成物を生じさせることによる、反応生成物を含んでいる触媒成分が開示されている。

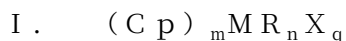
【００２１】

本発明の方法で用いるメタロセン類は、周期律表の４b、５bまたは６b族金属のシクロペンタジエニル誘導体である有機金属配位化合物であり、これらには、上記遷移金属のモノ、ジおよびトリシクロペンタジエニル類およびそれらの誘導体が含まれる。特に望ましいものは、チタン、ジルコニウム、ハフニウムおよびバナジウムなどの４bおよび５b族金属のメタロセンである。

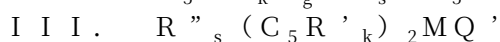
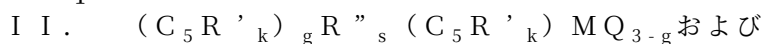
20

【００２２】

好適なメタロセン類は、一般式：



〔C_pはシクロペンタジエニル環であり、Mは４b、５bまたは６b族の遷移金属であり、Rは１から２０個の炭素原子を有するヒドロカルビル基またはヒドロカルボキシであり、Xはハロゲンであり、そしてm＝１－３、n＝０－３、q＝０－３であり、そしてm＋n＋qの合計は該金属の酸化状態に等しい〕、



30

〔式中、(C₅R'_k)はシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニルであり、各R'は、同一もしくは異なっておりそして水素であるか或は１から２０個の炭素原子を有するアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリールまたはアリールアルキル基の如きヒドロカルビル基であるか、或は２つの炭素原子が互いに結合してC₄－C₆環を形成しており、R''は、２個の(C₅R'_k)環のブリッジを形成している、C₁－C₄アルキレン基、ジアルキルゲルマニウムまたはケイ素またはシロキサン、或はアルキルホスフィンまたはアミン基であり、Qは、１－２０個の炭素原子を有するアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキル基の如きヒドロカルビル基、１－２０個の炭素原子を有するヒドロカルボキシ基またはハロゲンであり、そしてこれらは互いに同一もしくは異なっているとしてもよく、Q'は１から約２０個の炭素原子を有するアルキリジエン基であり、sは０または１であり、gは０、１または２であり、sはgが０の時０であり、kはsが１の時４であり、そしてkはsが０の時５であり、そしてMは上で定義したのと同じである〕

40

で表され得る。

【００２３】

例となるヒドロカルビル基はメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、イソブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、２－エチルヘキシル、フェニルなどである。

【００２４】

例となるハロゲン原子には塩素、臭素、フッ素およびヨウ素が含まれ、これらのハロゲン

50

原子の中で塩素が好適である。

【0025】

例となるヒドロカルボキシ基はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、アミルオキシなどである。

【0026】

アルキリジエン基の例はメチリデン、エチリデンおよびプロピリデンである。

本発明の好適な態様に従い、この触媒成分は、支持体の上に堆積している少なくとも2種のメタロセン類を含んでおり、ここで、

—これらのメタロセン類の少なくとも1種はブリッジ形成しておらず、式 $(Cp)_2MX_2$ [式中、各Cpは同一もしくは異なっておりそして置換もしくは未置換のシクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルから選択され、Mはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、そしてXは、同一もしくは異なっており、1-20個の炭素原子を有するアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキル基の如きヒドロカルビル基またはハロゲンである] で表され、

—これらのメタロセン類の少なくとも1種はブリッジ形成しており、式 $R''(Cp)_2MX_2$ [式中、各Cpは同一もしくは異なっておりそして置換もしくは未置換のシクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルから選択され、Mはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、Xは、同一もしくは異なっており、1-20個の炭素原子を有するアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキル基の如きヒドロカルビル基またはハロゲンであり、そしてR''は、2個の(Cp)環のブリッジを形成している、C₁-C₄アルキレン基、ジアルキルゲルマニウムまたはケイ素またはシロキサン、或はアルキルホスフィンまたはアミン基である] で表される。

【0027】

好適には、上に示した式において、そのブリッジ形成していないメタロセンに関しては、Cpは置換もしくは未置換のシクロペンタジエニルまたはインデニルであり、Mはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、そしてXはClまたはCH₃であり、そして該ブリッジ形成しているメタロセンに関しては、Cpは置換もしくは未置換のシクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルであり、Mはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、XはClまたはCH₃であり、そしてR''はエチレン基またはケイ素である。

【0028】

好適には、該ブリッジ形成していないメタロセンはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドであり、そして該ブリッジ形成しているメタロセンはエチレンービス(インデニル)ジルコニウムジクロライドである。

【0029】

該ブリッジ形成しているメタロセンに対するブリッジ形成していないメタロセンのモル比は幅広い範囲に渡って変化させ得るが、本発明に従い、このモル比に対するただ1つの制限は、この生成物であるポリマーに望まれている分子量分布(MWD)の幅と二頂度である。好適には、ブリッジ形成していないメタロセン類とブリッジ形成しているメタロセン類とのモル比は10:1から1:10、好適には5:1から1:5、より好適には4:1から2:1である。

【0030】

本発明の方法で用いるアルモキサン類はよく知られており、好適には式：

(I) $R-(Al-O)_n-AlR_2$ (オリゴマー状の線状アルモキサン類に関する)
R

(II) $(-Al-O)_m$ (オリゴマー状の環状アルモキサン類に関する)

R

[式中、nは1-40、好適には10-20であり、mは3-40、好適には3-20で

10

20

30

40

50

あり、そしてRはC₁—C₈アルキル基、好適にはメチルである]で表されるオリゴマー状の線状および／または環状アルキルアルモキサン類を含んでいる。一般に、例えばトリメチルアルミニウムと水からアルモキサン類を製造する場合、線状と環状化合物の混合物が得られる。

【0031】

本発明の方法で用いる支持体は、特に多孔質の固体状支持体、例えばタルク、無機酸化物および樹脂状支持体材料、例えばポリオレフィンなどのいずれかであってもよい。好適には、この支持体材料は細かく分割された形態の無機酸化物である。

【0032】

本発明に従って望ましく用いられる適切な無機酸化物材料には、2a、3a、4aまたは4b族金属の酸化物、例えばシリカ、アルミナおよびそれらの混合物が含まれる。単独か或はシリカまたはアルミナとの組み合わせで用いられ得る他の無機酸化物はマグネシア、チタニア、ジルコニアなどである。しかしながら、他の適切な支持体材料、例えば細かく分割されている官能化ポリオレフィン類、例えば細かく分割されているポリエチレンなども用いられ得る。

【0033】

好適には、この支持体は200から600m²/gから成る表面積と0.5から3mL/gから成る細孔容積を有するシリカである。

【0034】

固体状の支持触媒の製造で通常に用いられるアルモキサンおよびメタロセン類の量は幅広い範囲に渡って変化させ得る。好適には、アルミニウムと遷移金属のモル比は1:1から100:1、好適には5:1から50:1から成る。

【0035】

該支持体材料にメタロセン類とアルモキサンを添加する順は変化させ得る。本発明の好適な態様に従い、適切な不活性炭化水素溶媒の中に溶解させたアルモキサンを、同じか或は他の適切な炭化水素液の中でスラリー化した支持体材料に加えた後、このスラリーに、少なくとも2種のメタロセン類を含んでいる混合物を加える。

【0036】

本発明の好適な態様に従い、該ブリッジ形成していないメタロセンアルモキサン支持触媒と該ブリッジ形成しているメタロセンアルモキサン支持触媒とを一緒に混合することによって該支持された触媒成分を製造する。

【0037】

好適な溶媒には、鉱油、並びに反応温度で液状でありそして個々の材料と反応しない種々の炭化水素が含まれる。有効な溶媒の説明的例にはペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンおよびノナンなどの如きアルカン類、シクロペンタンおよびシクロヘキサンの如きシクロアルカン類、並びにベンゼン、トルエン、エチルベンゼンおよびジエチルベンゼンなどの如き芳香族が含まれる。

【0038】

好適には、該支持体材料をトルエンの中でスラリー化し、そしてこの支持体材料に添加するに先立って、該メタロセンとアルモキサンをトルエンの中に溶解させる。

【0039】

【実施例】

1. 触媒製造 (A)

用いる支持体は表面積が322m²/gのシリカ (GRACE 952) である。このシリカを更にシュレンク (schlenk) ラインを用い高真空中で3時間乾燥することにより、物理的吸水を除去することで調製した後、トルエンの中に懸濁させて、還流温度で3時間メチルアルモキサン (MAO) と反応させる。最後にこれを冷却した後、トルエンで3回洗浄することにより、未反応のMAOを除去する。この処理したシリカに、トルエンの中に入っている相当する2種のメタロセン類の溶液を加えた後、この混合物を1時間攪拌する。上澄み液を濾別し、そして残存している固体をトルエンで3回洗浄した後、真空下で乾燥する

10

20

30

40

50

。この触媒を反応ゾーンの中に導入する3分前に、トルエン中25重量%のトリイソブチルアルミニウム (T I B A L) を1 mL加える。全ての重合を、希釈剤としてのイソブタンが1リットル入っている2リットルのBuchi反応槽内で実施した。

【0040】

2. 重合操作 (A)

イソブタン圧力下で上記反応槽の中に支持触媒の懸濁液を導入する。この反応槽を30バールのエチレンで加圧することによって重合を開始させる。このエチレン圧を、この重合の全期間を通して維持する。この反応槽を冷却してエチレンを排気することによって、この重合を停止させる。このポリマーを回収した後、分析を行う。触媒の種類、重合条件およびポリマー特性を表1に示す。

10

【0041】

3. 触媒製造 (B)

用いる2種の支持体は、上の方法 (A) で調製したものと同一MAO支持シリカである。

【0042】

(a) 得られる懸濁液を周囲温度で1時間攪拌することによって、トルエン中の(Cp)₂ZrCl₂溶液を第一支持体の上に堆積させる。その上澄み液を濾別し、そして残存している固体をトルエンで3回洗浄した後、真空下で乾燥させる。(b) 得られる懸濁液を周囲温度で1時間攪拌することによって、トルエン中のエチレン(Ind)₂ZrCl₂溶液を第二支持体の上に堆積させる。その上澄み液を濾別し、そして残存している固体をトルエンで3回洗浄した後、真空下で乾燥させる。

20

【0043】

(c) これらの個別に得られる支持されたメタロセン類(a)と(b)を2:1の重量比((a):(b))で一緒に混合した。

【0044】

4. 重合操作 (B)

全実施例で用いた反応槽の容量は35リットルであり、連続攪拌を行う。この連続反応槽に最初イソブタンを40バールの圧力で充填する。次に、図1に示すように、支持触媒の懸濁液(1)、イソブタン(2)、T I B A L (3)、ヘキセン(4)、エチレン(5)および水素(6)を連続して上記反応槽の中に導入する。ポリマー類を(9)の所で回収する。全てのポリマー類をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC-WATERS MILLIPORE)および示差走査熱量計(DSC)で分析した。これらのグラフを図2から20に示す(図2から20はそれぞれ表2の実施例5から23に相当している)。「D」はM_w/M_n(MWD)比を表しており、「D'」はM_z/M_w比を表しており、そして「A」は曲線下の面積を表している。重合条件とポリマー特性を表2に示す。

30

【0045】

【表1】

表 1

実施例	触媒 (mg)	触媒 種類	ヘキセン (ml)	水素 (Nl)	収量 (g)	活性 (g/g.h)	かさ (1) (g/cc)	MI ₂ (2) (g/10')	HIMI (3) (g/10')	SRR (4)
1	52 99	(B) (A)	10	4.5	100	1025	0.3	(a)	(a)	(b)
2	50 100	(B) (A)	10	1	135	1126	0.27	1.15	49.5	43.04
3(x)	50 100	(B) (A)	10	2.5	120	946	0.3	0.61	23.9	39.18
4	50 100	(B) (A)	5	1	170	662	0.25	0.58	22.3	38.44

【0046】

(A) ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド
(B) エチレニ-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド
(X) 重合を行う前の触媒と共触媒の間の前接触時間が45分間
(1) かさ密度 (ASTM-D-1895)

10

20

30

40

50

- (2) メルトインデックス (ASTM-D-1238-89A)
 (3) 高負荷メルトインデックス (ASTM-D-1238-89A)
 (4) セン断速度応答 (H L M I / M I₂)
 (a) 高過ぎて測定できず
 (b) 測定されず

【0047】

【表2】

表 1 (続き)

実施例	触媒 (mg)	触媒 種類	密度 (1) (g/cc)	Mz x10E3	Mw x10E3	Mn x10E3	MWD	融点 (2) (°C)	H (3) (J/g)
1	52	(B)	(b)	(b)	(b)	(b)	(b)	127.8	192
	99	(A)							
2	50	(B)	0.9521	(b)	(b)	(b)	(b)	131	180
	100	(A)							
3(x)	50	(B)	0.9518	1100	137	12	11	132.3	189.5
	100	(A)							
4	50	(B)	0.9408	1230	132	15.5	8.5	133	191.2
	100	(A)							

10

20

30

40

50

【0048】

- (A) ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド
- (B) エチレンービス（インデニル）ジルコニウムジクロライド
- (X) 重合を行う前の触媒と共触媒の間の前接触時間が45分間
- (1) ASTM-D-1505-85
- (2) 融点（DSC）
- (3) 融解のエンタルピー（DSC）
- (b) 測定されず

【0049】

【表3】

表 2

実施例	触媒 (g/h)	TIBAL (g/h)	i-C ₄ (kg/h)	C ₂ (kg/h)	C ₆ (cc/h)	H ₂ (Nl/h)	かさ (1) (g/cc)	MI ₂ (2) (g/10')	HLMI (3) (g/10')	SRR (4)	D (5) (g/cc)	Mz x10E3	Mw x10E3	Mn x10E3	NWD
5	4.5	7.2	18	3	0	33	0.38	0.22	45.9	204	0.965	2218	254	7.7	33.0
6	4.5	7.2	18	2.5	0	14	0.37	0.12	30.6	251	0.963	2492	300	9.0	33.3
7	4.5	7.2	18	2.5	0	15	0.37	0.05	13.9	259	0.965	2699	357	10.2	35.0
8	4.5	7.2	18	2.5	0	15	0.35	0.05	13.6	300	0.964	2868	381	10.2	37.4
9	4.5	7.2	16	2	268	15	0.38	0.07	15.7	225	0.958	2644	337	9.4	35.7
10	4.5	7.2	16	2	265	15	0.39	0.09	23.9	266	0.959	2486	323	9.4	34.5
11	4.5	7.2	16	2	270	15	0.39	0.08	24.0	312	0.958	2390	307	9.0	34.1
12	4.5	7.2	16	2	274	15	0.39	0.11	24.8	232	0.958	2402	308	9.1	33.8
13	4.5	7.2	16	2	268	15	0.39	0.10	24.5	255	0.959	2437	325	9.7	33.6

【0050】

触媒製造 (B)

- (1) かさ密度 (ASTM-D-1895)
- (2) メルトインデックス (ASTM-D-1238-89A)
- (3) 高負荷メルトインデックス (ASTM-D-1238-89A)
- (4) せん断速度応答 (H L M I / M I₂)
- (5) 密度 (ASTM-D-1505-85)

10

20

30

40

50

T I B A L トリイソブチルアルミニウム、i-C₄ イソブタン、C₂ エチレン、C₆ ヘキセン

【0051】

【表4】

表 2 (続き)

実施例	触媒 (g/h)	TIBAL (g/h)	i-C ₄ (kg/h)	C ₂ (kg/h)	C ₆ (cc/h)	H ₂ (Nl/h)	かさ (1) (g/cc)	MI ₂ (2) (g/10')	HLM1 (3) (g/10')	SRR (4)	D (5) (g/cc)	Mz x10E3	Mw x10E3	Mn x10E3	MWD
14	4.5	7.2	18	2	0	0	0.30	0.16	11.8	74	0.951	2068	216	19.3	11.2
15	4.5	7.2	18	2	0	0	0.28	0.08	6.5	80	0.951	2569	264	26.3	10.0
16	4.5	7.2	18	2	0	0	0.28	0.14	9.6	69	0.951	1751	198	18.7	10.6
17	4.5	7.2	18	2.5	198	0	0.30	0.09	7.4	80	0.945	2419	270	27.0	10.0
18	4.5	7.2	18	2.5	200	0	0.30	0.07	6.1	94	0.941	2498	282	29.0	9.7
19	4.5	7.2	18	2.5	205	0	0.30	0.05	5.6	110	0.941	2488	288	30.1	9.6
20	4.5	7.2	18	2.5	207	0	0.30	0.05	5.1	97	0.939	2257	270	32.0	8.4
21	4.5	7.2	16	2	202	10	0.30	0.13	11.4	87	0.945	2341	250	18.3	13.7
22	4.5	7.2	16	2	210	10	0.30	0.11	9.1	78	0.946	2653	261	19.0	13.8
23	4.5	7.2	16	2	200	12	0.29	0.10	7.9	78	0.942	2162	247	23.6	10.5

【0052】

触媒製造 (B)

- (1) かさ密度 (ASTM-D-1895)
- (2) メルトインデックス (ASTM-D-1238-89A)
- (3) 高負荷メルトインデックス (ASTM-D-1238-89A)
- (4) せん断速度比 ($HLM I / MI_2$)
- (5) 密度 (ASTM-D-1505-85)

TIBAL トリイソブチルアルミニウム、 $i-C_4$ イソブタン、 C_2 エチレン、 C_6 ヘキセン

本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0053】

10

1. 多頂か或は少なくとも二頂の分子量分布を示すポリオレフィン類の製造で用いるための触媒系において、同じ遷移金属を含んでおりそして遷移金属のモノ、ジおよびトリシクロペンタジエニル類および置換シクロペンタジエニル類から選択される少なくとも2種のメタロセン類とアルモキサンを含んでいる支持された触媒成分を含んでおり、ここで、該メタロセン類の少なくとも1つがブリッジ形成しておりそして該メタロセン類の少なくとも1つがブリッジ形成していない触媒系。

【0054】

2. 式 MR_x [式中、MはAl、B、Zn、LiおよびMgから選択される金属であり、各Rは同一もしくは異なっておりそしてハロゲン化物からか或は1から12個の炭素原子を有するアルコキシもしくはアルキル基から選択され、そしてxは1から3である] で表される1種以上の共触媒を更に含んでいる第1項記載の触媒系。

20

【0055】

3. 該共触媒がトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウムまたはトリ-n-オクチルアルミニウムから選択されるトリアルキルアルミニウム、好適にはトリイソブチルアルミニウムである第2項記載の触媒系。

【0056】

4. 該ブリッジ形成していないメタロセン類が式 $(Cp)_2MX_2$ [式中、各Cpは同一もしくは異なっておりそして置換もしくは未置換のシクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルから選択され、Mはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、そしてXは、同一もしくは異なっており、1-20個の炭素原子を有するアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキル基の如きヒドロカルビル基またはハロゲンである] で表され、そして

30

該ブリッジ形成しているメタロセン類が式 $R''(Cp)_2MX_2$ [式中、各Cpは同一もしくは異なっておりそして置換もしくは未置換のシクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルから選択され、Mはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、そしてXは、同一もしくは異なっており、1-20個の炭素原子を有するアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキル基の如きヒドロカルビル基またはハロゲンであり、そしてR''は、2個の(Cp)環のブリッジを形成している、 C_1-C_4 アルキレン基、ジアルキルゲルマニウムまたはケイ素またはシロキサン、或はアルキルホスフィンまたはアミン基である] で表される、

40

前項いずれか1項記載の触媒系。

【0057】

5. 該ブリッジ形成していないメタロセンの式において、Cpが置換もしくは未置換のシクロペンタジエニルまたはインデニルであり、Mがジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、そしてXがClまたは CH_3 であり、そして該ブリッジ形成しているメタロセンの式において、Cpが置換もしくは未置換のシクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルであり、Mがジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、XがClまたは CH_3 であり、そしてR''がエチレン基またはケイ素である第4項記載の触媒系。

【0058】

50

6. 該ブリッジ形成していないメタロセンがビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドでありそして該ブリッジ形成しているメタロセンがエチレンービス（インデニル）ジルコニウムジクロライドである第5項記載の触媒系。

7. 多頂か或は少なくとも二頂の分子量分布を示すポリオレフィン類の製造方法において、

（1）（a）メタロセン類の少なくとも1つがブリッジ形成しておりそしてメタロセン類の少なくとも1つがブリッジ形成していないところの、同じ遷移金属を含んでおりそして遷移金属のモノ、ジおよびトリシクロペンタジエニル類および置換シクロペンタジエニル類から選択される少なくとも2種のメタロセン類とアルモキサンを含んでいる支持された触媒成分および（b）共触媒を含んでいる触媒系を準備し、

（2）重合反応ゾーンの中で上記触媒系と少なくとも1種のオレフィンとを接触させ、そして上記反応ゾーンを重合条件下に維持することで、上記オレフィンの多頂か或は少なくとも二頂の分子量分布ポリマーを生じさせる、
ことを含む方法。

【0059】

8. 該触媒系が、式 MR_x 〔式中、MはAl、B、Zn、LiおよびMgから選択される金属であり、各Rは同一もしくは異なっておりそしてハロゲン化物からか或は1から12個の炭素原子を有するアルコキシもしくはアルキル基から選択され、そしてxは1から3である〕で表される1種以上の共触媒を含んでいる第7項記載の方法。

【0060】

9. 該共触媒がトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウムまたはトリ-n-オクチルアルミニウムから選択されるトリアルキルアルミニウム、好適にはトリイソブチルアルミニウムである第8項記載の方法。

【0061】

10. 該重合反応をイソブタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、メチルシクロヘキサン、n-ペンタン、n-ブタン、n-デカンおよびシクロヘキサンを含む希釈剤、好適にはイソブタンの中で行う第7から9項いずれか記載の方法。

【0062】

11. 存在している全水素とオレフィンを基準にして約0.001から15モル%の水素から成る範囲の量で水素を該重合反応ゾーンに導入する第7から10項いずれか記載の方法。

【0063】

12. 該ブリッジ形成していないメタロセン類が式 $(Cp)_2MX_2$ 〔式中、各Cpは同一もしくは異なっておりそして置換もしくは未置換のシクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルから選択され、Mはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、そしてXは、同一もしくは異なっており、1-20個の炭素原子を有するアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキル基の如きヒドロカルビル基またはハロゲンである〕で表され、そして

該ブリッジ形成しているメタロセン類が式 $R''(Cp)_2MX_2$ 〔式中、各Cpは同一もしくは異なっておりそして置換もしくは未置換のシクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルから選択され、Mはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、そしてXは、同一もしくは異なっており、1-20個の炭素原子を有するアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキル基の如きヒドロカルビル基またはハロゲンであり、そしてR''は、2個の(Cp)環のブリッジを形成している、 C_1-C_4 アルキレン基、ジアルキルゲルマニウムまたはケイ素またはシロキサン、或はアルキルホスフィンまたはアミン基である〕で表される、
第7から11項いずれか記載の方法。

【0064】

13. 該ブリッジ形成していないメタロセンの式において、Cpが置換もしくは未置換の

10

20

30

40

50

シクロペンタジエニルまたはインデニルであり、Mがジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、そしてXがC1またはCH₃であり、そして該ブリッジ形成しているメタロセンの式において、Cpが置換もしくは未置換のシクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルであり、Mがジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、XがC1またはCH₃であり、そしてR²がエチレン基またはケイ素である第12項記載の方法。

【0065】

14. 該ブリッジ形成していないメタロセンがビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドでありそして該ブリッジ形成しているメタロセンがエチレンービス（インデニル）ジルコニウムジクロライドである第13項記載の方法。

【0066】

15. メタロセン類の少なくとも1つがブリッジ形成しておりそしてメタロセン類の少なくとも1つがブリッジ形成していないところの、同じ遷移金属を含んでおりそして遷移金属のモノ、ジおよびトリシクロペンタジエニル類および置換シクロペンタジエニル類から選択される少なくとも2種のメタロセン類とアルモキサンを含んでいる、多頂か或は少なくとも二頂の分子量分布を示すポリオレフィン類の製造で用いるための支持された触媒成分の製造方法において、該ブリッジ形成していないメタロセンアルモキサン支持触媒と該ブリッジ形成しているメタロセンアルモキサン支持触媒とを一緒に混合することによって該支持された触媒成分を得ることを特徴とする方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】重合操作を図式的に示す図である。

【図2】実施例5に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

【図3】実施例6に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

【図4】実施例7に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

【図5】実施例8に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

【図6】実施例9に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

【図7】実施例10に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

【図8】実施例11に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

【図9】実施例12に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

【図10】実施例13に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

【図11】実施例14に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

【図12】実施例15に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

【図13】実施例16に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

【図14】実施例17に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

【図15】実施例18に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

【図16】実施例19に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

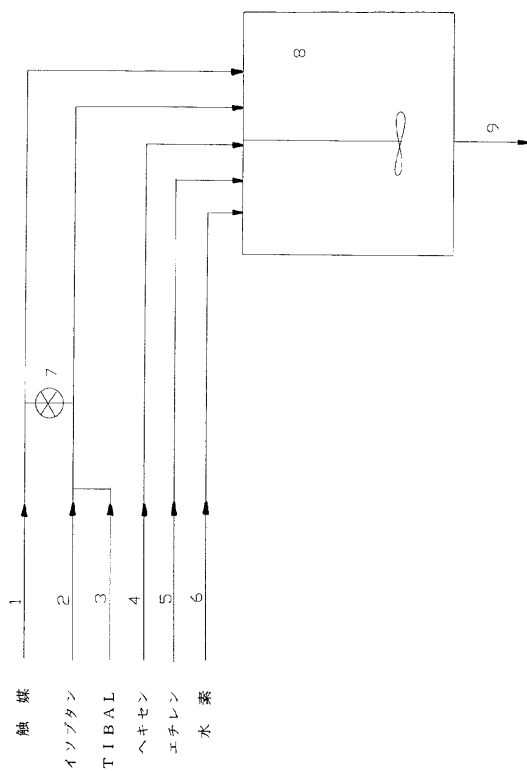
【図 1 7】実施例 2 0 に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

【図 1 8】実施例 2 1 に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

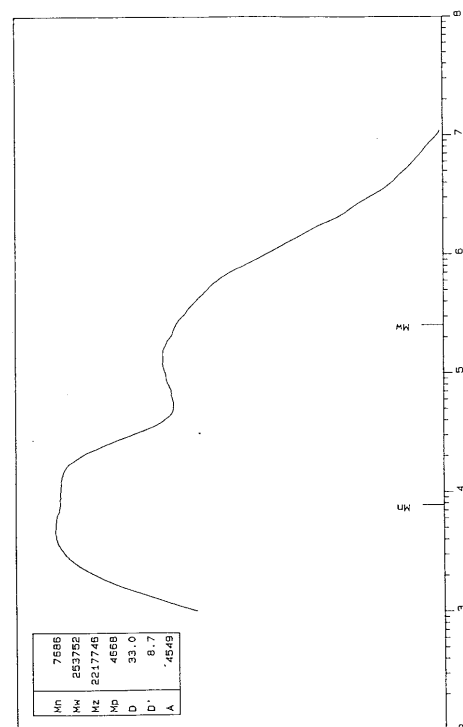
【図 1 9】実施例 2 2 に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

【図 2 0】実施例 2 3 に関するゲル浸透クロマトグラフィーおよび示差走査熱量計の分析結果を示すグラフである。

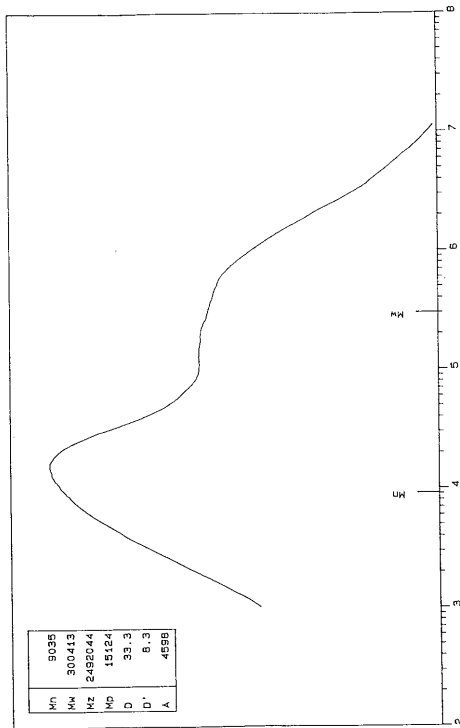
【図 1】



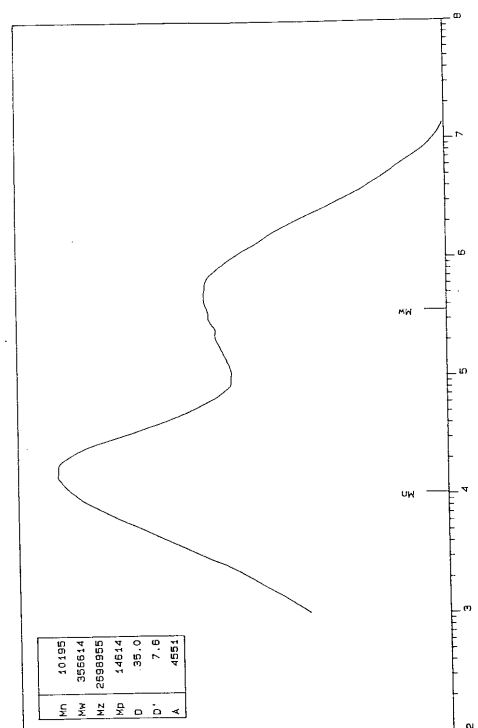
【図 2】



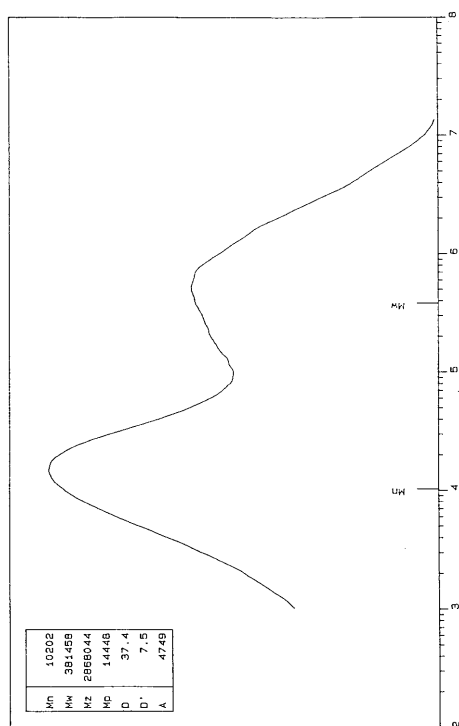
【図 3】



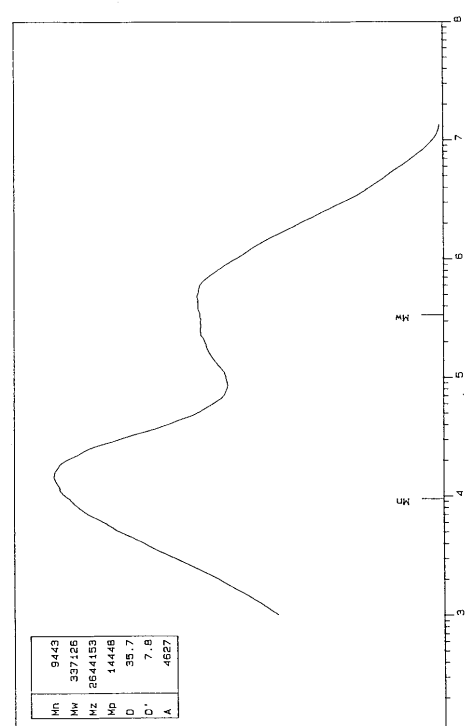
【図 4】



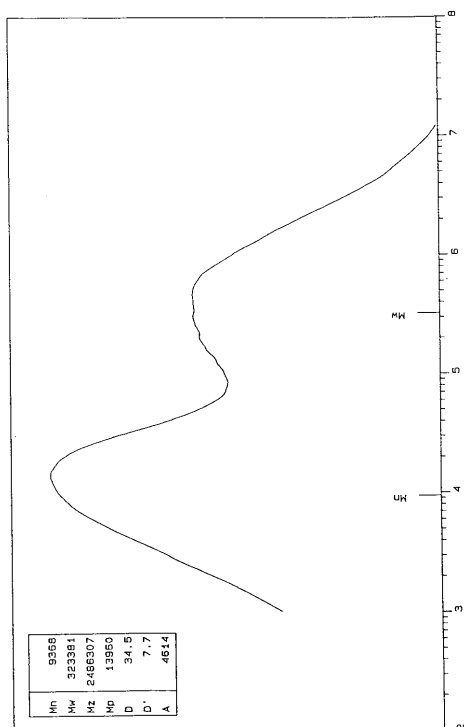
【図 5】



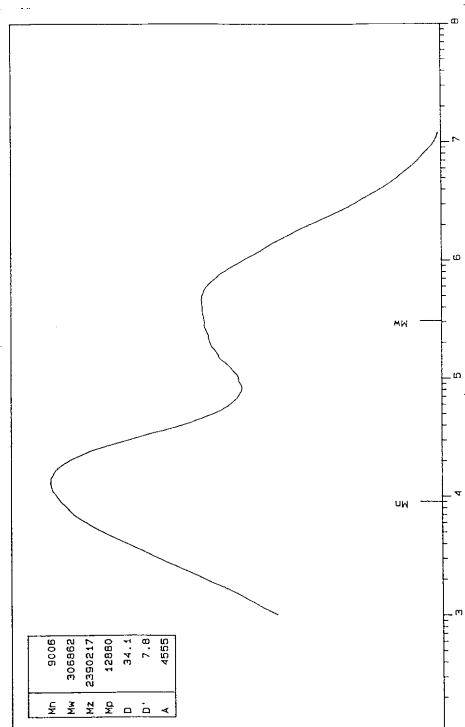
【図 6】



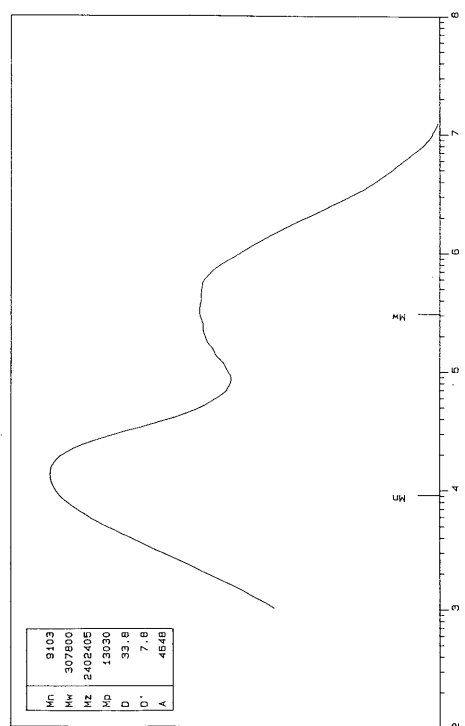
【図 7】



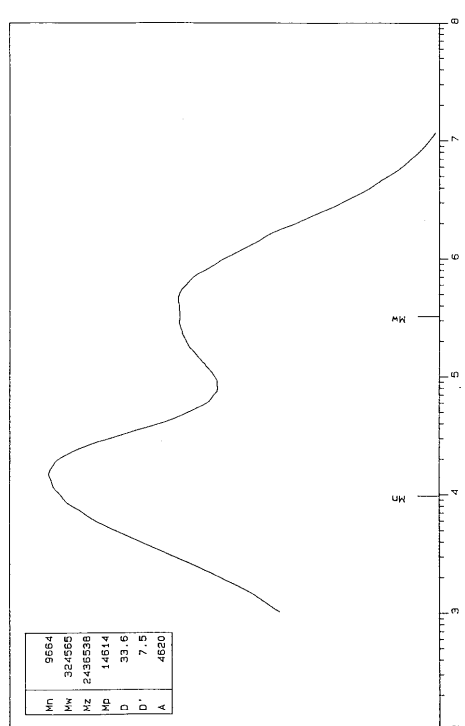
【図 8】



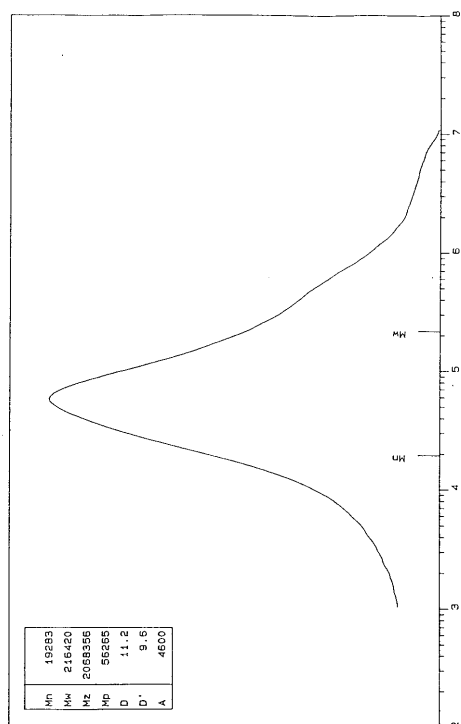
【図 9】



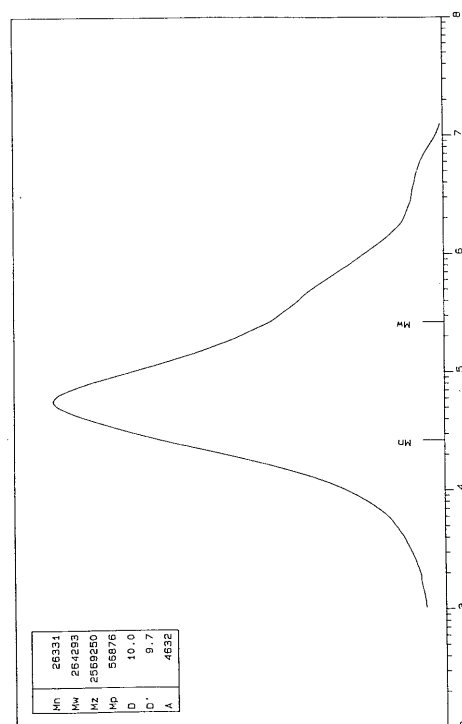
【図 10】



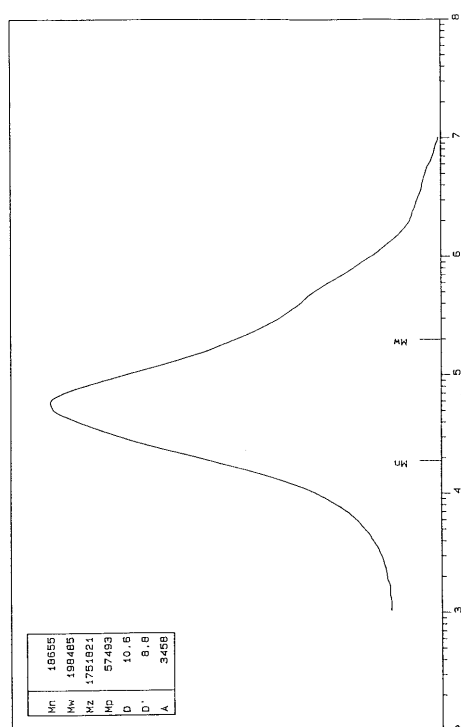
【図 1 1】



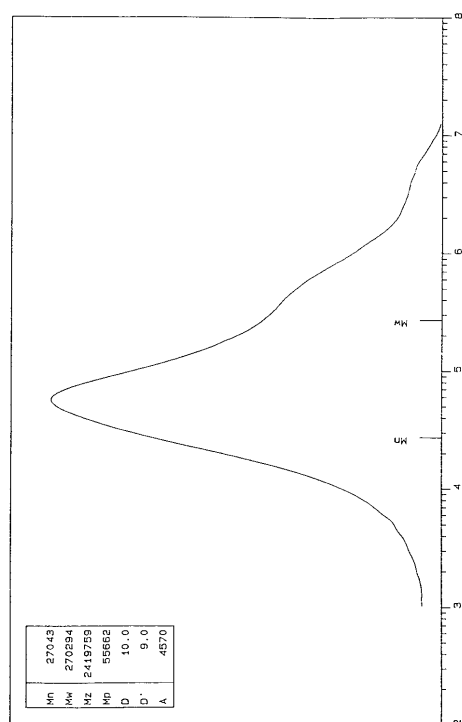
【図 1 2】



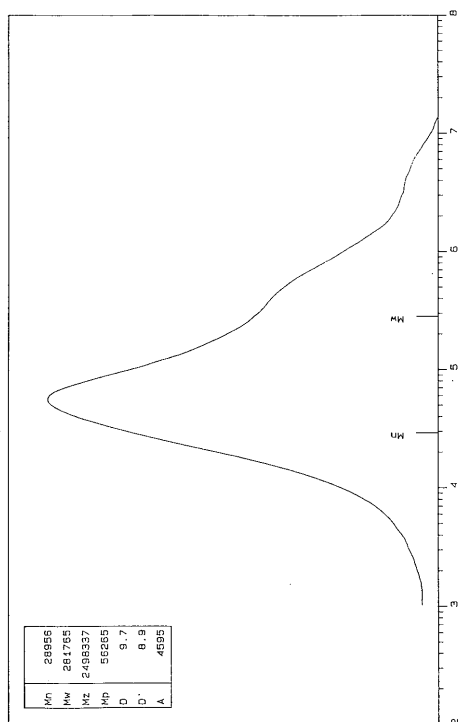
【図 1 3】



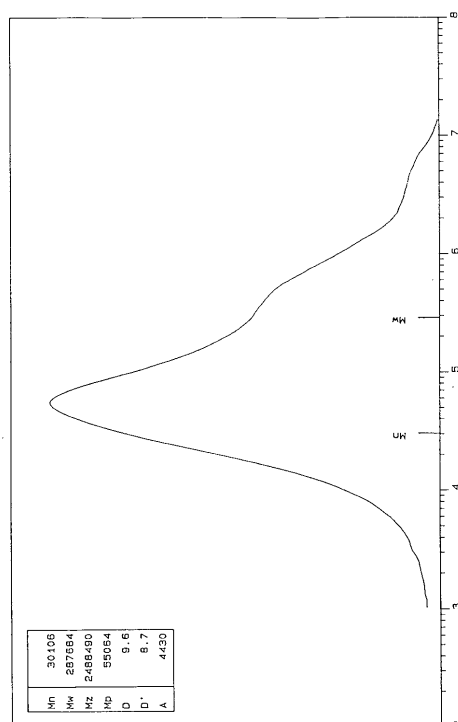
【図 1 4】



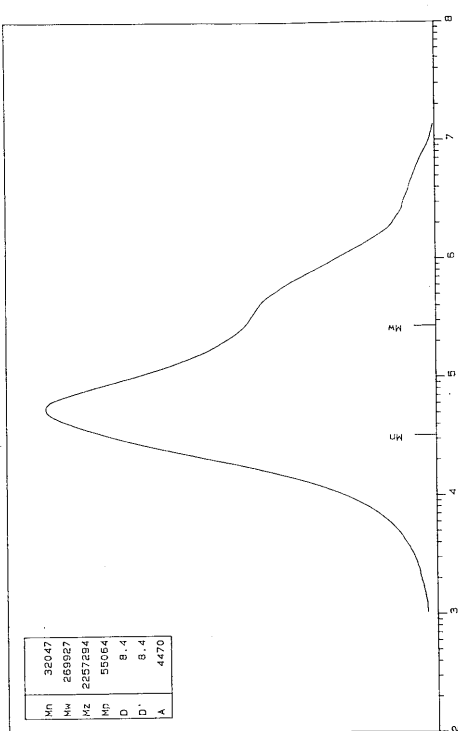
【図 15】



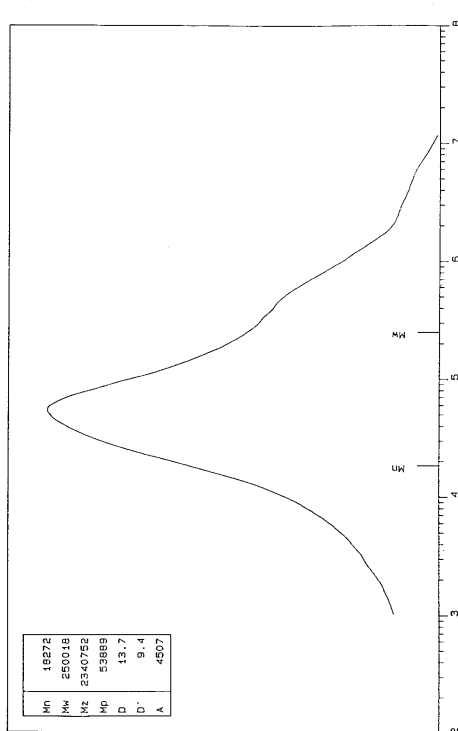
【図 16】



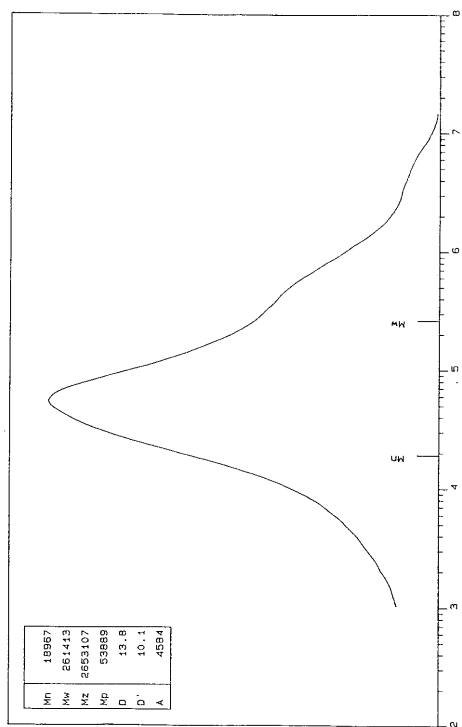
【図 17】



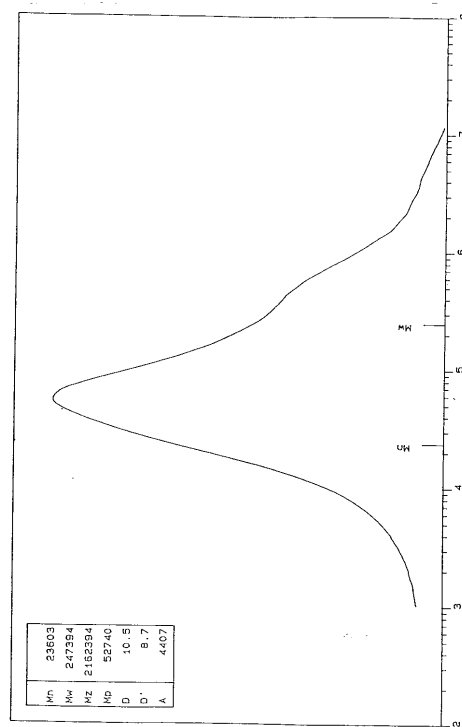
【図 18】



【図 19】



【図 20】



フロントページの続き

合議体

審判長 一色 由美子

審判官 高原 慎太郎

審判官 福井 美穂

- (56)参考文献 特開平4-213309 (JP, A)
特開平3-203904 (JP, A)
特開平4-213305 (JP, A)
特開昭64-74202 (JP, A)
特開昭61-35008 (JP, A)
特開昭61-296008 (JP, A)
特開平5-140227 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F4/64-4/658