

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5670753号
(P5670753)

(45) 発行日 平成27年2月18日(2015.2.18)

(24) 登録日 平成26年12月26日(2014.12.26)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 4/658 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)C08F 4/658
C08F 10/00 510

請求項の数 15 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2010-550084 (P2010-550084)
 (86) (22) 出願日 平成21年3月10日 (2009.3.10)
 (65) 公表番号 特表2011-513560 (P2011-513560A)
 (43) 公表日 平成23年4月28日 (2011.4.28)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2009/001764
 (87) 國際公開番号 WO2009/112254
 (87) 國際公開日 平成21年9月17日 (2009.9.17)
 審査請求日 平成24年1月17日 (2012.1.17)
 (31) 優先権主張番号 08004764.0
 (32) 優先日 平成20年3月14日 (2008.3.14)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 502132128
 サウディ ベーシック インダストリーズ
 コーポレイション
 サウディアラビア王国 11422 リヤ
 ド ピーオー ボックス 5101
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 フリーデリヒス, ニコラース ヘンドリカ
 オランダ国 NL-6160 ジーエー
 ゲリーン ピーオー ボックス 3008
 (72) 発明者 ゲルロフスマ, レイモンド
 オランダ国 NL-6160 ジーエー
 ゲリーン ピーオー ボックス 3008
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】触媒系およびこの触媒系の存在下でポリエチレンを製造するプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエチレンの製造のための触媒系において、

I. (a) 炭化水素溶液であつて、

(1) 含酸素有機マグネシウム化合物またはハロゲン含有マグネシウム化合物
および(2) 含酸素有機チタン化合物、
を含む炭化水素溶液と、(b) 式 $A_1 R_n C_{1-3-n}$ を有し、R が 1 ~ 10 の炭素原子を含有する炭化水素基であり、n は 1 または 2 である塩化アルキルアルミニウム化合物、および式 $R_m S_i C_{1-4-m}$ を有し、0 < m < 2、R が 1 ~ 10 の炭素原子を含有する炭化水素基であるケイ素化合物を含む混合物と、

の反応であつて、(b) からのアルミニウムの (a) からのチタンに対するモル比が 0.6 より小さいものである反応によって得られた固体反応生成物、および

II. 式 $A_1 R_3$ を有し、R が 1 ~ 10 の炭素原子を含有する炭化水素基である有機アルミニウム化合物、

を含むことを特徴とする触媒系。

【請求項 2】

ポリエチレンの製造のための触媒系において、

I. (a) 炭化水素溶液であつて、

10

20

(1) 含酸素有機マグネシウム化合物またはハロゲン含有マグネシウム化合物および

(2) 含酸素有機チタン化合物、
を含む炭化水素溶液と、

(b) 式 $A_1 R_n C l_{3-n}$ を有し、R が 1 ~ 10 の炭素原子を含有する炭化水素基であり、n は 1 または 2 である塩化アルキルアルミニウム化合物、および式 $R_m S i C l_{4-m}$ を有し、0 < m < 2、R が 1 ~ 10 の炭素原子を含有する炭化水素基であるケイ素化合物を含む混合物と、

の反応であって、(b) からのアルミニウムの (a) からのチタンに対するモル比が 0.6 より小さいものである反応によって固体反応生成物が得られ、

(c) 得られた固体反応生成物の、式 $A_1 R_n C l_{3-n}$ を有するアルミニウム化合物であって、R が 1 ~ 10 の炭素原子を含有する炭化水素基であり、0 < n < 3 であるアルミニウム化合物による後処理、

により得られた生成物、および

II. 式 $A_1 R_3$ を有し、R が 1 ~ 10 の炭素原子を含有する炭化水素基である有機アルミニウム化合物、
を含むことを特徴とする触媒系。

【請求項 3】

前記塩化アルキルアルミニウム化合物が、二塩化エチルアルミニウム、二塩化プロピルアルミニウム、二塩化n-ブチルアルミニウム、二塩化イソブチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウムおよび塩化ジイソブチルアルミニウムよりなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の触媒系。

【請求項 4】

前記炭化水素溶液が含酸素有機マグネシウム化合物を含むことを特徴とする、請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載の触媒系。

【請求項 5】

前記 $R_m S i C l_{4-m}$ からの塩素の前記含酸素有機マグネシウムおよびチタン化合物からの酸素に対するモル比が、3 より小さいことを特徴とする請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載の触媒系。

【請求項 6】

マグネシウムのチタンに対するモル比が 3 より小さいことを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の触媒系。

【請求項 7】

前記含酸素有機マグネシウム化合物がマグネシウムアルコキシドであることを特徴とする、請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載の触媒系。

【請求項 8】

前記マグネシウムアルコキシドがマグネシウムエトキシドであることを特徴とする、請求項 7 記載の触媒系。

【請求項 9】

前記含酸素有機チタン化合物がチタンアルコキシドであることを特徴とする、請求項 1 から 8 いずれか 1 項記載の触媒系。

【請求項 10】

前記チタンアルコキシドが $T_i (O C_4 H_9)_4$ であることを特徴とする、請求項 9 記載の触媒系。

【請求項 11】

II. からの前記有機アルミニウム化合物がトリエチルアルミニウムまたはトリイソブチルアルミニウムであることを特徴とする、請求項 1 から 10 いずれか 1 項記載の触媒系。

【請求項 12】

前記 (b) からのアルミニウムの (a) からのチタンに対するモル比が 0.38 以下であることを特徴とする、請求項 1 から 11 いずれか 1 項記載の触媒系。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

請求項 1 から 1 2 いずれか 1 項記載の触媒系の製造プロセスにおいて、含酸素有機マグネシウム化合物および含酸素有機チタン化合物の第 1 の反応に続いて、炭化水素溶媒による希釈が行われて、マグネシウムアルコキシドおよびチタンアルコキシドからなる可溶性錯体が得られ、その後、該錯体の炭化水素溶液および式 $A_1 R_n C_1$ _{3-n} を有する塩化アルキルアルミニウム化合物と式 $R_m S_i C_1$ _{4-m} のケイ素化合物とを含む混合物の間の反応が行われることを特徴とするプロセス。

【請求項 14】

ポリエチレンの製造プロセスであって、重合が、請求項 1 から 1 2 いずれか 1 項記載の触媒、または請求項 1 3 記載のプロセスにより得られた触媒の存在下で行われることを特徴とするプロセス。

【請求項 15】

- ・ 2 8 0 0 0 0 g / モルより大きく、1 0 0 0 0 0 0 0 g / モルより小さい平均分子量、
- ・ 5 0 と 2 5 0 マイクロメートルの間の範囲にある平均粒径 (D₅₀)、および
- ・ 3 5 0 と 6 0 0 kg / m³ の間の範囲にある嵩密度

を有するエチレンポリマーの製造プロセスであって、

重合が、請求項 1 から 1 2 いずれか 1 項記載の触媒、または請求項 1 3 記載のプロセスにより得られた触媒の存在下で行われることを特徴とするプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、触媒系およびこの触媒系の存在下でポリエチレンを製造するプロセスに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

触媒によるエチレンの製造が当該技術分野において非常によく知られている。非常に特殊な部類のポリエチレンが、約 1 0 0 0 0 0 0 から 6 0 0 0 0 0 0 g / モルを軽く上回る範囲に及ぶ非常に高い平均分子量を有する超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) であるのに対し、高密度ポリエチレン (HDPE) は典型的に約 5 0 0 0 0 および 3 0 0 0 0 0 g / モルの間のモル質量を有する。したがって、これらの直鎖状ポリマーは、直鎖状高分子ポリエチレンの平均分子量よりもずっと大きい平均分子量を有する。UHMWPE を得るためのポリマー合成が、非特許文献 1 に開示されている。UHMWPE は、分子量が大きいために、分子量がそれより小さいグレードでは失敗する用途に UHMWPE を適したものとする特徴の特有の組合せを備えている。このポリエチレンの分子量は非常に大きいために、優れた性質、例えば、非常に高い耐磨耗性、非常に高い耐衝撃性、非常に大きい溶融粘度および小さい動的摩擦係数が得られる。高分子量および高溶融粘度のために、圧縮成形およびラム押出しなどの特別な加工方法が適用される。高分子量のために、UHMWPE は、溶融したときに流動性が悪く、ペレット形状に成形することが難しく、その生成物は、粉末形状で供給しなければならず、さらに重要なことには、粉末から加工しなければならない。その結果、粉末の性質により、製造プロセス並びに転化プロセスが決まってしまう。例えば、この粉末は、貯蔵し、輸送しなければならず、その結果、UHMWPE 粉末の嵩密度が非常に重要である。より高い嵩密度では、輸送時の目詰まりが減少するであろうし、単位体積当たりの貯蔵可能な量を増加させることができる。嵩密度を増加させることによって、重合容器内に存在する単位体積当たりの UHMWPE の質量を増加させることができ、その重合容器内の超高分子量ポリエチレン粉末の濃度を高めることができる。同様に、UHMWPE の加工において、高い嵩密度が要求される。上述したように、典型的な加工手法は、ラム押出しと圧縮成形である。両方の方法は基本的に、粉末粒子の焼結を含む。例えば、非特許文献 2 を参照のこと。この焼結が効果的になるためには、ポリマー粉末が緻密に充填されることが非常に重要であり、これは、高い嵩密度とい

10

20

30

40

50

換えられる。UHMWPEの嵩密度は、300 kg / m³より大きい、より好ましくは350 kg / m³より大きい、さらにより好ましくは400 kg / m³より大きいべきである。また、UHMWPE粉末の平均粒径も重要な特徴である。平均粒径 (D₅₀) は、好ましくは250マイクロメートル未満、より好ましくは200マイクロメートル未満である。その上、(D₉₀ - D₁₀) / D₅₀と定義される、一般に「スパン(span)」として知られている粒径分布は、小さい、好ましくは2未満、さらにより好ましくは1.5未満であるべきである。

【0003】

ポリマー粉末粒子の形状は触媒粒子の形状から移し換えられることがよく知られており、これはレプリカ現象としても知られている。一般に、このレプリカが行われたときに、このポリマーの平均粒径は、触媒収量の立方根、すなわち、触媒1 g当たりで生成されたポリマーのグラムに比例する。例えば、非特許文献3を参照のこと。この比例のために、触媒の収量を減少させることによって、小さいポリマー粒子を生成することができるが、これにより、ポリマー中の触媒残留物が多くなり、ポリマーを生成するのに必要な触媒コストが高くなってしまう。高い触媒活性が、250 μm未満、好ましくは200 μm未満のポリマー粒径と合わせて要求されるので、これにより、触媒に厳しい要件が課されてしまう。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

20

【非特許文献1】Journal of Macromolecular Science Part C Polymer Reviews, Vol. C 42, No 3, pp 355-371, 2002

【非特許文献2】H.L. Stein in Engineered Materials Handbook, Volume 2: Engineering Plastics, ASM International 1999 page 167-171

【非特許文献3】Dall'Occo et al, in "Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization" (Kaminsky, W.; Sinn, H., Eds.) Springer, 1988, page 209-222

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

30

本発明の課題は、高い粉末嵩密度、狭いスパン、および250 μm未満の平均粒径を示すUHMWPEを結果として生成し、さらに高い触媒活性を示す触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明による触媒は、この触媒系が、

I. (a) 炭化水素溶液であって、

(1) 含酸素有機マグネシウム化合物またはハロゲン含有マグネシウム化合物および

(2) 含酸素有機チタン化合物、

を含む炭化水素溶液と、

40

(b) 式 $M_e R_n X_{3-n}$ を有し、Xがハロゲンであり、Meが化学元素のメンデレーエフの周期系のIII族の金属であり、Rが1~10の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルであり、0 < n < 3 である金属化合物、および式 $R_m S i C l_{4-m}$ を有し、0 < m < 2、Rが1~10の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルであるケイ素化合物を含む混合物と、の反応であって、(b)からの金属の(a)からのチタンに対するモル比が1より小さいものである反応によって得られた固体反応生成物、および

II. 式 $A_1 R_3$ を有し、Rが1~10の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルである有機アルミニウム化合物、

を含むという点で特徴付けられる。

50

【0007】

化学元素のメンデレーエフの周期系のIII族の好ましい金属は、アルミニウムおよびホウ素である。

【0008】

ハロゲンがC1であることが好ましい。

【0009】

混合物(b)の成分を、炭化水素溶液(a)との反応に、別々にまたは順次に使用する代わりに、混合物として使用することが必須である。

【0010】

本発明の好ましい実施の形態によれば、式 $M_e R_n X_{3-n}$ を有する(b)からの金属化合物が、式 $A_1 R_n X_{3-n}$ を有するアルミニウム化合物であり、ここで、Xがハロゲンであり、Rが1~10の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルであり、0 < n < 3である。

10

【0011】

(b)からのアルミニウムの(a)からのチタンに対するモル比が1より小さいことが好ましい。

【0012】

本発明のさらに好ましい実施の形態によれば、前記触媒系は、

I. (a) 炭化水素溶液であって、

(1) 含酸素有機マグネシウム化合物またはハロゲン含有マグネシウム化合物および

20

(2) 含酸素有機チタン化合物、
を含む炭化水素溶液と、

(b) 式 $M_e R_n X_{3-n}$ を有し、Xがハロゲンであり、Rが1~10の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルであり、0 < n < 3である金属化合物、および式 $R_m S i C_1 C_{4-m}$ を有し、0 < m < 2、Rが1~10の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルであるケイ素化合物を含む混合物と、

の反応であって、(b)からの金属の(a)からのチタンに対するモル比が1より小さいものである反応によって固体反応生成物が得られ、

(c) 得られた固体反応生成物の、式 $A_1 R_n C_1 C_{3-n}$ を有するアルミニウム化合物であって、Rが1~10の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルであり、0 < n < 3であるアルミニウム化合物による後処理、

30

により得られた生成物、および

II. 式 $A_1 R_3$ を有し、Rが1~10の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルである有機アルミニウム化合物、

を含む。

【0013】

この触媒により、粉末の嵩密度が高く、スパンが狭く、平均粒径が250マイクロメートル未満であるポリマーが得られる。さらに、この触媒は高い触媒活性を有する。

【0014】

本発明の好ましい実施の形態によれば、式 $M_e R_n X_{3-n}$ を有する金属化合物は、式 $A_1 R_n X_{3-n}$ を有するアルミニウム化合物である。

40

【0015】

含酸素有機マグネシウム化合物またはハロゲン含有マグネシウム化合物を含む炭化水素溶液は、含酸素有機マグネシウム化合物を含む炭化水素溶液であることが好ましい。

【0016】

適切な含酸素有機マグネシウム化合物の例としては、マグネシウムメチラート、マグネシウムエチラートおよびマグネシウムイソプロピラートなどのアルコキシド、並びにマグネシウムエチルエチラートなどのアルキルアルコキシドが挙げられる。適切なハロゲン含有マグネシウム化合物の例としては、二ハロゲン化マグネシウムおよび二ハロゲン化マグネシウム錯体が挙げられる。そのハロゲンが塩素であることが好ましい。

50

【0017】

含酸素有機マグネシウム化合物がマグネシウムアルコキシドであることが好ましい。

【0018】

本発明のさらに好ましい実施の形態によれば、マグネシウムアルコキシドはマグネシウムエトキシドである。

【0019】

適切な含酸素有機チタン化合物は、一般式 $[TiO_x(OR)_{4-2x}]_n$ により表され、ここで、Rは有機ラジカルを表し、xは0と1の間に及び、nは1と6の間に及ぶ。

【0020】

含酸素有機チタン化合物の適切な例としては、アルコキシド、フェノキシド、オキシアルコキシド、縮合アルコキシド、カルボキシラートおよびエノラートが挙げられる。 10

【0021】

本発明の好ましい実施の形態によれば、含酸素有機チタン化合物はチタンアルコキシドである。

【0022】

適切なアルコキシドの例としては、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OCH_7)_4$ 、 $Ti(OCH_9)_4$ 、および $Ti(OCH_{17})_4$ が挙げられる。

【0023】

本発明のさらに好ましい実施の形態によれば、チタンアルコキシドは $Ti(OCH_9)_4$ である。 20

【0024】

式 AlR_nCl_{3-n} を有するアルミニウム化合物の適切な例としては、三塩化アルミニウム、二臭化エチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、二塩化プロピルアルミニウム、二塩化n-ブチルアルミニウム、二塩化イソブチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、塩化ジイソブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムおよびトリ-n-ヘキシルアルミニウムが挙げられる。

【0025】

本発明の好ましい実施の形態によれば、有機アルミニウムハロゲン化物は、有機塩化アルミニウム、より好ましくは二塩化エチルアルミニウムである。

【0026】

式 AlR_3 の有機アルミニウム化合物の適切な例としては、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、およびトリオクチルアルミニウムが挙げられる。 30

【0027】

含酸素有機マグネシウム化合物および含酸素有機チタン化合物の炭化水素溶液は、例えば、米国特許第4178300号および欧州特許出願公開第876318号の各明細書に開示されているような手法にしたがって調製することができる。溶液中に固体粒子がある場合、これらは、触媒合成にその溶液を使用する前に、濾過によって除去することができる。

【0028】

アルミニウム化合物、特に、塩化アルキルアルミニウムはポリオレフィンのための触媒の調製によく使用されるが、意外なことに、(b)中のアルミニウム化合物の量が、予期せぬほど少ない、典型的に、(b)からのアルミニウムの(a)からのチタンに対するモル比が1より小さいことが分かった。 40

【0029】

本発明の好ましい実施の形態によれば、(b)からのアルミニウムの(a)からのチタンに対するモル比は、1より小さい。この比が0.8より小さいことが好ましい。

【0030】

この比が0.6より小さいことがより好ましい。

【0031】

本発明の好ましい実施の形態によれば、 R_mSiCl_{4-m} からの塩素の炭化水素溶液(a)中に存在する酸素に対するモル比が3より小さい、より好ましくは2より小さい。

【0032】

本発明の好ましい実施の形態において、マグネシウムのチタンに対するモル比は3より小さい。

【0033】

マグネシウム対チタンのモル比は0.2:1と3:1の間に及ぶことが好ましい。

【0034】

一般に、(b+c)中のアルミニウム化合物からのAl対Tiのモル比は0.05:1と1:1の間に及ぶ。

10

【0035】

本発明の好ましい実施の形態によれば、(b+c)中のアルミニウム化合物からのAl対Tiのモル比は0.05:1と0.8:1の間に及ぶ。

【0036】

一般に、触媒の平均粒径は3μmと30μmの間に及ぶ。この平均粒径が3μmと10μmに及ぶことが好ましい。

【0037】

一般に、粒径分布のスパンは3より小さい。

【0038】

本発明の触媒は、含酸素有機マグネシウム化合物と含酸素有機チタン化合物との間の第1の反応に続いて、炭化水素溶媒による希釈が行われて、マグネシウムアルコキシドおよびチタンアルコキシドからなる可溶性錯体が得られ、その後、この錯体の炭化水素溶液と、式 MgR_nX_{3-n} を有する金属化合物および式 R_mSiCl_{4-m} のケイ素化合物を含む混合物との間の反応によって得られる。

20

【0039】

本発明の好ましい実施の形態によれば、その触媒は、マグネシウムアルコキシドとチタンアルコキシドとの間の第1の反応に続いて、炭化水素溶媒による希釈が行われて、マグネシウムアルコキシドおよびチタンアルコキシドからなる可溶性錯体が得られ、その後、その錯体の炭化水素溶液と、式 AlR_nX_{3-n} を有するアルミニウム化合物および式 R_mSiCl_{4-m} のケイ素化合物を含む混合物との間の反応によって得られる。

30

【0040】

式 AlR_nX_{3-n} を有するアルミニウム化合物および式 R_mSiCl_{4-m} のケイ素化合物を含む混合物は、炭化水素中の溶液として使用されることが好ましい。

【0041】

アルキルアルミニウムまたはハロゲン化アルキルアルミニウムの存在下でのそれに続いて行われる後処理工程も考えられる。

【0042】

添加の順序は、含酸素有機マグネシウム化合物および含酸素有機チタン化合物を含む炭化水素溶液を、式 AlR_nX_{3-n} を有するアルミニウム化合物および式 R_mSiCl_{4-m} のケイ素化合物を含む混合物に加えるものであっても、その逆であっても差し支えない。

40

【0043】

含酸素有機マグネシウム化合物および含酸素有機チタン化合物を含む炭化水素溶液を、式 AlR_nX_{3-n} を有するアルミニウム化合物および式 R_mSiCl_{4-m} のケイ素化合物を含む攪拌されている炭化水素溶液に添加することが好ましい。

【0044】

この反応の温度は、使用される炭化水素の沸点未満のどのような温度であっても差し支えない。しかしながら、60未満、好ましくは50未満の温度を使用することが有益である。一般に、添加期間は10分より長いことが好ましく、30分より長いことがより好ましい。

【0045】

50

マグネシウム化合物、好ましくは含酸素有機マグネシウム化合物、および含酸素有機チタン化合物を含む炭化水素溶液と、ハロゲン含有ケイ素化合物およびアルミニウム化合物の混合物との反応において、固体が沈殿し、その沈殿反応の後、得られた混合物を加熱して、反応を終わらせる。この反応後、沈殿物を濾過し、炭化水素で洗浄する。希釈液からの固体の分離とその後の洗浄のための他の手段、例えば、複数回のデカンテーション工程などの手段を適用しても差し支えない。全ての工程は、窒素または別の適切な不活性ガスの不活性雰囲気中で行うべきである。アルミニウム化合物による後処理は、濾過および洗浄工程の前またはこの工程の後いずれに行っても差し支えない。

【0046】

本発明による触媒の利点は、触媒の生産性が高く、その結果として、ポリマー中の触媒残留物が非常に少ないことである。この触媒の追加の利点は、触媒を製造するための合成が、比較的入手し易く、比較的取扱いが容易な化合物に基づいて、比較的単純で安いことである。

【0047】

本発明のは好ましい実施の形態によれば、触媒はエチレンの重合プロセスに使用される。

【0048】

本発明は、ポリエチレンの製造のためのプロセスであって、その重合が、

I. (a) 炭化水素溶液であって、

(1) 含酸素有機マグネシウム化合物またはハロゲン含有マグネシウム化合物 20 および

(2) 含酸素有機チタン化合物、

を含む炭化水素溶液と、

(b) 式 $M_e R_n X_{3-n}$ を有し、X がハロゲンであり、M_e が化学元素のメンデレーエフの周期系のIII族の金属であり、R が 1 ~ 10 の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルであり、0 < n < 3 である金属化合物、および式 $R_m Si Cl_{4-m}$ を有し、0 < m < 2、R が 1 ~ 10 の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルであるケイ素化合物を含む混合物と、の反応であって、(b) からの金属の (a) からのチタンに対するモル比が 1 より小さいものである反応によって得られた固体反応生成物、および

II. 式 $A_1 R_3$ を有し、R が 1 ~ 10 の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルである有機アルミニウム化合物、

を含む触媒系の存在下で行われることを特徴とするプロセスにも関する。

【0049】

好ましい実施の形態によれば、金属化合物は、 $A_1 R_n X_{3-n}$ を有し、X がハロゲンであり、R が 1 ~ 10 の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルであり、0 < n < 3 であるアルミニウム化合物である。

【0050】

本発明のさらに好ましい実施の形態によれば、このプロセスは、

I. (a) 炭化水素溶液であって、

(1) 含酸素有機マグネシウム化合物またはハロゲン含有マグネシウム化合物 40 および

(2) 含酸素有機チタン化合物、

を含む炭化水素溶液と、

(b) 式 $M_e R_n X_{3-n}$ を有し、X がハロゲンであり、M_e が化学元素のメンデレーエフの周期系のIII族の金属であり、R が 1 ~ 10 の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルであり、0 < n < 3 である金属化合物、および式 $R_m Si Cl_{4-m}$ を有し、0 < m < 2、R が 1 ~ 10 の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルであるケイ素化合物を含む混合物と、の反応であって、(b) からの金属の (a) からのチタンに対するモル比が 1 より小さいものである反応によって固体反応生成物が得られ、

(c) 得られた固体反応生成物の、式 $A_1 R_n C_1_{3-n}$ を有するアルミニウム化合物で

10

20

30

40

50

あって、Rが1～10の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルであり、0≤n≤3であるアルミニウム化合物による後処理、
により得られた生成物、および

II. 式 $A_1 R_3$ を有し、Rが1～10の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルである有機アルミニウム化合物、
を含む触媒系の存在下で行われる。

【0051】

好ましい実施の形態によれば、(b)からの金属化合物は、式 $A_1 R_n X_{3-n}$ を有し、Xがハロゲンであり、Rが1～10の炭素原子を含有する炭化水素ラジカルであり、0≤n≤3であるアルミニウム化合物である。

10

【0052】

このプロセスにより、所要の性質および高い嵩密度を有するポリエチレンが生成される。このプロセスは、UHMWPEの製造に非常に適している。

【0053】

UHMWPE以外に、本発明によるプロセスで、高密度ポリエチレンおよび直鎖状低密度ポリエチレンを製造してもよい。得られる粒子の形態は優れており、このことは、全ての粒子形成重合プロセスにとって有益であろう。

【0054】

本発明の好ましい実施の形態によれば、このプロセスは、超高分子量ポリエチレンの製造に関する。一般に、本発明の超高分子量ポリエチレン粉末の嵩密度は、350 kg/m³と600 kg/m³の間に及び、350 kg/m³と550 kg/m³の間に及ぶことが好ましい。

20

【0055】

本発明の超高分子量ポリエチレン粉末の流し込み(poured)嵩密度は、ASTM D1895/Aに概略が説明された手法にしたがってポリマー粉末の嵩密度を測定することによって決定される。

【0056】

本発明によるプロセスにより得られる超高分子量エチレンホモポリマーおよび/またはコポリマーは、以下の特徴を有する粉末である：

- ・ 280000 g / モルより大きく、1000000 g / モルより小さい平均分子量、
- ・ 50と250マイクロメートルの間の範囲にある平均粒径(D_{50})、および
- ・ 350と600 kg/m³の間の範囲にある嵩密度。

30

【0057】

重合反応は、気相中、または有機溶媒の使用されないバルク中で行っても、もしくは有機希釈剤の存在下での液体スラリー中で行ってもよい。重合は、バッチ様式または連続式に行っても差し支えない。これらの反応は、酸素、水、または触媒毒として働くかもしれない任意の他の化合物のない状況下で行われる。適切な溶媒の例としては、例えば、プロパン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、およびメチルシクロヘキサンなどのアルカンおよびシクロアルカン、並びにトルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、エチルトルエン、n-ブロピルベンゼンおよびジエチルベンゼンなどのアルキル芳香族化合物が挙げられる。重合温度は20と200 の間に及んでよく、20と120 の間が好ましい。重合中のモノマーの圧力は大気圧であることが適しており、2～40バール(1バール=100000 Pa)であることがより好ましい。

40

【0058】

所望であれば、触媒性能をさらに改善するために、重合は外部ドナーの存在下で行ってもよい。適切な外部ドナーは、例えば、触媒成分すなわちアルキルアルミニウムへの配位に利用できる少なくとも1つの孤立電子対を有するヘテロ原子を含有する有機化合物である。適切な外部ドナーの例としては、アルコール、エーテル、エステル、シランおよびア

50

ミンが挙げられる。重合は、例えば、反応装置の内容物の総量に対する 1 と 5 0 0 p p m の間に及ぶ量の帯電防止剤または防汚剤の存在下で行って差し支えない。

【 0 0 5 9 】

ポリマーの分子量は、例えば、重合温度の調節による、または分子量調節剤、例えば、水素またはアルキル亜鉛の添加によるなどの、当該技術分野で公知の任意の手段によって調節してもよい。UHMWPE の分子量は非常に大きいために、例えば、ゲル透過クロマトグラフィー (G P C) またはサイズ排除クロマトグラフィー (S E C) によりモル質量を分析することは難しい。それゆえ、例えば、135 でのデカルイン中で、UHMWPE の希釈溶液の粘度を測定するのが一般的である。その後、この粘度値は、分子量値に変換できる。

10

【 0 0 6 0 】

UHMWPE は、優れた衝撃強さおよび耐摩耗性が要求される全く異なる分野に適用できる。医療用途において、UHMWPE は、膝、肩および腰のインプラントに使用され、UHMWPE から製造された高強度繊維は、耐衝撃織物、釣り糸やネットに、また鉱業において使用されている。UHMWPE はホッパーやバンカーの裏地としても使用してもよい。

【 0 0 6 1 】

米国特許第 4 9 6 2 1 6 7 号明細書には、三ハロゲン化アルミニウムおよびシリコンアルコキシドの反応生成物により処理された、二ハロゲン化マグネシウム、チタンアルコキシドに基づく UHMWPE のための触媒が開示されている。この米国特許第 4 9 6 2 1 6 7 号明細書には、 R_mSiCl_{4-m} の使用は開示されていない。ある例によれば、ポリマーの嵩密度は 340 g / l より小さい。そのため、ケイ素化合物およびアルミニウム化合物の混合物の使用にもかかわらず、得られる嵩密度は、少なくとも 350 g / l の所望のレベルよりも低い。

20

【 0 0 6 2 】

米国特許第 4 2 1 8 3 3 9 号明細書には、塩化マグネシウムおよびチタンアルコキシドから調製された錯体を含有する炭化水素溶液から製造された触媒が開示されている。この錯体は、塩素化剤として働くことができ、かつチタンをより低い原子価状態まで還元できるケイ素化合物により処理される。この調製からは、アルミニウム化合物は明白に排除されている。

30

【 0 0 6 3 】

米国特許第 6 5 1 1 9 3 5 号明細書には、マグネシウム、遷移金属およびアルコキシドを含む固体前駆体から製造されたオレフィン重合触媒が開示されている。この特許には、この固体前駆体の形態は、しばしば $SiCl_4$ を含有する、塩素化剤の混合物による多段階手法における注意深い塩素化によって、保存できることが教示されている。例によれば、多段階手法において固体前駆体および塩素化剤の混合物に基づくこれらの触媒により製造されたポリエチレンの嵩密度は、300 g / l より小さい。この比較的小さい嵩密度は、少なくとも 350 g / l の所望のレベルよりもずっと小さい。米国特許第 6 5 1 1 9 3 5 号明細書には、UHMWPE 製造において触媒の使用は開示されていない。

【 0 0 6 4 】

40

欧州特許出願公開第 7 1 7 0 5 5 号および同第 5 9 4 1 9 0 号の各明細書には、第 1 段階において、二塩化マグネシウムおよびチタンテトラブトキシドを反応させることによる触媒の合成が開示されている。第 2 の工程において、二塩化チルアルミニウムおよび $SiCl_4$ が続いて添加された。欧州特許出願公開第 7 1 7 0 5 5 号明細書において行われたような順次の添加とは対照的に、本発明によれば、金属化合物とケイ素化合物は混合物として適用されることが必須である。二塩化チルアルミニウムおよび $SiCl_4$ が続いて添加されるプロセスにより得られた触媒は良好な触媒活性を示すが（以下の例に示されるように）、EADC が $SiCl_4$ との混合物として存在しない場合には、ポリマーの粒径が望ましくないほど増大してしまう。化合物 AlR_nX_{3-n} および化合物 R_mSiCl_{4-m} が、炭化水素溶液との反応において、別々にまたは順次に使用される代わりに、混合物と

50

して使用されることが必須である。何故ならば、そのような混合物によってしか、所望の結果が得られないからである。本発明における好ましいマグネシウム化合物はマグネシウムアルコキシドである。

【0065】

本発明は、以下の非制限的実施例によって説明する。

【実施例1】

【0066】

全ての実施例は、窒素雰囲気下で行った。

【0067】

触媒懸濁液中の固体含有量は、10mlの触媒懸濁液を、窒素を流しながら乾燥させ、その後、1時間に亘り真空に引き、その後、得られた乾燥触媒の量を秤量することによって、三重に決定した。 10

【0068】

触媒の平均粒径(D_{50})は、Malvern Mastersizer装置を使用して、ヘキサン希釈剤中においていわゆるレーザ光散乱法によって決定した。

【0069】

ポリマー粉末の平均粒径および粒径分布(「スパン」)は、DIN53477にしたがう篩分析によって決定した。

【0070】

実施例I
含酸素有機マグネシウム化合物および含酸素有機チタン化合物を含む炭化水素溶液の調製 20

100グラムの粒状Mg(OC_2H_5)₂および150ミリリットルのTi(OC_4H_9)₄を、還流冷却器および攪拌機を備えた2リットルの丸底フラスコに入れた。穏やかに攪拌しながら、この混合物を180℃に加熱し、その後、1.5時間に亘り攪拌した。この最中に、透明な液体が得られた。この混合物を120℃に冷却し、その後、1480mlのヘキサンで希釈した。ヘキサンの添加の際に、混合物をさらに67℃まで冷却した。この混合物を2時間に亘りこの温度に保持し、その後、室温まで冷却した。得られた透明な溶液を窒素雰囲気下で貯蔵し、得られたまま使用した。この溶液についての分析により、0.25モル/1のチタン濃度が示された。 30

【0071】

実施例II

触媒の調製

冷却器、攪拌機および滴下漏斗を備えた丸底フラスコ内に300mlのヘキサンを加えた。これに、ヘキサン中の2.1mlの50%二塩化エチルアルミニウム(EADC)(7.1ミリモルのAl)を加え、その後、10mlのSiCl₄(87ミリモル)を加えた。この混合物を40℃まで暖め、攪拌機を750rpmで始動させた。滴下漏斗を通じて、実施例Iで得られた75mlの溶液および6.5mlのTi($O-nC_4H_9$)₄(1.9ミリモル)の混合物を2時間の期間で加えた。その後、わずかにピンク色がかった懸濁液を2時間に亘り還流し、その際に、この混合物は赤色に変わった。その後、この懸濁液を周囲温度まで冷却し、濾過し、ヘキサンで3回洗浄した。最後に、固体をヘキサン中に取り込み、窒素雰囲気下で貯蔵した。固体濃度は20mg/mlと判定された。触媒は、6.7μmの D_{50} および0.9のスパンを有した。 40

【0072】

実施例III

触媒の調製

Ti($O-nC_4H_9$)₄を加えず、SiCl₄の量が6.7ml(57ミリモル)であったことを除いて、実施例IIを繰り返した。固体濃度は24mg/mlと判定された。

【0073】

実施例IV

10

20

30

40

50

触媒の調製

E A D C の量を 2 ミリモルに減少させたことを除いて、実施例IIIを繰り返した。固体濃度は 1 5 m g / m l と判定された。

【 0 0 7 4 】

実施例 V触媒の調製

E A D C の量が 4 . 4 ミリモルであり、還流時間を 1 時間に減少させたことを除いて、実施例IIIを繰り返した。固体濃度は 1 4 m g / m l と決定された。

【 0 0 7 5 】

実施例 V I触媒の調製

10

E A D C の量が 4 . 4 ミリモルであり、触媒を調製するための温度を 3 0 に調節したことを除いて、実施例IIIを繰り返した。

【 0 0 7 6 】

実施例 V I I触媒の調製

S i C l₄ の量が 4 0 ミリモルであり、E A D C の量が 2 . 2 ミリモルであり、触媒を調製するための温度を 2 0 に調節したことを除いて、実施例IIIを繰り返した。

【 0 0 7 7 】

実施例 V I I I触媒の調製

20

7 ミリモルの E A D C の代わりに、4 . 4 ミリモルの塩化ジエチルアルミニウムを使用し、実施例 I からの炭化水素溶液を 7 0 分間で添加したことを除いて、実施例IIIを繰り返した。固体濃度は 2 4 m g / m l と判定された。触媒は、9 . 6 μ m の D₅₀ および 0 . 8 のスパンを有した。

【 0 0 7 8 】

実施例 I X触媒の調製

E A D C の量が 4 . 4 ミリモルであったことを除いて、実施例IIIを繰り返した。混合物を 2 時間に亘り還流した後、混合物を周囲温度まで冷却した。滴下漏斗を通じて、1 0 ミリモルのトリイソブチルアルミニウムおよび 5 0 m l のヘキサンの混合物を 4 5 分間に亘り加えた。その後、この懸濁液を周囲温度で 1 時間に亘り攪拌し、濾過し、ヘキサンで洗浄した。触媒は、6 . 4 μ m の D₅₀ および 0 . 9 のスパンを有した。

30

【 0 0 7 9 】

実施例 X触媒の調製

7 ミリモルの E A D C の代わりに、1 ミリモルの E A D C を使用したことを除いて、実施例IIIを繰り返した。

【 0 0 8 0 】

実施例 X I触媒の調製

40

冷却器、攪拌機および滴下漏斗を備えた丸底フラスコ内に 3 0 0 m l のヘキサンを加えた。これに、ヘキサン中の 2 . 6 m l の 5 0 % 二塩化エチルアルミニウム (E A D C) (8 . 8 ミリモルの A l) を加え、その後、2 4 . 8 m l の n - ブチル S i C l₃ (1 5 0 ミリモル) を加えた。この混合物を 4 0 まで暖め、攪拌機を 7 5 0 r p m で始動させた。滴下漏斗を通じて、実施例 I からの 1 5 0 m l の溶液を 2 時間の期間に亘り加えた。その後、わずかにピンク色がかった懸濁液を 2 時間に亘り還流し、その際に、この混合物は赤色に変わった。その後、この懸濁液を周囲温度まで冷却し、濾過し、ヘキサンで 3 回洗浄した。最後に、固体をヘキサン中に取り込み、窒素雰囲気下で貯蔵した。固体濃度は 3 6 m g / m l と判定された。

50

【0081】

比較例A

式 $A_1 R_n C_{1_{3-n}}$ を有するアルミニウム化合物の不在下での触媒の調製

冷却器、攪拌機および滴下漏斗を備えた丸底フラスコ内に 300 ml のヘキサンを加えた。これに、6.5 ml の $SiCl_4$ (57ミリモル) を加えた。この混合物を 40 まで暖め、攪拌機を 750 rpm で始動させた。滴下漏斗を通じて、実施例 I からの 75 ml の溶液を 2 時間の期間に亘り加えた。その後、白色の懸濁液を 2 時間に亘り還流した。その後、この懸濁液を周囲温度まで冷却し、濾過し、ヘキサンで 3 回洗浄した。最後に、固体をヘキサン中に取り込み、窒素雰囲気下で貯蔵した。固体濃度は 15 mg / ml と判定された。触媒は、9.9 μm の D_{50} および 0.8 のスパンを有した。

10

【0082】

比較例B

式 $A_1 R_n C_{1_{3-n}}$ を有するアルミニウム化合物および化合物 $R_m SiC_{1_{4-m}}$ を順次に加えた触媒の調製

冷却器、攪拌機および滴下漏斗を備えた丸底フラスコ内に 300 ml のヘキサンを加えた。これに、6.5 ml の $SiCl_4$ (57ミリモル) を加えた。この混合物を 40 まで暖め、攪拌機を 750 rpm で始動させた。滴下漏斗を通じて、実施例 I からの 75 ml の溶液を 2 時間の期間に亘り加えた。その後、白色の懸濁液を 2 時間に亘り還流した。その後、この懸濁液を周囲温度まで冷却した。次いで、4.4 ミリモルの EADC および 50 ml のヘキサンの混合物を 30 分間で加えた。得られた混合物を還流温度まで加熱し、2 時間に亘りこの温度に維持した。このスラリーを周囲温度まで冷却し、濾過し、ヘキサンで 3 回洗浄した。最後に、固体をヘキサン中に取り込み、窒素雰囲気下で貯蔵した。固体濃度は 33 mg / ml と判定された。

20

【0083】

比較例C

式 $A_1 R_n C_{1_{3-n}}$ を有するアルミニウム化合物が 1 より大きいアルミニウム対チタンのモル比で加えられた触媒の調製

この触媒を、実施例 II と同様の手法で調製したが、余計な $Ti(O-nC_4H_9)_4$ を省き、EADC の量を 70 ミリモルまで増加させた結果、A1 対 Ti のモル比は 3.7 となる。

30

【0084】

実施例 XI ~ XXIV および比較例 D ~ F

実施例 XI ~ XIX による、並びに比較例 A ~ C による、触媒の存在下での重合

希釈剤として 5 リットルの精製ヘキサンを使用した、10 リットルのオートクレーブ内で重合を行った。5 リットルの精製ヘキサンに 8 ミリモルのトリ-イソブチルアルミニウムを加えた。この混合物を 75 に加熱し、エチレンで加圧した。その後、実施例 XI ~ XIX による触媒を所定量含有するスラリーを添加した。温度を 75 に維持し、エチレンを供給することによって圧力を一定に維持した。約 475 グラムのエチレンがこの反応装置に供給されたときに、反応を停止させた。この停止は、反応装置を減圧し、冷却することによって行った。反応装置の含有物をフィルタに通し、湿ったポリマー粉末を収集し、その後、乾燥させ、秤量し、分析した。

40

【0085】

これらの結果が表 1 に要約されている。

【0086】

実施例 XI ~ XXIV は、実施例 XI ~ XIX による触媒により得られたポリマーが、しばしば、本発明による触媒により得られた触媒收率が比較例 A からの触媒と比較してずっと高い場合でさえ、比較例 A による触媒により得られたポリマーと比べて、望ましいより小さい平均粒径を有することを示している。その上、実施例 XI ~ XIX による触媒は、固体反応生成物の形成中に EADC を使用せずに調製された比較例 A による触媒よりも、ずっと高い触媒活性を有する。

50

【0087】

比較例Bからの触媒は良好な触媒活性を示すが、実施例IIからXⅠの触媒からの結果と比較すると、EADCはSiCl₄による反応生成物が生じた後に添加されるので、EADCがSiCl₄との混合物として存在しない場合に、ポリマーの粒径が望ましくなく増加することが示される。このことは、化合物R_mSiCl_{4-m}を含有する炭化水素溶液中に化合物AlR_nCl_{3-n}が存在しなければならないという必要性を示している。

【0088】

実施例II～XⅠによる触媒の比較例Cとの比較により、式AlR_nCl_{3-n}を有するアルミニウム化合物の量の選択が重要であることが示される。比較例Cにおけるアルミニウム対チタンの適用比により、ポリマーの嵩密度が非常に低くなり、D₅₀が許容できないほど大きくなってしまう。

【表1】

表1：重合結果

実施例	実施例からの触媒	添加した触媒のミリグラム	[mg]	エチレンの圧力 [bar]	CY ¹⁾	CA ²⁾	密度 kg/m ³	ポリマーの D ₅₀ [μm]	スパン	η [dl/g]
XII	II	40	6	11,3	1,5	404	171	0,6	21,4	
XIII	III	20	4,5	23,8	4,2	378	175	1	21,7	
XIV	IV	40	3	11,2	2,3	404	161	0,7		
XV	V	50	2,5	9,5	2,3	404	156	1,2		
XVI	V	25	3,5	17,3	2,9	415	176	0,8		
XVII	VI	50	2,5	8,7	2,6	410	148	0,7		
XVIII	VI	25	3,5	18,2	3,6	416	193	0,8		
XIX	VII	50	4	8,9	1,6	426	165	0,8		
XX	VII	25	5	18,5	2,2	455	208	0,6		
XXI	VIII	40	3	11,3	2,8	396	211	0,7	23	
XXII	IX	20	4,5	21,5	4	406	189	0,83		
XXIII	X	50	7,5	8,3	0,6	423	167	0,7		
XXIV	XI	50	6,5	6,9	0,5	364	119	0,8		
D	A	40	6	10,8	0,7	398	223	0,5		
E	B	34	3,5	13,4	2,7	387	238	0,45		
F	C	50	2,5	10	4,8	213	252	0,8		

【0089】

1) 触媒収率：触媒1グラム当たりのポリエチレンのキログラム

2) 触媒活性：エチレン1バール当たり1時間当たりの触媒1グラム当たりのポリエチレンのキログラム

3) : デカリン中135 で測定した固有粘度。

10

20

30

40

50

【0090】

実施例XXV触媒の調製

冷却器、攪拌機、バッフルおよび蠕動ポンプを備えた0.8Lのガラス製反応装置に400m1のヘキサンを加えた。これに、17.3m1のSiCl₄(152ミリモル)および3.5m1のEADC(11.9ミリモル)を加えた。攪拌機の速度を1700rpmに設定したときに、混合物は周囲温度であった。蠕動ポンプを通じて、実施例Iに概説した手法にしたがって調製した溶液200m1を4時間の期間に亘り添加した。その後、得られた白色の懸濁液を2時間に亘り還流した。このスラリーを周囲温度まで冷却し、濾過し、ヘキサンで3回洗浄した。最後に、固体をヘキサン中に取り込み、窒素雰囲気下で貯蔵した。触媒のサンプルを使用して、いわゆる水銀圧入測定法により細孔体積を決定した。細孔体積は0.87cm³/gであった。触媒のD₅₀は5.1μmであった。

【0091】

実施例XXVI触媒の調製

冷却器、攪拌機、バッフルおよび蠕動ポンプを備えた0.8リットルのガラス製反応装置に400m1のヘキサンを加えた。これに、8.65m1のSiCl₄(75.8ミリモル)および1.73m1のEADC(5.9ミリモル)を加えた。攪拌機の速度を1700rpmに設定したときに、混合物は周囲温度であった。蠕動ポンプを通じて、実施例Iに概説した手法にしたがって調製した溶液100m1を2時間40分の期間に亘り添加した。その後、白色の懸濁液を2時間に亘り還流した。このスラリーを周囲温度まで冷却し、濾過し、ヘキサンで3回洗浄した。最後に、固体をヘキサン中に取り込み、窒素雰囲気下で貯蔵した。触媒濃度は15.9mg/mlと決定された。触媒のサンプルを使用して、いわゆる水銀圧入測定法により細孔体積を決定した。細孔体積は1.01cm³/gであった。触媒のD₅₀は5.0μmであった。

【0092】

実施例XXVII実施例XXVIによる触媒の存在下での重合

希釈剤として1.5ミリモル濃度のA1(C₂H₅)₃の精製ヘキサン溶液5リットルを使用して、10リットルのスチール製オートクレーブ内で重合実験を行った。この混合物を60に加熱し、6バールのエチレンで加圧した。その後、実施例XXVIによる触媒を合計で100mg含有する6.3m1のスラリーを反応装置に添加した。最初は、温度を60に維持し、エチレンの圧力を、エチレンを供給することによって6バールに維持した。しかしながら、実験の過程で、触媒活性が非常に高くなり、温度は60を超えた。また、取り付けたエチレン質量流量制御装置がその最大の容量に到達してしまったので、触媒によるエチレンの取り込みが、消費されるエチレンが新たなエチレンの添加で補えなくなるほど速くなってしまい、圧力が6バール未満に低下した。それでも、重合を180分間に亘り維持した。ポリマーの精密検査後、平均粒径が160μmであり、嵩密度が486kg/m³のポリエチレンが4166グラム得られた。

【0093】

実施例XXVIII実施例XXVIによる触媒の存在下での重合

エチレン供給の最大容量および反応装置の冷却容量を増加させることによって、重合設備の技術的調節後に、実施例XXVIIを繰り返した。温度とエチレンの圧力は、60および6バールに維持した。180分間で、平均粒径が153μmであり、嵩密度が460kg/m³のポリエチレンが3177グラム得られた。

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開平06-211927(JP, A)

特開平03-195707(JP, A)

特開平05-301921(JP, A)

特開平01-129006(JP, A)

特開平02-305811(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/60 - 4/70

C08F 10/00