

(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2010-47776

(P2010-47776A)

(43) 公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 10/02 (2006.01)	CO8F 10/02	4 J 1 0 0
CO8F 4/6592 (2006.01)	CO8F 4/6592	4 J 1 2 8

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2009-275833 (P2009-275833) (22) 出願日 平成21年12月3日 (2009.12.3) (62) 分割の表示 特願2000-527569 (P2000-527569) の分割 原出願日 平成11年1月5日 (1999.1.5) (31) 優先権主張番号 9800245.4 (32) 優先日 平成10年1月7日 (1998.1.7) (33) 優先権主張国 英国 (GB)	(71) 出願人 507391775 イネオス ユーローブ リミテッド イギリス エスオー43 7エフジー ハ ンプシャー リンドハースト チャペル レーン ホークスリース (74) 代理人 100082005 弁理士 熊倉 禎男 (74) 代理人 100084009 弁理士 小川 信夫 (74) 代理人 100084663 弁理士 箱田 篤 (74) 代理人 100093300 弁理士 浅井 賢治 (74) 代理人 100119013 弁理士 山崎 一夫
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンのホモポリマーおよびコポリマー

(57) 【要約】

【課題】広い分子量分布と優秀な強靱性と向上した処理性とを有するエチレンホモポリマーおよびコポリマーにつき開示する。

【課題を解決するための手段】

これらポリマーは、単一メタロセン触媒の使用により単一の反応器に気相で作成することができる。典型的には0.85～0.95の密度を有するこれらポリマーは特にその熔融強度(MS)および長鎖分枝(LCB)特性により規定され、低密度フィルム用途に使用するのに特に適している。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α - オレフィンとのコポリマーにおいて：

(a) 0.9 未満もしくはそれに等しい長鎖分枝 g' 値と、

(b) 0.6 より大の導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ の数値

[ここで MS は cN で表したコポリマーの溶融強度であり、 P は MPa で表したコポリマーの押出圧力である]と

を有することを特徴とするコポリマー。

【請求項 2】

10

g' が 0.8 未満もしくはそれに等しい請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 3】

g' が 0.5 ~ 0.9 の範囲である請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 4】

g' が 0.55 ~ 0.85 の範囲である請求項 3 に記載のコポリマー。

【請求項 5】

g' が 0.65 ~ 0.8 の範囲である請求項 4 に記載のコポリマー。

【請求項 6】

$\delta(MS) / \delta(P)$ が 0.65 より大である請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 7】

20

$\delta(MS) / \delta(P)$ が 0.80 より大である請求項 6 に記載のコポリマー。

【請求項 8】

$\delta(MS) / \delta(P)$ が 0.65 より大 ~ 1.4 未満の範囲である請求項 6 に記載のコポリマー。

【請求項 9】

$\delta(MS) / \delta(P)$ が 0.8 ~ 1.2 の範囲である請求項 6 に記載のコポリマー。

【請求項 10】

エチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α - オレフィンとのコポリマーにおいて：

(a) 0.9 未満もしくはそれに等しい長鎖分枝 g' 値と、

30

(b) 7.5 より大の導関数 $\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ の数値

[ここで MS は cN で表したコポリマーの溶融強度であり、 γ は 秒^{-1} で表したコポリマーの剪断速度である]と

を有することを特徴とするコポリマー。

【請求項 11】

g' が 0.8 未満もしくはそれに等しい請求項 10 に記載のコポリマー。

【請求項 12】

g' が 0.5 ~ 0.9 の範囲である請求項 10 に記載のコポリマー。

【請求項 13】

g' が 0.55 ~ 0.85 の範囲である請求項 12 に記載のコポリマー。

40

【請求項 14】

g' が 0.65 ~ 0.8 の範囲である請求項 13 に記載のコポリマー。

【請求項 15】

$\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ が 8.0 より大である請求項 10 に記載のコポリマー。

【請求項 16】

$\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ が 8.0 ~ 12.0 である請求項 10 に記載のコポリマー。

。

【請求項 17】

(a) 0.6 より大の導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ の数値と、

(b) コポリマーの場合は 8 未満およびホモポリマーの場合は 6 未満の M_w / M_n 値

50

[ここでMSはcNで表したコポリマーもしくはホモポリマーの溶融強度であり、PはMPaで表したコポリマーもしくはホモポリマーの押出圧力であり、 M_w/M_n はゲル透過クロマトグラフィーにより測定されるコポリマーもしくはホモポリマーの重量平均分子量と数平均分子量との比である]と

を有することを特徴とするエチレンのホモポリマーまたはエチレンと3～20個の炭素原子を有する1種もしくはそれ以上の α -オレフィンとのコポリマー。

【請求項18】

$\delta(MS)/\delta(P)$ が0.8より大である請求項17に記載のホモポリマーもしくはコポリマー。

【請求項19】

$\delta(MS)/\delta(P)$ が0.75より大である請求項18に記載のホモポリマーもしくはコポリマー。

【請求項20】

$\delta(MS)/\delta(P)$ が0.8より大～1.2の範囲である請求項17に記載のホモポリマーもしくはコポリマー。

【請求項21】

M_w/M_n 値が6未満である請求項17に記載のホモポリマーもしくはコポリマー。

【請求項22】

(a) 7.5より大の導関数 $\delta(MS)/\delta(\log \gamma)$ の数値と、
(b) 6.5未満の M_w/M_n 値

[ここでMSはcNで表したコポリマーの溶融強度であり、 γ は 秒^{-1} で表したコポリマーの剪断速度であり、 M_w/M_n はゲル透過クロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量と数平均分子量との比である]と

を有することを特徴とするエチレンのホモポリマーまたはエチレンと3～20個の炭素原子を有する1種もしくはそれ以上の α -オレフィンとのコポリマー。

【請求項23】

$\delta(MS)/\delta(\log \gamma)$ が8.0より大である請求項22に記載のホモポリマーもしくはコポリマー。

【請求項24】

$\delta(MS)/\delta(\log \gamma)$ が8.0～12.0である請求項22に記載のホモポリマーもしくはコポリマー。

【請求項25】

エチレンのホモポリマーまたはエチレンと3～20個の炭素原子を有する1種もしくはそれ以上の α -オレフィンとのコポリマーにおいて、約0.6～約0.9の長鎖分枝 g' 値を有することを特徴とするホモポリマーもしくはコポリマー。

【請求項26】

g' が0.65～0.8である請求項25に記載のホモポリマーもしくはコポリマー。

【請求項27】

エチレンと3～20個の炭素原子を有する1種もしくはそれ以上の α -オレフィンとのコポリマーにおいて：

(a) 0.9未満もしくはそれに等しい長鎖分枝 g' 値と、
(b) 次の関係式：

$$\log[\delta(MS)/\delta(\log \gamma)] = 0.6 \log(M_w/M_n) + 0.3$$

を満足させる導関数 $\delta(MS)/\delta(\log \gamma)$ の数値および M_w/M_n [式中、 M_w/M_n はゲルクロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量と数平均分子量との比である]と

を有することを特徴とするコポリマー。

【請求項28】

エチレンと3～20個の炭素原子を有する1種もしくはそれ以上の α -オレフィンとのコポリマーにおいて：

10

20

30

40

50

(a) 0.9未満もしくはそれに等しい長鎖分枝 g' 値と、

(b) 次の関係式：

$$\delta(MS) / \delta(P) = 0.12 M_w / M_n$$

を満足させる導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ および M_w / M_n

[式中、 M_w / M_n はゲルクロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量と数平均分子量との比である] の数値と

を有することを特徴とするコポリマー。

【請求項 29】

エチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α - オレフィンとのコポリマーにおいて：

10

(a) 40 kJ / モルより大もしくはそれに等しい数値の流れ活性化エネルギー E_a と、

(b) 次の関係式：

$$\log[\delta(MS) / \delta(\log y)] = 0.6 \log(M_w / M_n) + 0.3$$

を満たす導関数 $\delta(MS) / \delta(\log y)$ および M_w / M_n の数値

[式中、 M_w / M_n はゲルクロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量と数平均分子量との比である] と

を有することを特徴とするコポリマー。

【請求項 30】

エチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α - オレフィンとのコポリマーにおいて：

20

(a) 40 kJ / モルより大もしくはそれに等しい数値の流れ活性化エネルギー E_a と、

(b) 次の関係式：

$$\delta(MS) / \delta(P) = 0.12 M_w / M_n$$

を満足させる導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ および M_w / M_n

[式中、 M_w / M_n はゲルクロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量と数平均分子量との比である] の数値と

を有することを特徴とするコポリマー。

【請求項 31】

エチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α - オレフィンとのコポリマーにおいて：

30

(a) 0.9未満もしくはそれに等しい長鎖分枝 g' 値と、

(b) 次の関係式：

$$\log[\delta(MS) / \delta(P)] = 3.7 \sim 2.4 \log(E_a)$$

[式中、 E_a は動的レオメトリーにより測定される]

を満足させる導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ および流れ活性化エネルギー E_a の数値と

を有することを特徴とするコポリマー。

【請求項 32】

エチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α - オレフィンとのコポリマーにおいて：

40

(a) 0.9未満もしくはそれに等しい長鎖分枝 g' 値と、

(b) 次の関係式：

$$\log[\delta(MS) / \delta(\log y)] = 2.75 \sim 1.25 \log(E_a)$$

[式中、 E_a は動的レオメトリーにより測定される]

を満足させる導関数 $\delta(MS) / \delta(\log y)$ および流れ活性化エネルギー E_a の数値とを有することを特徴とするコポリマー。

【請求項 33】

エチレンを単独でまたは 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α - オレフィンと気相でポリマー粒子の流動床を内蔵する単一の反応器にて連続重合させることにより得られ、前記重合が単一のメタロセン触媒の存在下に行なわれる請求項 1、10、17、22、25、27 ~ 32 のいずれか一項に記載のホモポリマーもしくはコポリマー

50

。

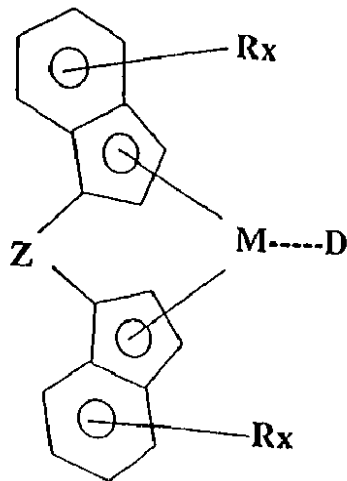
【請求項 3 4】

エチレンを単独でまたは 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α - オレフィンと気相で、ポリマー粒子の流動床を内蔵する単一の反応器と、反応器の入口および出口を接続する循環ループと、ホモポリマーもしくはコポリマーを連続的または定期的に反応器から重合が生じている際に抜き取る手段とからなる反応システムにて連続重合させることにより得られ、前記重合が単一のメタロセン触媒の存在下に行なわれる請求項 3 3 に記載のホモポリマーもしくはコポリマー。

【請求項 3 5】

エチレンを単独でまたは 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α - オレフィンと気相でポリマー粒子の流動床を内蔵する単一の反応器にて連続重合させることにより得られ、前記重合は次の一般式：

【化 1】



[式中、

M はチタン、ジルコニウムもしくはハフニウムであり、

D は必要に応じ 1 個もしくはそれ以上のヒドロカルビル基、シリル基、ヒドロカルビルシリル基、シリルヒドロカルビル基もしくはその混合物で置換された安定な共役ジエンであり、前記 D は 4 ~ 40 個の非水素原子を有すると共に M との π - 錯体を形成し、

Z は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキレン基またはジアルキルシリル - もしくはゲルマニル基またはアルキルホスフィンもしくはアミノ基を含む架橋基であり、

R は水素または 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキルであり、

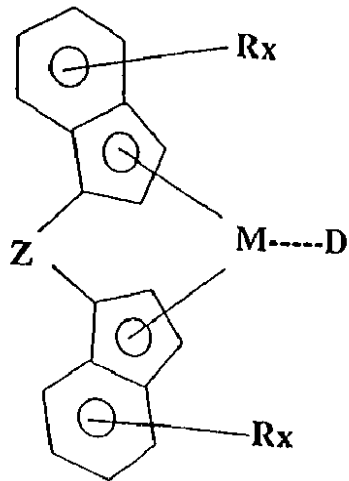
x は 1 ~ 6 である]

を有する単一のメタロセン触媒の存在下に行なわれる請求項 3 3 または 3 4 に記載のホモポリマーもしくはコポリマー。

【請求項 3 6】

エチレンを単独でまたは 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α - オレフィンと気相でポリマー粒子の流動床を内蔵する単一の反応器にて連続重合させることにより得られ、前記重合は次の一般式：

【化 2】



10

[式中、

Mは+2酸化状態にあるチタン、ジルコニウムもしくはハフニウムであり、

Dはs-トランス- η^4 、4-ジフェニル-1,3-ブタジエン；s-トランス- η^4 -3-メチル-1,3-ペンタジエン；s-トランス- η^4 -1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン；s-トランス- η^4 -2,4-ヘキサジエン；s-トランス- η^4 -1,4-ジトリル-1,3-ブタジエン；s-トランス- η^4 -1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン；s-シス- η^4 -1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン；s-シス- η^4 -3-メチル-1,3-ペンタジエン；s-シス- η^4 -2,4-ヘキサジエン；s-シス- η^4 -1,3-ペンタジエン；s-シス- η^4 -1,4-ジトリル-1,3-ブタジエン；およびs-シス- η^4 -1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエンよりなる群から選択される安定な共役ジエンであり、前記s-シスジエン基はここに規定した π -錯体を金属と共に形成し、

20

Zは1~20個の炭素原子を有するアルキレン基またはジアルキルシリル-もしくはゲルマニル基またはアルキルホスフィンもしくはアミノ基を含む架橋基であり、

Rは水素または1~10個の炭素原子を有するアルキルであり、

30

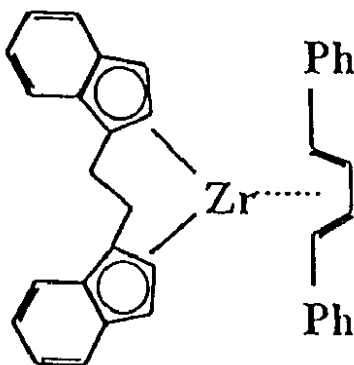
xは1~6である]

を有する単一のメタロセン触媒の存在下に行なわれる請求項33または34に記載のホモポリマーもしくはコポリマー。

【請求項37】

エチレンを、そして共重合の場合はエチレンを3~20個の炭素原子を有する1種もしくはそれ以上の α -オレフィンと、気相でポリマー粒子の流動床を内蔵する単一の反応器で連続的に重合または共重合させることにより得られ、前記重合は次式：

【化 3】



40

を有する単一のメタロセン触媒の存在下に行われる請求項33または34に記載のホモポ

50

リマーもしくはコポリマー。

【請求項 38】

A S T M D - 1 7 0 9 (方法 A) により測定される約 1 0 0 より大～約 2 0 0 0 までの範囲の落槍衝撃値を示す請求項 1、1 0、1 7、2 2、2 5、2 7～3 2 のいずれか一項に記載のコポリマーを含むフィルム。

【請求項 39】

A S T M D - 1 7 0 9 (方法 A) により測定される約 1 0 0 より大～約 2 0 0 0 までの範囲の落槍衝撃値を示し、エチレンと 3～1 0 個の炭素原子を有する α -オレフィンとの 0.910～0.930 の密度、35 の I_{21}/I_2 値、0.9 未満もしくはそれに等しい長鎖分枝 g' 値および 0.6 より大の導関数 $\delta(MS)/\delta(P)$ の数値を有するコポリマーを含むフィルム。

10

【請求項 40】

A S T M D - 1 7 0 9 (方法 A) により測定される約 1 0 0 より大～約 2 0 0 0 までの範囲の落槍衝撃値を示し、エチレンと 3～1 0 個の炭素原子を有する α -オレフィンとの 0.910～0.930 の密度、35 の I_{21}/I_2 値、0.9 未満もしくはそれに等しい長鎖分枝 g' 値、並びに次の関係式

$$\log[\delta(MS)/\delta(P)] = 3.7 \sim 2.4 \log(Ea)$$

を満足させる導関数 $\delta(MS)/\delta(P)$ および流れ活性化エネルギー Ea の数値を有するコポリマーを含むフィルム。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なポリマー、特に広分子量分布と強靱性と向上した処理性とを有する新規なコポリマーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、メタロセン触媒の導入に基づきポリオレフィンコポリマーの製造にて多くの進歩がなされている。メタロセン触媒は、一般に従来のチーグラ触媒よりも高い活性を有するという利点を与え、単一部位の性質である触媒として通常説明されている。その単一部位性のため、メタロセン触媒により製造されるポリオレフィンコポリマーはしばしばその分子構造が極めて均一である。たとえば、従来のチーグラ製造物質と比較し、これらは比較的狭い分子量分布(MWD)および狭い単鎖分枝分布(SCBD)を有する。メタロセン生成物の或る種の性質は狭いMWDにより向上されるが、しばしばこれら物質を有用な物品およびフィルムまで処理する際にチーグラ製造物質と比べ困難に遭遇する。さらに、メタロセン製造物質のSCBDにおける均一性は或る種の構造体を容易には得ることを可能にしない。

30

【0003】

処理性を向上させる手法は長鎖分枝(LCB)を含ませることであり、これは有利な性質を損傷することなく処理性を向上させる観点から特に望ましい。特許文献1-5：米国特許第5,272,236号；第5,278,272号；第5,380,810号およびE

40

【0004】

他の手法は、フィルムもしくは物品まで加工する前にポリマーにポリマー処理助剤を添加することである。これは余計な処理を必要とし、高価となる。

【0005】

この問題に対する異なる手法は個々のポリマー物質の配合物もしくは混合物である組成物を作成することであり、その目的は処理問題を最小化しながら所定成分の有利な性質を最大化させることにある。これは生成される物質のコストを増大させる余計な処理を必要とする〔特許文献6-13：米国特許第4,598,128号；第4,547,551号；

50

第 5, 408, 004 号; 第 5, 382, 630 号; 第 5, 383, 631 号; および第 5, 326, 602 号; 並びに WO 94 / 22948 号および WO 95 / 25141 号 (典型的な配合物に関する)]。

【0006】

処理問題の解決策を与えると共に SCBD を変化させる他の方法は、材料をたとえば一連の反応器におけるような異なる反応器条件下で一連の重合により製造する各種のカスケード過程の開発であった。実質的に、配合物に或る程度類似する物質が、たとえば分子量分布のような各種の物理的性質の 1 つより多い様相で製造される。優秀な処理特性を有するポリオレフィン組成物をこのように作成しうが、これら方法は単一反応器の使用に比べ高価かつ複雑である。興味ある方法が特許文献 14 - 17 : 米国特許第 5, 442, 018 号、WO 95 / 26990 号、WO 95 / 07942 号および WO 95 / 10548 号に開示されている。

10

【0007】

処理性を改善すると共に SCBD を変化させる他の有力可能な手法は多成分触媒を使用することであった。或る種の場合、同一の支持体にメタロセン触媒と慣用のチーグラ-ナッタ触媒とを有する触媒がマルチモダル物質を製造すべく使用される。他の場合、2 種のメタロセン触媒がポリオレフィン重合に使用されている。異なる分子量の各成分および組成物は、単一群の重合条件下で操作される単一反応器で製造される。この手法は、処理制御および触媒作成の観点から困難である。興味ある触媒性が特許文献 18 - 19 : WO 95 / 11264 号および EP 676, 418 号に開示されている。

20

【0008】

特許文献 20 : WO 96 / 04290 号は、エチレンコポリマーを作成する本発明の好適メタロセン錯体の使用を教示している。特に、その例 44 および 45 は気相技術を用いるポリマーの製造を教示している。その各例はバッチ方式における 1 時間もしくはそれ未満での操作のみを記載しており、初期ポリマー床組成の詳細については示していない。

【0009】

特許文献 21 - 22 : US 5462999 号および US 5405922 号は、シリカ支持メタロセン触媒を用いる気相でのエチレンコポリマーの製造を教示している。しかしながら、これら例に従って製造される生成物は長鎖分枝を含まず、特に本発明にて開示するパラメータ $\delta(MS) / \delta(P)$ および $\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ よりも低い数値を有する。

30

【0010】

特許文献 23 : EP 676421 号も、支持メタロセン触媒を用いる気相でのコポリマーの製造を教示している。この EP 特許の各例で製造される生成物も一般に本発明に開示するパラメータ $\delta(MS) / \delta(P)$ および $\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ よりも低い数値を有する。

【0011】

特許文献 24 - 25 : EP 452920 号および EP 495099 号は、メタロセン触媒を用いるエチレンコポリマーの製造につき教示している。この場合も、そこに含まれる各例は下記する所望特性の幾つかもしくは全部を含む生成物を生成しない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献 1】 米国特許第 5, 272, 236 号

【特許文献 2】 米国特許第 5, 278, 272 号

【特許文献 3】 米国特許第 5, 380, 810 号

【特許文献 4】 EP 659, 773 号

【特許文献 5】 EP 676, 421 号

【特許文献 6】 米国特許第 4, 598, 128 号

【特許文献 7】 米国特許第 4, 547, 551 号

50

【特許文献 8】米国特許第 5, 408, 004 号
 【特許文献 9】米国特許第 5, 382, 630 号
 【特許文献 10】米国特許第 5, 383, 631 号
 【特許文献 11】米国特許第 5, 326, 602 号
 【特許文献 12】WO 94 / 22948 号
 【特許文献 13】WO 95 / 25141 号
 【特許文献 14】米国特許第 5, 442, 018 号
 【特許文献 15】WO 95 / 26990 号
 【特許文献 16】WO 95 / 07942 号
 【特許文献 17】WO 95 / 10548 号
 【特許文献 18】WO 95 / 11264 号
 【特許文献 19】EP 676, 418 号
 【特許文献 20】WO 96 / 04290 号
 【特許文献 21】米国特許第 5462999 号
 【特許文献 22】米国特許第 5405922 号
 【特許文献 23】EP 676421 号
 【特許文献 24】EP 452920 号
 【特許文献 25】EP 495099 号

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0013】

極めて処理容易であると共に好ましくは単一の反応器を用いる重合法で好ましくは支持された単一メタロセン触媒系を用い、好ましくは気相にて半連続的または好ましくは単一群の反応器条件下で連続的に操作して製造されるポリオレフィンコポリマー組成物を製造することが望ましい。

【0014】

さらに、高分枝低密度ポリエチレン (LDPE) と同様な処理性および衝撃強度を有するポリマーを製造することも望ましい。

【0015】

さらに低密度ポリエチレンフィルム用途にて使用するのに適する上記性質を持ったポリマーを製造することも極めて望ましい。

30

【課題を解決するための手段】

【0016】

今回、向上した処理性を有すると共に特定の溶融強度特性を有するエチレンと α - オレフィンとのコポリマーを製造しうることが判明した。この種のコポリマーは有利には単一の気相流動床反応器を用い単一のメタロセン触媒系を使用して製造される。

【0017】

従って、本発明の第 1 面によれば、エチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α - オレフィンとのコポリマーにおいて：(a) 0.9 未満もしくはそれに等しい長鎖分枝 g' 値と、(b) 0.6 より大の導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ の数値 [ここで MS は cN におけるコポリマーの溶融強度であり、P は MPa で表した (単位の) コポリマーの押出圧力である] とを有することを特徴とするコポリマーが提供される。

40

【0018】

本発明の第 2 面においては、エチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α - オレフィンとのコポリマーにおいて：(a) 0.9 未満もしくはそれに等しい長鎖分枝 g' 値と、(b) 7.5 より大の導関数 $\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ の数値 [ここで MS は cN で表したコポリマーの溶融強度であり、 γ は 秒^{-1} で表したコポリマーの剪断速度である] とを有することを特徴とするコポリマーが提供される。

【0019】

さらに本発明によれば：(a) 0.6 より大の導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ の数値と、

50

(b) コポリマーの場合は 8 未満およびホモポリマーの場合は 6 未満の M_w / M_n 値 [ここで MS は cN で表したコポリマーもしくはホモポリマーの溶融強度であり、 P は MPa で表したコポリマーもしくはホモポリマーの押出圧力であり、 M_w / M_n はゲル透過クロマトグラフィーにより測定されるコポリマーもしくはホモポリマーの重量平均分子量と数平均分子量との比である] とを有することを特徴とするエチレンのホモポリマーまたはエチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α -オレフィンとのコポリマーが提供される。

【0020】

導関数値 $\delta(MS) / \delta(P)$ は好ましくは 0.75、より好ましくは 0.8 である。

10

【0021】

ここに記載した本発明の他面においては：(a) 7.5 より大の導関数 $\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ の数値と、(b) 6.5 未満の M_w / M_n 値 [MS は cN で表したコポリマーの溶融強度であり、 γ は 秒^{-1} で表したコポリマーの剪断速度であり、 M_w / M_n はゲル透過クロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量と数平均分子量との比である] とを有することを特徴とするエチレンのホモポリマーまたはエチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α -オレフィンとのコポリマーが提供される。

【0022】

他面において本発明は、エチレンのホモポリマーまたはエチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α -オレフィンとのコポリマーであり、前記ホモポリマーもしくはコポリマーは約 0.6 ~ 約 0.9 の長鎖分枝 g' 値を有する。この面の本発明のホモポリマーおよびコポリマーは (a) 0.6 より大の導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ の数値、または (b) 7.5 より大の導関数値 $\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ の数値のいずれかまたは両者を有することもでき、ここで MS は cN で表したコポリマーの溶融強度であり、 P は MPa で表したコポリマーの押出圧力であり、 γ は 秒^{-1} で表したコポリマーの剪断速度である。

20

【発明の効果】

【0023】

上記した本発明のホモポリマーおよびコポリマーは、産業用途につき処理する場合相当な速度の利点を示す。すなわち、現在まで知られた生成物と比べ、本発明のホモポリマーおよびコポリマーは従来公知の同等なメルトインデックスを有するポリマーよりも低い溶融圧力および低い動力消費にて一層低い溶融温度で処理することができる。代案として、同じ外部条件につき一層高い処理量を達成することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図 1】190 における押出し圧力に伴う溶融強度 (MS) の変動を示す説明図である。

【図 2】190 における剪断速度に伴う溶融強度 (MS) の変動を示す説明図である。

【図 3】190 におけるメルトフロー速度 (2.16 kg) に伴う $\delta(MS) / \delta(P)$ の変動を示す説明図である。

40

【図 4】190 におけるメルトフロー速度 (2.16 kg) に伴う $\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ の変動を示す説明図である。

【図 5】190 における M_w / M_n に伴う $\delta(MS) / \delta(P)$ の変動を示す説明図である。

【図 6】190 における M_w / M_n に伴う $\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ の変動を示す説明図である。

【図 7】190 における長鎖分枝パラメータ g' に伴う $\delta(MS) / \delta(P)$ の変動を示す説明図である。

【図 8】190 における長鎖分枝パラメータ g' に伴う $\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ の変動を示す説明図である。

50

【図 9】190 における流れ活性化エネルギー (E_a) に伴う $\delta(MS) / \delta(P)$ の変動を示す説明図である。

【図 10】190 における流れ活性化エネルギー (E_a) に伴う $\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ の変動を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

長鎖分枝パラメータ g' は、オンライン粘度測定データにおけるゲル透過クロマトグラフィーデータ (GPC) から計算することができる。

【0026】

本発明は長鎖分枝を有するホモポリマーおよびコポリマーのみに全特徴を限定するものではないが、本発明のホモポリマーおよびコポリマーは全てこの特徴を有することが好ましい。この種の場合、本発明の全コポリマーにつき長鎖分枝パラメータ g' の数値は 0.9 未満、好ましくは 0.8 未満、或いは好ましくは 0.5 より大とすべきである。好ましくはパラメータは約 0.5 ~ 約 0.9 の範囲、好ましくは 0.55 ~ 0.85 の範囲、より好ましくは約 0.6 ~ 約 0.8 の範囲、特に好ましくは 0.65 ~ 0.8 の範囲にある。ホモポリマーにつき g' パラメータは約 0.6 ~ 約 0.9、より好ましくは 0.6 ~ 0.8、特に好ましくは 0.65 ~ 0.8 の範囲とすべきである。

10

【0027】

溶融強度 (MS)、押出圧力 (P) および剪断速度 (γ) パラメータに関する限り、ポリマーにつきこれらを測定する方法は当業者に周知されている。 MS パラメータを測定することにより、たとえば 2 つの導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ および $\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ を計算しうるグラフ上の関係を作成することができる。500 / S の剪断速度における溶融強度 MS および押出圧力もこのようにして計算することができる。本発明はその全特徴にてこれら導関数のいずれか或いは両者が臨界パラメータであるホモポリマーおよびコポリマーのみに限定されるものではないが、本発明のホモポリマーおよびコポリマーは全て次の数字的制約の少なくとも 1 つ、好ましくは両者を満たすことが好ましい。導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ に関する限り、これは 0.6 より大、望ましくは 0.65 より大、より望ましくは 0.7 より大、特に望ましくは 0.80 より大とすべきである。好ましくは導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ の数値は 0.6 より大 ~ 1.5 未満の範囲、より好ましくは 0.65 ~ 1.4 未満、一層好ましくは 0.7 ~ 1.3、特に好ましくは 0.8 ~ 1.2 の範囲とすべきである。

20

30

【0028】

導関数 $\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ は 7.5 より大、望ましくは 7.75 もしくはそれより大、より望ましくは 8.0 もしくはそれより大とすべきである。好ましくは、この導関数の数値は 7.5 より大 ~ 15.0 の範囲、より好ましくは 7.75 ~ 13.0、特に好ましくは 8.0 ~ 12.0 の範囲にある。

【0029】

本発明によるコポリマーは、動的レオメトリーにより測定される活性化エネルギー E_a に関し規定することもできる。すなわち本発明の他面によれば、エチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α -オレフィンとのコポリマーであって：

40

- (a) 40 kJ/mol より大もしくはそれに等しい数値の活性化エネルギー E_a と、
- (b) 0.6 より大の導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ の数値 [ここで MS は cN で表したコポリマーの溶融強度であり、 P は MPa で表したコポリマーの押出圧力である] とを有するコポリマーが提供される。 E_a は動的レオメトリーにより測定される。

【0030】

好ましくは導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ の数値は 0.65 より大、特に好ましくは 0.75 より大である。

【0031】

導関数は関係式

$$0.65 \leq \delta(MS) / \delta(P) \leq 1.4$$

50

好ましくは

$$0.7 \leq \delta(MS) / \delta(P) \leq 1.2$$

により示すこともできる。

【0032】

さらに本発明の他面においては：

(a) 40 kJ/mol より大もしくはそれに等しい数値の活性化エネルギー E_a と、

(b) 7.5 より大の導関数 $\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ の数値 [ここで MS は cN で表したコポリマーの溶融強度であり、 γ は 秒^{-1} で表したコポリマーの剪断速度である] とを有するエチレンと $3 \sim 20$ 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α -オレフィンとのコポリマーも提供される。 E_a は動的レオメトリーにより測定される。

10

【0033】

好ましくは導関数 $\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ の数値は 7.5 より大、特に好ましくは 8.0 より大である。

【0034】

導関数は関係式

$$8.0 \leq \delta(MS) / \delta(\log \gamma) \leq 12$$

【0035】

たとえばフィルム処理における通常のポリマー押し出しにおいては、処理量割合は一般に高く、対応の剪断速度は $500 / s$ の領域またはそれより大であると予想される。毛細管レオメータおよびレオテンの両者を用い $500 / s$ の剪断速度にて測定される剪断粘度 η ($500 / s$)、押出圧力 P ($500 / s$) および溶融強度 MS ($500 / s$) が、ポリマーの処理性を特性化すべく使用されている (表 2)。

20

本発明はその全特徴にこれらパラメータが臨界的であるホモポリマーおよびコポリマーのみに限定されないが、本発明のホモポリマーおよびコポリマーは全て $13 cN$ より大、望ましくは $15 cN$ より大、より望ましくは $16 cN$ もしくはそれより大の MS ($500 / s$) を有し、 P ($500 / s$) 値は $19 MPa$ 未満もしくはそれに等しく、望ましくは $18 MPa$ もしくはそれ未満、より望ましくは $17.5 MPa$ もしくはそれ未満とすべきであり、 η ($500 / s$) は $430 Pa \cdot s$ 未満もしくはそれに等しく、望ましくは $400 Pa \cdot s$ もしくはそれ未満、より望ましくは $300 Pa \cdot s$ もしくはそれ未満とすべきである。

30

【0036】

他面において本発明によれば：

(a) 0.9 未満もしくはそれに等しい長鎖分枝 g' 値と、

(b) 関係式：

$$MS(500/s) > \text{もしくは} = P(500/s) - 4.5$$

$$MS(500/s) > \text{もしくは} = P(500/s) - 4 \text{ (望ましくは)}$$

$$MS(500/s) > \text{もしくは} = P(500/s) - 3.5 \text{ (より望ましくは)}$$

[ここで MS は cN におけるコポリマーの溶融強度であり、 P は MPa におけるコポリマーの押出圧力であり、これらは全てローサンド毛細管レオメータおよびゲットフェルト・レオテンスを用い $500 / s$ の剪断速度で測定される]

40

を満足させる溶融強度 MS ($500 / s$) および押出圧力 P ($500 / s$) とを有するエチレンと $3 \sim 20$ 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α -オレフィンとのコポリマーが提供される。

【0037】

さらに本発明によれば：

(a) 40 kJ/mol より大もしくはそれに等しい数値の活性化エネルギー E_a と、

(b) 次の関係式：

$$MS(500/s) > \text{もしくは} = P(500/s) - 4.5$$

$$MS(500/s) > \text{もしくは} = P(500/s) - 4 \text{ (望ましくは)}$$

$$MS(500/s) > \text{もしくは} = P(500/s) - 3.5 \text{ (より望ましくは)}$$

50

[ここで MS は cN で表したコポリマーの溶融強度であり、 P は MPa で表したコポリマーの押出圧力であり、これらは全てローサンド毛細管レオメータおよびゲットフェルト・レオテンスを用い $500/s$ の剪断速度で測定される]

を満足させる溶融強度 MS ($500/s$) および押出圧力 P ($500/s$) とを有するエチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α -オレフィンとのコポリマーも提供される。 Ea は動的レオメトリーにより測定される。

【0038】

他面において本発明によれば、次の関係式：

(a) MS ($500/s$) $>$ もしくは $= 1.13 (M_w / M_n) + 9.5$ を満足させる溶融強度 MS ($500/s$) および M_w / M_n 値と、

(b) 次の関係式：

MS ($500/s$) $>$ もしくは $= P$ ($500/s$) - 4.5

MS ($500/s$) $>$ もしくは $= P$ ($500/s$) - 4 (望ましくは)

MS ($500/s$) $>$ もしくは $= P$ ($500/s$) - 3.5 (より望ましくは)

[ここで MS は cN で表したコポリマーの溶融強度であり、 P は MPa で表したコポリマーの押出圧力であり、これらは全てローサンド毛細管レオメータおよびゲットフェルト・レオテンスを用いて $500/s$ の剪断速度で測定される]

を満足させる溶融強度 MS ($500/s$) および押出圧力 P ($500/s$) とを有するエチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α -オレフィンとのコポリマーも提供される。 M_w / M_n は、ゲルクロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量と数分子量との比である。

【0039】

他面において本発明によれば：

(a) 次の関係式： MS ($500/s$) $>$ もしくは $= 1.13 (M_w / M_n) + 9.5$ を満足させる溶融強度 MS ($500/s$) および M_w / M_n 値と、

(b) 次の関係式：

MS ($500/s$) $>$ もしくは $= 0.053 \eta$ ($500/s$) - 4.0

MS ($500/s$) $>$ もしくは $= 0.053 \eta$ ($500/s$) - 3.5 (望ましくは)

MS ($500/s$) $>$ もしくは $= 0.053 \eta$ ($500/s$) - 3.0 (より望ましくは)

[ここで MS は cN で表したコポリマーの溶融強度であり、 η は $Pa \cdot s$ (パスカル) で表したコポリマーの剪断粘度であり、これらは全てローサンド毛細管レオメータおよびゲットフェルト・レオテンスを用いて $500/s$ の剪断速度で測定される]

を満足させるよう溶融強度 MS ($500/s$) および剪断粘度 η ($500/s$) とを有するエチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α -オレフィンとのコポリマーが提供される。 M_w / M_n はゲルクロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量と数分子量との比である。

【0040】

パラメータ M_w / M_n は、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n (これらはゲル透過クロマトグラフィーにより得られる) に関する対応数値から計算される。本発明はこのパラメータが臨界的であるホモポリマーおよびコポリマーのみに限定されないが、本発明のホモポリマーおよびコポリマーは全て 8 未満、好ましくは 7 未満、より好ましくは 6.5 未満、特に好ましくは 6 未満の M_w / M_n 値を有することが好ましい。

【0041】

次に本発明のホモポリマーおよびコポリマーの他の特性に関し、これら物質の密度は 0.8 ~ 1.0、好ましくは 0.85 ~ 0.95、特に好ましくは 0.91 ~ 0.93 の範囲とすべきである。標準技術により 2.16 kg の荷重で測定されるポリマーのメルトフロー比は 0.01 ~ 100 dg $\cdot$ min⁻¹ の範囲、より好ましくは 0.1 ~ 10 dg $\cdot$ min⁻¹ の範囲であることが好ましい。典型的には物質の重量平均分子量は 25,000 ~ 500,000、好ましくは 50,000 ~ 250,000、特に好ましくは 80,000

10

20

30

40

50

～ 200, 000 の範囲である。本発明のコポリマーにつき、これらは先駆体モノマーから誘導される 2 ～ 30 重量%、特に好ましくは 5 ～ 20 重量% の単位で構成するのが好ましい。

【0042】

本発明の特に好適なホモポリマーおよびコポリマーは、ユニモダリティーからの種々異なる程度の差を示す分子量分布（ゲル透過クロマトグラフィーにより測定）によって特性化されると思われる。或る種の場合、これら非ユニモダル特性は明瞭なバイモダリティーまたは一層高い程度のもダリティーを示す一層複雑な分布で現れる。この性質は、特に単一の反応環境にて操作される単一部位触媒に関し上記で見られたものである。

【0043】

10

本発明のホモポリマーおよびコポリマーは好適には、単一の反応器にて単一メタロセン触媒系の存在下に所要モノマーを連続重合させて作成される。連続重合という用語は、ホモポリマーおよびコポリマー生成物の連続的もしくは定期的抜き取りと並行して反応器へ各モノマーを連続供給しながら少なくとも顕著な時間にわたり操作される方法を意味する。好ましくは連続重合は気相にて高められた温度でポリマー粒子の流動床の存在下に行われ、流動床を内蔵する反応器の入口と出口とを連結するループの周囲に未反応モノマーを連続循環させる。2 種の可能な手法の例が EP 89961 号、US 5352794 号および US 5541270 号（これらの内容を参考のためここに引用する）に記載されている。EP 699213 号も可能な手法を示し、ここでもこの公報を参考のため引用する。メタロセン触媒系はメタロセン錯体と活性化用助触媒とからなり、気相法の場合は好ましくは不活性キャリア（たとえばシリカ）に支持される。触媒系は必要に応じ予備重合させ、かつ/またはたとえばアルミニウムアルキルのような第 III a 族金属アルキル掃去剤の存在下で用いることができる。

20

【0044】

本発明のホモポリマーおよびコポリマーを作成すべく使用しうる適するメタロセン錯体は、1 ～ 3 個の η^5 結合シクロペンタジエニル、インデニルもしくはフルオレニルリガンドを有する第 IV B 族（すなわちチタン族）の有機金属錯体からなっている。これらリガンドは未置換またはその炭素原子の 1 個もしくはそれ以上に限定はしないが 1 ～ 10 個の炭素原子を有するアルキル基を包含する置換基で置換することができ、最も好適なメタロセン錯体はシクロペンタジエニル、インデニルおよびフルオレニルリガンドの少なくとも 2 個が二価の架橋基、たとえば 1 ～ 8 個の炭素原子を有するアルキレン基または対応のシリレン、ゲルマニレン、誘導基により互いに接続されたものである。これらアルキレン、シリレンおよびゲルマニレン基は炭素および珪素骨格にて置換することができる。代案として架橋は二価のホスフィンもしくはアミノ基を用いて行うこともでき、それぞれの第 3 電子価は 1 ～ 8 個の炭素原子を有するアルキル基またはフェニル（置換もしくは未置換）によって満たされる。

30

【0045】

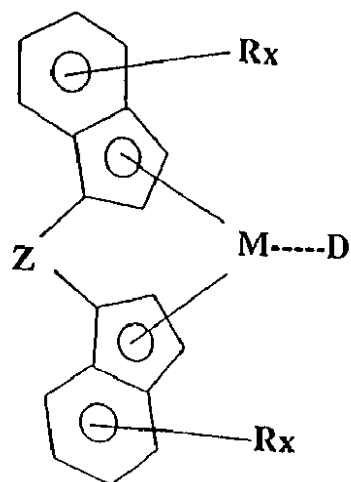
この種の錯体におけるインデニルもしくはフルオレニルリガンドはその水素化誘導体の形態とすることもできる。

【0046】

40

最も好適なメタロセン錯体は次の一般式：

【化 1】



10

20

30

40

50

[式中、 M はチタン、ジルコニウムもしくはハフニウムであり、
 D は必要に応じ1個もしくはそれ以上のヒドロカルビル基、シリル基、ヒドロカルビルシリル基、シリルヒドロカルビル基またはその混合物で置換された安定な共役ジエンであり
 或いはルイス塩基官能価を有することもでき、前記 D は4～40個の非水素原子を有すると共に M と一緒に π -錯体を形成し、
 Z は1～20個の炭素原子を有するアルキレン基またはジアルキルシリル-もしくはゲルマニル基またはアルキルホスフィンもしくはアミノ基からなる架橋基であり、
 R は水素または1～10個の炭素原子を有するアルキルであり、
 x は1～6である]
 を有するものである。

【0047】

この群における最も好適なメタロセン錯体は、 X -線回折もしくはNMRにより証明されるように、 D リガンドが η^3 様式で M 原子に π -結合したものである。この種のメタロセン錯体は+2酸化状態にある M 原子により特性化される。

【0048】

好適錯体は、 M がジルコニウムであると共に Z がエチレン(CH_2CH_2)であるものである。

【0049】

D リガンドは特に好ましくは次の群から選択される： $s-trans-\eta^4$ 、4-ジフェニル-1,3-ブタジエン； $s-trans-\eta^4$ -3-メチル-1,3-ペンタジエン； $s-trans-\eta^4$ -1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン； $s-trans-\eta^4$ -2,4-ヘキサジエン； $s-trans-\eta^4$ -1,4-ジトリル-1,3-ブタジエン； $s-trans-\eta^4$ -1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン； $s-cis-\eta^4$ -1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン； $s-cis-\eta^4$ -3-メチル-1,3-ペンタジエン； $s-cis-\eta^4$ -2,4-ヘキサジエン； $s-cis-\eta^4$ -1,3-ペンタジエン； $s-cis-\eta^4$ -1,4-ジトリル-1,3-ブタジエン；および $s-cis-\eta^4$ -1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン。

(前記 $s-cis$ ジエン基は金属と共にここに規定したように π -錯体を形成する)。

【0050】

外部置換ジエンと特に1,4-ジフェニル置換ブタジエンが特に適している。

【0051】

これら錯体の作成についてはWO96/04290号に広範に記載されており、この公報も本発明で使用する適する代表例を挙げている。

【 0 0 5 2 】

ジエン基 D がルイス塩基官能価を有する場合、これは次の群から選択することができる：

- NR₂、- PR₂、- AsR₂、- OR、- SR

【 0 0 5 3 】

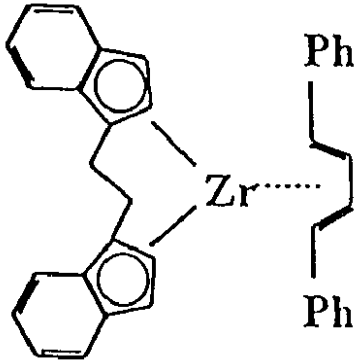
この種類の特に好適なジエンはジアルキルアミノフェニル置換ジエン、たとえば 1 - フェニル - 4 (N , N¹ - ジエチルアミノフェニル) 1 , 3 - ブタジエンである。

【 0 0 5 4 】

最も好適な錯体はエチレンビス (インデニル) ジルコニウム (I I) 1 , 4 - ジフェニルブタジエンであって、次式：

【 化 2 】

10



20

を有する。

【 0 0 5 5 】

さらに水素化同族体、すなわちエチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウム (I I) 1 , 4 - ジフェニルブタジエンも好適である。

【 0 0 5 6 】

上記メタロセン錯体と共に使用するのに適する活性化用助触媒は好ましくはトリ (ヒドロカルビル) ボラン、特にトリアルキルボランもしくはトリアリールボランである。最も好適な助触媒は過弗素化トリ (アリール) 硼素化合物、最も好ましくはトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランである。他の活性化剤は、プロトンを経メタロセン錯体におけるリガンドの 1 種に供給しうるブレンステッド酸であるカチオンの硼酸塩を包含する。これら両種類の活性化剤の有力な範囲は W O 9 6 / 0 4 2 9 0 号 (参考のためここに引用する) に示されている。

30

【 0 0 5 7 】

本発明のメタロセン錯体と共に使用するのに適する他の種類の活性化剤は、(A) カチオンとアニオン (ここでアニオンは活性水素を有する成分からなる少なくとも 1 個の置換基を有する) とからなるイオン性化合物と、(B) 金属もしくはメタロイドが周期律表第 1 ~ 1 4 族からのものである有機金属もしくはメタロイド化合物との反応生成物である。

【 0 0 5 8 】

この種類の適する活性化剤は W O 9 8 / 2 7 1 1 9 号 (参考のためここに引用する) に記載されている。

40

【 0 0 5 9 】

この種類の特に好適な活性化剤は、アルキルアンモニウムトリス (ペンタフルオロフェニル) 4 - (ヒドロキシフェニル) ボレートとトリアルキルアミンとから得られる反応生成物である。たとえば好適活性化剤は、ビス (水素化タロウアルキル) メチルアンモニウムトリス (ペンタフルオロフェニル) (4 - ヒドロキシフェニル) ボレートとトリエチルアミンとの反応生成物である。

【 0 0 6 0 】

本発明の方法にて使用されるメタロセン錯体と活性化剤とのモル比は 1 : 1 0 0 0 0 ~ 1 0 0 : 1 の範囲とすることができる。好適範囲は 1 : 5 0 0 0 ~ 1 0 : 1、特に好ましく

50

は 1 : 10 ~ 10 : 1 である。

【 0 0 6 1 】

本発明に使用するのに適するメタロセン触媒系は特に好適には支持される。典型的には、支持体は任意の有機もしくは無機不活性固体とすることができる。しかしながら、たとえばタルク、無機酸化物のような特に多孔質の支持体、並びに触媒反応にて周知の利点を有するたとえばポリオレフィンのような樹脂状支持材料が好適である。使用しうる適する無機酸化物材料はたとえばシリカ、アルミナ、シリカ - アルミナおよびその混合物のような第 2、13、14 もしくは 15 族金属の酸化物を包含する。単独で或いはシリカ、アルミナもしくはシリカ - アルミナと組み合わせて使用しうる他の無機酸化物はマグネシア、チタニアもしくはジルコニアである。他の適する支持体材料、たとえば微細なポリオレフィン（たとえばポリエチレン）を用いることもできる。

10

【 0 0 6 2 】

本発明の方法により支持触媒と共に使用するのに最も適する支持物質はシリカである。適するシリカはクロスフィールド E S 7 0 およびダビッドソン 9 4 8 シリカを包含する。

【 0 0 6 3 】

シリカは使用前に乾燥させるのが好適であり、これは典型的にはたとえば 200 ~ 850 の高められた温度で加熱して行われる。

【 0 0 6 4 】

他面において本発明のエチレンのホモポリマーまたはエチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α - オレフィンとのコポリマーは、メタロセン錯体と活性化用助触媒（この活性化用助触媒はアルキルアルミノキサン、たとえばメチルアルミノキサン（MAO）でない）とからなる単一のメタロセン触媒の存在下に作成することができる。

20

【 0 0 6 5 】

この種の場合、

（ a ） 0 . 9 未満もしくはそれに等しい長鎖分枝 g' 値と、

（ b ） 次の関係式：

$$\log [\delta (MS) / \delta (\log \gamma)] = 0.6 \log (M_w / M_n) + 0.3$$

[式中、 M_w / M_n はゲルクロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量と数分子量との比である]

30

を満足させる導関数 $\delta (MS) / \delta (\log \gamma)$ および M_w / M_n の数値とを有するエチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α - オレフィンとのコポリマーが提供される。

【 0 0 6 6 】

この種のポリマーは：

（ a ） 0 . 9 未満もしくはそれに等しい長鎖分枝 g' 値と、

（ b ） 次の関係式： $\delta (MS) / \delta (P) = 0.12 M_w / M_n$

[式中、 M_w / M_n はゲルクロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量と数分子量との比である]

を満足させる導関数 $\delta (MS) / \delta (P)$ および M_w / M_n の数値とにより規定することができる。

40

【 0 0 6 7 】

さらに、これらポリマーは流れ活性化エネルギー E_a に関し次のように規定することもできる：（ a ） 40 kJ / モルより大もしくはそれに等しい数値の流れ活性化エネルギー E_a 、および（ b ） 次の関係式：

$$\log [\delta (MS) / \delta (\log \gamma)] = 0.6 \log (M_w / M_n) + 0.3$$

[式中、 M_w / M_n はゲルクロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量と数分子量との比である]

を満足させる導関数 $\delta (MS) / \delta (\log \gamma)$ および M_w / M_n の数値。 E_a は動的レオメトリーにより測定される。

50

代案として、これらポリマーは：

(a) 40 kJ / モルより大もしくはそれに等しい数値の流れ活性化エネルギー E_a 、および

(b) 次の関係式：

$$\delta(MS) / \delta(P) = 0.12 M_w / M_n$$

[式中、 M_w / M_n はゲルクロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量と数分子量との比である]

を満足させる導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ および M_w / M_n の数値により規定することもできる。

【0068】

10

ポリマーは：

(a) 0.9 未満もしくはそれに等しい長鎖分枝 g' 値と、

(b) 次の関係式：

$$\log[\delta(MS) / \delta(P)] = 3.7 \sim 2.4 \log(E_a)$$

[式中、 E_a は動的レオメトリーにより測定される]

を満足させる導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ および流れ活性化エネルギー E_a の数値とにより規定することができる。

【0069】

この種のポリマーは：

(a) 0.9 未満もしくはそれに等しい長鎖分枝 g' 値と、

20

(b) 関係式：

$$\log[\delta(MS) / \delta(\log \gamma)] = 2.75 \sim 1.25 \log(E_a)$$

[式中、 E_a は動的レオメトリーにより測定される]

を満足させる導関数 $\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ および流れ活性化エネルギー E_a の数値とにより規定することもできる。

【0070】

本発明のコポリマーはエチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α -オレフィンとのコポリマーである。好ましくは α -オレフィンは 3 ~ 10 個の炭素原子、特に好ましくは 3 ~ 8 個の炭素原子を有する。最も好適な α -オレフィンの例は 1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンを包含する。エチレンと 1-ヘキセンもしくは 4-メチル-1-ペンテンとのコポリマーが特に適している。

30

【0071】

本発明の新規なポリマーから作成される加工物品は、慣用のポリオレフィン処理技術を用いて作成することができる。この種類の適する物品はフィルム（たとえば流延、吹込みなど）、繊維および成形物品（たとえば射出成形、吹込み成形もしくは回転成形法を用いて作成される）を包含する。

【0072】

他の有用な組成物も可能であって、本発明の新規なポリマーと少なくとも 1 種の他の天然もしくは合成ポリマーとで構成される。この種の組成物は慣用方法、たとえば乾式配合により形成させることができる。他の適する処理技術を用いて本発明の新規なポリマーからなるこの種の組成物を作成することもできる。

40

【0073】

本発明の新規なポリマーは好適にはフィルムの製造につき使用することができ、フィルム特性の詳細については以下の例に示す。

【0074】

特に、本発明の新規なポリマーは ASTM D 1709（方法 A）により測定して 100 より大 ~ 約 2000 までの落槍衝撃値を有するフィルムを作成すべく使用することができる。この種のフィルムは、0.910 ~ 0.930 の密度と 35 の I_{21} / I_2 値と 0.9 未満もしくはそれに等しい長鎖分枝 g' 値とを有する本発明のコポリマーで構成される。さらにコポリマーは上記に詳細に規定した溶融強度特性をも示す。

50

【 0 0 7 5 】

特に、これらは > 0.6 の導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ の数値を示す。或いは、これらは式 $\log[\delta(MS) / \delta(P)] = 3.7 \sim 2.4 \log E_a$ の導関数 $\delta(MS) / \delta(P)$ および流れ活性化エネルギー E_a の数値をも示すこともできる。この種のポリマーはさらに 40 の流れ活性化 E_a をも示す。

【 0 0 7 6 】

以下、本発明によるコポリマーの作成および市販入手しうる従来技術の物質との比較を示す実施例および図面を参照して本発明をさらに説明する。

【 0 0 7 7 】

表 2 は、本発明による 7 種の実施例の該当する物理的情報の範囲、並びに 11 種の市販入手しうる或いは代表的な従来技術の物質の例を示す。

10

【 0 0 7 8 】

「エクシード」、「アフィニティー」および「ダウレックス」と言う各用語は登録商標であり、ここではそのまま記載する。アフィニティー FM1570、エクシード ML27MAX、エクシード 350D60、ダウレックス 2045、NTA 101、LL7206AF、LL7209AA、LD5320AA、LD5310AA およびボレアリス LE6592 は全て市販製品であって、その供給源は当業者に公知である。EBI/Zr(IV)/MAO は EP676421 号により製造された実験材料である。

【 0 0 7 9 】

本発明の新規なポリマーを特性化すると共に前記ポリマーを従来技術の市販物質と比較すべく次の分析手順を用いた。

20

【 0 0 8 0 】

1. 流動学的特性化1.1 毛細管レオメトリー

ポリマーの剪断毛細管粘度を、2 個の 1.0 mm 直径のダイを備えたローサンド RH7 ツインボア毛細管レオメータを用いて 190° にて測定した：一方のダイは 16 mm のダイ長さを有するのに対し、他方は 0.25 mm の（ゼロ）ダイ長さを有する。両ダイへのダイ入口角度は 190° である。全データはダイ入口および出口圧力の作用につき修正（バグレー修正）および非ニュートン流動の作用につき修正（ラビノウィッチ修正）する。 $500 / \text{s}$ の剪断速度における剪断粘度 $\eta(500 / \text{s})$ を次いで、修正された流動曲線から抽出する。

30

【 0 0 8 1 】

1.2 レオテンス・エクステンショナル・レオメトリー

ポリマーの溶融強度は、ローサンド RH7 毛細管レオメータと組み合わせてゲットフェルト・レオテンス・エクステンショナル・レオメータを用い、 190° にて測定する。これは、ポリマーを直径 1.5 mm および長さ 30 mm のダイを介し 90° の入口角度にて一定圧力（P）で押し出して得られる。

【 0 0 8 2 】

所定の押出圧力を選択した後、毛細管レオメータのピストンを、レオメータの一定圧力システムを用いて圧力を一定に維持するのに十分な速度にて 15 mm 直径のバレルに移動させる。次いで所定押出圧力につき名目壁部剪断速度（ $\dot{\gamma}$ ）を選択圧力におけるポリマーにつき算出することができる。押出物を 1 対の歯車で加速速度（V）にて抜き取る。加速は試験下のポリマーの流れ特性に応じ $0.12 \sim 1.2 \text{ cm/s}^2$ の範囲である。押出物が受ける延伸力（F）をトランスジューサで測定すると共に、延伸速度と一緒にチャートレコーダに記録する。破断点の最大力を一定押出圧力（P）における或いはその対応押出速度（ $\dot{\gamma}$ ）における溶融強度（MS）として規定する。3 種もしくは 4 種の押出圧力（6、8、12、16 MPa）を典型的には、その流れ特性に応じ各ポリマーにつき選択する。各押出圧力につき、少なくとも 3 回の MS 測定を行い、次いで平均 MS 値を得る。

40

【 0 0 8 3 】

各ポリマーにつき押出圧力および剪断速度依存の溶融強度 $\delta(MS) / \delta(P)$ および δ

50

(MS) / δ (log y) を、それぞれ圧力および剪断速度に対する平均 MS のプロットの傾斜 (最小二乗法ライン適合による) から演算する。それぞれ 500 / s の剪断速度における溶融強度および押出圧力、(MS) (500 / s)、(P) (500 / s) をもこれらプロットから演算する (図 1 ~ 2 参照)。

【0084】

1.3 メルトフロー速度 (2.16 kg)

各ポリマーのメルトフロー速度 (MFR) を ISO 1133 (1991) および BS 2782: PART 720A (1979) の各手順に一致する条件下で測定した。直径 2.095 mm のダイを介し 190 の温度にて 600 秒間にわたり 2.16 kg の標準荷重の下で押し出されたポリマーの重量を記録する。

10

【0085】

2. 分子構造の特性化

各種の技術 (たとえば ^{13}C NMR、GPC / LALLS、GPC / 固有粘度数、GPC / オンライン粘度測定および流動学的流れ活性化エネルギーなど) を、ポリマーにおける長鎖分枝の存在を示すべく開発した。

【0086】

2.1 分子量分布 (M_w / M_n) および長鎖分枝 (LCB) 測定 (GPC / オンライン粘度測定による)

分子量分布を、ウォーターズ 150CV を用いるゲル透過クロマトグラフィー / オンライン粘度測定 (GPC / OL V) により測定した。行った方法は J. レセック等により記載された刊行物、ジャーナル・オブ・リキッド・クロマトグラフィー、第 17 巻、第 1029 頁 (1994) に基づいた。当業者には周知されているように、この技術は分子量の関数としての長鎖分枝 (LCB) 含有量の推定を与えうる。炭素原子 1000 個当たりの長鎖分枝の個数としてデータを翻訳しうるが、代案手法はデータを測定固有粘度数と同じ分子量を有する線状ポリマーの固有粘度数との比であるパラメータ g' として翻訳することである。線状分子は 1 の g' を示す一方、1 未満の数値は LCB の存在を示す。常に LCB 測定の信頼性は、単独の方法に依存せずに数種の技術からの結果を組み合わせることで著しく強化することができる。

20

【0087】

g' の平均値を方程式 $\langle g' \rangle_{LCB} = [\eta] / [\eta]_{lin}$ [ここで $[\eta] = \sum (w_i [\eta]_i)$ および $[\eta]_{lin} = \sum (w_i [\eta]_{i,lin})$ であり、 w_i は重量フラクションであり、 $[\eta]_i$ は長鎖分枝ポリマーフラクションの測定固有粘度数であり、 $[\eta]_{i,lin}$ は各スライスにつき同じ分子量を有する均等線状ポリマーの固有粘度数であり、これらは全て GPC / OL V 実験のスライスデータから計算される]

30

から計算した。信頼しうる $[\eta]_i$ の測定を行いうる分子量の範囲にわたり平均化を行った。データは、単鎖分枝に基づき g' への寄与につき修正しなかった。LCB につき修正した分子量分布および LCB につき修正した分子量平均値は通常の方法で計算した。LCB を含まないことが知られたポリマーの幾つかの分析につき、オンライン粘度計は使用せず、未修正のデータを記録し、これらについての $\langle g' \rangle_{LCB}$ 値は報告がない。

40

【0088】

流れ活性化エネルギー (Ea) 測定

動的モードにおける直径 25 mm 平行プレートを備えたレオメトリックス RDS - 2 にて流動学的測定を行った。2 回の歪みスイープ (SS) 実験を最初に行って、全頻度 (たとえば 0.01 ~ 100 ラド / s) および温度 (たとえば 170 ~ 210) の範囲にわたるトランスジューサの全尺度 (2000 g - cm) の 10 % より大であるトルクシグナルを発生する線状粘弾性歪みを測定した。最初の SS 実験は、0.1 ラド / s の低印加頻度で最高試験温度 (たとえば 210) にて行った。この試験を用いて、低頻度におけるトルクの感度を決定する。第 2 の実験は、100 ラド / s の高印加頻度で最低試験温度 (たとえば 170) にて行った。これは、選択的に加えた歪みがポリマーの線状粘弾性領域に充分入って振動流動学測定が試験に際しポリマーに構造的変化を誘発させないよう確保

50

することである。この手順を全試料につき行った。

【0089】

次いで全ポリマーのバルク動的レオロジー特性（たとえば G' 、 G'' および η^* ）を 170、190 および 210 にて測定した。各温度につき、上記手順により充分決定される一定剪断歪みにおける角度剪断頻度（100 ~ 0.01 ラド / s）の関数として走査を行った。

【0090】

次いで動的レオロジーデータを、レオメトリックス RHIOS V4.4 ソフトウェアを用いて解析した。時間 - 温度（ $t - T$ ）重なりおよびアレニウス方程式 $a_T = \exp(E_a / kT)$ （ E_a / kT）[これはシフトファクター（ a_T ）を E_a に関連づける] による流れ活性化エネルギー（ E_a ）の決定につき次の条件を選択した：

流動学的パラメータ： $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$ および $\eta^*(\omega)$

基準温度：190

シフトモード：2D（すなわち水平および垂直シフト）

シフト精度：高い

内挿モード：スプライン

【0091】

本発明のコポリマーは、 I_{21} / I_2 [ここで I_{21} は ASTM - D - 1238 条件 E に従い 190 にて測定] の比であるメルトフロー比を参照して説明することもできる。

【0092】

本発明によるコポリマーは $f = 35$ 、好ましくは 40 の I_{21} / I_2 値を有する。

【0093】

実施例 1（Zr（II）重合触媒の作成および使用

（i）シリカの処理

110 リットルのヘキサンにおけるクロスフィールド ES70 シリカ（20 kg、予め 500 にて 5 時間にわたり焼成）の懸濁物を窒素下で 240 リットル容器にて作成し、3.0 g のスタジス 425（1 リットルのヘキサンで希釈）を添加した。ヘキサンにおける TEA の溶液（30.0 モル、0.940 M 溶液）をゆっくり攪拌懸濁物に 30 分間かけて添加すると共に、懸濁物の温度を 30 に維持した。懸濁物をさらに 2 時間にわたり攪拌した。ヘキサンをデカントし、シリカをヘキサンで洗浄して最終洗液におけるアルミニウム含有量を 1 ミリモル Al / リットル未満にした。最終的に懸濁物を 60 で減圧乾燥させて、自由流動性の処理シリカ粉末を得た。

【0094】

（ii）触媒の製造

モレキュラシーブ（350 ml）で乾燥させたトルエンを、乾燥窒素グローブボックス内の大シュレンク管における 100 g の処理シリカ粉末に添加した。チューブを充分振とうして懸濁物を形成させると共に 1 時間にわたり静置させた。懸濁物にトルエンにおけるトリス（ペンタフルオロフェニル）硼素の溶液（11.3 ml、7.85 重量%、 $d = 0.88 \text{ g/ml}$ ）を注射器により添加した。次いで rac エチレンビスインデニルジルコノセン 1-4 ジフェニルブタジエン（0.845 g）を添加した。混合物を充分 5 分間にわたり振とうし、次いで室温で減圧乾燥させて自由流動性の桃色 / 赤色粉末を得た。

【0095】

（iii）エチレン / ヘキセン - 1 コポリマーの気相流動床製造

エチレンとヘキセン - 1 と水素と窒素とを、直径 15 cm の連続流動床反応器システムを用いて重合させた。ポリマー生成物を反応器から定期的間隔にて取り出した。操作条件を表 1 に示す。生成物は白色の自由流動性粉末であった。

【0096】

実施例 2 および 3（Zr（II）触媒の作成および使用）

（i）シリカ支持体の処理

110 リットルのヘキサンを窒素下で 240 リットルの容器に入れ、1.7 g のスタジス

10

20

30

40

50

425 (1重量%にてヘキサンで希釈)を添加した。次いで11kgのES70クロスフィールドシリカ(予め500にて5時間にわたり乾燥)を添加した。次いで16.5モルのTEA(ヘキサン中0.87モル)を30分間かけて30にて添加した。2時間の保持時間の後、ヘキサンをデカントし、シリカを130リットルのヘキサンで6回洗浄した。

【0097】

(ii) 触媒の製造

上記のように処理したシリカを乾燥させ、次いで38リットルのトルエンを添加した。トルエンにおける11.7kgのracエチレンビスインデニルジルコノセン1-4ジフェニルブタジエン溶液(1.32重量%)を15分間かけて室温にて添加した。0.7gのスタジス425(トルエン中に1重量%で希釈)を添加した。次いで触媒を40で減圧(4mmHg)乾燥して自由流動性粉末を得た。

10

【0098】

次いで2.33kgのトリスペンタフルオロフェニル硼素溶液(トルエン中6.12重量%)を2時間かけて室温にて添加すると共に連続攪拌を維持した。攪拌を維持しながら再び1時間の保持時間の後、残留溶剤を有する桃色/赤色触媒が得られた。

【0099】

(iii) エチレン/ヘキセン-1コポリマーの気相流動床製造

エチレンとヘキセン-1と水素と窒素とを直径45cmの連続流動床反応器に供給した。ポリマー生成物を反応器から連続的に抜き取った。操作条件を表1に示す。

20

【0100】

実施例4

(i) シリカの処理

110リットルのヘキサンにおけるES70シリカ(16kg、予め500にて5時間にわたり焼成)を窒素下で240リットルの容器にて作成した。1リットルのヘキサンで希釈された1.7gのスタジス425を添加した。ヘキサンにおけるTEAの溶液(24.0モル、1.0M溶液)をゆっくり攪拌懸濁物に30分かけて添加すると共に、懸濁物の温度を30に維持した。懸濁物をさらに2時間攪拌した。ヘキサンを濾過し、シリカをヘキサンで洗浄して最終洗液におけるアルミニウム含有量が1ミリモルAl/リットル未満となるようにした。最終的に、懸濁物を60で減圧乾燥させて自由流動性の処理シリカ粉末を得た。

30

【0101】

(ii) 触媒加工

41.6リットルのトルエンを上記処理シリカ粉末に添加した。次いでトルエンにおける12.67kgのracエチレンビスインデニルジルコノセン1-4ジフェニルブタジエン溶液(1.16重量%)を15分間かけて室温で添加し、次いで25に15分間保った。1リットルのトルエンで希釈された50ppmのスタジス425を添加した。次いで触媒を40で減圧乾燥させて自由流動性粉末を得た。

【0102】

次いでトルエンにおける2.22kgのトリス(ペンタフルオロフェニル)硼素溶液(6.12重量%)を2時間かけて室温にて添加すると共に連続攪拌を維持した。再び攪拌を維持する1時間の保持時間の後、残留溶剤を有する触媒が得られた。

40

【0103】

(iii) エチレン-ヘキセン-1コポリマーの気相流動床製造

重合を、表1に要約した条件下で実施例1と同様に行った。

【0104】

実施例5

(i) シリカの処理

26.24kgのTEA処理ES70シリカを、実質的に実施例4に記載したように窒素下でドライヤーにて作成した。

50

【0105】

(ii) 触媒加工

ビス(水素化タロウアルキル)メチルアンモニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートのトルエンにおける10リットルの0.0809M溶液を、トルエンにおける0.9リットルのTEA(1.01M)と混合した。この混合物を攪拌しながら処理シリカに添加すると共に、45分間にわたり混合した。溶剤を31の温度にて1時間にわたり減圧除去した。トルエンにおける25リットルの0.021Mracエチレンビスインデニルジルコノセン1-4ジフェニルブタジエンを添加し、45分間にわたり混合した。溶剤を105分間かけて減圧下で34にて除去した。仕上触媒はスチール灰色であり、0.25%未満の残留溶剤を含有した。

10

【0106】

(iii) エチレン-ヘキセン-1-コポリマーの気相流動床製造

重合を、表1に要約した条件下で実施例2および3と同様に行った。

【0107】

実施例6

(i) シリカ支持体の処理

110リットルのヘキサンにおけるES70シリカの懸濁物(16kg、予め500にて5時間にわたり焼成)を窒素下に240リットル容器で作成した。1.7gのスタジス425の溶液(ヘキサン1リットル中)を添加した。ヘキサンにおけるTEAの溶液(24.0モル、0.838M溶液)をゆっくり攪拌懸濁物に30分間かけて添加すると共に、懸濁物の温度を30に維持した。この懸濁物をさらに2時間攪拌した。ヘキサンを濾過し、シリカをヘキサンで洗浄して最終洗液におけるアルミニウム含有量が0.5ミリモルAl/リットル未満となるようにした。最終的に、懸濁物を60で減圧乾燥させて自由流動性の処理シリカ粉末を得た。

20

【0108】

(ii) 触媒の製造

全操作は乾燥ボックス内で不活性窒素雰囲気下に行った。ビス(水素化タロウアルキル)メチルアンモニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートのトルエンにおける64.5mlの0.073M溶液に、トルエンにおける20.8mlの0.25MEt₃Alを添加した。84.7mlのこの混合物を定量的に3リットル丸底フラスコにおける150gの処理シリカに添加し、得られた混合物を室温にて30分間攪拌した。溶剤を30にて減圧除去して、もはや揮発物の蒸発が観察されなくなる点まで除去した。その直後に、トルエンにおける138.3mlの0.017Mracエチレンビステトラヒドロインデニルジルコノセン1-4ジフェニルブタジエンを添加すると共に、粉末を再び室温にて30分間攪拌した。溶剤を室温にて減圧下に、もはや揮発物の蒸発が観察されなくなる点まで除去した。

30

【0109】

(iii) エチレン/ヘキセン-1コポリマーの気相流動床製造

重合を、表1に要約した条件下で実施例1と同様に行った。

【0110】

実施例7

全操作を乾燥ボックス内で不活性窒素雰囲気下に行った。

40

【0111】

(i) シリカの処理

500にて空気中で焼成された20gのクロスフィールドES-70シリカを250mlのシュレンクフラスコに正確に秤量した。125mlのヘキサンを添加してスラリーを作成した。ヘキサンにおける30.8mlの1.0MTEAを添加すると共にフラスコを手で回転させ、フラスコを1時間にわたり静置させた。処理シリカをフリットで濾過すると共にヘキサンで数回洗浄した。シリカを減圧下に室温にて一定重量まで乾燥させた。21.7gの処理シリカが回収された。

50

【 0 1 1 2 】

(i i) 触媒の製造

2 g の上記処理シリカを 1 0 0 m l のシュレンクフラスコに正確に秤量し、次いで 8 m l のトルエンを添加してスラリーを作成した。トルエンにおける 2 . 4 m l の 0 . 0 1 7 M r a c エチレンビステトラヒドロインデニルジルコノセン 1 - 4 ジフェニルブタジエンと、0 . 5 m l の 0 . 1 2 7 M トリス (ペンタフルオロフェニル) 硼素とをその順序で添加すると共にフラスコを手動で回転させた。溶剤を室温にて減圧下に一定重量まで除去した。1 . 9 g の触媒粉末が回収された。

【 0 1 1 3 】

(i i i) エチレン - ヘキセン - 1 コポリマーの気相製造

重合を 2 . 5 リットルの攪拌固定床オートクレーブで行った。これには 3 0 0 g の乾燥 N a C l を充填すると共に、攪拌を 3 0 0 r p m にて開始させた。反応器を 5 0 0 p p m 容量の水素を含有する 8 . 3 9 バールのエチレンまで加圧すると共に 7 1 まで加熱した。1 - ヘキセンを、質量スペクトロメータで測定して 6 0 0 0 p p m 容量のレベルまで導入した。0 . 5 g の T E A を反応器に導入した。別の容器にて 0 . 1 g の触媒を追加 0 . 5 g の T E A 処理シリカと混合した。合した触媒および T E A 処理シリカを次いで反応器に注入した。エチレン圧力を要求に応じ供給物にて維持し、ヘキセンを液体として反応器に供給することにより p p m 濃度を維持した。二重加熱および冷却浴により温度を調整した。1 8 0 分間の後、反応器を圧力解除させ、次いで塩およびポリマーを放出弁を介して除去した。ポリマーを著量の蒸留水で洗浄して塩を除去し、次いで 5 0 にて乾燥させた。2 8 2 g の白色ポリマー粉末が回収された。

【 0 1 1 4 】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
全圧力 (バール)	14.3	19	19	14.3	18	14.5
温度 (℃)	70	70	70	70	65	70
C2 圧力 (バール)	12	11.8	10	8	8.5	4
H ₂ /C ₂	0.0005	0.0005	0.0014	0.0003	0.00056	0.0006
C ₆ /C ₂	0.007	0.0061	0.0055	0.007	0.0057	0.0075
生産率 (Kg/h)	1.3	43	39	1	100	0.7

【 0 1 1 5 】

【表 2】

表 2

性質 ポリマー	MFR (2.16kg) (g/ 10min)	密度(A) (kg/m ³)	Mw/Mn	<g'> LCB	E a (kJ/モル)
実施例 1	1. 1	9 2 0	5. 9	0. 6 8	6 5. 1
実施例 2	0. 3	9 2 0	5. 0	0. 7 4	7 4. 1
実施例 3	1. 0	9 2 3	5. 3	0. 7 7	6 7. 0
実施例 4	0. 9	9 2 0. 3	5. 3	0. 8 0	6 5. 4
実施例 5	1. 1	9 1 7. 9	3. 6	--	6 2. 4
実施例 6	1. 3	9 2 1. 4	3. 5	--	5 6. 7
実施例 7	0. 6 6	9 2 6. 8	3. 7	--	6 6. 7
エクシード MLL27MAX	0. 8 5	9 2 6	2. 3	1. 0	--
エクシード 350D60	1. 1 2	9 1 7. 7	2. 1	--	3 0. 8
ダウレックス 2045	1. 1	9 1 9	3. 3	--	3 2. 0
モビル NTA101	0. 8 4	9 2 0	3. 4	--	3 1. 0
LL7209AA	0. 9	9 2 0	3. 8	--	3 1. 3
LL7206AF	0. 6	9 2 0	3. 9	--	3 1. 0
ボレアリス LE6592	0. 1 5	9 2 2. 9	1 1. 5	--	--
アフィニティ FM1570	1. 0	9 1 5	2. 2	0. 9 2	6 0. 8
EBI/Zr(IV) /MAO	0. 7 7	9 1 8. 3	3. 4	0. 8 5	6 0. 2
LD5320AA	2. 1	9 2 1	6. 8	0. 5 9	5 7. 8
LD5310AA	1. 0	9 2 3	7. 0	0. 5 3	6 5. 3

10

20

30

【 0 1 1 6 】

【表 3】

表 2 (続き)

性質 ポリマー	h(500/s) (Pa. s)	MS (500/s) (cN)	P (500/s) (MPa)	d(MS)/d (log $\dot{\gamma}$) (cN)	d(MS)/ d(P) (cN/MPa)
実施例 1	260	16.7	15.6	9.22	0.81
実施例 2	290	19.3	17.5	8.62	0.85
実施例 3	220	16.2	14.4	9.19	0.85
実施例 4	240	17.7	14.7	11.10	1.04
実施例 5	385	10.0	17.8	5.81	0.50
実施例 6	400	6.3	18.6	4.03	0.37
実施例 7	455	5.0	13.7	3.13	0.33
エクシード MLL27MAX	690	4.4	32.0	2.11	0.13
エクシード 350D60	760	4.0	31.0	1.77	0.11
ダウレックス 2045	580	5.5	23.0	2.00	0.15
モビル NTA101	515	4.8	25.0	2.15	0.16
LL7209AA	570	6.3	24.4	2.85	0.22
LL7206AF	600	9.5	27.0	4.19	0.33
ボレアリス LE6592	370	15.0	20.0	6.25	0.70
アフィニティ FM1570	570	5.5	24.0	2.64	0.19
EBI/Zr (IV) /MAO	440	13.0	19.5	7.38	0.59
LD5320AA	240	14.5	12.8	11.88	1.05
LD5310AA	300	16.6	14.0	8.67	1.07

【0117】

フィルム試験

実施例 2 の生成物と LD5310AA とから、LDPE スクリューが装着されたコリン単一スクリューフィルム押出器 (45 mm、25 L/D) を用いると共に LDPE の押し出しにつき使用される典型的な温度プロファイルを用いてフィルムを製造した。その結果を、実施例 2 と同様な触媒および重合条件下で製造された実施例 8 ~ 10 の結果と一緒に表 3 に要約する。

【0118】

全実施例につき、低い押出ヘッド圧と低いモータ負荷と低い比エネルギーとにより判定される比較 LDPE 生成物と比較して押し出し挙動が改善されたことが見られる。さらに、これは慣用の LDPE (すなわち、より困難な押し出し挙動を示すと予想される生成物) よりも低いメルトインデックスを有する生成物につき得られた。同時に、LDPE と同様もしくは改善された機械的性質も得られた。

【0119】

同様なフィルム押し出しを実施例 5 および 6 につき行い、これらを表 4 に示す。これら生成物につき、処理はヘッド圧とモータ負荷と特定エネルギーとの数値により証明されるよう

に L D P E と比較して大して有利でないが、機械的性質は L D P E よりも相当良好であり、光学的性質は匹敵するものである。

【 0 1 2 0 】

フィルム試験法

フィルム落槍衝撃は A S T M D 1 7 0 9 (方法 A) に従い測定すると共に、引裂強度は A S T M D 1 9 2 2 により、および引張特性は A S T M D 8 2 2 により測定した。曇りは A S T M D 1 0 0 3 により、および光沢については D 2 4 5 7 により測定した。

【 0 1 2 1 】

【表 4】

表 3

実施例	2	8	9	10	LD5310AA
<u>配合</u>					
機械	ZSK53	ZSK58	ZSK58	ZSK58	
CaSt ppm	1250	1250	1250	1250	
イルガノックス 1076 ppm	500	500	500	500	
イルガホス PEPQ ppm	800	800	800	800	
<u>ペレット特性</u>					
メルトインデックス g/10min	0.31	0.32	1.38	0.68	0.9
密度 Kg/m ³	920	922.9	922	919.5	921
I21/I2	95	84	51	69	62
<u>フィルム押出</u>					
機械	コリン	コリン	コリン	コリン	コリン
ダイ mm	100	100	100	100	100
ダイ空隙 mm	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
T° プロフィル	175/190/ 195/200/ 200/200/ 210/210	140/150/ 160/170/ 170/170/ 190/180	140/150/ 160/170/ 170/170/ 190/180	140/150/ 160/170/ 170/170/ 190/180	140/150/ 160/170/ 170/170/ 190/180
スクリー速度 rpm	40	40	41	40	45
溶融圧力 バール	151	238	166	187	245
出量 Kg/h	12	12	12	12	12
モータ負荷 A	10.7	14.5	11.7	13.9	13.6
溶融温度 °C	190	165	161	162	163
引取速度 m/min	10.2	8.8	11	9.1	10
BUR	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1
フロストライン mm	250	160	120	350	120
比エネルギー kWh/Kg	0.12	0.17	0.14	0.16	0.18
<u>フィルム特性</u>					
厚さ μm	38	38	38	39-41	38
落槍衝撃 g	160	205	103	170	140
MDテンス. s t.			23.5		36
ブレーク MPa					
TDテンス. s t.			24		25
ブレーク MPa					
MD伸張率 %			520		350
TD伸張率 %			650		710

10

20

30

40

【表 5】

表 4

実施例		LD5310AA	5	6
<u>配合</u>				
<u>機械</u>				
CaS t	ppm		ZSK58 1250	ZSK53 1250
イルガノックス 1076	ppm		500	500
イルガホス PEPQ	ppm		800	800
<u>ペレット特性</u>				
メルトインデックス	g/10min	0.85	0.52	1.29
密度	Kg/m ³	921	918.3	921.4
I 21 / I 2		61	65.4	40
<u>フィルム押し出し</u>				
<u>機械</u>				
ダイ	mm	コリン 100	コリン 100	コリン 100
ダイ空隙	mm	0.8	0.8	0.8
T° プロフィル		140/150/160/ 170/170/170/ 190/180	140/150/160/ 170/170/170/ 190/180	140/150/160/ 170/170/170/ 190/180
スクリー速度	rpm	44	42	42
溶融圧力	バール	224	273	297
出量	Kg/h	12	12	12
モータ負荷	A	15.3	16.7	17.2
溶融温度	℃	155	153	157
引取速度	m/min	9.6	9.6	9.3
BUR		2:1	2:1	2:1
フロストライン	mm	350	350	350
比エネルギー	kWh/Kg	0.19	0.20	0.21
<u>フィルム特性</u>				
厚さ	μm	38	38	38
落槍衝撃	g	102	360	252
曇り	%	5	10.7	8.1
光沢	0/00	72	50	61

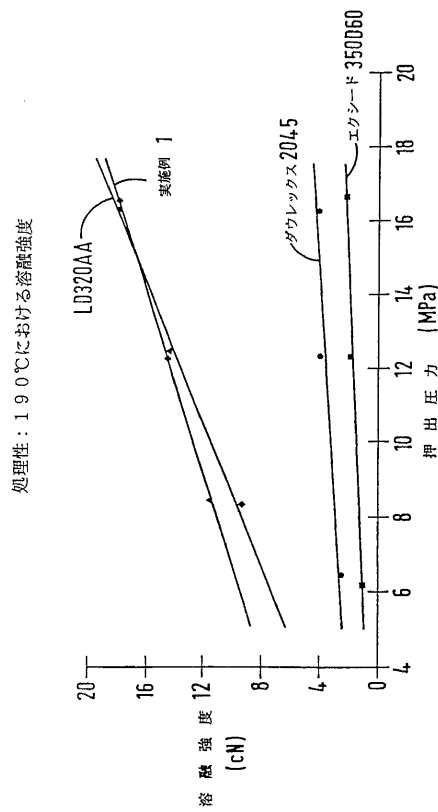
10

20

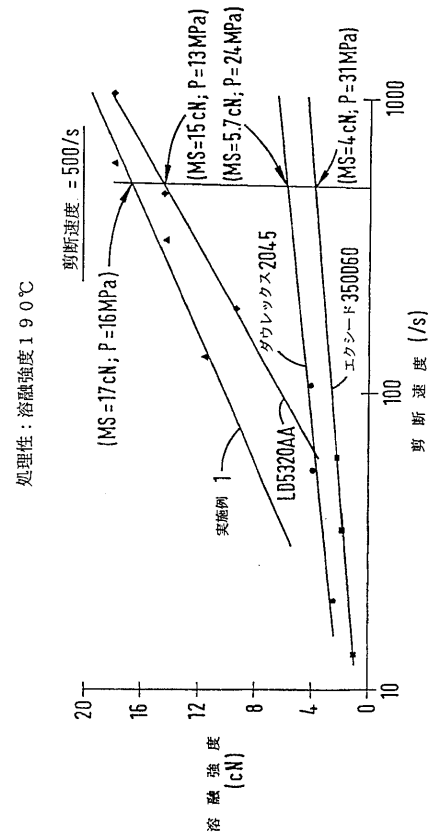
30

40

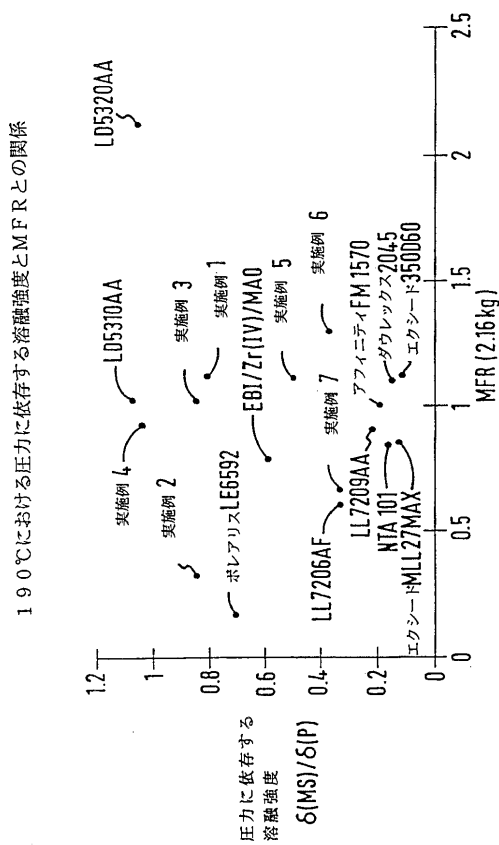
【図 1】



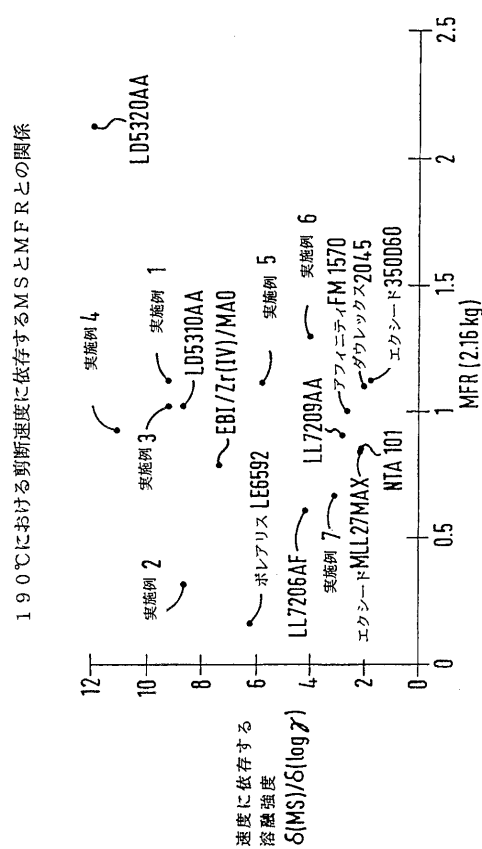
【図 2】



【図 3】

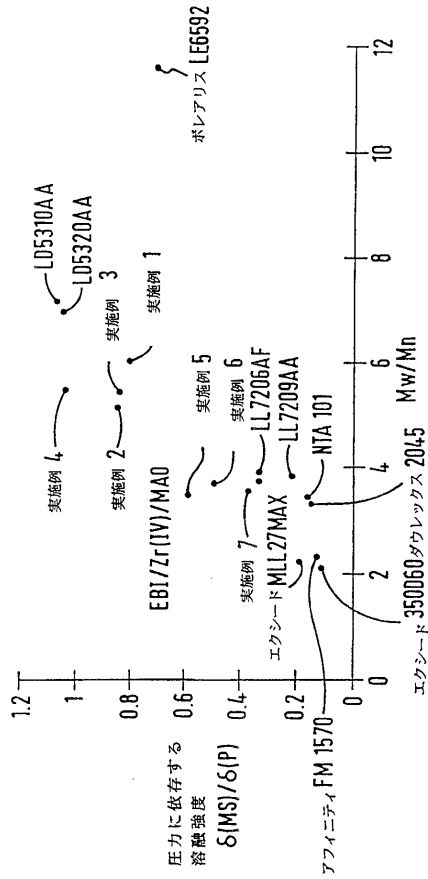


【図 4】



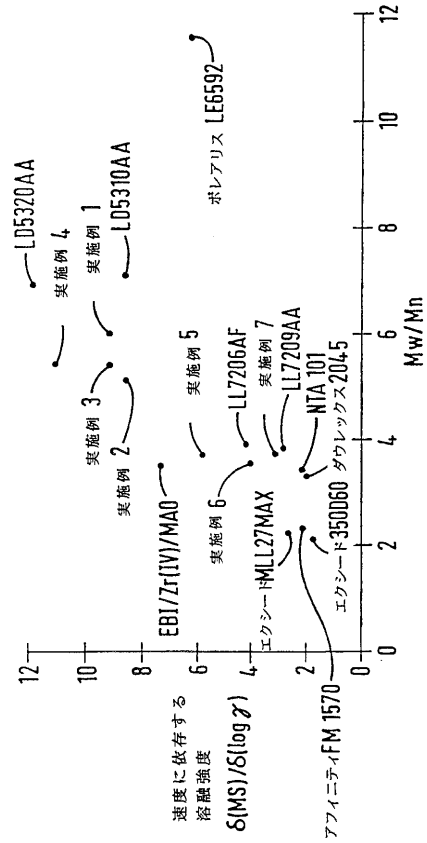
【図 5】

190℃における圧力に依存する溶融強度とMWDとの関係



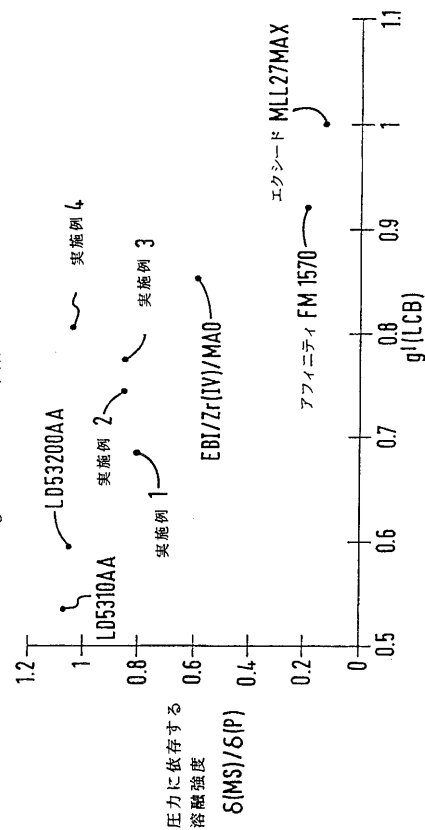
【図 6】

190℃における剪断速度に依存する溶融強度とMWDとの関係



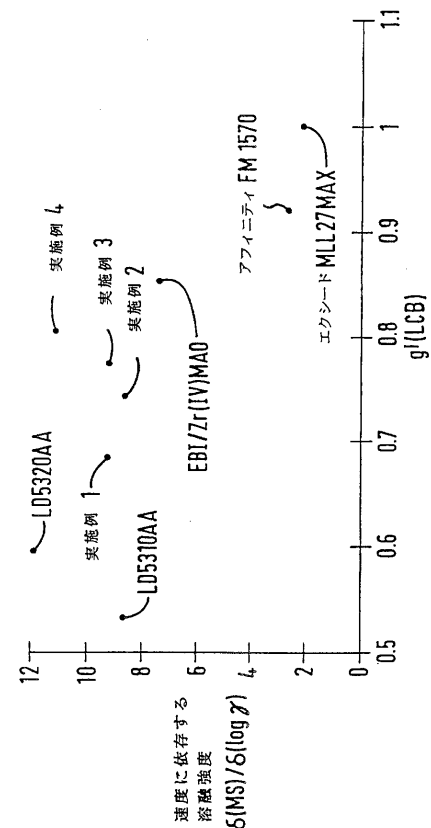
【図 7】

190℃における圧力に依存する溶融強度とg'(LCB)との関係

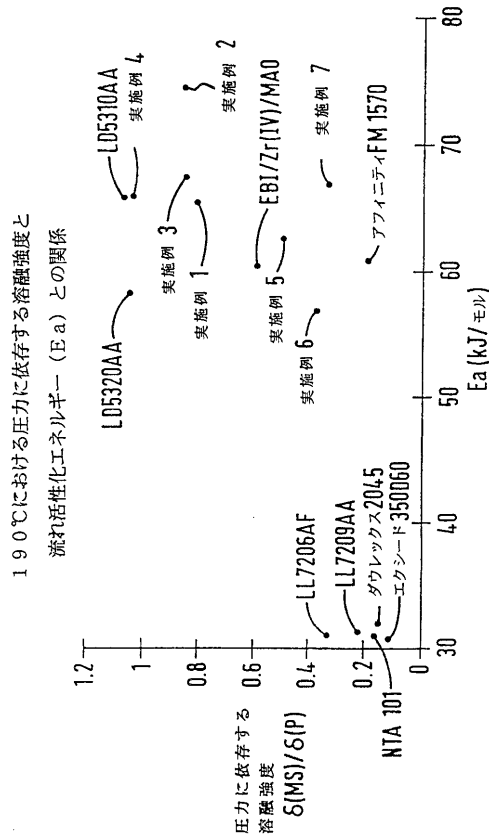


【図 8】

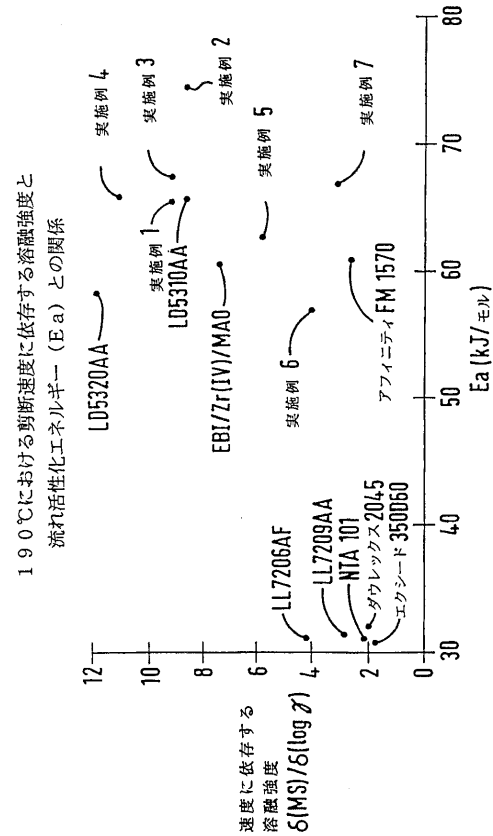
190℃における剪断速度に依存する溶融強度とg'(LCB)との関係



【図 9】



【図 10】



【手続補正書】

【提出日】平成21年12月28日(2009.12.28)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンと3～20個の炭素原子を有する1種もしくはそれ以上のα-オレフィンとのコポリマーの製造方法において；

該コポリマーが

(a) GPC/オンライン粘度測定法によって測定される、0.5～0.9の範囲の長鎖分枝 g' 値と、

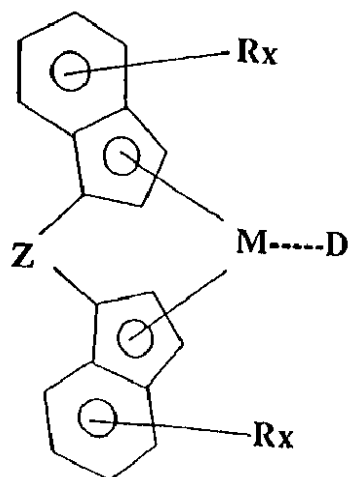
(b) 0.6～1.4の範囲の導関数 $\delta(MS)/\delta(P)$ の数値[ここでMSはcNで表したコポリマーの溶融強度であり、PはMPaで表したコポリマーの押出圧力である]とを有すること、

エチレンと3～20個の炭素原子を有する1種もしくはそれ以上のα-オレフィンとを気相でポリマー粒子の流動床を内蔵する単一の反応器にて連続重合させること、

前記重合を単一のメタロセン触媒の存在下に行うことを特徴とする方法。

【請求項 2】

該メタロセン触媒が次の一般式を有するものであることを特徴とする請求項1記載の方法。



式中、

Mは、チタン、ジルコニウムもしくはハフニウムであり、

Dは、1個もしくはそれ以上のヒドロカルビル基、シリル基、ヒドロカルビルシリル基、シリルヒドロカルビル基もしくはその混合物で置換されていてもよい安定な共役ジエンであり、前記Dは4～40個の非水素原子を有すると共に、Mと π -錯体を形成し、

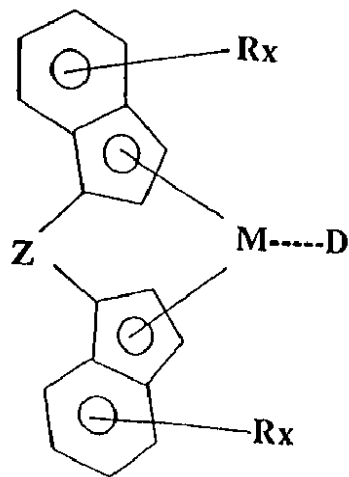
Zは、1～20個の炭素原子を有するアルキレン基またはジアルキルシリル-もしくはゲルマニル基またはアルキルホスフィンもしくはアミノ基を含む架橋基であり、

Rは、水素または1～10個の炭素原子を有するアルキルであり、

xは、1～6である。

【請求項3】

該メタロセン触媒が次の一般式を有するものであることを特徴とする請求項1記載の方法。



式中、

Mは、+2酸化状態にあるチタン、ジルコニウムもしくはハフニウムであり、

Dは、

s-トランス- η^4 -1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン；

s-トランス- η^4 -3-メチル-1,3-ペンタジエン；

s-トランス- η^4 -1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン；

s-トランス- η^4 -2,4-ヘキサジエン；

s-トランス- η^4 -1,4-ジトリル-1,3-ブタジエン；

s-トランス- η^4 -1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン；

s-シス- η^4 -1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン；

s-シス- η^4 -3-メチル-1,3-ペンタジエン；

s-シス- η^4 -2,4-ヘキサジエン；

s - シス - η^4 - 1, 3 - ペンタジエン ;

s - シス - η^4 - 1, 4 - ジトリル - 1, 3 - ブタジエン ; および

s - シス - η^4 - 1, 4 - ビス (トリメチルシリル) - 1, 3 - ブタジエン

よりなる群から選択される安定な共役ジエンであり、前記 s - シスジエン基は M と共に π - 錯体を形成し、

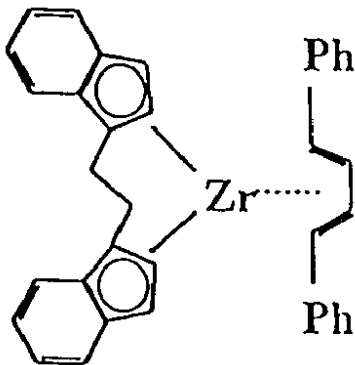
Z は、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキレン基またはジアルキルシリル - もしくはゲルマニル基またはアルキルホスフィンもしくはアミノ基を含む架橋基であり、

R は、水素または 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキルであり、

x は 1 ~ 6 である。

【請求項 4】

該メタロセン触媒が次の一般式を有するものであることを特徴とする請求項 1 記載の方法。



【請求項 5】

g' が 0.55 ~ 0.85 の範囲である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

$\delta(MS) / \delta(P)$ が 0.65 ~ 1.4 の範囲である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

エチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α - オレフィンとのコポリマーの製造方法において；

該コポリマーが、

(a) GPC / オンライン粘度測定法によって測定される、0.5 ~ 0.9 の範囲の長鎖分枝 g' 値と、

(b) 7.5 ~ 12.0 の範囲の導関数 $\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ の数値 [ここで MS は cN で表したコポリマーの溶融強度であり、 γ は 秒^{-1} で表したコポリマーの剪断速度である] とを有すること、

エチレンと 3 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種もしくはそれ以上の α - オレフィンとを気相でポリマー粒子の流動床を内蔵する単一の反応器にて連続重合させること、

前記重合を請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項記載の単一のメタロセン触媒の存在下に行うこと

を特徴とする方法。

【請求項 8】

g' が 0.55 ~ 0.85 の範囲である請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

$\delta(MS) / \delta(\log \gamma)$ が 8.0 ~ 12.0 である請求項 7 に記載の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 チャイ, チョーン, コーイ

フランス国、エフ - 1 3 4 8 0 カプリ、ドメヌ ドゥ カラス、アベニュー バン ゴーグ 7

F ターム(参考) 4J100 AA02P AA16Q CA04 DA04 DA09 DA14 DA19 DA22 DA42 DA47

DA49 FA10 FA22

4J128 AA01 AB00 AB01 AC01 AC10 AC28 AD06 AD13 BA00A BA02B

BB00A BB01B BC12B BC15B CA28B EA01 EB02 EB09 EC02 FA04

FA09 GA05 GA06 GA08 GA16 GA26