

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4237494号  
(P4237494)

(45) 発行日 平成21年3月11日(2009.3.11)

(24) 登録日 平成20年12月26日(2008.12.26)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO8F 4/642 (2006.01)</b>		CO8F 4/642	
<b>CO8F 10/00 (2006.01)</b>		CO8F 10/00	510

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2002-566237 (P2002-566237)	(73) 特許権者	501066727
(86) (22) 出願日	平成14年2月11日(2002.2.11)		ノバ ケミカルズ (インターナショナル)
(65) 公表番号	特表2004-527601 (P2004-527601A)		ソシエテ アノニム
(43) 公表日	平成16年9月9日(2004.9.9)		スイス国 フリブール、シュマン デ マ
(86) 国際出願番号	PCT/CA2002/000157		ゾト 2
(87) 国際公開番号	W02002/066524	(74) 代理人	100066692
(87) 国際公開日	平成14年8月29日(2002.8.29)		弁理士 浅村 皓
審査請求日	平成17年2月7日(2005.2.7)	(74) 代理人	100072040
(31) 優先権主張番号	2,338,094		弁理士 浅村 肇
(32) 優先日	平成13年2月23日(2001.2.23)	(74) 代理人	100102897
(33) 優先権主張国	カナダ (CA)		弁理士 池田 幸弘
		(72) 発明者	ガオ、シャオリャン
			カナダ国 アルバータ、カルガリー、 ヴ
			ァーモーア プレイス エヌ、ダブリュ、
			6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン重合用触媒系であって、

(a) 1 ~ 200 ミクロンの粒子径を有するシリカ、アルミナ及びシリカ - アルミナから選ばれる金属酸化物を、 $SO_4$  基をもつ物質で直接処理することにより調製された硫酸化金属酸化物上に堆積されたアルミノキサンを含む触媒担体成分；及び

(b) 4 族金属の有機金属錯体を含む、上記触媒系。

【請求項 2】

前記アルミノキサンのメチルアルミノキサンである、請求項 1 に記載の触媒成分。

【請求項 3】

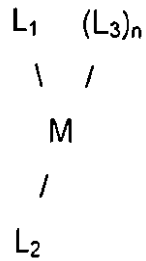
前記金属酸化物がシリカ及びアルミナから選択される、請求項 1 に記載の触媒成分。

【請求項 4】

前記アルミノキサンの、前記硫酸化金属酸化物及び前記アルミノキサンの総重量に基づいて 1 ~ 40 重量% の量で存在する、請求項 1 に記載の触媒成分。

【請求項 5】

前記 4 族金属の有機金属錯体が、式



(式中、Mはチタン、ハフニウム及びジルコニウムから選択され、 $L_1$ と $L_2$ が二座配位子を形成するように任意に互いに架橋され得るという条件で、 $L_1$ と $L_2$ は、独立して、シクロペンタジエニル、置換シクロペンタジエニル及びヘテロ原子配位子からなる群から選択され、nが1または2であり、かつ $L_3$ が活性化可能配位子である)で定義される請求項1に記載の触媒系。

10

【請求項6】

$L_1$ がシクロペンタジエニル及び置換シクロペンタジエニルから選択され、 $L_2$ がホスフィンイミン配位子であり、nが2であり、かつそれぞれの $L_3$ がハライドまたはメチルである、請求項5に記載の触媒系。

【請求項7】

前記金属酸化物がシリカであり、かつ前記アルミノキサンがメチルアルミノキサンであることをさらに特徴とする、請求項5に記載の触媒系。

20

【請求項8】

重合条件下で、少なくとも1種のオレフィンモノマーを、請求項1に記載の触媒系に接触させることを含むオレフィンの重合方法。

【請求項9】

オレフィン重合用触媒系を調製する方法であって、

(a) 1～200ミクロンの粒子径を有するシリカ、アルミナ及びシリカ-アルミナから選ばれる金属酸化物を、 $SO_4$ 基をもつ物質で直接処理することにより硫酸化金属酸化物を調製すること、

(b) 前記硫酸化金属酸化物上にアルミノキサンを堆積させることにより触媒担体成分を調製すること、及び

30

(c) 前記触媒担体成分上に4族金属の有機金属錯体を堆積させることを含む、上記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィンの重合、特にエチレンの重合のために用いる触媒に関するものである。

【背景技術】

【0002】

エチレン重合触媒用の助触媒としてアルミノキサンを用いることは、米国特許(USP)第3,231,550号で、Manyikらにより報告された。

40

【0003】

続いて、KamiskyとSinnは、米国特許第4,404,344号に開示されているように、アルミノキサンがメタロセン触媒用の優れた助触媒であることを発見した。

【0004】

担持されたアルミノキサン/メタロセン触媒を用いることが、例えば、米国特許第4,808,561号にさらに説明されている。

【0005】

しかし、アルミノキサンは高価な材料であるので、それらの使用を最適化することが望ましい。

50

## 【0006】

酸化クロム重合触媒の性能を改良するために、リン酸塩および/または硫酸化金属酸化物 (sulfated metal oxides) を用いることが提案されている。例えば、米国特許第 4, 364, 839号、第 4, 444, 966号および第 4, 619, 980号を参照のこと。

## 【0007】

我々は、アルミノキサン助触媒と共に用いる時、硫酸化金属酸化物担体の使用が、エチレン重合触媒の活性を実質的に改良することをまさに発見した。

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

10

## 【0008】

本発明は、オレフィン重合用触媒系であって、  
(a) 硫酸化金属酸化物上に析出しているアルミノキサンを含む触媒担体成分、及び  
(b) 4族金属の有機金属錯体  
を含む、上記触媒系を提供する。

## 【0009】

他の実施形態では、本発明は、オレフィン重合用触媒系を作成する方法であって、  
(a) 金属酸化物と硫酸を接触させることにより硫酸化金属酸化物を調製すること、  
(b) 前記硫酸化金属酸化物上にアルミノキサンを堆積させることにより触媒担体成分を調製すること、及び  
(c) 前記触媒担体成分上に4族金属の有機金属錯体を堆積させること  
を含む、上記方法を提供する。

20

## 【0010】

また、本発明は、本発明の触媒技術を用いてポリオレフィンを作成する方法を提供する。

## 【0011】

オレフィン重合触媒の調製に金属酸化物担体を用いることは、当業者に知られている。適切な金属酸化物の典型的なリストには、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、亜鉛およびチタンの酸化物が包含される。アルミナ、シリカおよびシリカ-アルミナは、オレフィン重合触媒に用いることでよく知られた金属酸化物であり、かつコストと便利性の理由で好まれている。特に、シリカが好ましい。

30

## 【0012】

金属酸化物が、約1~約200ミクロンの粒子径を有することが好ましい。触媒が気相またはスラリー重合法で用いられるならば、粒子径が約30~100ミクロンであること、および触媒が溶液重合で用いられるならば、より小さい粒子径(10ミクロンより小さい)であることが、特に好ましい。

## 【0013】

比較的高い表面積(1m<sup>2</sup>/gより大きい、特に100m<sup>2</sup>/gより大きい、さらに、特に200m<sup>2</sup>/gより大きい)をもつ従来の多孔質金属酸化物が、非孔質金属酸化物より好ましい。

40

## 【0014】

本発明に用いられる硫酸化金属酸化物は、金属酸化物をSO<sub>4</sub>基(硫酸など)をもつ物質で直接処理することにより調製される。他の典型的(非限定の)硫酸化剤は、単純塩の硫酸塩(硫酸ナトリウムまたはカルシウムなど)および硫酸アンモニウムを含む。

## 【0015】

硫酸化金属酸化物は、従来の焼成技術(例えば、硫酸化金属酸化物を20~800の温度で、1~24時間加熱すること)を用いて焼成することができる。

## 【0016】

アルミノキサンは、オレフィン重合触媒(具体的には、4族金属メタロセン触媒)用助触媒として知られている、容易に入手可能な商業品である。アルミノキサンを表すために

50

一般に受け入れられている式は、



(式中、それぞれのRは、独立して、1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、mは0～約50である)である。好ましいアルミノキサンは、メチルアルミノキサン(式中、Rは主にメチルである)である。商業的に入手できるメチルアルミノキサン(「MAO」)および「改質MAO」は、本発明の用途に好適である。[注:「改質MAO」において、上式のR基は主にメチルであるが、R基のごく一部は、脂肪族溶媒に対する「改質MAO」の溶解性を改良するように、エチル、ブチルまたはオクチルなどの、より高級のヒドロカルビルである]。

【0017】

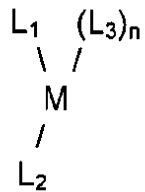
本発明の触媒成分を形成するために、硫酸化金属酸化物とアルミノキサンを接触させる。これは、アルミノキサンと硫酸化金属酸化物をまとめて脂肪族または芳香族炭化水素(ヘキサンまたはトルエンなど)中で10～200の温度、1分～数時間混合するなどの従来技術を用いて実施することが好ましい。アルミノキサンの量は、1～40重量%(アルミノキサンと硫酸化金属酸化物の総量に基づき)のアルミノキサンを生成するに十分であることが好ましい。

【0018】

得られた触媒成分は、これを重合触媒と組み合わせた時に、オレフィンの重合反応の用途に適している。これらの触媒は4族金属を含有する。完成した触媒錯体において、10:1～200:1、特に50:1～150:1のAl:Mモル比(Alはアルミノキサンにより提供されるアルミニウムであり、Mは4族金属である)を与えることが特に好ましい。触媒成分(即ち、硫酸化金属酸化物/アルミノキサン)は、担持されたアルミノキサン/メタロセン触媒を調製するために従来から使用されている技術を用いて、重合触媒と組み合わせることができる。このような技術は当業者によく知られている。一般的には、触媒成分の炭化水素スラリーを触媒錯体と接触させてもよい。触媒錯体が溶解する炭化水素を用いることが好ましい。

【0019】

この例は、本発明の「触媒系」を作成するための適切な技術を例示する。特に好ましい触媒は、式



(式中、Mはチタン、ハフニウム及びジルコニウムから選択され、 $L_1$ と $L_2$ が二座配位子を形成するように任意に架橋され得るという条件で、 $L_1$ と $L_2$ は、独立して、シクロペンタジエニル、置換シクロペンタジエニル(インデニルとフルオレニルを含む)とヘテロ原子配位子からなる群から選択される)により定義される、4族金属の有機金属錯体である。 $n=2$ (即ち、2個のモノアニオン性の活性化可能な配位子がある)であることがさらに好ましい。

【0020】

上で述べたように、 $L_1$ と $L_2$ のそれぞれは、独立してシクロペンタジエニル配位子またはヘテロ原子配位子であってもよい。好ましい触媒は、例に例示されるように、メタロセン( $L_1$ と $L_2$ が共にシクロペンタジエニル配位子であり、置換および/または架橋されていてもよい)とモノシクロペンタジエニル-ヘテロ原子触媒(特に、シクロペンタジエニル配位子とホスフィンイミン配位子を有する触媒)を含む。

【0021】

10

20

30

40

50

代表的な配位子の簡単な説明を以下に行なう。

### シクロペンタジエニル配位子

$L_1$ と $L_2$ は、それぞれ独立してシクロペンタジエニル配位子である。本明細書で用いる場合、シクロペンタジエニル配位子の用語は、その広範囲な意義、即ちイータ-5結合により金属に結合している5員炭素環を有する置換または非置換配位子を意味するものである。したがって、シクロペンタジエニルの用語は、非置換シクロペンタジエニル、置換シクロペンタジエニル、非置換インデニル、置換インデニル、非置換フルオレニルおよび置換フルオレニルを含む。シクロペンタジエニル配位子に対する置換基の代表的リストは、(1)  $C_{1-10}$ ヒドロカルビル基(ヒドロカルビル基は、非置換であるかまたはさらに置換されている)、(2) ハロゲン原子、(3)  $C_{1-8}$ アルコキシ基、(4)  $C_{6-10}$ アリールまたはアリールオキシ基、(5) 非置換または2個までの $C_{1-8}$ アルキル基で置換されたアミド基、(6) 非置換または2個までの $C_{1-8}$ アルキル基で置換されたホスフィド基、(7) 式-Si-( $R^1$ )<sub>3</sub>(式中、それぞれの $R^1$ は、独立して、水素、 $C_{1-8}$ アルキルまたはアルコキシ基、 $C_{6-10}$ アリールまたはアリールオキシ基からなる群から選択される)のシリル基、及び(8) 式Ge-( $R^1$ )<sub>3</sub>(式中、 $R^1$ は直上で定義されたものである)のゲルマニル基からなる群を包含する。

10

### 【0022】

### 活性化可能な配位子

$L_3$ は、活性化可能な配位子である。「活性化可能な配位子」の用語は、助触媒または「活性化剤」(例えば、アルミノキサン)により活性化されて、オレフィンの重合を促進できる配位子を言う。代表的な活性化可能な配位子は、(1) 水素原子、(2) ハロゲン原子、(3)  $C_{1-10}$ ヒドロカルビル、(4)  $C_{1-10}$ アルコキシ、(5)  $C_{5-10}$ 酸化アリール、(6) アミド、と(7) ホスフィドからなる群から選択されたものを含む。

20

### 【0023】

活性化可能な配位子の数は、金属の原子価と活性化可能な配位子の原子価に依存する。上に述べたように、好ましい触媒は、最高の酸化状態(即ち、 $4^+$ )の4族金属を含み、かつ好ましい活性化可能な配位子は、モノアニオン性(ハロゲン化物-特に塩化物、またはアルキル-特にメチルなど)である。したがって、好ましい触媒は、2個の活性化可能な配位子を含む。ある場合には、触媒成分の金属は、最高の酸化状態でないかもしれない。例えば、チタン(III)成分はただ1個の活性化可能な配位子を含み得る。また、ジ

30

### 【0024】

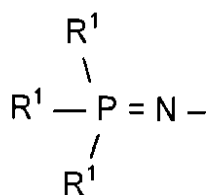
### ヘテロ原子配位子

本明細書で用いる時、ヘテロ原子配位子の用語は、窒素、ホウ素、酸素、リン及び硫黄からなる群から選択されたヘテロ原子を含む配位子を言う。この配位子は、金属にシグマまたはパイ結合していてもよい。代表的ヘテロ原子配位子は、ホスフィンイミン配位子、ケチミド配位子、シロキシ配位子、アミド配位子、アルコキシ配位子、ホウ素複素環式配位子及びホスホール配位子を含む。このような配位子の簡単な説明を以下に行なう。

### 【0025】

### ホスフィンイミン配位子

ホスフィンイミン配位子は、式

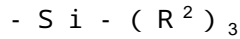


40

(式中、それぞれの $R^1$ は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、非置換のまたはハロゲ

50

ン原子によりさらに置換された  $C_{1-20}$  ヒドロカルビル基、 $C_{1-18}$  アルコキシ基、 $C_{6-10}$  アリールまたはアリールオキシ基、アミド基、式



(それぞれの  $R^2$  は、独立して、水素、 $C_{1-18}$  アルキルまたはアルコキシ基、 $C_{6-10}$  アリールまたはアリールオキシ基からなる群から選択される) のシリル基、および式



(式中、 $R^2$  は、上で定義されるものである) のゲルマニル基からなる群から選択される) により定義される。

#### 【0026】

好ましいホスフィンイミンは、それぞれの  $R^1$  がヒドロカルビル基であるものである。特に好ましいホスフィンイミンは、トリ-(ターシャリーブチル)ホスフィンイミン(即ち、それぞれの  $R^1$  がターシャリーブチル基である)である。

10

#### 【0027】

##### ケチミド配位子

本明細書で用いる時、「ケチミド配位子」の用語は、

(a) 金属-窒素原子結合により4族金属に結合し、

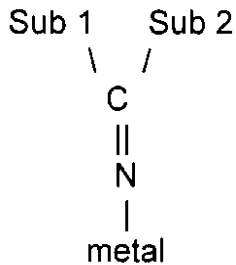
(b) 窒素原子上に唯一の置換基(この唯一の置換基は、N原子に二重結合している炭素原子である)を有し、かつ

(c) 炭素原子に結合する2個の置換基(Sub 1およびSub 2、以下に説明)を有する配位子を言う。

20

#### 【0028】

条件 a、b と c は以下に例示される。



30

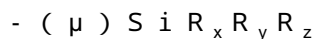
#### 【0029】

置換基「Sub 1」と「Sub 2」は、同一または異なるものでよい。代表的な置換基は、1~20個の炭素原子をもつヒドロカルビル、シリル基、アミド基およびホスフィド基を含む。コストおよび便利性の理由で、これらの置換基が、共にヒドロカルビル、特に単純なアルキルであることが好ましく、かつターシャリーブチルが特に好ましい。

#### 【0030】

##### シロキシヘテロ配位子

これらの配位子は、式



(式中、-は遷移金属への結合を表し、 $\mu$ は硫黄または酸素である)により定義される。

40

#### 【0031】

Si原子上の置換基、即ち  $R_x$ 、 $R_y$  及び  $R_z$  は、Si原子の結合軌道を満たすために必要である。如何なる特殊な置換基、 $R_x$ 、 $R_y$  または  $R_z$  の使用も、本発明の成功のために特別に重要ではない。 $R_x$ 、 $R_y$  と  $R_z$  のそれぞれは、メチル、エチル、イソプロピルまたはターシャリーブチルなどの  $C_{1-4}$  ヒドロカルビル基であることが好ましい(このような材料は、市場から入手できる材料から容易に合成されると言う単純な理由による)。

#### 【0032】

##### アミド配位子

「アミド」の用語は、広範囲かつ慣用的な意義を意味するものである。したがって、こ

50

これらの配位子は、(a) 金属 - 窒素結合、と (b) 窒素原子上の 2 個の置換基 (典型的には単純なアルキルまたはシリル基である) の存在により特徴付けられる。このアミド配位子は架橋されてもよい (例えば、二座配位子を形成するようにシクロペンタジエニル基に)。

【0033】

#### アルコキシ配位子

「アルコキシ」の用語は慣用的な意義を意味するものである。したがって、これらの配位子は、(a) 金属 - 酸素結合、と (b) 酸素原子に結合したヒドロカルビル基の存在により特徴付けられる。このヒドロカルビル基は、環構造および/または置換されたもの (例えば、2, 6 - ジ - ターシャリーブチルフェノキシ) でもよい。

【0034】

#### ホウ素複素環式配位子

これらの配位子は、閉環配位子内のホウ素原子の存在により特徴付けられる。この定義は、また、環内に窒素原子を含む複素環式配位子を含む。これらの配位子は、オレフィン重合分野の当業者によく知られており、かつ文献にもよく記載されている (例えば、米国特許第 5, 637, 659 号、第 5, 554, 775 号及びその中の引用文献を参照のこと)。

【0035】

#### ホスホール配位子

「ホスホール」の用語もまた、その慣用的な意義を意味するものである。「ホスホール」はまた、その慣用的な意義を意味するものである。「ホスホール」は、閉環内に 4 個の炭素原子と 1 個のリン原子を有するシクロジエニル構造である。最も単純なホスホールは、 $C_4PH_4$  (環内の 1 個の炭素がリンで置換されているシクロペンタジエンに類似する) である。このホスホール配位子は、例えば、 $C_{1-20}$  ヒドロカルビル基 (任意によりハロゲン置換基を含むことができる)、ホスフィド基、アミド基、シリルまたはアルコキシ基で置換できる。

【0036】

また、ホスホール配位子は、オレフィン重合分野の技術者によく知られており、かつ米国特許第 5, 434, 116 号 (Sone, to Tosoh) などに記載されている。

【0037】

#### 重合方法

本発明は、いわゆる「気相」、「スラリー」、「高圧」または「溶液」重合法などの任意の従来のオレフィン重合法に用いるのに適している。ポリエチレン、ポリプロピレンおよびエチレンプロピレンエラストマーは、本発明に従って製造される可能性があるオレフィンポリマーの例である。

【0038】

本発明に従う好ましい重合法は、エチレンを用い、かつ他のアルファオレフィン (3 ~ 10 個の炭素原子をもつ、好ましくはブテン、ヘキセンまたはオクテン) および、ある条件下では、ヘキサジエン異性体などのジエン、スチレンなどの芳香族ビニールモノマーまたはノルボルネンなどの環状オレフィンモノマーなどのエチレンと共重合性の他のモノマーを含むことができる。

【0039】

また、本発明は、エチレン、プロピレンおよび任意に 1 種または複数のジエンモノマーからなるエラストマーの共重合体およびタポリマーを調製するために用いることができる。一般的に、このようなエラストマーのポリマーは、約 50 ~ 約 75 重量%のエチレン、好ましくは約 50 ~ 60 重量%のエチレンおよび同様に 50 ~ 25%のプロピレンを含むであろう。モノマーの一部、通常はプロピレンモノマーが、共役ジオレフィンにより置き換えられてもよい。このジオレフィンは、ポリマーの 10 重量%までの量で存在してもよいが、典型的には約 3 ~ 5 重量%の量で存在する。得られたポリマーは、40 ~ 75 重量%のエチレン、50 ~ 15 重量%のプロピレンおよび 10 重量%までのジエンモノマーか

10

20

30

40

50

らなる組成を持ち、100重量%のポリマーを提供できる。このジエンの好ましい例は、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン及び5-ビニル-2-ノルボルネンであるが、これらに限定されない。特に好ましいジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネンおよび1,4-ヘキサジエンである。

#### 【0040】

本発明に従って調製されるポリエチレンポリマーは、典型的には、60重量%以上、好ましくは70重量%以上のエチレン、及び残部として好ましくは1-ブテン、1-ヘキセン及び1-オクテンからなる群から選択される1種または複数の $C_{4-10}$ のアルファオレフィンを含む。本発明に従い作成されるポリエチレンは、約0.910~0.935 g/ccの密度を有する線状低密度ポリエチレンであってもよい。また、本発明は、0.910 g/cc以下の密度を有するポリエチレン、いわゆる極低密度および超低密度ポリエチレンを作成するために使用できる。

10

#### 【0041】

本発明の触媒は、スラリー重合法または気相重合法で用いられることが好ましい。

#### 【0042】

典型的なスラリー重合法は、約50バールまでの反応器総圧力と約200 までの反応器温度を用いる。この方法は、重合を行う液体媒体（例えば、トルエンなどの芳香族媒体、またはヘキサン、プロパン、イソブタンなどのアルカン媒体）を用いる。これにより、媒体中の固体ポリマー粒子の懸濁液が得られる。スラリー法では、ループ反応器が広く用いられる。スラリー重合法の詳細な記載は、公開されたおよび特許文献に広く報告されている。

20

#### 【0043】

一般的に、流動床気相重合反応器は、少なくとも部分的に気体状であるモノマーの流れにより流動化された、ポリマーと触媒の「床」を用いる。床を流れるモノマーの重合エンタルピーにより熱が発生する。未反応モノマーは流動床を出て、この熱を除去するために冷却系と接触させられる。次に、この冷却されたモノマーは、前のパスで重合されたモノマーに取って代わるための「補充」モノマーと共に重合領域に再循環される。当業者により理解されるように、重合床の「流動」特性は、反応熱の均一な分布/混合に役立ち、かつそれにより局部的温度勾配（または「加热点」）の発生を最小限にする。それにも拘わらず、ポリマーの軟化および溶融（およびその結果生じる、極めて望ましくない「反応器内の塊」）を避けるように、反応熱を適切に除去することが不可欠である。混合と冷却を良好に維持するための良く知られた方法は、床を通して極めて高いモノマー流を維持することである。しかし、極めて高いモノマー流は、ポリマーの巻き込みを起し望ましくない。

30

#### 【0044】

高モノマー流の代替の（かつ好ましい）方法は、流動床で沸騰し（重合エンタルピーに曝された時）、次に気体として流動床を出て、続いて不活性流体を凝縮する冷却素子と接触するであろう不活性凝縮性流体を使用することである。次に、凝縮され冷却された流体は重合領域に戻り、そして沸騰/凝縮のサイクルが繰り返される。

40

#### 【0045】

気相重合における上記の凝縮性流体添加物の使用は、当業者がしばしば「凝縮型操作」と言うものであり、米国特許第4,543,399号および第5,352,749号にさらに詳細に記載されている。'399号の文献に説明されているように、凝縮性流体としてブタン、ペンタンまたはヘキサンなどのアルカンを用いることが許容されており、かつこのような凝縮性流体の量が気相の約20重量%を超えないことが好ましい。

#### 【0046】

'399号の文献に報告されているエチレン重合のためのその他の反応条件は以下の通りである；

好適な重合温度：約75 ~ 約115 （低い方の温度は低熔融共重合体、特に0.91

50

5 g / c c より小さい密度をもつ共重合体に対して好適であり、高い方の温度は高密度共重合体とホモポリマーに対して好適である)、

圧力：約 1 0 0 0 p s i まで (オレフィン重合では約 1 0 0 ~ 3 5 0 p s i が好ましい範囲)。

' 3 9 9 号の文献は、 - 本発明の重合方法と同様に - 流動床法がポリエチレンの調製によく適用されることを教示し、しかも他のモノマーが使用できることにさらに言及している。

更なる詳細が以下の非限定の実施例により提供される。

【実施例】

【 0 0 4 7 】

10

例中では以下の略号が用いられる。

- 1 . T I B A L = トリイソブチルアルミニウム
- 2 . w t % = 重量%
- 3 . g = グラム
- 4 . m m o l = ミリモル
- 5 . ~ = 約
- 6 . r p m = 回転数 / 分
- 7 . p s i g = ポンド / 平方インチ (ゲージ)
- 8 . [ C <sub>2</sub> ] = エチレン濃度 (モル / リットル)
- 9 . ( t - B u <sub>3</sub> P N ) = トリ第三ブチル (ホスフィンイミン)
- 1 0 . I n d = インデニル
- 1 1 . C p = シクロペンタジエニル
- 1 2 . m l = ミリリットル
- 1 3 . n B u = ノルマルブチル

20

【 0 0 4 8 】

(パートA：硫酸塩担体の作成)

例 S 1

室温で ( N H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> ( 1 0 0 m m o l ) の水性溶液に、シリカ ( 5 0 g 、商品名 X P O - 2 4 0 8 として W . R . G r a c e 社が販売 ) を添加した。次に、水を真空ポンプで除去した。固体を 1 3 5 のオープンで一晩乾燥して、大部分の水を除去した。この自由流動材料を空气中 2 0 0 で 2 時間、続いて窒素中 6 0 0 で 6 時間焼成した。得られた改質シリカを触媒調製のためのキャリアーとして用いた。

30

【 0 0 4 9 】

例 S 2

処理は、S 1 と同様であったが、シリカゲル 1 g 当り 3 m m o l の ( N H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> を用いた。

【 0 0 5 0 】

例 S 3

脱水を空气中 2 0 0 で 2 時間、かつ窒素中 3 3 0 で 6 時間行なった以外は、S 1 と同様であった。

40

【 0 0 5 1 】

例 S 4

室温で、手で緩やかに攪拌された脱イオン蒸留水 ( ~ 2 5 0 m l ) 中のシリカ ( X P O - 2 4 0 8 、 5 0 g ) のスラリーに、H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> ( 9 5 - 9 8 % 、 1 4 . 7 2 g 、 1 5 0 m m o l ) を液滴状に添加した。生成物がゆるい固体になるまで、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去した。固体をビーカーに移して、1 3 5 のオープン中で週末にかけて乾燥し、大部分の水を除去した。この自由流動材料を空气中 2 0 0 で 2 時間加熱し、かつ窒素中 6 0 0 で 6 時間焼成した。後で使用するために、焼成シリカ ( 幾分褪色しているように観察された ) をグローブボックスに保存した。

【 0 0 5 2 】

50

例 S 5

$H_2SO_4$  (95 - 98%、4.9 g、50 mmol) をエタノール (300 ml) に溶解した。シリカゲル (50 g) を溶液に入れスラリー化した。溶媒をポンプで汲み上げ乾燥し、残留材料を空气中 200 で 2 時間、かつ窒素中 600 で 6 時間焼成した。

【0053】

例 S 6

塔頂の機械的攪拌器により ~ 300 rpm で無水ヘプタン (~ 150 ml) 中にスラリー化した、予め焼成したシリカ (XPO - 2408; 10 g) のスラリーに、 $H_2SO_4$  (95 - 98%、0.49 g、5 mmol) を滴下により添加した。この反応混合物を一晩攪拌した。ろ過により固体を回収し、ヘプタンを用いて完全に洗浄し、かつ真空乾燥した。硫酸塩シリカを篩い分けし、後で使用するためにグローブボックスに保存した。

【0054】

例 S 7

例 S 4 と同様の処理で、 $H_2SO_4$  (95 - 98%、29.44 g、300 mmol) とシリカ (100 g) を用いた。脱水後、104 g の生成物を得た。

【0055】

例 S 8 - 比較例

室温で塔頂の機械的攪拌器により激しく攪拌されたシリカのスラリーに、脱イオン蒸留水 (~ 100 ml) 中に希釈された  $H_3PO_4$  (水中 85 重量%、3.4 ml、50 mmol) を滴下により添加した。この反応混合物を室温で週末にかけて攪拌した。生成物がゆるい固体になるまで、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去した。改質シリカをピーカーに移し、135 のオープン中で一晩乾燥し、大部分の水を除去した。次に、この自由流動シリカを空气中 200 で 2 時間加熱し、続いて窒素中 600 で 6 時間焼成した。生成物は、グレー色で、幾つかの大きい塊が存在した。この焼成シリカを、後で使用するためにグローブボックスに保存した。

【0056】

例 S 9

室温で、塔頂の機械的攪拌器 (~ 200 rpm) により攪拌された脱イオン蒸留水 (~ 125 ml) 中の酸化アルミニウム (活性化、塩基性、Sigma - Aldrich 社から購入した Brockmann 1、20 g) のスラリーに、 $H_2SO_4$  (95 - 98%、5.89 g、60 mmol) を滴下により添加した。添加の過程で反応器が僅かに温まったことが検知され、固体は桃色になった。添加完了後、室温で混合物をさらに 15 分間攪拌した。生成物がゆるい固体になるまで、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去した。乳鉢と乳棒を用いて、固体の粒子径を小さくし、自由流動材料を製造した。次に、改質酸化アルミニウムをピーカーに移して、200 のオープン中で週末にかけて乾燥し、大部分の水を除去した。この自由流動性硫酸塩酸化アルミニウムを空气中 200 で 2 時間加熱し、続いて窒素中 600 で 6 時間焼成した。この焼成酸化アルミニウムを篩い分けして大きい固体を除去し、後で使用するために、グローブボックスに保存した (18.5 g)。

【0057】

(パート B : 担持触媒の調製)

(パート 1 : 触媒成分の調製)

一般的処理 : 使用の前に、トルエンを脱酸素化し、かつ乾燥した (窒素中でアルミナ、脱酸素触媒および活性化分子ふるいのカラムを通すことによって)。指定がない限り、トルエンとその他の溶媒 (例えば、ヘプタン) を、この方法で乾燥、脱酸素化した。担体材料 (シリカ「XPO - 2408」または改質担体) を 100 ml のフラスコに秤取して、トルエンを添加してスラリーを作成した。機械的攪拌機を用いて、または最低の攪拌速度で磁気攪拌機を用いてスラリーを攪拌しながら、このスラリーにメチルアルミノキサン (商業的に入手できる物質、Akzo Nobel 社が「PMAO - IP」の商品名で、または Albemarle 社が「AB - MAO」の商品名で販売) の溶液を添加した。

## 【 0 0 5 8 】

(パート2：担持触媒系の調製)

パート1で得た触媒成分スラリーを16時間攪拌し、これを濾過して上澄み液を除去し、固体をトルエン中で再スラリー化した。このスラリーに、触媒錯体（約120：1のAl：TiまたはAl：Zrのモル比を提供するために十分な量）の溶液を徐々に添加した。この組み合わせられた混合物を室温で2時間攪拌し、45 でさらに2時間攪拌した。濾過により、この触媒系の固体を回収し、少量のトルエンで3回洗浄した。この触媒を真空乾燥し、篩い分けした。

## 【 0 0 5 9 】

(パートC：実験台規模の重合操作条件)

10

## エチレンの重合

一般的処理：全ての重合作業は、気相様式の操作で作動している2リットルの、攪拌されたオートクレーブ反応器を用いて実施された。200ポンド/平方インチ・ゲージ（「psig」）の総反応圧力で、80から90 で重合を行なった。乾燥NaCl（160g）のシード床を用いた。指定量のトリイソブチルアルミニウム（TIBAL）の25%溶液を被毒スカベンジャーとして用いた。反応器にヘキセンを注入することにより数種の共重合を検討した。

## 【 0 0 6 0 】

スカベンジャー（および任意によりモノマー）を添加した後、エチレンを用いて触媒系を反応器に押し込み、反応器圧力を総圧力200psigにした。典型的重合条件を表1に掲載する。

20

## 【 0 0 6 1 】

## 【表1】

表 1  
典型的な実験台規模の操作条件

溶媒	触媒添加した5mlのヘキサン
操作様式	気相
シード床	160g NaCl
触媒投入量	9～35mgの範囲
アルキル スカベンジャー	ヘキサン中 25重量%のTIBAL (Akzo-Nobel)
Al (アルキル スカベンジャーから):M	250:1
エチレン	0.4351 – 0.5174 モル
水素	0 – 0.4 モル
モノマー	0 – 0.019 モルのヘキセン
反応圧力	200 psig
反応温度	90°C
反応時間	60分

30

40

注：M＝有機金属触媒中の遷移金属（即ちTiまたはZr）。

重合作業の特殊条件は表2に集約されている。

50

## 【 0 0 6 2 】

( 重 合 例 )

例 1 ~ 3

硫酸塩担体 S 1、S 2 及び S 3 (  $\text{SiO}_2 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ) を焼成して作成された) を用いて (  $t\text{-Bu}_3\text{PN}$  ) (  $\text{Ind}$  )  $\text{TiCl}_2$  を担持した。標準 ( 未処理 ) 担体に担持された同様なホスフィンイミン触媒の活性と比較した時、触媒活性の実質的な活性向上が観察された。結果を表 2 に掲載する。

## 【 0 0 6 3 】

例 4 ~ 1 2

$\text{SiO}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4$  を焼成して作成された担体 S 4 と S 5 を用いて、(  $t\text{-Bu}_3\text{PN}$  ) (  $\text{Ind}$  )  $\text{TiCl}_2$  を担持した。顕著な触媒活性の向上が観察された。

10

## 【 0 0 6 4 】

例 1 3 ~ 1 4

非水環境下で焼成シリカを  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で処理して作成された担体を用いて、(  $t\text{-Bu}_3\text{PN}$  ) (  $\text{Ind}$  )  $\text{TiCl}_2$  を担持した。

## 【 0 0 6 5 】

例 1 5 ~ 1 7

硫酸とシリカを焼成して得られた硫酸塩シリカ S 7 を、(  $n\text{-BuCp}$  )<sub>2</sub>  $\text{ZrCl}_2$  および AB - MAO とともに用いた。標準 ( 未処理 ) シリカに担持された同様なジルコノセン触媒の活性と比較した時、実質的な活性向上が再び観察された。このジルコノセンと比較の未処理シリカ担体を用いた実験が、表 2 中に C 2 として示される。

20

## 【 0 0 6 6 】

比較例 C 3 と C 4

シリカをリン酸処理した後に脱水して得られたリン酸塩シリカ担体を、(  $t\text{-Bu}_3\text{PN}$  ) (  $\text{Ind}$  )  $\text{TiCl}_2$  および PMAO と共に用いた。活性向上が再び観察されたが、硫酸塩シリカ担体ほど良くなかった。

## 【 0 0 6 7 】

例 1 8

硫酸塩アルミナを (  $t\text{-Bu}_3\text{PN}$  ) (  $\text{Ind}$  )  $\text{TiCl}_2$  および PMAO とともに用いた。49, 127 g PE / mmol Ti [ C<sub>2</sub> ] hr の活性が観察された。

30

## 【 0 0 6 8 】

【 表 2 - 1 】

表 2

硫酸化担体を用いたエチレンの重合

例 番号	担体とコード	触媒充填量 (mmol/g 担体)	触媒の 重量 (mg)	ヘキセン (ml)	H <sub>2</sub> (psi)	PEの重量 (g)	活性 (gPE/mmolM)	有機金属触媒/助触媒 Al:M=120:1
C1	SiO <sub>2</sub> (未処理)	0.037	25	0	0	19.8	42,445	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(Ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO
1	SiO <sub>2</sub> /(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S1	0.037	11	0	0	14	68,209	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(Ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO
2	SiO <sub>2</sub> /(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S2	0.037	11	0	0	14.7	71,619	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(Ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO
3	SiO <sub>2</sub> /(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S3	0.037	11	0	0	10.4	50,669	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(Ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO
4	SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S4	0.037	10	0	0	33	176,857	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(Ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO
5	SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S4	0.019	16	0	0	32	208,731	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(Ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO
6	SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S4	0.019	16	0	0	22	143,502	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(Ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO
7	SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S4	0.019	14	0	0	19	141,639	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(Ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO
8	SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S4	0.037	10	0	0	27	144,701	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(Ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO
9	SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S4	0.019	15	0	0	21	146,111	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(Ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO
10	SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S4	0.019	14	0	0	11.6	86,474	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(Ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO
11	SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S5	0.037	11	0	0	33	160,779	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(Ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO
12	SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S5	0.037	12	5	0	57	276,498	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(Ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO
13	SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S6	0.037	25	0	0	36	77,174	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(Ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO

10

20

30

40

【 表 2 - 2 】

14	SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S6	0.037	9	0	0	0	11.6	69,075	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO
C2	SiO <sub>2</sub> (未処理)	0.1	30	0	0	0	42.5	28,000	(n-BuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /ABMAO
15	SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S7	0.05	22	0	0	0	67.6	121,861	(n-BuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /ABMAO
16	SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S7	0.05	10	0	0	0	28.8	114,217	(n-BuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /ABMAO
17	SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S7	0.05	9	0	0	0	28.2	124,264	(n-BuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /ABMAO
C3	SiO <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> S8	0.037	10	0	0	0	11.9	63,775	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO
C4	SiO <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> S8	0.037	21	0	0	0	27	68,905	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO
8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S9	0.037	12	0	0	0	11	49,127	(t-Bu <sub>3</sub> PN)(ind)TiCl <sub>2</sub> /PMAO

注：C1 = 比較例 (標準、未処理シリカを用いて作成)

【 産業上の利用可能性 】

【 0069 】

本発明は、エチレンポリマー、特にエチレンとアルファオレフィンの共重合体の作成のために有用な技術を提供する。このエチレン(コ)ポリマーは、押出成形品、射出成形品とブロー成形品を含む広範の用途に用いることができる。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

- (72)発明者 キスホルム、ピー、スコット  
カナダ国 アルバータ、カルガリー、 バッチェラー クレセント エヌ、ダブリュ、4927
- (72)発明者 コワルクック、マシュー、ジェラルド  
カナダ国 アルバータ、カルガリー、 ドーヴァーグレン クレセント エス、イー、216、ナンバー215
- (72)発明者 ドナルドソン、ロバート、ディー  
カナダ国 アルバータ、カルガリー、 メイランド ドライブ エヌ、イー、1003

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開平08-323207(JP,A)  
特表2003-505542(JP,A)  
特表2002-521500(JP,A)  
特開平11-071420(JP,A)  
特開昭48-085506(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4  
C08F 10