

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4813657号

(P4813657)

(45) 発行日 平成23年11月9日 (2011. 11. 9)

(24) 登録日 平成23年9月2日 (2011. 9. 2)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8L 23/04 (2006.01)** CO8L 23/04  
**CO8K 5/04 (2006.01)** CO8K 5/04  
CO8F 4/654 (2006.01) CO8F 4/654  
CO8F 10/02 (2006.01) CO8F 10/02

請求項の数 11 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2000-542367 (P2000-542367)	(73) 特許権者	500224380
(86) (22) 出願日	平成11年4月6日 (1999. 4. 6)		ボレアリス テクノロジー オイ
(65) 公表番号	特表2002-510719 (P2002-510719A)		フィンランド国, 06101 ポルボー
(43) 公表日	平成14年4月9日 (2002. 4. 9)		, ビー. オー. ボックス 330
(86) 国際出願番号	PCT/FI1999/000286	(74) 代理人	100085545
(87) 国際公開番号	W01999/051646		弁理士 松井 光夫
(87) 国際公開日	平成11年10月14日 (1999. 10. 14)	(72) 発明者	リンドロース, ヤルモ
審査請求日	平成18年4月5日 (2006. 4. 5)		フィンランド国, 06750 トルクキネ
(31) 優先権主張番号	980788		ン, キスサンサルメンティエ 16エー
(32) 優先日	平成10年4月6日 (1998. 4. 6)	(72) 発明者	ヨハンソン, ソルフエイヒ
(33) 優先権主張国	フィンランド (FI)		スウェーデン国, 44447 ステヌング
		(72) 発明者	スンド, ハグリングフェーゲン 1
			ヴォルドフォゲル, ペーイフィ
			フィンランド国, 06450 ポールフォ
			ー, ペーイフェレーイスボルク 12シー
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合触媒成分、その製造法及び使用法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも二の重合段階においてポリエチレン組成物を製造する方法であって、該ポリエチレン組成物が 5 ~ 15 の、ISO 1133 に従って測定される MFR<sub>21</sub> 及び 40 より高い SHI<sub>2.7/210</sub> を有し、ここで

【数 1】

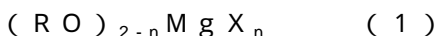
$$SHI_{2.7/210} = \frac{2.7 \text{ kPa}}{210 \text{ kPa}}$$

ここで、2.7 kPa 及び 210 kPa は、夫々、190 で Rheometrics RDA II において測定された 2.7 kPa 及び 210 kPa の一定の複素モジュラス G\* における複素粘度 \* であり、

該方法が下記の工程

(i) 式 (1)

【化 1】

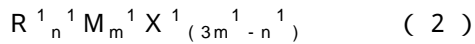


(ここで、R は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルキル、C<sub>7</sub> ~ C<sub>26</sub> のアラルキル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルコキシ又は C<sub>7</sub> ~ C<sub>26</sub> のアリアルアルコキシであり、各々同一又は異なる X はハロゲンであり、そして n は 1 又は 2 の整数である)

を有するマグネシウムハライド化合物を含む担体、

式 (2)

【化 2】

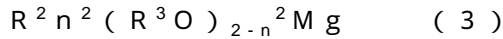


(ここで、MはB又はAlであり、各々同一又は異なる $R^1$ は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキルであり、各々同一又は異なる $X^1$ はハロゲンであり、 $m^1$ は1又は2であり、 $m^1$ が1であるとき $n^1$ は1又は2であり、そして $m^1$ が2であるとき $n^1$ は1～5の整数である)

を有するアルキル金属ハライド化合物、

ヒドロカルビルに結合されたマグネシウム及びヒドロカルビル酸化物に結合されたマグネシウムを含み、かつ実験式(3)

【化3】

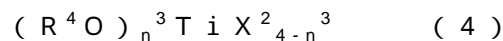


(ここで、各々同一又は異なる $R^2$ は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルであり、各々同一又は異なる $R^3$ は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルであり、そして $n^2$ は0.01～1.99である)

を有するマグネシウム組成物、及び

式(4)

【化4】



(ここで、各々同一又は異なる $R^4$ は、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルであり、各々同一又は異なる $X^2$ はハロゲンであり、 $n^3$ は0又は1～3の整数であり、そしてTiは四価のチタンである)

を有するハロゲン化チタン化合物

を反応させて高活性触媒成分を製造する段階

(ii) 少なくとも二の重合段階において、上記段階(i)で得られた高活性触媒成分の存在下にエチレンを重合する段階、および

(iii) 上記段階(ii)で得られたポリエチレン組成物をカーボンブラック添加物と配合する段階

を含むこと、ここで段階(iii)で得られた組成物が5より低いISO 評価により特徴付けられる分散を有し、ISO 評価は6個の20 μm厚さのマイクローム切片からISO/DIS 11420に従って決定される、を特徴とする方法。

【請求項2】

上記段階(i)が

- a) 式(1)を有するマグネシウムハライド化合物を含む上記担体を用意すること、
- b) 式(1)を有するマグネシウムハライド化合物を含む上記担体を、式(2)を有する上記アルキル金属ハライド化合物と接触させて、第一生成物を与えること、
- c) 上記第一生成物を、ヒドロカルビルに結合されたマグネシウム及びヒドロカルビル酸化物に結合されたマグネシウムを含み、かつ実験式(3)を有する上記マグネシウム組成物と接触させて、第二生成物を与えること、及び
- d) 上記第二生成物を、式(4)を有する上記ハロゲン化チタン化合物と接触させることの一連の段階を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】

上記担体が粒子形状であり、その寸法が1 μm～1000 μmであることを特徴とする請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

担体の寸法が10 μm～100 μmであることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】

式(1)を有する上記マグネシウムハライド化合物がマグネシウムジハライドあることを特徴とする請求項1～4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項6】

上記マグネシウムハライド化合物が $MgCl_2$ であることを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項7】

式(1)を有するマグネシウムハライド化合物を含む上記担体がまた、無機酸化物を含

10

20

30

40

50

むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

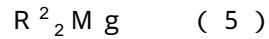
【請求項 8】

上記担体が、上記無機酸化物を含むコア及び上記マグネシウムハライド化合物を含むシェルを有する粒子を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

ヒドロカルビルに結合されたマグネシウム及びヒドロカルビル酸化物に結合されたマグネシウムを含み、かつ実験式 (3) を有する上記マグネシウム組成物が、式 (5)

【化 5】



(ここで、 $R^2$ は請求項1で定義されたとおりである)

を有するジアルキルマグネシウムと

式 (6)

【化 6】



(ここで、 $R^3$ は請求項1で定義されたとおりである)

を有するアルコールとの接触生成物であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

式 (4) を有する上記ハロゲン化チタン化合物が四塩化チタンであることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一つに記載の方法により得られたポリエチレン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ループ反応器段階及び気相反応器段階を含む、エチレン重合のための二段階法に関する。

【0002】

【従来の技術】

オレフィン性不飽和モノマー、例えば、エチレンはしばしば、触媒組成物の存在下に重合されることができる。ここで、該触媒は、本質的に二つの成分、即ち、しばしばプロ触媒と呼ばれるところの、周期律表 (Hubbard、IUPAC 1990) の第 4 ~ 6 族の一に属する遷移金属の化合物、及びしばしば助触媒と呼ばれるところの、該周期律表の第 1 ~ 3 族のいずれかに属する金属の化合物を有する。この種類のチーグラール ナッタ触媒組成物は更に、多少のイナート及び粒子状担体上にプロ触媒を置くことにより、かついくつもの添加物、なかんずく、電子供与性化合物をその製造段階で触媒組成物に添加することにより発展された。これらの化合物は、触媒の重合活性、触媒組成物の操作寿命及び他の性質、並びにまず第一に、触媒組成物によって得られるところのポリマーの性質を改善した。

【0003】

エチレンポリマーが製造されるとき、形成されたポリマー分子は、分子量に関して類似していないが、狭分子量分布又は広分子量分布を持つ混合物が作り出される。分子量分布の幅広さは、二つの異なる平均、即ち、重量平均分子量  $M_w$  及び数平均分子量  $M_n$  の比の使用により記述され得る。ここで、 $M_w / M_n$  の高い値は広分子量分布を示す。分子量を制御するために、いわゆる連鎖移動剤が、重合反応混合物に加えられ得る。種々の分子量を持つポリマー製品を得るために、分子量を制御するための連鎖移動剤の種々の量が、重合反応混合物に供給されなければならない。最も普通かつ好ましい連鎖移動剤は水素である。何故ならば、それを使用するとき、製造されるポリマーの、重合プロセスの不便さ又は不利な性質を引起すであろうところの異質の原子及び原子群が成長しつつある分子に取り残されない。

【0004】

製造されるポリマーの分子量が水素量の関数としていかにうまく変化するか、即ち、いわゆる水素感度がいかに多く変化するかは、触媒組成物に大きく依存する。通常問題は、ポリエチレン製造において、重合活性が、より多くの水素が存在する範囲で相当減少することである。

#### 【 0 0 0 5 】

触媒活性バランスのこの欠乏は、今日全ての先行技術の触媒に共通する欠点である。該アンバランスは、高分子量ポリマー（低メルトフローレート）を与える重合条件から低分子量ポリマー（高メルトフローレート）を与える重合条件まで動くときに、先行技術の触媒を使用して、触媒の生産性における強烈な低下が生じるときに顕著である。たとえば、そのような市販の触媒が、1のポリマーメルトフローレート（MFR、標準ISO 1133に従って定義される）において全く良好な生産性を得ることができるとしても、500のMFRを製造するときしばしば該生産性の僅か10%が残存するに過ぎない。従って、形成下におけるポリマーのモル質量に無関係であるところの高活性を有する触媒系を提供することが要求される。

#### 【 0 0 0 6 】

上記の活性バランスは、二モード（bimodal）を持つポリエチレンの製造に重要である。そこで、低分子量成分は、高い水素濃度において一の段階で製造され、そして高分子量成分は、低い水素濃度においてもう一つの段階において製造される。新鮮な触媒がこれらの重合段階の間に加えられない故に、二モードを持つポリエチレンの製造に使用される触媒は、高生産性で種々の分子量を製造することができなければならない。

#### 【 0 0 0 7 】

欧州特許出願公開第32307号公報は、シリカのような無機担体をエチルアルミニウムジクロリドのような塩素化剤で処理し、そして該担体が次いで、ブチルエチルマグネシウムのようなマグネシウムアルキル化合物、及び四塩化チタンと接触させられることにより製造されるところのプロ触媒を開示している（請求項1、実施例1、表1参照）。

#### 【 0 0 0 8 】

国際特許出願公開第96/05236号公報は、(i)大部分の粒子がサブ粒子のアグロメレートの形成におけるものであるところの粒状担体及び(ii)マグネシウムハライドを含むところの触媒成分を開示している。該刊行物は担体物質の製造を議論している。それはまた、触媒製造及び重合の例を開示している。触媒は、塩化マグネシウムを含有するアグロメレートされた担体上に四塩化チタン及びDEACを加えることにより製造される。重合例は、より高いかさ密度及びより高いMFR（より良好な水素応答）並びにより低いFRR（より狭い分子量分布）が、この開示に従って製造される触媒により得られることを示している。該刊行物は該物質の均一性に言及していない。

#### 【 0 0 0 9 】

欧州特許出願公開第688794号公報は、高活性のプロ触媒の製造法を開示しており、ここで、無機担体がアルキル金属クロリドと反応され、該第一反応生成物が、マグネシウムに結合されたヒドロカルビル及びヒドロカルビル酸化物を含む化合物と反応され、そして得られた第二反応生成物が、塩化チタン化合物と接触させられる。得られたプロ触媒は、高MFR重合条件及び低MFR重合条件の両方において良好な活性を有しているが、それは、不均一なエチレンポリマー生成物を与えるという欠点を有しており、そして結果として、ポリマー物質中にゲル及び白色点をもたらす。これらの不均一性は、ポリエチレンフィルムの外観及び機械的性質に不利益な効果を有する。

#### 【 0 0 1 0 】

##### 【 発明が解決しようとする課題及び課題を解決するための手段 】

欧州特許出願公開第688794号公報及び他の先行技術の触媒により遭遇された欠点は今、下記の方法によって取り除かれた。

少なくとも二の重合段階においてポリエチレン組成物を製造する方法であって、該ポリエチレン組成物が5～15の、ISO 1133に従って測定される $MFR_{21}$ 及び40より高い $SHI_{2.7/210}$ を有し、ここで

10

20

30

40

50

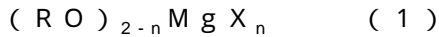
## 【数 1】

$$SHI_{2.7/210} = \frac{2.7 \text{ kPa}}{210 \text{ kPa}} \times 100$$
 ここで、 $\frac{2.7 \text{ kPa}}{210 \text{ kPa}}$  及び  $\frac{2.10 \text{ kPa}}{210 \text{ kPa}}$  は、夫々、190 で Rheometrics RDA IIにおいて測定された 2.7 kPa 及び 210 kPa の一定  $G^*$  における複素粘度  $G^*$  であり、

該方法が下記の工程

(i) 式(1)

## 【化 1】

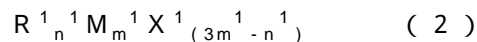


(ここで、Rは、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、 $C_7 \sim C_{26}$ のアラルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルコキシ又は $C_7 \sim C_{26}$ のアリールアルコキシであり、各々同一又は異なるXはハロゲンであり、そしてnは1又は2の整数である)

を有するマグネシウムハライド化合物を含む担体、

式(2)

## 【化 2】

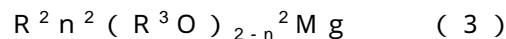


(ここで、MはB又はAlであり、各々同一又は異なる $R^1$ は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキルであり、各々同一又は異なる $X^1$ はハロゲンであり、 $m^1$ は1又は2であり、 $m^1$ が1であるとき $n^1$ は1又は2であり、そして $m^1$ が2であるとき $n^1$ は1～5の整数である)

を有するアルキル金属ハライド化合物、

ヒドロカルビルに結合されたマグネシウム及びヒドロカルビル酸化物に結合されたマグネシウムを含み、かつ実験式(3)

## 【化 3】

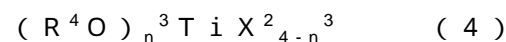


(ここで、各々同一又は異なる $R^2$ は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルであり、各々同一又は異なる $R^3$ は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルであり、そして $n^2$ は0.01～1.99である)

を有するマグネシウム組成物、及び

式(4)

## 【化 4】



(ここで、各々同一又は異なる $R^4$ は、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルであり、各々同一又は異なる $X^2$ はハロゲンであり、 $n^3$ は0又は1～3の整数であり、そしてTiは四価のチタンである)

を有するハロゲン化チタン化合物

を反応させて高活性触媒成分を製造する段階

(ii) 少なくとも二の重合段階において、上記段階(i)で得られた高活性触媒成分の存在下にエチレンを重合する段階、および

(iii) 上記段階(ii)で得られたポリエチレン組成物をカーボンブラック添加物と配合する段階

を含むこと、ここで段階(iii)で得られた組成物が5より低いISO 評価により特徴付けられる分散を有し、ISO 評価は6個の20 μm厚さのマイクローム切片からISO/DIS 11420に従って決定される、を特徴とする方法。

## 【0011】

式(1)は、無機担体が、 $MgCl_2$ 又は $ROMgCl$ により被覆されていてよいことを意味している。従って、nは1又は2である。

## 【0012】

上記の「マグネシウム組成物」は、混合物又は化合物を意味する。式(3)は実験式であり、かつ1と規定されているところのマグネシウムMgの量に対するアルキル $R^2$ 及びアルコキシ $OR^3$ のモル量を表し、そして異なる化合物の分子組成のみを表しているところの式(1)、(2)及び(4)と異なることに注意せよ。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 3 】

低分子量又は高分子量を持つエチレンホモポリマー又はコポリマーが、一様かつ高い活性並びに均一なコンシスタンス (consistance) を伴って製造され得るところのプロ触媒が今発見された。重合反応器に導入された水素の量と無関係に、触媒活性は大体変らないままであり、かつ均一なエチレンポリマー生成物が得られる。

## 【 0 0 1 4 】

本発明に従う触媒の独特の特徴は今、活性におけるその良好なバランス、及びエチレン重合において使用されるモル質量制御水素分圧の非常に広範囲における均一な生成物にある。従って、高メルトフローレート及び低メルトフローレートにおいてこの触媒の使用によるエチレン重合を実行すること、かつ更に、非常に類似する高い生産性並びに均一な、ゲルを含まない生成物を有することが可能である。この MFR / 活性バランスは、不均一触媒系を使用する全ての重合プロセスにおいて PE 樹脂の殆どのタイプのために例外なく適用し得る触媒を与える。

10

## 【 0 0 1 5 】

## 【発明の実施の形態】

好ましくは、触媒成分の製造は、

- a) 式 (1) を有するマグネシウムハライド化合物を含む上記担体を用意すること、
- b) 式 (1) を有するマグネシウムハライド化合物を含む上記担体を、式 (2) を有する上記アルキル金属ハライド化合物と接触させて、第一生成物を与えること、
- c) 上記第一生成物を、ヒドロカルビルに結合されたマグネシウム及びヒドロカルビル酸化物に結合されたマグネシウムを含み、かつ実験式 (3) を有する上記マグネシウム組成物と接触させて、第二生成物を与えること、及び
- d) 上記第二生成物を、式 (4) を有する上記ハロゲン化チタン化合物と接触させることの一連の段階を含む。

20

## 【 0 0 1 6 】

該方法に使用される担体は、好ましくは粒子の形状であり、その寸法は、約  $1 \mu\text{m}$  ~ 約  $1000 \mu\text{m}$  であり、好ましくは約  $10 \mu\text{m}$  ~ 約  $100 \mu\text{m}$  である。担体物質は、適切な粒子寸法分布、高多孔度及び大きな比表面積を持たなければならない。もし、該担体物質が、 $100 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$  担体の比表面積を有し、かつ  $1 \sim 3$  ミリリットル / g 担体の孔体積を有するなら、良好な結果が達成される。

30

## 【 0 0 1 7 】

上記の触媒成分 (2) ~ (4) は、適切な触媒担体と反応させられる。もし、触媒成分 (2) ~ (4) が低粘度の溶液の形態であるなら、良好な触媒モルホロジー及びそれに加えて良好なポリマーモルホロジーが達成され得る。

## 【 0 0 1 8 】

もし、式 (1) を有するマグネシウムハライド化合物において、R が  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  のアルコキシ又は  $\text{C}_7 \sim \text{C}_{26}$  のアルアルコキシであるなら、それは有利である。しかし、もし、該化合物 (1) がマグネシウムジハライドであるなら好ましく、 $\text{MgCl}_2$  であるなら最も好ましい。例えば、担体は、粉末として、又は他の無機粉末との粉末混合物としてのみのいずれかにおいて固体の  $\text{MgCl}_2$  を含み得る。

40

## 【 0 0 1 9 】

本発明の他の実施態様によれば、式 (1) を有するマグネシウムハライド化合物を含む担体はまた無機酸化物を含む。いくつかの酸化物が適切であるが、ケイ素、アルミニウム、チタン、クロム及びジルコニウム酸化物又はそれらの混合物が好ましい。最も好ましい無機酸化物は、シリカ、アルミナ、シリカ アルミナ、マグネシア及びそれらの混合物であり、最大限度好ましくはシリカである。無機酸化物はまた、例えば、シリル化又はアルミニウムアルキルでの処理により化学的に前処理され得る。

## 【 0 0 2 0 】

他の触媒成分により無機酸化物を含浸する前にそれを乾燥することが推奨される。もし、該酸化物が、十分な時間、 $100 \sim 900$  で加熱処理され、そしてそれにより、シリカ

50

の場合に、表面ヒドロキシル基が2ミリモル/g SiO<sub>2</sub>未満に減じられるなら、良好な結果が達成される。

【0021】

本発明のこの面によれば、担体は、上記無機酸化物を含むコア及び式(1)を有する上記マグネシウムハライド化合物を含むシェルを有する粒子を含む。そういうわけで、式(1)を有するマグネシウムハライド化合物及び無機酸化物を含む担体は、無機酸化物の粒子をマグネシウムハライド化合物の溶液で処理し、そして蒸発により溶媒を除去することにより簡便に製造され得る。

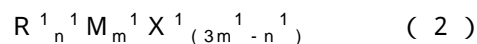
【0022】

上記マグネシウムハライド化合物(1)及び他の成分の両方を含む担体を使用するとき、マグネシウムハライド化合物(1)の量は、該担体がマグネシウムの1~20重量%、好ましくはマグネシウムの2~6重量%を含むような量である。

【0023】

本発明は更に、式(2)

【化14】



(ここで、MはB又はAlであり、各々同一又は異なるR<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のアルキルであり、各々同一又は異なるX<sup>1</sup>はハロゲンであり、m<sup>1</sup>は1又は2であり、m<sup>1</sup>が1であるときn<sup>1</sup>は1又は2であり、そしてm<sup>1</sup>が2であるときn<sup>1</sup>は1~5の整数である)

のアルキル金属ハライド化合物を反応させる段階を含む。式(2)において、Meは好ましくはAlである。各々同一又は異なるR<sup>1</sup>は、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルキルであり、そして独立して、好ましくは同一又は異なるハロゲンX<sup>1</sup>は塩素である。n<sup>1</sup>は好ましくは1であり、そしてm<sup>1</sup>は好ましくは1又は2の整数である。最も好ましくは、式(2)を有するアルキル金属ハライド化合物は、アルキルアルミニウムジクロリド、例えば、エチルアルミニウムジクロリド(EDC)である。

【0024】

アルキル金属ハライド化合物は好ましくは、該担体金属上に置かれる。もし、ハロゲン化合物又はその溶液の粘度が、適用された温度において10mPa・s未満であるなら、様な析出が好ましく達成される。この低い粘度を得るために、アルキル金属ハライドが、非極性炭化水素により希釈され得る。しかし、もし、吸収されるアルキル金属ハライド溶液の体積が、該担体の孔体積を超えないなら、最も良好な析出が達成される。良好な選択は、エチルアルミニウムジクロリドの5~25%炭化水素溶液を使用することである。ハライド添加の数は好ましくは、任意の添加で孔体積を超えないことが妨げられず、これにより、担体物質の表面に化学物質の様な分布を与えるように調節される。

【0025】

上記の反応段階a)~d)の好ましい順序において、段階b)は有利に、希釈されていないアルキル金属ハライド(2)が、式(1)を有するマグネシウムハライド化合物を含む担体を処理するために使用されるように実行され得る。あるいは、担体は、本質的に非極性の溶媒、好ましくは非極性の炭化水素溶媒、最も好ましくはC<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>の炭化水素中の、式(2)を有するアルキル金属ハライド化合物の溶液と接触される。該非極性溶媒中の、式(2)を有するアルキル金属ハライド化合物の濃度は通常、1~80重量%、好ましくは5~40重量%、最も好ましくは10~30重量%である。有利に、担体は、約0.01ミリモル/g~約100ミリモル/g、好ましくは約0.5ミリモル/g~約2.0ミリモル/gの、アルキル金属ハライド化合物(2)のモル数対担体のグラム数の比で、上記アルキル金属ハライド化合物(2)の溶液と接触させられる。反応物の量はまた、モル比として表現されることができ、それにより、もし、上記アルキル金属ハライド化合物(2)対担体の上記マグネシウムハライド化合物(1)のモル比が、約0.01~約100モル/モル、好ましくは約0.1~約10モル/モル、最も好ましくは約0.2~約3.0モル/モルであるなら有利である。

【0026】

段階 b) において、該接触における温度は、例えば、5 ~ 80、好ましくは 10 ~ 50、最も好ましくは 20 ~ 40 である。該接触の持続期間は、0.1 ~ 3 時間、好ましくは 0.5 ~ 1.5 時間である。

#### 【0027】

特許請求の範囲に記載された方法において、ヒドロカルビルに結合されたマグネシウム及びヒドロカルビル酸化物に結合されたマグネシウムを含み、かつ実験式 (3) を有するマグネシウム組成物は、各々同一又は異なる  $R^2$  が、好ましくは  $C_2 \sim C_{10}$  のアルキルであり、最も好ましくは  $C_2 \sim C_8$  のアルキルである。各々同一又は異なる  $R^3$  は、好ましくは  $C_3 \sim C_{20}$  のアルキルであり、より好ましくは分岐した  $C_4 \sim C_{10}$  のアルキルであり、最も好ましくは 2 - エチル - 1 - ヘキシル又は 2 - プロピル - 1 - ペンチルである。

10

#### 【0028】

実験式 (3) を有し、ヒドロカルビルに結合されたマグネシウム及びヒドロカルビル酸化物に結合されたマグネシウムを含むマグネシウム組成物はまた、その製造法により定義され得る。本発明の一の実施態様によれば、それは、式 (5)

#### 【化15】



(ここで、各々同一又は異なる  $R^2$  は、上記と同一に定義される)

を有するジアルキルマグネシウムとアルコールの接触生成物である。好ましくは、式 (5) を有するジアルキルマグネシウムは、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム又はブチルオクチルマグネシウムである。

20

#### 【0029】

従って、マグネシウム組成物は、実験式 (3) を有する、ヒドロカルビルに結合されたマグネシウム及びヒドロカルビル酸化物に結合されたマグネシウムを含むマグネシウム組成物は、ジアルキルマグネシウムと式 (6)

#### 【化16】



(ここで、各々同一又は異なる  $R^3$  は、上記と同一である)

を有するアルコールとの接触生成物であると定義され得る。好ましくは、式 (6) を有するアルコールは、2 - アルキルアルカノール、最も好ましくは 2 - エチルヘキサノール又は 2 - プロピルペンタノールである。そのような分枝アルコールは、直鎖アルコールより良好な結果を与えることが分った。

30

#### 【0030】

好ましくは、実験式 (3) を有し、ヒドロカルビルに結合されたマグネシウム及びヒドロカルビル酸化物に結合されたマグネシウムを含むマグネシウム組成物は、0.01 ~ 100 モル/モル、好ましくは 1.0 ~ 5.0 モル/モル、より好ましくは 1.7 ~ 2.0 モル/モル、最も好ましくは 1.8 ~ 1.98 モル/モルのアルコール対ジアルキルマグネシウムのモル比におけるジアルキルマグネシウムとアルコールとの接触生成物である。ジアルキルマグネシウム及びアルコールは、有機溶媒、例えば、 $C_4 \sim C_{10}$  炭化水素中の該ジアルキルマグネシウムの溶液にアルコールを添加することにより簡便に接触させられる。その時、該溶液の濃度は、好ましくは 1 ~ 50 重量%、最も好ましくは 10 ~ 30 重量% である。ジアルキルマグネシウムとアルコールとの接触温度は、好ましくは 10 ~ 50、より好ましくは約 20 ~ 約 35 である。

40

#### 【0031】

特許請求の範囲に記載された方法の上記の好ましい順序 a) ~ d) の段階 c) において、アルキル金属ハライド化合物 (2) と担体との接触生成物 (= 上記第一生成物) は、ヒドロカルビルに結合されたマグネシウム及びヒドロカルビル酸化物に結合されたマグネシウムを含み、かつ実験式 (3) を有する上記マグネシウム組成物と接触される。

#### 【0032】

好ましくは、上記第一生成物は、0.001 ~ 1000 ミリモル/g、好ましくは 0.01 ~ 100 ミリモル/g、最も好ましくは 0.1 ~ 10 ミリモル/g の、担体 1 グラム当

50



りのマグネシウムのモル数の比で、上記マグネシウム組成物(3)と接触させられる(担体のグラム数は、上記第一反応生成物の場合に、第一反応生成物のための出発物質として使用された担体を意味する)。

#### 【0033】

もし、マグネシウム組成物(3)溶液の体積が、担体物質の孔体積の約2倍であるなら、溶液としての上記マグネシウム組成物の良好な析出が達成される。もし、炭化水素溶液中の該組成物の濃度が、使用された炭化水素に対して5~60%であるなら、それが達成される。担体物質上にマグネシウム組成物を置くと、その炭化水素溶液が、適用される温度において10mPa・sより小さい粘度を有しなければならない。マグネシウム錯体溶液の粘度は、例えば、式(3)における基 $R^3$ の選択、炭化水素溶液の濃度の選択、アルキルマグネシウムとアルコールとの比の選択、又はいくらかの粘度低下剤の使用により調節され得る。チタン化合物は、揮発性炭化水素を除去するための触媒の前もっての乾燥を伴って又は該乾燥を伴わずに担体物質に添加され得る。所望なら、残存している炭化水素は、僅かな減圧、高められた温度又は窒素フラッシュを使用することにより除去され得る。

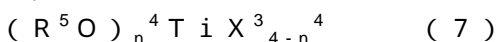
#### 【0034】

特許請求の範囲に記載された方法において、遷移金属化合物は、式(4)を有するハロゲン化チタン化合物である。 $R^4$ は、好ましくは $C_2 \sim C_8$ のアルキル、最も好ましくは $C_2 \sim C_6$ のアルキルである。 $X^2$ は、好ましくは塩素であり、そして独立して、 $n^3$ は好ましくは0である。式(4)を有する上記ハロゲン化チタン化合物は有利に四塩化チタンである。

#### 【0035】

本発明の一実施態様によれば、式(4)を有する上記チタン化合物に加えて、式(7)

#### 【化17】



(ここで、各々同一又は異なる $R^5$ は、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、好ましくは $C_2 \sim C_8$ のアルキル、最も好ましくは $C_2 \sim C_6$ のアルキルであり、各々同一又は異なる $X^3$ は、ハロゲン、好ましくは塩素であり、 $n^4$ は、1~4の整数であり、そしてTiは、四価のチタンである)

を有するチタン化合物が反応される。該チタン化合物(7)は常に少なくとも一つのアルコキシ基を有し、該アルコキシ基は、接触前の有機溶媒中に、アルコキシドを必ずしも含まないところのチタン化合物(4)を溶解することを助ける。本来、より多くのアルコキシド基化合物(4)があればあるほど、化合物(7)の必要性はより少なくなる。もし、化合物(7)が使用されるなら、好ましい組合せは、四塩化チタンとテトラ $C_1 \sim C_6$ アルコキシドチタンである。

#### 【0036】

好ましい段階の順序a)~d)の段階d)において、上記第二生成物は、0.01~10ミリモル/g、好ましくは0.1~2ミリモル/gの、担体1グラム当りの上記チタン化合物のモル数の比で、式(4)を有するチタン化合物と有利に接触させられる。好ましくは、上記第二反応生成物は、0.05~2モル/モル、好ましくは0.1~1.2モル/モル、最も好ましくは0.2~0.7モル/モルの、上記チタン化合物(4)のモル数/マグネシウム化合物(3)のモル数の比で、該チタン化合物(4)と接触させられる。温度は通常、10~80、好ましくは30~60、最も好ましくは約40~約50であり、かつ接触時間は通常、0.5~10時間、好ましくは2~8時間、最も好ましくは約3.5~約6.5時間である。

#### 【0037】

上記において、均一なコンシスタンスを有するエチレンポリマー組成物の製造法が詳細に述べられた。本発明はまた、そのような高活性触媒成分に関する。低分子量重合及び高分子量重合の両者のための適合性は、特許請求の範囲に記載された触媒成分が、低メルトフローレートエチレンポリマー及び高メルトフローレートポリマーを製造するときの両者に

10

20

30

40

50

において高活性を有することを意味する。高分子量ポリマーは、高熔融粘度、即ち、低メルトフローレートを有し、そして低分子量ポリマーは、低熔融粘度、即ち、高メルトフローレートを有する。

#### 【0038】

同時に又は別々に、それは好ましくは、低いゲル含有量を持つエチレンホモポリマー及びエチレンコポリマーを製造する。最も好ましくは、それは、約 0 / 0 リットル / m<sup>2</sup> の、特定のテスト条件下で測定されたゲル数を有するエチレンホモポリマーを製造する。これは、使用された標準により、特許請求の範囲に記載された触媒成分が、全体的に均一な（ゲルのない）低分子量及び高分子量エチレンポリマーを製造するために使用され得ることを意味する。

10

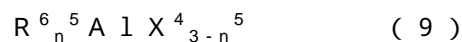
#### 【0039】

本発明はまた、オレフィンの重合における、好ましくはエチレンの単独重合又は共重合における本発明に従う触媒成分の使用に関する。該使用の利点は、特許請求の範囲に記載された触媒が、低分子量及び高分子量エチレンの重合の両方に適しており、及び製造されたエチレンポリマーが、高品質のものであるという事実に基いている。

#### 【0040】

重合において、もし使用されるなら、式（2）の上記アルキル金属ハライド化合物がまた、助触媒として完全に又は部分的に挙動し得る。しかし、式（9）

#### 【化18】



20

（ここで、R<sup>6</sup>は、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のアルキル、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル、最も好ましくはC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル、例えばエチルであり、Xはハロゲン、好ましくは塩素であり、nは1～3、より好ましくは2又は3、最も好ましくは3である）

を有する助触媒を重合混合物に加えることが好ましい。式（9）を有する助触媒は、上記アルキル金属ハライド化合物（2）が、助触媒として挙動するか否かに任意的に依存している。

#### 【0041】

#### 【実施例】

##### ゲル含量に影響を及ぼすいくつかの因子

ゲル含量が、ポリマーの二つの性質、平均分子量（そのために、メルトフローレート、即ち、MFRが、しばしば使用される尺度である）及び分子量分布の幅広さ（そのために、シェアシンニングインデックス（剪断減粘指数）、即ち、SHI、及びフローレート比、即ち、FRRが、しばしば使用される尺度である）により影響を及ぼされることは当業者に公知である。高分子量（即ち、低MFR）は通常、低分子量（即ち、高MFR）より高いゲル含量をもたらす。また、広い分子量分布（即ち、高SHI又はFRR）は通常、狭い分子量分布（即ち、低SHI）より高いゲル含量をもたらす。

30

##### フィルムブロー成形

ペレット化された物質の試料が、パイロットフィルム工程においてフィルムにブロー成形された。フィルムのブロー成形条件は、下記の通りである。

ダイ直径 30 mm

40

ダイギャップ 0.75 mm

ブロー アップ比 3.0

##### ゲル含量の測定

寸法 210 mm × 297 mm の試料が、Collin 工程においてブロー成形されたフィルムから切出された。該フィルム試料は、それらの寸法に従ってゲルをクラス分けするところのゲルスキャナー中に置かれた。該スキャナーは、三つの寸法のクラス、< 0.3 mm、0.3 ~ 0.7 mm 及び > 0.7 mm におけるゲルの数を与えた。通常最も小さいクラスのゲルの数は、種々のランダム因子により影響されることができ、それで、しばしば中間（0.3 ~ 0.7 mm）及び大きい（> 0.7 mm）ゲルの数のみを与えられる。

##### 黒色ペレットの分散の測定

50

ゲル含量がフィルム試料の均一性を示すように、分散は、類似の方法における黒色試料の均一性を示す。それは、下記に示したように I S O / D I S 1 1 4 2 0 に従う黒色ペレットから測定される。

6 個のペレットが、2 0  $\mu\text{m}$  の切片にミクロトームを使用して切断される。光学顕微鏡を使用して、試料中に見られた白色点が次いで測定され、そしてそれらの寸法に従ってクラス分けされた。各々の寸法のクラスにおける白色点の平均数が計算される。分散を示す I S O 値が物質にあるとされた。高 I S O 評価は乏しい均一性（大きな不均一性）を示している。

#### 錯体製造 1

7 . 9 グラム（6 0 . 8 ミリモル）の 2 - エチル - 1 - ヘキサノールが、2 7 . 8（3 3 . 2 ミリモル）の 1 9 . 9 % のブチル - オクチル - マグネシウムにゆっくりと加えられた。反応温度は、3 5 未満に維持された。この錯体が、次の触媒製造に使用された。2 - エチル - 1 - ヘキサノール / ブチル - オクチル - マグネシウム比は 1 . 8 3 : 2 である。

10

#### 錯体製造 2

8 . 6 グラム（6 6 . 4 ミリモル）の 2 - エチル - 1 - ヘキサノールが、2 7 . 8（3 3 . 2 ミリモル）の 1 9 . 9 % のブチル - オクチル - マグネシウムにゆっくりと加えられた。反応温度は、3 5 未満に維持された。この錯体が、次の触媒製造に使用された。2 - エチル - 1 - ヘキサノール / ブチル - オクチル - マグネシウム比は 2 . 1 である。

【 0 0 4 2 】

20

【比較例 1】

#### フィルム物質の製造

ポリマー試料は、下記のように連続操作するパイロットプラントにおいて製造された。この比較例において使用された触媒は、4 0  $\mu\text{m}$  のシリカ担体上の、欧州特許出願公開第 6 8 8 7 9 4 号公報に従って製造された当業者に公知の触媒であった。

該触媒が、少量のポリマーが触媒粒子上に形成されるところの、5 0  $\text{dm}^3$  のループ重合反応器に供給された。プレポリマーを含むスラリーが、該反応器の外に取出され、そして 5 0 0  $\text{dm}^3$  のループ重合反応器に通された。そこで、反応条件は、 $\text{MFR}_2 = 5 0 0$  を有するエチレンホモポリマーが、約 2 5  $\text{kg} / \text{時間}$  の速度で形成されるように設定された。ポリマースラリーが、フラッシュユニットへと該ループ反応器の外に取出された。該フラッシュユニットにおいて、炭化水素がポリマーから分離された。

30

該ポリマーは次いで、重合が約 3 5  $\text{kg} / \text{時間}$  の速度で継続されたとところの気相反応器中通された。該反応器の条件は、該反応器から集められたポリマーの  $\text{MFR}_{21}$  が、約 9 であり、かつその密度が焼く 9 4 6  $\text{kg} / \text{m}^3$  となるように設定された。

粉末が次いで集められ、そして添加剤と混ぜられ、その後、それはペレット化された。フィルムが次いで、該ペレットの試料からブロー成形され、そしてゲル含量が上記のようにして測定された。表 1 は、該物質のいくつかのデータを示している。

【 0 0 4 3 】

【比較例 2】

（触媒 A S P 1 2  $\mu\text{m}$ ）

40

6 . 0 グラム（1 . 6 ミリモル /  $\text{g}$  担体）の 2 0 % の E A D C が、5 . 9 グラムの S y l o p o l 2 2 1 2 シリカ担体に加えられた。該混合物が、3 0 で 1 時間攪拌された。

8 . 9 グラム（1 . 4 ミリモル /  $\text{g}$  担体）の、錯体製造 1 に従って製造された錯体に加えられ、その後、該混合物は、3 5 ~ 4 5 で 4 時間攪拌された。0 . 7 6 グラム（0 . 7 ミリモル /  $\text{g}$  担体）の  $\text{TiCl}_4$  が加えられ、そして該混合物は、4 5 で 5 時間攪拌された。触媒は、3 時間 4 5 ~ 8 0 で乾燥された。

該触媒の組成は、A l 2 . 4 %、M g 2 . 0 %、T i 2 . 0 %、C l 1 2 . 5 % であった。

ポリマーが、比較例 1 同様に製造された。

【 0 0 4 4 】

50

## 【比較例 3】

パイプ物質の製造

該物質は、触媒が  $20\ \mu\text{m}$  のシリカ担体上に製造されたことを除いて、比較例 1 に従って製造された。また、該物質の目標は、ある範囲で変化された。第一段階において、 $\text{MFR}_{20} = 300$  を有する物質が  $32\ \text{kg} / \text{時間}$  の速度で製造された。気相反応器は、生産が  $39\ \text{kg} / \text{時間}$ 、目的物質の  $\text{MFR}_{21}$  が 9、及び密度が 948 であるように操作された。ポリマーが次いで、カーボンブラック含有添加剤を含む添加物と混合されて、黒色物質を与えた。該物質は次いでペレット化された。分散が次いで、上記手法に従って黒色ペレットから測定された。表 1 は、該物質のいくつかのデータを示している。

【0045】

10

## 【実施例 1】

(触媒 APS  $11\ \mu\text{m}$ )

3.7 グラム ( $1.0\ \text{ミリモル} / \text{g}$  担体) の 20% の EADC が、5.9 グラムの Sylopol 5510 シリカ /  $\text{MgCl}_2$  担体に加えられ、そして該混合物は、30 で 1 時間攪拌された。5.7 グラム ( $0.9\ \text{ミリモル} / \text{g}$  担体) の、錯体製造 1 に従って製造された錯体に加えられ、そして該混合物は、35 ~ 45 で 4 時間攪拌された。0.6 グラム ( $0.55\ \text{ミリモル} / \text{g}$  担体) の  $\text{TiCl}_4$  が加えられ、そして該混合物は、45 で 5 時間攪拌された。触媒は、3 時間 45 ~ 80 で乾燥された。

該触媒の組成は、Al 1.8%、Mg 3.9%、Ti 2.1%、Cl 18.5% であった。

20

ポリマーが、比較例 1 同様に製造された。

【0046】

## 【実施例 2】

フィルム物質の製造

触媒は、 $29\ \mu\text{m}$  の平均粒子寸法を有する担体が使用されたことを除いて、実施例 1 に従って製造された。二モードのポリエチレン物質が、比較例 1 に従って製造された。表 1 は、プロセス及び評価のデータを示している。

【0047】

## 【実施例 3】

パイプ物質の製造

30

触媒は、 $20\ \mu\text{m}$  の平均粒子寸法を有する担体が使用されたことを除いて、実施例 1 に従って製造された。二モードのポリエチレン物質が、比較例 3 に従って製造された。表 1 は、プロセス及び評価のデータを示している。

重合の結果

触媒は、固定されたスプリット及びループメルトインデックス下に二モードのループ 気相プロセス (bimodal Loop-Gas-phase) において試験された。

【0048】

## 【表 1】

表 1. 種々の触媒を使用して得られた重合及び分析の結果

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3
ループ反応器での生産性	1.8	5.0		5.0	3.8	
ループ反応器出口 MFR <sub>2</sub>	520	514	300	650	430	323
最終 MFR <sub>21</sub>	9.7	6.6	9.5	6.3	6.1 <sup>1</sup>	9.2
最終密度	945.5	946.5	949 <sup>1</sup>	945.5	946.2	949 <sup>1</sup>
SHI <sub>5/300</sub>	87.5	61.0	40.4 <sup>2</sup>	90.2	111	56.6 <sup>2</sup>
ゲル (0.3...0.7/>0.7)	50/0	300/0		0/0	0/0	
分散 <30/30...60/60...80/ >80 μm			14/2/0.3/0. 8			17/2/0/0. 2
ISO 評価			5.5			3.0

10

20

1 カーボンブラックを含まない、基本の樹脂の密度

2 SHI<sub>2.7/210</sub>

【0049】

フローレート比 (FRR) は、種々の負荷を使用して測定された二つの MFR 値の比、 $FRR_{21/5} = MFR_{21} / MFR_5$  として計算された。

【0050】

ゲルの数は、パイロット工程でフィルムにブロー成形されたフィルムから計算された。パイロットフィルム工程に対する比較の結果がまた、大規模フィルム工程でのフィルムの分析から得られた。

30

【0051】

典型的なポリマーのロットが、レオロジーにより特性付けられた。ここで、SHI<sub>5/300</sub> 対照が、同一分子量を持つポリマーになされた。

【0052】

測定は、190 で Rheometrics RDA II においてなされた。頻度 ( ) 又は複素モジュラス ( $G^*$ ) の関数としてのストレージモジュラス ( $G'$ ) 及びロスモジュラス ( $G''$ ) と一緒に複素粘度 ( $\eta^*$ ) が得られた。

【0053】

せん断応力及びその形状の関数としての粘度に対応する複素モジュラス ( $G^*$ ) の関数としての複素粘度 ( $\eta^*$ ) は、MW と無関係である。この関数から計算された SHI は、MWD の尺度として使用され得る。

40

【0054】

【数 1】

$SHI_{5/300} = \frac{5 \text{ kPa}}{300 \text{ kPa}}$

ここで、5 kPa 及び 300 kPa は、夫々、5 kPa 及び 300 kPa の一定  $G^*$  における  $\eta^*$  である。

---

フロントページの続き

審査官 中島 芳人

(56)参考文献 特表2000-502143(JP,A)  
特表平10-502951(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 4/60-4/70  
C08F10/、110/、210/  
C08L1/00~101/14