

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第4571314号  
(P4571314)

(45) 発行日 平成22年10月27日 (2010. 10. 27)

(24) 登録日 平成22年8月20日 (2010. 8. 20)

(51) Int. Cl.

F I

CO8F 4/649 (2006. 01)

CO8F 10/02 (2006. 01)

CO8F 4/649

CO8F 10/02

請求項の数 24 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2000-602689 (P2000-602689)	(73) 特許権者	507141712
(86) (22) 出願日	平成11年3月3日 (1999. 3. 3)		ウエストレイク ロングビュー コーポレ イション
(65) 公表番号	特表2002-538243 (P2002-538243A)		アメリカ合衆国, テキサス 77056, ヒューストン, ポスト オーク プールバ ード 2801, スイート 600
(43) 公表日	平成14年11月12日 (2002. 11. 12)	(74) 代理人	100099759
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/004763		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開番号	W02000/052067	(74) 代理人	100077517
(87) 国際公開日	平成12年9月8日 (2000. 9. 8)		弁理士 石田 敬
審査請求日	平成18年2月24日 (2006. 2. 24)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

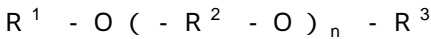
【請求項 1】

エチレン及びノ又はエチレンと少なくとも1種若しくはそれ以上の他のオレフィンを、チタンから選ばれる遷移金属成分を含むチーグラ-ナッター系触媒（ここで、反応器中の触媒は、チタンを遷移金属成分として含むチーグラ-ナッター系触媒のみである）、少なくとも1種のハロゲン化炭化水素、共触媒としての式



（式中、Xは水素、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素から選ばれるハロゲン又はハロゲンの混合物であり、nは0～2の範囲であり、Eは、元素周期表の13族からの元素、例えばホウ素、アルミニウム及びガリウムなどであり、且つRは、炭素原子1～100及び酸素原子0～10を含み、炭素又は酸素結合により13族元素に結合されている炭化水素基である）

を有する少なくとも1種の化合物、並びに、少なくとも1つの炭素-酸素-炭素結合（C-O-C）を含み、式



（式中、nは0～30の範囲であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は独立して、炭素原子1～30及び、本明細書で定義した元素周期表の13族、14族、15族、16族及び17族から選ばれる元素又はそれらの混合物からなるヘテロ原子0～30を含み、さらにR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びノ又はR<sup>3</sup>は結合して環式若しくは多環式構造の一部分を形成することができる）

を有する少なくとも1種の外部電子供与化合物と、重合条件下に、反応器において、トリ

メチルアルミニウムを存在させることなく、接触させることを含んでなる、エチレン及び／又はエチレンと少なくとも１種若しくはそれ以上のその他のオレフィンとを重合する方法。

【請求項２】

ハロゲン化炭化水素が、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、フルオロジクロロメタン、クロロトリフルオロメタン、フルオロトリクロロメタン及び１，２－ジクロロエタンよりなる群から選ばれる請求項１に記載の方法。

【請求項３】

ハロゲン化炭化水素がクロロホルムである請求項２に記載の方法。

10

【請求項４】

式  $X_n E R_{3-n}$  を有する共触媒が、トリメチルアルミニウム以外のトリアルキルアルミニウム、ハロゲン化ジアルキルアルミニウム及びセスキハロゲン化アルキルアルミニウムよりなる群から選ばれる請求項１に記載の方法。

【請求項５】

トリアルキルアルミニウムがトリエチルアルミニウム、トリ－*n*－プロピルアルミニウム、トリ－*n*－ブチルアルミニウム、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、トリイソヘキシルアルミニウム、トリ－２－メチルペンチルアルミニウム、トリ－*n*－オクチルアルミニウムよりなる群から選ばれ、ハロゲン化ジアルキルアルミニウムが、塩化ジメチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、塩化ジブチルアルミニウム、塩化ジイソブチルアルミニウムよりなる群から選ばれ、そしてセスキハロゲン化アルキルアルミニウムが、セスキ塩化エチルアルミニウム、セスキ塩化エチルアルミニウム、セスキ塩化－*n*－ブチルアルミニウム及びセスキ塩化イソブチルアルミニウムよりなる群から選ばれる請求項４に記載の方法。

20

【請求項６】

トリアルキルアルミニウムがトリエチルアルミニウムである請求項５に記載の方法。

【請求項７】

少なくとも１つの炭素－酸素－炭素結合（ $C-O-C$ ）を含み、式  $R^1-O(-R^2-O)_n-R^3$  を有する少なくとも１種の外部電子供与化合物が、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジオクチルエーテル、*t*－ブチルメチルエーテル、トリメチレンオキシド及びテトラヒドロピランよりなる群から選ばれる請求項１に記載の方法。

30

【請求項８】

外部電子供与化合物が、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*－ブチルメチルエーテル及びテトラヒドロピランよりなる群から選ばれる請求項７に記載の方法。

【請求項９】

外部電子供与化合物がテトラヒドロフランである請求項８に記載の方法。

【請求項１０】

マグネシウム及び塩素が、チーグラ－・ナッター系触媒中に組み込まれて存在することを更に含む請求項１に記載の方法。

40

【請求項１１】

マグネシウム及び塩素が、チーグラ－・ナッター系触媒中に組み込まれて存在することを更に含む請求項１に記載の方法。

【請求項１２】

ハロゲン化炭化水素が、ハロゲン化炭化水素：チーグラ－・ナッター系触媒の遷移金属成分のモル比 ０．００１：１～１：１の範囲で添加される請求項１に記載の方法。

【請求項１３】

共触媒が、共触媒：チーグラ－・ナッター系触媒の遷移金属成分のモル比 １：１～１００：１の範囲で添加される請求項１に記載の方法。

50

## 【請求項 14】

共触媒：チーグラ－・ナッター系触媒の遷移金属成分のモル比が 1 : 1 ~ 50 : 1 の範囲で添加される請求項 13 に記載の方法。

## 【請求項 15】

外部電子供与化合物が、外部電子供与化合物：チーグラ－・ナッター系触媒の遷移金属成分のモル比 0 . 01 : 1 ~ 100 : 1 の範囲で添加される請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 16】

外部電子供与化合物：チーグラ－・ナッター系触媒の遷移金属成分のモル比が 0 . 1 : 1 ~ 50 : 1 の範囲で添加される請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 17】

重合条件が気相である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 18】

重合条件が溶液相である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 19】

重合条件がスラリー相である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 20】

少なくとも 1 種若しくはそれ以上のその他のオレフィンが炭素原子 3 ~ 16 を有するオレフィンである請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 21】

少なくとも 1 種若しくはそれ以上のその他のオレフィンが、1 - オクテン、1 - ヘキセン、4 - メチルペンタ - 1 - エン、1 - ペンテン、1 - ブテン及びプロピレンよりなる群から選ばれる請求項 20 に記載の方法。

## 【請求項 22】

エチレン及び少なくとも 1 種若しくはそれ以上のオレフィンの重合により得られるコポリマーが、そのコポリマーの少なくとも 70 重量%の量のエチレンを含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 23】

チーグラ－・ナッター系触媒がチタン、マグネシウム及び塩素を含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 24】

重合条件が気相である請求項 23 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

発明の分野

本発明はポリエチレン製造のための重合方法に関する。好ましくは、そのポリエチレンは低いレベルの抽出物しか有しないものである。そのポリエチレンから製造されるフィルムは高強度特性を有することにより特徴付けられる。

## 【0002】

発明の背景

ポリエチレンポリマーは周知であり、多くの用途において有用である。特に線状ポリエチレンポリマーは、通常 LDPE (低密度ポリエチレン) と呼ばれる分枝状エチレンホモポリマーなどの他のポリエチレンポリマーから区別する特性を有している。これらの特性の幾つかは、Anderson 等の米国特許第 4,076,698 号に記載されている。

## 【0003】

ポリエチレンポリマーを製造するのに特に有用な重合媒体は気相法である。そのような例は、米国特許第 3,709,853 号；同第 4,003,712 号；同第 4,011,382 号；同第 4,302,566 号；同第 4,543,399 号；同第 4,882,400 号；同第 5,352,749 号及び同第 5,541,270 号、カナダ国特許第 991,798 号並びにベルギー国特許第 839,380 号に記載されている。

## 【0004】

10

20

30

40

50

オレフィン重合のためのチーグラ－・ナッター系触媒システムはこの技術分野では周知であり、少なくとも米国特許第3, 113, 115号発行以来公知となっている。その後多くの特許が、新規な又は改良されたチーグラ－・ナッター系触媒に関して発行されてきた。そのような特許の具体例には、米国特許第3, 594, 330号；同第3, 676, 415号；同第3, 644, 318号；同第3, 917, 575号；同第4, 105, 847号；同第4, 148, 754号；同第4, 256, 866号；同第4, 298, 713号；同第4, 311, 752号；同第4, 363, 904号；同第4, 481, 301号及び再発行第33, 683号がある。

#### 【0005】

これらの特許は、代表的には、遷移金属成分及び、典型的には有機アルミニウム化合物である共触媒により構成されるものとして周知のチーグラ－・ナッター系触媒を開示している。必要に応じて、触媒と共にハロゲン化炭化水素などの活性化剤及び電子供与体などの活性化改質剤が使用される。

#### 【0006】

ポリエチレンの製造においてチーグラ－・ナッター系重合触媒と共にハロゲン化炭化水素を用いることは、米国特許第3, 354, 139号並びに、ヨーロッパ特許第0 529 977 B1号及びヨーロッパ特許公開第0 703 246 A1号に開示されている。これらに開示されているように、ハロゲン化炭化水素はエタン生成速度を低下させ、触媒効率を改善し又はその他の効果をもたらす。そのようなハロゲン化炭化水素の代表的なものは、1つのハロゲン又は多数のハロゲンで置換された、炭素原子1～12を有する飽和若しくは不飽和の脂肪族、脂環式又は芳香族炭化水素である。脂肪族化合物の具体例には、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化メチレン、臭化メチレン、ヨウ化メチレン、クロロホルム、プロモホルム、ヨードホルム、四塩化炭素、四臭化炭素、四ヨウ化炭素、塩化エチル、臭化エチル、1, 2 - ジクロロエタン、1, 2 - ジプロモエタン、メチルクロロホルム、ペルクロロエチレン等が含まれる。脂環式化合物の具体例には、クロロシクロプロパン、テトラクロロシクロペンタン等が含まれる。芳香族化合物の具体例には、クロロベンゼン、ヘキサプロモベンゼン、ベンゾトリクロリド等が含まれる。これらの化合物は単独で又はそれらの混合物として使用することができる。

#### 【0007】

特にチーグラ－・ナッター系触媒が使用されるオレフィンの重合において、必要に応じて電子供与体を使用することもまた周知である。そのような電子供与体は、しばしば触媒効率の向上を助け及び/又はエチレン以外のオレフィンが重合されるときにはポリマーの立体特異性の調節を助ける。電子供与体は、代表的にはルイス塩基として知られているが、触媒製造工程の間に使用するときには内部電子供与体と呼ばれる。触媒製造工程の間以外で使用するときの電子供与体は外部電子供与体と呼ばれる。例えば、外部電子供与体は予備成形された触媒に、プレポリマー及び/又は重合媒体に添加することができる。

#### 【0008】

プロピレン重合分野における電子供与体の使用は周知であり、アタクチック型のポリマーを減少させ、アイソタクチックポリマーの生成を増大させるために主として用いられる。電子供与体の使用は、通常、アイソタクチックポリプロピレン製造における触媒生産性を改善する。このことは、米国特許第4, 981, 930号に概略示されている。

#### 【0009】

エチレンがポリマー中に存在するモノマー合計の少なくとも約70重量%を構成するエチレン重合の分野では、電子供与体はポリマーの分子量分布(MWD)及び重合媒体中における触媒活性を調節するのに使用される。線状ポリエチレンの製造における内部電子供与体の使用について記載している特許の具体例には、米国特許第3, 917, 575号；同第4, 187, 385号；同第4, 256, 866号；同第4, 293, 673号；同第4, 296, 223号；再発行第33, 683号；同第4, 302, 565号；同第4, 302, 566号；及び同第5, 470, 812号がある。分子量分布を調節するために、テトラヒドロフラン(THF)などの外部モノエーテル電子供与体を使用することは、

10

20

30

40

50

米国特許第 5, 0 5 5, 5 3 5 号に示され；そして触媒粒子の反応性を調節するために外部電子供与体を使用することは、米国特許第 5, 4 1 0, 0 0 2 号に記載されている。

#### 【 0 0 1 0 】

電子供与体の实例には、カルボン酸、カルボン酸エステル、アルコール、エーテル、ケトン、アミン、アミド、ニトリル、アルデヒド、チオエーテル、チオエステル、炭酸エステル、酸素原子含有有機シリコン化合物、及び炭素若しくは酸素原子を介して有機基に結合されているリン、ヒ素又はアンチモン化合物が含まれる。

#### 【 0 0 1 1 】

##### 発明の概要

本発明の重合方法は、エチレン及び必要に応じてその他のオレフィンを含む重合媒体中に、チーグラ－・ナッター系重合触媒、少なくとも 1 種のハロゲン化炭化水素、外部電子供与体として、少なくとも 1 つの炭素 - 酸素 - 炭素結合 (C - O - C) を含む、式  $R^1 - O(-R^2 - O)_n - R^3$  (ここで、 $n$  は 0 ~ 30 の範囲であり、 $R^1$ ,  $R^2$  及び  $R^3$  は、独立して炭素原子 1 ~ 30 及び、本明細書で定義した元素周期表の 13 族、14 族、15 族、16 族及び 17 族から選ばれる元素又はそれらの混合物からなるヘテロ原子 0 ~ 30 を含み、さらに  $R^1$ ,  $R^2$  及び / 又は  $R^3$  は結合して環式若しくは多環式構造の一部を形成することができる) の、少なくとも 1 種の化合物、並びに、共触媒として式



(式中、 $X$  は水素、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素から選ばれるハロゲン又はハロゲンの混合物であり； $n$  は 0 ~ 2 の範囲であり；

$E$  は、元素周期表の 13 族からの元素、例えばホウ素、アルミニウム及びガリウムなどであり；且つ

$R$  は、炭素原子 1 ~ 100 及び酸素原子 0 ~ 10 を含み、炭素又は酸素結合によって 13 族元素に結合されている炭化水素基である)

の少なくとも 1 種の化合物を導入することを含んでなる。

#### 【 0 0 1 2 】

ここで定義される外部電子供与体、ここで定義される共触媒、及びハロゲン化炭化水素は、重合媒体中にどのような方法で添加されてもよい。ここで定義される外部電子供与体、ハロゲン化炭化水素、及び / 又はここで定義される共触媒は、その触媒に、重合媒体への添加直前に添加してもよく、又はこの技術分野で公知の何れかの方法で、触媒とは別に重合媒体に添加してもよい。例えば、ここで定義される外部電子供与体は、必要に応じて、重合媒体への添加の前に共触媒と予備混合してもよい。

#### 【 0 0 1 3 】

エチレンの重合に気相流動床法を利用する場合、ここで定義される外部電子供与体を、熱除去手段、例えば熱交換器の手前で添加して熱除去手段の汚染速度を低下させることは好都合なことである。

#### 【 0 0 1 4 】

周期表の族の元素に対するここでの全ての言及は、“Chemical and Engineering News”, 63(5), 27(1985)において公表された元素の周期表を参照してなされる。この表において族には 1 ~ 18 の番号が付されている。

#### 【 0 0 1 5 】

##### 発明の詳細な記述

本発明者等は、チーグラ－・ナッター触媒、少なくとも 1 種のハロゲン化炭化水素、共触媒として式



(式中、 $X$  は水素、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素から選ばれるハロゲン又はその混合物であり；

$n$  は 0 ~ 2 の範囲であり；

$E$  は、元素周期表の 13 族からの元素、例えばホウ素、アルミニウム及びガリウムなどであり；且つ

10

20

30

40

50

R は、炭素原子 1 ~ 100 及び酸素原子 0 ~ 10 を含み、炭素又は酸素の結合により 13 族元素に結合されている炭化水素基である) の少なくとも 1 種の化合物、並びに、外部電子供与体として、少なくとも 1 つの炭素 - 酸素 - 炭素結合 (C - O - C) を含む、式  $R^1 - O(-R^2 - O)_n - R^3$  (ここで n は 0 ~ 30 の範囲であり、 $R^1$ ,  $R^2$  及び  $R^3$  は独立して、炭素原子 1 ~ 30 及び元素周期表の 13 族、14 族、15 族、16 族及び 17 族から選ばれる元素又はそれらの混合物からなるヘテロ原子 0 ~ 30 を含み、更に  $R^1$ ,  $R^2$  及び / 又は  $R^3$  は結合して環式若しくは多環式構造の一部を形成することができる) の、少なくとも 1 種の化合物からなる特定の組合せが、改善された方法でのポリエチレンの製造を可能にするということを期せずして見出した。好ましくは、得られるポリエチレンは抽出性物質のレベルが低い。更に、これらのポリエチレンから製造されるフィルムは、意外にも、落槌衝撃値で代表される高耐衝撃性を有し、縦方向 (MD) と横方向 (TD) との引裂値の良好はバランスを有している。

10

#### 【0016】

ここで外部電子供与体として用いられる化合物は、少なくとも 1 つの炭素 - 酸素 - 炭素結合 (C - O - C) を含む、式  $R^1 - O(-R^2 - O)_n - R^3$  (式中、n は 0 ~ 30 の範囲であり、 $R^1$ ,  $R^2$  及び  $R^3$  は独立して、炭素原子 1 ~ 30 及び元素周期表の 13 族、14 族、15 族、16 族及び 17 族から選ばれる元素又はそれらの混合物からなるヘテロ原子 0 ~ 30 を含み、更に  $R^1$ ,  $R^2$  及び / 又は  $R^3$  は結合して環式若しくは多環式構造の一部を形成することができる) の何れかの化合物である。

20

#### 【0017】

ここでの使用に適当な  $R^1$ ,  $R^2$  及び  $R^3$  基の具体例には、 $C_1 \sim C_{30}$  アルキル、 $C_2 \sim C_{30}$  アルケニル、 $C_4 \sim C_{30}$  ジエニル、 $C_3 \sim C_{30}$  シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{30}$  シクロアルケニル、 $C_4 \sim C_{30}$  シクロジエニル、 $C_6 \sim C_{18}$  アリール、 $C_7 \sim C_{30}$  アラルキル及び  $C_7 \sim C_{30}$  アルカリールがある。また、炭素原子 1 ~ 30 及び元素周期表の 13 族、14 族、15 族、16 族及び 17 族から選ばれる元素又はそれらの混合物からなるヘテロ原子 1 ~ 30 個を含む炭化水素の具体例には、例えば、 $B_1 \sim B_{30}$  ボロ炭化水素、 $Si_1 \sim Si_{30}$  シラ炭化水素、 $P_1 \sim P_{30}$  ホスファ炭化水素、 $S_1 \sim S_{30}$  チア炭化水素、 $Cl_1 \sim Cl_{30}$  クロロ炭化水素及び、ハロゲン混合物を含むハロゲン化炭化水素がある。

#### 【0018】

上記式を有する化合物の混合物を外部電子供与体として利用することもまた適切である。

30

#### 【0019】

ここで外部電子供与体として用いることのできる化合物の具体例には、1 つの C - O - C 結合を含み、n = 0 である化合物、例えばアルキル、アルケニル、ジエニル及びアリールで置換された式  $R^1 - O - R^3$  の化合物がある。詳細な例には、ジメチルエーテル；ジエチルエーテル；ジプロピルエーテル；ジイソプロピルエーテル；ジブチルエーテル；ジペンチルエーテル；ジヘキシルエーテル；ジオクチルエーテル；ジイソアミルエーテル；ジ - t - ブチルエーテル；ジフェニルエーテル；ジベンジルエーテル；ジビニルエーテル；ジアリルエーテル；ジシクロプロピルエーテル；ジシクロペンチルエーテル；ジシクロヘキシルエーテル；アリルメチルエーテル；アリルエチルエーテル；アリルシクロヘキシルエーテル；アリルフェニルエーテル；アリルベンジルエーテル；アリル - 2 - トリルエーテル；アリル - 3 - トリルエーテル；ベンジルメチルエーテル；ベンジルエチルエーテル；ベンジルイソアミルエーテル；ベンジルクロロメチルエーテル；ベンジルシクロヘキシルエーテル；ベンジルフェニルエーテル；ベンジル - 1 - ナフチルエーテル；ベンジル - 2 - ナフチルエーテル；ブチルメチルエーテル；ブチルエチルエーテル；s - ブチルメチルエーテル；t - ブチルメチルエーテル；ブチルシクロペンチルエーテル；ブチル - 2 - クロロエチルエーテル；シクロペンチルメチルエーテル；シクロヘキシルエチルエーテル；シクロヘキシルビニルエーテル；t - アミルメチルエーテル；s - ブチルエチルエーテル；t - ブチルエチルエーテル；t - アミルエチルエーテル；シクロドデシルメチルエーテル；ビス (3 - シクロペンテン - 1 - イル) エーテル；1 - メトキシ - 1, 3 - シクロヘキサジエン；1 - メトキシ - 1, 4 - シクロヘキサジエン；クロロメチルメチルエーテ

40

50

ル；クロロメチルエチルエーテル；ビス（２－トリル）エーテル；トリメチルシリルメチルメチルエーテル；ビス（トリメチルシリルメチル）エーテル；ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）エーテル；ベンジル－３－ブロモプロピルエーテル；ベンジル－３－ブromo－２－クロロプロピルエーテル；ホウ酸ジメチル－２－メトキシエチル；ホウ酸ジメチルメトキシメチル；ジメトキシ－２－メトキシエチルボラン；ジフェニル－２－メトキシエチルホスフィン；ジフェニルメトキシメチルホスフィン；２－（２－チエニル）エチルエチルエーテル；２－（２－チエニル）エチルメチルエーテル；２－（３－チエニル）エチルエチルエーテル；２－（３－チエニル）エチルメチルエーテル；２－（２－メトキシメチル）－１，３，２－ジオキサホスホラン；１－（２－メトキシエチル）ピロール；１－（２－メトキシエチル）ピラゾール；１－（２－メトキシエチル）イミダゾール；２－（２－メトキシエチル）ピリジン；ビス（３－トリル）エーテル；ビス（１－ナフチル）エーテル；ビス（２－ナフチル）エーテル；アリル－１－ナフチルエーテル；アリル－２－ナフチルエーテル；ベンジル－２－トリルエーテル；ベンジル－３－トリルエーテル；エチルフェニルエーテル；エチル－２－トリルエーテル；エチル－３－トリルエーテル；エチル－１－ナフチルエーテル；エチル－２－ナフチルエーテル；メチルフェニルエーテル；メチル－２－トリルエーテル；メチル－３－トリルエーテル；メチル－１－ナフチルエーテル；メチル－２－ナフチルエーテル；２－エトキシ－１－メチルピロール；３－メトキシ－１－メチルピロール；２－エトキシチオフエン；３－メトキシチオフエン；３－メトキシ－１－メチルピラゾール；４－メトキシ－１－メチルピラゾール；５－メトキシ－１－メチルピラゾール；２－メトキシ－１－メチルイミダゾール；４－メトキシ－１－メチルイミダゾール；５－メトキシ－１－メチルイミダゾール；３－メトキシ－１－フェニルピラゾール；４－メトキシ－１－フェニルピラゾール；５－メトキシ－１－フェニルイミダゾール；４－メトキシ－１－フェニルイミダゾール；５－メトキシ－１－フェニルイミダゾール；４－メトキシ－１－メチル－１，２，３－トリアゾール；５－メトキシ－１－メチル－１，２，３－トリアゾール；４－メトキシ－１－フェニル－１，２，３－トリアゾール；５－メトキシ－１－フェニル－１，２，３－トリアゾール；３－メトキシ－１－メチル－１，２，４－トリアゾール；５－メトキシ－１－メチル－１，２，４－トリアゾール；３－メトキシ－１－フェニル－１，２，４－トリアゾール；５－メトキシ－１－フェニル－１，２，４－トリアゾール；５－メトキシ－１－メチルテトラゾール；５－メトキシ－１－フェニルテトラゾール；３－メトキシイソオキサゾール；４－メトキシイソオキサゾール；５－メトキシイソオキサゾール；３－メトキシ－１，２，４－オキサジアゾール；５－メトキシ－１，２，４－オキサジアゾール；３－メトキシイソチアゾール；４－メトキシイソチアゾール；５－メトキシイソチアゾール；２－メトキシチアゾール；４－メトキシチアゾール；５－メトキシチアゾール；２－メトキシピリジン；３－メトキシピリジン；４－メトキシピリジン；３－メトキシピリダジン；４－メトキシピリダジン；２－メトキシピリミジン；４－メトキシピリミジン；５－メトキシピリミジン；２－メトキシピラジン；３－メトキシ－１，２，４－トリアジン；５－メトキシ－１，２，４－トリアジン；６－メトキシ－１，２，４－トリアジン；２－メトキシ－１，３，５－トリアジン等がある。R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup> が結合して環式又は多環式構造の一部分を形成する C<sub>2</sub> ～ C<sub>20</sub> 環式化合物もまた典型的なものであり、例えば、エチレンオキシド；プロピレンオキシド；１，２－エポキシブテン；シクロペンテンオキシド；エピクロロヒドリン；トリメチレンオキシド；３，３－ジメチルオキセタン；フラン；２，３－ジヒドロフラン；２，５－ジヒドロフラン；テトラヒドロフラン；２－メチルテトラヒドロフラン；２，５－ジメチルテトラヒドロフラン；４，５－ジヒドロ－２－メチルフラン；２－メチルフラン；２，５－ジメチルフラン；３－ブromoフラン；２，３－ベンゾフラン；２－メチルベンゾフラン；ジベンゾフラン；フタラン；キサントン；１，２－ピラン；１，４－ピラン；テトラヒドロピラン；３－メチルテトラヒドロピラン；４－クロロテトラヒドロピラン；クロマン；イソクロマン；オキソカン；２，３－エポキシブタン；１，２－エポキシブタ－３－エン；スチレンオキシド；２－エチルフラン；２－t－ブチルフラン；２，３－ジメチルフラン；２，３－ジヒドロベンゾフラ

10

20

30

40

50

ン；ホウ酸ジメチル - 3 - フリルメチル；2 - トリメチルシリルフラン；3 - トリメチルシリルフラン；オキサゾール；1, 3, 4 - オキサジアゾール；3, 4 - ジクロロ - 1, 2 - エポキシブタン；3, 4 - ジブromo - 1, 2 - エポキシブタン等がある。

# 【0020】

1つより多いC - O - C結合を含む化合物の具体例には、アルキル、アルケニル、ジエニル及びアリールで置換された式 $R^1 - O(-R^2 - O)_n - R^3$ （式中、 $n$ は1～30の範囲である）の化合物が含まれる。詳細な例には、ジメトキシメタン；1, 1 - ジメトキシエタン；1, 1, 1 - トリメトキシエタン；1, 1, 2 - トリメトキシエタン；1, 1 - ジメトキシプロパン；1, 2 - ジメトキシプロパン；2, 2 - ジメトキシプロパン；1, 3 - ジメトキシプロパン；1, 1, 3 - トリメトキシプロパン；1, 4 - ジメトキシブタン；1, 2 - ジメトキシベンゼン；1, 3 - ジメトキシベンゼン；1, 4 - ジメトキシベンゼン；エチレングリコールジメチルエーテル；エチレングリコールジエチルエーテル；エチレングリコールジビニルエーテル；エチレングリコールジフェニルエーテル；エチレングリコール - t - ブチルメチルエーテル；エチレングリコール - t - ブチルエチルエーテル；ジ（エチレングリコール）ジメチルエーテル；ジ（エチレングリコール）ジエチルエーテル；ジ（エチレングリコール）ジブチルエーテル；ジ（エチレングリコール） - t - ブチルメチルエーテル；トリ（エチレングリコール）ジメチルエーテル；トリ（エチレングリコール）ジエチルエーテル；テトラ（エチレングリコール）ジメチルエーテル；テトラ（エチレングリコール）ジエチルエーテル；エチレングリコールビス（トリメチルシリルメチル）エーテル；ジ（エチレングリコール）メチルトリメチルシリルエーテル；  
 ホウ酸トリス（2 - メトキシエチル）；エチレングリコールクロロメチルブromoメチルエーテル；2（2 - エチルヘキシル） - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - s - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - t - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - シクロヘキシル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - フェニル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - クミル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - （2 - フェニルエチル） - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - （2 - シクロヘキシルエチル） - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - （p - クロロフェニル） - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - （p - フルオロフェニル） - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - （ジフェニルメチル） - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2, 2 - ジシクロヘキシル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2, 2 - ジエチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2, 2 - ジブropyl - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2, 2 - ジイソブropyl - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2, 2 - ジブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2, 2 - ジイソブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - メチル - 2 - エチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - メチル - 2 - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - メチル - 2 - ベンジル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - メチル - 2 - メチルシクロヘキシル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - イソプロピル - 2 - イソペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2, 2 - ビス（2 - シクロヘキシルメチル） - 1, 3 - ジメトキシプロパン等がある。 $R^1$ ,  $R^2$  及び/又は $R^3$ が結合して環式若しくは多環式構造の一部分を形成している $C_3 \sim C_{20}$ 環式化合物もまた典型的なものである。詳細な例には、2, 5 - ジメトキシフラン；2 - メトキシフラン；3 - メトキシフラン；2 - メトキシテトラヒドロピラン；3 - メトキシテトラヒドロピラン；1, 3 - ジオキソラン；2 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン；2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソラン；2 - エチル - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン；2, 2 - テトラメチレン - 1, 3 - ジオキソラン；2, 2 - ペンタメチレン - 1, 3 - ジオキソラン；2 - ビニル - 1, 3 - ジオキソラン；2 - クロロメチル - 1, 3 - ジオキソラン；2 - メトキシ - 1, 3 - ジオキソラン；1, 4 - ジオキサスピロ〔4.4〕ノナ - 6 - エン；1, 4, 9, 12 - テトラオキサジスピロ（4.2.4.2）テトラデカン；1, 3 - ジオキサン；1, 4 - ジオキサン；4 - メチル - 1, 3 - ジオキサン；1, 3, 5 - トリオキサン；2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ（5.5）ウンデカン；12 - クラウン - 4；15 - クラウン - 5；シス - 4, 7 - ジヒドロ - 1

10

20

30

40

50



、3 - ジオキセピン；1, 7 - ジオキサスピロ (5 . 5) ウンデカン；3, 4 - エポキシテトラヒドロフラン；2, 2 - ジメチル - 4 - ビニル - 1, 3 - ジオキソラン；トリ - 2 - フリルホスフィン；2 - トリメチルシリル - 1, 3 - ジオキソラン；2 - (3 - チエニル) - 1, 3 - ジオキソラン；2 - プロモクロロメチル - 1, 3 - ジオキソラン；2 - メトキシオキサゾール；4 - メトキシオキサゾール；5 - メトキシオキサゾール；2 - メトキシ - 1, 3, 4 - オキサジアゾール等がある。

#### 【0021】

外部電子供与体としてのここでの使用に好ましいものは、ジメチルエーテル；ジエチルエーテル；ジプロピルエーテル；ジイソプロピルエーテル；ジブチルエーテル；ジイソアミルエーテル；ジ - t - ブチルエーテル；ジフェニルエーテル；ジベンジルエーテル；ジビニルエーテル；ブチルメチルエーテル；ブチルエチルエーテル；s - ブチルメチルエーテル；t - ブチルメチルエーテル；シクロペンチルメチルエーテル；シクロヘキシルエチルエーテル；t - アミルメチルエーテル；s - ブチルエチルエーテル；クロロメチルメチルエーテル；トリメチルシリルメチルメチルエーテル；ビス (トリメチルシリルメチル) エーテル；ビス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) エーテル；メチルフェニルエーテル；エチレンオキシド；プロピレンオキシド；1, 2 - エポキシブタン；シクロペンテンオキシド；エピクロロヒドリン；フラン；2, 3 - ジヒドロフラン；2, 5 - ジヒドロフラン；テトラヒドロフラン；2 - メチルテトラヒドロフラン；2, 5 - ジメチルテトラヒドロフラン；2 - メチルフラン；2, 5 - ジメチルフラン；テトラヒドロピラン；1, 2 - エポキシブタ - 3 - エン；スチレンオキシド；2 - エチルフラン；オキサゾール；1, 3, 4 - オキサジアゾール；3, 4 - ジクロロ - 1, 2 - エポキシブタン；3, 4 - ジプロモ - 1, 2 - エポキシブタン；ジメトキシメタン；1, 1 - ジメトキシエタン；1, 1, 1 - トリメトキシメタン；1, 1, 1 - トリメトキシエタン；1, 1, 2 - トリメトキシエタン；1, 1 - ジメトキシプロパン；1, 2 - ジメトキシプロパン；2, 2 - ジメトキシプロパン；1, 3 - ジメトキシプロパン；1, 1, 3 - トリメトキシプロパン；1, 4 - ジメトキシブタン；1, 2 - ジメトキシベンゼン；1, 3 - ジメトキシベンゼン；1, 4 - ジメトキシベンゼン；エチレングリコールジメチルエーテル；ジ (エチレングリコール) ジメチルエーテル；ジ (エチレングリコール) ジエチルエーテル；ジ (エチレングリコール) ジブチルエーテル；ジ (エチレングリコール) - t - ブチルメチルエーテル；トリ (エチレングリコール) ジメチルエーテル；トリ (エチレングリコール) ジエチルエーテル；テトラ (エチレングリコール) ジメチルエーテル；2, 2 - ジエチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - メチル - 2 - エチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン；2 - メトキシフラン；3 - メトキシフラン；1, 3 - ジオキソラン；2 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン；2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソラン；2 - エチル - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン；2, 2 - テトラメチレン - 1, 3 - ジオキソラン；2, 2 - ペンタメチレン - 1, 3 - ジオキソラン；1, 3 - ジオキサン；1, 4 - ジオキサン；4 - メチル - 1, 3 - ジオキサン；1, 3, 5 - トリオキサン及び3, 4 - エポキシテトラヒドロフランがある。

#### 【0022】

外部電子供与体としてのここでの使用に最も好ましいものは、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジオクチルエーテル、t - ブチルメチルエーテル、トリメチレンオキシド及びテトラヒドロピランである。

#### 【0023】

本発明の方法で用いられる共触媒は、式



(式中、Xは水素、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素から選ばれるハロゲン又はハロゲンの混合物であり；

nは0～2の範囲であり；

Eは、元素周期表の13族からの元素、例えばホウ素、アルミニウム及びガリウムなどで

10

20

30

40

50

あり、且つ

Rは、炭素原子1～100及び酸素原子0～10を含み、炭素又は酸素結合により13族元素に結合されている炭化水素基である)の少なくとも1種の化合物である。

【0024】

ここでの使用に適したR基の具体例は、 $C_1 \sim C_{100}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{100}$  アルコキシ、 $C_2 \sim C_{100}$  アルケニル、 $C_4 \sim C_{100}$  ジエニル、 $C_3 \sim C_{100}$  シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{100}$  シクロアルコキシ、 $C_3 \sim C_{100}$  シクロアルケニル、 $C_4 \sim C_{100}$  シクロジエニル、 $C_6 \sim C_{100}$  アリール、 $C_7 \sim C_{100}$  アラルキル、 $C_7 \sim C_{100}$  アラルコキシ及び $C_7 \sim C_{100}$  アルカリールである。R基の具体例にはまた、炭素原子1～100及び酸素原子1～10を含む炭化水素がある。

10

【0025】

本発明の方法で用いられる、 $n = 0$ である共触媒化合物の具体例には、トリメチルアルミニウム；トリエチルボラン；トリエチルガラン；トリエチルアルミニウム；トリ- $n$ -プロピルアルミニウム；トリ- $n$ -ブチルアルミニウム；トリ- $n$ -ペンチルアルミニウム；トリイソプレニルアルミニウム；トリ- $n$ -ヘキシルアルミニウム；トリ- $n$ -ヘプチルアルミニウム；トリ- $n$ -オクチルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム；トリイソブチルアルミニウム；トリス(シクロヘキシルメチル)アルミニウム；ジメチルアルミニウムメトキシド；ジメチルアルミニウムエトキシド；ジエチルアルミニウムメトキシド等がある。 $n = 1$ である化合物の具体例には、塩化ジメチルアルミニウム；塩化ジエチルアルミニウム；塩化ジ- $n$ -プロピルアルミニウム；塩化ジ- $n$ -ブチルアルミニウム；塩化ジ- $n$ -ペンチルアルミニウム；塩化ジイソプレニルアルミニウム；塩化ジ- $n$ -ヘキシルアルミニウム；塩化ジ- $n$ -ヘプチルアルミニウム；塩化ジ- $n$ -オクチルアルミニウム；塩化ジイソプロピルアルミニウム；塩化ジイソブチルアルミニウム；塩化ビス(シクロヘキシルメチル)アルミニウム；フッ化ジエチルアルミニウム；臭化ジエチルアルミニウム；ヨウ化ジエチルアルミニウム；水素化ジメチルアルミニウム；水素化ジエチルアルミニウム；水素化ジ- $n$ -プロピルアルミニウム；水素化ジ- $n$ -ブチルアルミニウム；水素化ジ- $n$ -ペンチルアルミニウム；水素化ジイソプレニルアルミニウム；水素化ジ- $n$ -ヘキシルアルミニウム；水素化ジ- $n$ -ヘプチルアルミニウム；水素化ジ- $n$ -オクチルアルミニウム；水素化ジイソプロピルアルミニウム；水素化ジイソブチルアルミニウム；水素化ビス(シクロヘキシルメチル)アルミニウム；クロロメチルアルミニウムメトキシド；クロロメチルアルミニウムエトキシド；クロロエチルアルミニウムエトキシド等がある。 $n = 2$ である化合物の具体例には、二塩化メチルアルミニウム；二塩化エチルアルミニウム；二塩化- $n$ -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- $n$ -ペンチルアルミニウム；二塩化イソプレニルアルミニウム；二塩化- $n$ -ヘキシルアルミニウム；二塩化- $n$ -ヘプチルアルミニウム；二塩化- $n$ -オクチルアルミニウム；二塩化イソプロピルアルミニウム；二塩化イソブチルアルミニウム；二塩化(シクロヘキシルメチル)アルミニウム等がある。またメチルアルミニウムセスキメトキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド； $n$ -ブチルアルミニウムセスキ- $n$ -ブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドも例示される。セスキハロゲン化アルキルアルミニウムもまた典型的なものであり、例えばセスキ塩化メチルアルミニウム；セスキ塩化エチルアルミニウム；セスキ塩化イソブチルアルミニウム；セスキフッ化エチルアルミニウム；セスキ臭化エチルアルミニウム；セスキヨウ化エチルアルミニウム等がある。

20

30

40

【0026】

ここでの共触媒としての使用に適しているものは、トリアルキルアルミニウム、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ- $n$ -プロピルアルミニウム、トリ- $n$ -ブチルアルミニウム、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、トリイソヘキシルアルミニウム、トリ-2-メチルペンチルアルミニウム、トリ- $n$ -オクチルアルミニウム、トリ- $n$ -デシルアルミニウム；ハロゲン化ジアルキルアルミニウム、例えば塩化ジメチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、塩化ジブチ

50

ルアルミニウム、塩化ジイソブチルアルミニウム、臭化ジエチルアルミニウム及びヨウ化ジエチルアルミニウム；並びにセスキハロゲン化アルキルアルミニウム、例えばセスキ塩化メチルアルミニウム、セスキ塩化エチルアルミニウム、セスキ塩化 - n - ブチルアルミニウム、セスキ塩化イソブチルアルミニウム、セスキフッ化エチルアルミニウム、セスキ臭化エチルアルミニウム及びセスキヨウ化エチルアルミニウムである。

#### 【0027】

ここでの共触媒としての使用に最も適しているものは、トリアルキルアルミニウム、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ - n - プロピルアルミニウム、トリ - n - ブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ - n - ヘキシルアルミニウム、トリイソヘキシルアルミニウム、トリ - 2 - メチルペンチルアルミニウム、トリ - n - オクチルアルミニウム及びハロゲン化ジアルキルアルミニウム、例えば塩化ジメチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、塩化ジブチルアルミニウム、塩化ジイソブチルアルミニウム並びにセスキハロゲン化アルキルアルミニウム、例えばセスキ塩化メチルアルミニウム、セスキ塩化エチルアルミニウム、セスキ塩化 - n - ブチルアルミニウム及びセスキ塩化イソブチルアルミニウムである。

#### 【0028】

前記式  $X_n E R_{3-n}$  の混合物も本発明において共触媒として利用することができる。

#### 【0029】

本発明の方法には、任意のハロゲン化炭化水素を使用することができる。所望なら、1種以上のハロゲン化炭化水素を使用することができる。そのようなハロゲン化炭化水素の代表的なものは、1つのハロゲン又は多数のハロゲンで置換された、炭素原子1～12を有する飽和若しくは不飽和の脂肪族、脂環式又は芳香族炭化水素である。脂肪族化合物の具体例には、フルオロメタン；クロロメタン；ブロモメタン；ヨードメタン；ジフルオロメタン；ジクロロメタン；ジブロモメタン；ジヨードメタン；クロロホルム；ブロモホルム；ヨードホルム；四塩化炭素；四臭化炭素；四ヨウ化炭素；ブロモフルオロメタン；ブロモクロロメタン；ブロモヨードメタン；クロロフルオロメタン；クロロヨードメタン；フルオロヨードメタン；ブロモジフルオロメタン；ブロモジクロロメタン；ブロモジヨードメタン；クロロジフルオロメタン；クロロジブロモメタン；クロロジヨードメタン；フルオロジクロロメタン；フルオロジブロモメタン；フルオロジヨードメタン；ヨードジフルオロメタン；ヨードジクロロメタン；ヨードジブロモメタン；ブロモトリフルオロメタン；ブロモトリクロロメタン；ブロモトリヨードメタン；クロロトリフルオロメタン；クロロトリブロモメタン；クロロトリヨードメタン；フルオロトリクロロメタン；フルオロトリブロモメタン；フルオロトリヨードメタン；ヨードトリフルオロメタン；ヨードトリクロロメタン；ヨードトリブロモメタン；フルオロエタン；クロロエタン；ブロモエタン；ヨードエタン；1, 1 - ジフルオロエタン；1, 1 - ジクロロエタン；1, 1 - ジブロモエタン；1, 1 - ジヨードエタン；1, 2 - ジフルオロエタン；1, 2 - ジクロロエタン；1, 2 - ジブロモエタン；1, 2 - ジヨードエタン；1 - ブロモ - 1 - フルオロエタン；1 - ブロモ - 1 - クロロエタン；1 - ブロモ - 1 - ヨードエタン；1 - クロロ - 1 - フルオロエタン；1 - クロロ - 1 - ヨードエタン；1 - フルオロ - 1 - ヨードエタン；1 - ブロモ - 2 - フルオロエタン；1 - ブロモ - 2 - クロロエタン；1 - ブロモ - 2 - ヨードエタン；1 - クロロ - 2 - フルオロエタン；1 - クロロ - 2 - ヨードエタン；1 - フルオロ - 2 - ヨードエタン；1, 1, 1 - トリフルオロエタン；1, 1, 1 - トリクロロエタン；1, 1, 1 - トリブロモエタン；1, 1, 1 - トリヨードエタン；1, 1, 2 - トリフルオロエタン；1, 1, 2 - トリクロロエタン；1, 1, 2 - トリブロモエタン；1, 1, 2 - トリヨードエタン；1 - ブロモ - 1, 1 - ジフルオロエタン；1 - ブロモ - 1, 1 - ジクロロエタン；1 - ブロモ - 1, 1 - ジヨードエタン；1 - クロロ - 1, 1 - ジフルオロエタン；1 - クロロ - 1, 1 - ジブロモエタン；1 - クロロ - 1, 1 - ジヨードエタン；1 - フルオロ - 1, 1 - ジクロロエタン；1 - フルオロ - 1, 1 - ジブロモエタン；1 - フルオロ - 1, 1 - ジヨードエタン；1 - ヨード - 1, 1 - ジフルオロエタン；1 - ヨード - 1, 1 - ジクロロエタン；1 - ヨード - 1, 1 - ジブロモエタン；1 - ブロモ

- 1, 2 - ジフルオロエタン; 1 - ブロモ - 1, 2 - ジクロロエタン; 1 - ブロモ - 1, 2 - ジヨードエタン; 1 - クロロ - 1, 2 - ジフルオロエタン; 1 - クロロ - 1, 2 - ジブロモエタン; 1 - クロロ - 1, 2 - ジヨードエタン; 1 - フルオロ - 1, 2 - ジクロロエタン; 1 - フルオロ - 1, 2 - ジブロモエタン; 1 - フルオロ - 1, 2 - ジヨードエタン; 1 - ヨード - 1, 2 - ジフルオロエタン; 1 - ヨード - 1, 2 - ジクロロエタン; 1 - ヨード - 1, 2 - ジブロモエタン; 2 - ブロモ - 1, 1 - ジフルオロエタン; 2 - ブロモ - 1, 1 - ジクロロエタン; 2 - ブロモ - 1, 1 - ジヨードエタン; 2 - クロロ - 1, 1 - ジフルオロエタン; 2 - クロロ - 1, 1 - ジブロモエタン; 2 - クロロ - 1, 1 - ジヨードエタン; 2 - フルオロ - 1, 1 - ジクロロエタン; 2 - フルオロ - 1, 1 - ジブロモエタン; 2 - フルオロ - 1, 1 - ジヨードエタン; 2 - ヨード - 1, 1 - ジフルオロエタン; 2 - ヨード - 1, 1 - ジクロロエタン; 2 - ヨード - 1, 1 - ジブロモエタン; 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン; 1, 1, 1, 2 - テトラクロロエタン; 1, 1, 1, 2 - テトラブロモエタン; 1, 1, 1, 2 - テトラヨードエタン; 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタン; 1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタン; 1, 1, 2, 2 - テトラブロモエタン; 1, 1, 2, 2 - テトラヨードエタン; 2 - ブロモ - 1, 1, 1 - トリフルオロエタン; 2 - ブロモ - 1, 1, 1 - トリクロロエタン; 2 - ブロモ - 1, 1, 1 - トリヨードエタン; 2 - クロロ - 1, 1, 1 - トリフルオロエタン; 2 - クロロ - 1, 1, 1 - トリブロモエタン; 2 - クロロ - 1, 1, 1 - トリヨードエタン; 2 - フルオロ - 1, 1, 1 - トリクロロエタン; 2 - フルオロ - 1, 1, 1 - トリブロモエタン; 2 - フルオロ - 1, 1, 1 - トリヨードエタン; 2 - ヨード - 1, 1, 1 - トリフルオロエタン; 2 - ヨード - 1, 1, 1 - トリクロロエタン; 2 - ヨード - 1, 1, 1 - トリブロモエタン; 1, 1 - ジブロモ - 2, 2 - ジフルオロエタン; 1, 1 - ジブロモ - 2, 2 - ジクロロエタン; 1, 1 - ジブロモ - 2, 2 - ジヨードエタン; 1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ジフルオロエタン; 1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ジヨードエタン; 1, 1 - ジフルオロ - 2, 2 - ジヨードエタン; 1, 2 - ジブロモ - 1, 2 - ジフルオロエタン; 1, 2 - ジブロモ - 1, 2 - ジクロロエタン; 1, 2 - ジブロモ - 1, 2 - ジヨードエタン; 1, 2 - ジクロロ - 1, 2 - ジフルオロエタン; 1, 2 - ジクロロ - 1, 2 - ジヨードエタン; 1, 2 - ジフルオロ - 1, 2 - ジヨードエタン; 2 - ブロモ - 2 - クロロ - 1, 1, 1 - トリフルオロエタン; ヘキサフルオロエタン; ヘキサクロロエタン; クロロペンタフルオロエタン; ヨードペンタフルオロエタン; 1, 2 - ジブロモテトラクロロエタン; フルオロエチレン; クロロエチレン; ブロモエチレン; ヨードエチレン; 1, 1 - ジフルオロエチレン; 1, 1 - ジクロロエチレン; 1, 1 - ジブロモエチレン; 1, 1 - ジヨードエチレン; 1, 1, 2 - トリフルオロエチレン; 1, 1, 2 - トリクロロエチレン; 1, 1, 2 - トリブロモエチレン; 1, 1, 2 - トリヨードエチレン; 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチレン; 1, 1, 2, 2 - テトラクロロエチレン; 1, 1, 2, 2 - テトラブロモエチレン; 1, 1, 2, 2 - テトラヨードエチレン; 1 - ブロモ - 1, 2, 2 - トリフルオロエチレン; 1 - ブロモ - 1, 2, 2 - トリクロロエチレン; 1 - ブロモ - 1, 2, 2 - トリヨードエチレン; 1 - クロロ - 1, 2, 2 - トリフルオロエチレン; 1 - クロロ - 1, 2, 2 - トリブロモエチレン; 1 - クロロ - 1, 2, 2 - トリヨードエチレン; 1 - フルオロ - 1, 2, 2 - トリクロロエチレン; 1 - フルオロ - 1, 2, 2 - トリブロモエチレン; 1 - フルオロ - 1, 2, 2 - トリヨードエチレン; 1 - ヨード - 1, 2, 2 - トリフルオロエチレン; 1 - ヨード - 1, 2, 2 - トリクロロエチレン; 1 - ヨード - 1, 2, 2 - トリブロモエチレン; 1, 1 - ジブロモ - 2, 2 - ジフルオロエチレン; 1, 1 - ジブロモ - 2, 2 - ジクロロエチレン; 1, 1 - ジブロモ - 2, 2 - ジヨードエチレン; 1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ジフルオロエチレン; 1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ジヨードエチレン; 1, 1 - ジフルオロ - 2, 2 - ジヨードエチレン; 1, 2 - ジブロモ - 1, 2 - ジフルオロエチレン; 1, 2 - ジブロモ - 1, 2 - ジクロロエチレン; 1, 2 - ジブロモ - 1, 2 - ジヨードエチレン; 1, 2 - ジクロロ - 1, 2 - ジフルオロエチレン; 1, 2 - ジクロロ - 1, 2 - ジヨードエチレン; 1, 2 - ジフルオロ - 1, 2 - ジヨードエチレン; 1 - フルオロプロパン; 1 - ブロモプロパン; 1 - クロロプロパン; 1 - ヨード

10

20

30

40

50

プロパン； 2 - フルオロプロパン； 2 - ブロモプロパン； 2 - クロロプロパン； 2 - ヨードプロパン； 1, 3 - ジフルオロプロパン； 1, 3 - ジブロモプロパン； 1, 3 - ジクロロプロパン； 1, 3 - ジヨードプロパン； 1 - フルオロブタン； 1 - ブロモブタン； 1 - クロロブタン； 1 - ヨードブタン； 2 - フルオロブタン； 2 - ブロモブタン； 2 - クロロブタン； 2 - ヨードブタン； 1 - フルオロ - 2 - メチルプロパン； 1 - ブロモ - 2 - メチルプロパン； 1 - クロロ - 2 - メチルプロパン； 1 - ヨード - 2 - メチルプロパン； 2 - フルオロ - 2 - メチルプロパン； 2 - ブロモ - 2 - メチルプロパン； 2 - クロロ - 2 - メチルプロパン； 2 - ヨード - 2 - メチルプロパン； 1 - フルオロペンタン； 1 - ブロモペンタン； 1 - クロロペンタン； 1 - ヨードペンタン； 2 - フルオロペンタン； 2 - ブロモペンタン； 2 - クロロペンタン； 2 - ヨードペンタン； 3 - フルオロペンタン； 3 - ブロモペンタン； 3 - クロロペンタン； 3 - ヨードペンタン； 1 - フルオロ - 2 - メチルブタン； 1 - ブロモ - 2 - メチルブタン； 1 - クロロ - 2 - メチルブタン； 1 - ヨード - 2 - メチルブタン； 1 - フルオロ - 3 - メチルブタン； 1 - ブロモ - 3 - メチルブタン； 1 - クロロ - 3 - メチルブタン； 1 - ヨード - 3 - メチルブタン； 2 - フルオロ - 2 - メチルブタン； 2 - ブロモ - 2 - メチルブタン； 2 - クロロ - 2 - メチルブタン； 2 - ヨード - 2 - メチルブタン； 1 - フルオロ - 2, 2 - ジメチルプロパン； 1 - ブロモ - 2, 2 - ジメチルプロパン； 1 - クロロ - 2, 2 - ジメチルプロパン； 1 - ヨード - 2, 2 - ジメチルプロパン； ヘキサフルオロプロパン； ヘキサクロロプロペン； ペルフルオロ - 2 - メチル - 2 - ペンテン； 塩化ペルフルオロプロピル； 塩化ペルフルオロイソプロピル； ヨウ化ペルフルオロプロピル； ヨウ化ペルフルオロイソプロピル； 1, 2 - ジブロモヘキサフルオロプロパン； ペルフルオロペンタン； ペルフルオロヘキサン等がある。

10

20

# 【 0 0 3 0 】

脂環式化合物の具体例には、クロロシクロプロパン、ヘキサクロロシクロペンタジエン、ペンタクロロシクロプロパン；クロロシクロブタン；クロロシクロペンタン；クロロシクロヘキサン； 1, 1 - ジクロロシクロブタン； 1, 1 - ジクロロシクロペンタン； 1, 1 - ジクロロシクロヘキサン； シス - 1, 2 - ジクロロシクロブタン； シス - 1, 2 - ジクロロシクロペンタン； シス - 1, 2 - ジクロロシクロヘキサン； トランス - 1, 2 - ジクロロシクロブタン； トランス - 1, 2 - ジクロロシクロペンタン； トランス - 1, 2 - ジクロロシクロヘキサン； - 1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサクロロシクロヘキサン； テトラクロロシクロプロペン等がある。

30

# 【 0 0 3 1 】

芳香族化合物の具体例には、フルオロベンゼン；クロロベンゼン；ブロモベンゼン；ヨードベンゼン； 1, 2 - ジフルオロベンゼン； 1, 2 - ジクロロベンゼン； 1, 2 - ジブロモベンゼン； 1, 2 - ジヨードベンゼン； 1, 3 - ジフルオロベンゼン； 1, 3 - ジクロロベンゼン； 1, 3 - ジブロモベンゼン； 1, 3 - ジヨードベンゼン； 1, 4 - ジフルオロベンゼン； 1, 4 - ジクロロベンゼン； 1, 4 - ジブロモベンゼン； 1, 4 - ジヨードベンゼン； 1 - ブロモ - 2 - フルオロベンゼン； 1 - ブロモ - 2 - クロロベンゼン； 1 - ブロモ - 2 - ヨードベンゼン； 1 - クロロ - 2 - フルオロベンゼン； 1 - クロロ - 2 - ヨードベンゼン； 1 - フルオロ - 2 - ヨードベンゼン； 1 - ブロモ - 3 - フルオロベンゼン； 1 - ブロモ - 3 - クロロベンゼン； 1 - ブロモ - 3 - ヨードベンゼン； 1 - クロロ - 3 - フルオロベンゼン； 1 - クロロ - 3 - ヨードベンゼン； 1 - フルオロ - 3 - ヨードベンゼン； 1 - ブロモ - 4 - フルオロベンゼン； 1 - ブロモ - 4 - クロロベンゼン； 1 - ブロモ - 4 - ヨードベンゼン； 1 - クロロ - 4 - フルオロベンゼン； 1 - クロロ - 4 - ヨードベンゼン； 1 - フルオロ - 4 - ヨードベンゼン； 1, 2, 3 - トリフルオロベンゼン； 1, 2, 3 - トリクロロベンゼン； 1, 2, 3 - トリブロモベンゼン； 1, 2, 3 - トリヨードベンゼン； 1, 2, 4 - トリフルオロベンゼン； 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン； 1, 2, 4 - トリブロモベンゼン； 1, 2, 4 - トリヨードベンゼン； 1, 2, 3, 4 - テトラフルオロベンゼン； 1, 2, 3, 4 - テトラクロロベンゼン； 1, 2, 3, 4 - テトラブロモベンゼン； 1, 2, 3, 4 - テトラヨードベンゼン； 1, 2, 3, 5 - テトラフルオロベンゼン； 1, 2, 3, 5 - テトラクロロベンゼン； 1, 2, 3, 5 - テトラブ

40

50

ロモベンゼン；1，2，3，5 - テトラヨードベンゼン；ペンタフルオロベンゼン；ペンタクロロベンゼン；ペンタブロモベンゼン；ペンタヨードベンゼン；ヘキサフルオロベンゼン；ヘキサクロロベンゼン；ヘキサブロモベンゼン；ヘキサヨードベンゼン；臭化ベンジル；塩化ベンジル；フッ化ベンジル；ヨウ化ベンジル；， - ジブロモトルエン；， - ジクロロトルエン；， - ジフルオロトルエン；， - ジヨードトルエン；ベンゾトリプロミド；ベンゾトリクロリド；ベンゾトリフルオリド；ベンゾトリヨージド；2 - ブロモトルエン；2 - クロロトルエン；2 - フルオロトルエン；2 - ヨードトルエン；3 - ブロモトルエン；3 - クロロトルエン；3 - フルオロトルエン；3 - ヨードトルエン；4 - ブロモトルエン；4 - クロロトルエン；4 - フルオロトルエン；4 - ヨードトルエン；臭化 - 2 - ブロモベンジル；臭化 - 2 - クロロベンジル；臭化 - 2 - フルオロベンジル；臭化 - 2 - ヨードベンジル；塩化 - 2 - ブロモベンジル；塩化 - 2 - クロロベンジル；塩化 - 2 - フルオロベンジル；塩化 - 2 - ヨードベンジル；フッ化 - 2 - ブロモベンジル；フッ化 - 2 - クロロベンジル；フッ化 - 2 - フルオロベンジル；フッ化 - 2 - ヨードベンジル；ヨウ化 - 2 - ブロモベンジル；ヨウ化 - 2 - クロロベンジル；ヨウ化 - 2 - フルオロベンジル；ヨウ化 - 2 - ヨードベンジル；臭化 - 3 - ブロモベンジル；臭化 - 3 - クロロベンジル；臭化 - 3 - フルオロベンジル；臭化 - 3 - ヨードベンジル；塩化 - 3 - ブロモベンジル；塩化 - 3 - クロロベンジル；塩化 - 3 - フルオロベンジル；塩化 - 3 - ヨードベンジル；フッ化 - 3 - ブロモベンジル；フッ化 - 3 - クロロベンジル；フッ化 - 3 - フルオロベンジル；フッ化 - 3 - ヨードベンジル；ヨウ化 - 3 - ブロモベンジル；ヨウ化 - 3 - クロロベンジル；ヨウ化 - 3 - フルオロベンジル；ヨウ化 - 3 - ヨードベンジル；臭化 - 4 - ブロモベンジル；臭化 - 4 - クロロベンジル；臭化 - 4 - フルオロベンジル；臭化 - 4 - ヨードベンジル；塩化 - 4 - ブロモベンジル；塩化 - 4 - クロロベンジル；塩化 - 4 - フルオロベンジル；塩化 - 4 - ヨードベンジル；フッ化 - 4 - ブロモベンジル；フッ化 - 4 - クロロベンジル；フッ化 - 4 - フルオロベンジル；フッ化 - 4 - ヨードベンジル；ヨウ化 - 4 - ブロモベンジル；ヨウ化 - 4 - クロロベンジル；ヨウ化 - 4 - フルオロベンジル；ヨウ化 - 4 - ヨードベンジル等がある。

#### 【0032】

本発明の方法における使用に好適なものは、ジクロロメタン；ジブロモメタン；クロロホルム；四塩化炭素；ブロモクロロメタン；クロロフルオロメタン；ブロモジクロロメタン；クロロジフルオロメタン；フルオロジクロロメタン；クロロトリフルオロメタン；フルオロトリクロロメタン；1，2 - ジクロロエタン；1，2 - ジブロモエタン；1 - クロロ - 1 - フルオロエタン；1 - クロロ - 1，1 - ジフルオロエタン；1 - クロロ - 1，2 - ジフルオロエタン；2 - クロロ - 1，1 - ジフルオロエタン；1，1，1，2 - テトラフルオロエタン；1，1，1，2 - テトラクロロエタン；2 - クロロ - 1，1，1 - トリフルオロエタン；1，1 - ジクロロ - 2，2 - ジフルオロエタン；1，2 - ジクロロ - 1，2 - ジフルオロエタン；ヘキサフルオロエタン；ヘキサクロロエタン；クロロペンタフルオロエタン；1，2 - ジブロモテトラクロロエタン；1，1，2，2 - テトラクロロエチレン；1 - クロロ - 1，2，2 - トリフルオロエチレン；1 - フルオロ - 1，2，2 - トリクロロエチレン；ヘキサフルオロプロペン；ヘキサクロロシクロペンタジエン及びヘキサクロロプロペンである。

#### 【0033】

本発明の方法における使用に最も好適なものは、ジクロロメタン；クロロホルム；四塩化炭素；クロロフルオロメタン；クロロジフルオロメタン；ジクロロジフルオロメタン；フルオロジクロロメタン；クロロトリフルオロメタン；フルオロトリクロロメタン；1，2 - ジクロロエタン；1，2 - ジブロモエタン；1，1，1，2 - テトラクロロエタン；2 - クロロ - 1，1，1 - トリフルオロエタン；1，1 - ジクロロ - 2，2 - ジフルオロエタン；1，2 - ジクロロ - 1，2 - ジフルオロエタン；ヘキサフルオロエタン；ヘキサクロロエタン；ヘキサフルオロプロペン；ヘキサクロロシクロペンタジエン及びヘキサクロロプロペンである。

#### 【0034】

10

20

30

40

50

ハロゲン化炭化水素は、単独で又はそれらの混合物として使用することができる。

【0035】

本発明の重合方法は、任意の適当な方法を用いて実施することができる。例えば、懸濁、溶液、超臨界 (super-critical) 又は気相媒体における重合を利用することができる。これらの重合方法は全て周知のものである。

【0036】

本発明によるポリエチレンポリマーを製造するための特に望ましい方法は、好ましくは流動床反応器を利用する気相重合法である。このタイプの反応器及びその反応器を操作する手段については周知であり、米国特許第3,709,853号；同第4,003,712号；同第4,011,382号；同第4,012,573号；同第4,302,566号；同第4,543,399号；同第4,882,400号；同第5,352,749号；同第5,541,270号；カナダ国特許第991,798号及びベルギー国特許第839,380号に完全に記載されている。これらの特許には、重合媒体が機械的に攪拌されるか又は気体のモノマーと希釈剤の連続流れにより流動化されるかの何れかの気相重合法が開示されている。これら特許の全内容は参照によりここに組み込む。

【0037】

通常、本発明の重合方法は、流動床法などの連続気相方法として実施することができる。本発明の方法に用いられる流動床反応器は、典型的には反応ゾーン及び所謂減速ゾーンを含む。反応ゾーンは、反応ゾーンでの重合熱を除去する気体モノマーと希釈剤の連続流れにより流動化される成長ポリマー粒子床 (a bed of growing polymer particles)、成形ポリマー粒子及び少量の触媒粒子を含む。必要に応じて、反応ゾーンに再導入されたときに循環気体流の熱除去容量を増大させる液体を生じさせるために、再循環気体の一部は冷却し圧縮してもよい。適当な気体流量は、簡単な実験で容易に決定することができる。気体モノマーの循環気体流への組み込みは、特定のポリマー及びそれに同伴されるモノマーが反応器から取り出される速度に等しい速度であり、反応器を通過する気体の組成は、反応ゾーン内で本質的に定常状態の気体組成を保持するように調節する。反応ゾーンを出た気体は減速ゾーンを通り、そこで同伴された粒子を取り除く。より微細な同伴粒子及び粉塵はサイクロン及び/又は微細フィルターで除去することができる。気体は熱交換器を通り、そこで重合熱を取り除き、圧縮機中で加圧し、次いで反応ゾーンに戻る。

【0038】

具体的には、ここでの流動床法の反応器温度は約30 ~ 約110 の範囲である。通常、反応器温度は、その反応器内の重合体生成物の焼結温度を考慮して実施できる最高の温度で操作される。

【0039】

本発明の方法は、エチレンのホモポリマー及び/又はエチレンと少なくとも1種若しくはそれ以上のその他のオレフィンとのコポリマー、三元ポリマー等の製造に適している。好ましくは、オレフィンは - オレフィンである。オレフィンは、例えば炭素原子3 ~ 16を含むことができる。本発明によるここでの製造にとって特に好適なものは線状ポリエチレンである。好ましくは、このような線状ポリエチレンは、エチレンの線状ホモポリマー及び、エチレン含有量が含まれる合計モノマーの少なくとも約70重量%である、エチレンと少なくとも1種の - オレフィンとの線状コポリマーである。ここで使用可能な典型的な - オレフィンの具体例は、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、4 - メチルペンタ - 1 - エン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - ヘキサデセン等である。ここで使用可能なものにはまた、ポリエチレン、例えば1,3 - ヘキサジエン、1,4 - ヘキサジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、4 - ビニルシクロヘキサ - 1 - エン、1,5 - シクロオクタジエン、5 - ビニリデン - 2 - ノルボルネン及び5 - ビニル - 2 - ノルボルネン、並びに重合媒体中でその場で (in situ) 生成するオレフィンがある。オレフィンが重合媒体中でその場で生成する場合には、長鎖の分岐を有する線状ポリエチレンが生成するであろう。

## 【0040】

本発明の重合反応は、チーグラー・ナッター系触媒の存在下に実施される。本発明の方法において、その触媒はこの技術分野で公知の何れかの方法で導入されることができる。例えば、触媒は、溶液、スラリー又はさらさらした乾燥粉末の形態で、重合媒体中に直接導入されることができる。触媒はまた、失活触媒の形態で、又は共触媒の存在下に1種若しくはそれ以上のオレフィンと触媒とを接触させることにより得られるプレポリマーの形態でを使用することができる。

## 【0041】

チーグラー・ナッター触媒はこの産業界では周知である。最も簡単な形態のチーグラー・ナッター触媒は、遷移金属化合物及び有機金属共触媒化合物により構成される。遷移金属化合物の金属は、“Chemical and Engineering News”, 63(5), 27(1985)に公表された元素周期表の4族、5族、6族、7族、8族、9族及び10族の金属である。この表において族には1~18の番号が付されている。そのような遷移金属の具体例は、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等及びそれらの混合物である。好適な実施態様において、遷移金属は、チタン、ジルコニウム、バナジウム及びクロムよりなる群から選ばれ、さらに好ましい実施態様においては、遷移金属はチタンである。チーグラー・ナッター触媒は、必要に応じてマグネシウム及び塩素を含むことができる。そのようなマグネシウム及び塩素を含有する触媒は、この技術分野で公知の任意の方法により製造されることができる。

## 【0042】

プレポリマー化された形態の触媒を採用する場合には、プレポリマーを生成させるために用いられる有機金属共触媒化合物は、上記元素周期表の1族、2族、11族、12族、13族及び14族の金属を含む任意の有機金属化合物とすることもできる。そのような金属の具体例には、リチウム、マグネシウム、銅、亜鉛、ホウ素、シリコン等がある。しかしながら、プレポリマーを採用するときにもなお、前記式 $X_n E R_{3-n}$ の共触媒は重合媒体中における共触媒として使用される。外部電子供与体及び/又はハロゲン化炭化水素は、所望であれば、そのプレポリマー中に添加することができる。

## 【0043】

触媒系には、遷移金属成分、ここで定義した外部電子供与体、ハロゲン化炭化水素及び共触媒成分に加えて、慣用の成分が含まれていてもよい。例えば、この技術分野で公知の任意のマグネシウム化合物を添加してもよい。

## 【0044】

チーグラー・ナッター触媒は、この技術分野では公知の任意の方法により製造することができる。この触媒は、溶液、スラリー又はさらさらした乾燥粉末の形態とすることができる。使用するチーグラー・ナッター触媒の量は、所望量のポリエチレンの製造を可能にするのに十分な量である。

## 【0045】

本発明の重合方法の実施において、共触媒は、所望のポリエチレンの製造をもたらすに十分な任意の量で重合媒体に添加する。共触媒：チーグラー・ナッター触媒の遷移金属成分のモル比約1:1~約100:1の範囲で共触媒を使用することが好ましい。より好ましい態様においては、共触媒：遷移金属成分のモル比が約1:1~約50:1の範囲である。

## 【0046】

本発明の重合方法の実施において、外部電子供与体は任意の方法で添加される。例えば、外部電子供与体は予備成形触媒に、プレ重合段階の間にプレポリマーに、予備成形プレポリマーに及び/又は重合媒体に添加することができる。外部電子供与体は、必要に応じて共触媒と予備混合されていてもよい。外部電子供与体は、所望のポリエチレンの製造をもたらすに十分な任意の量で添加される。外部電子供与体：チーグラー・ナッター触媒の遷移金属成分のモル比約0.01:1~約100:1の範囲で、外部電子供与体を組み込むことが好ましい。より好ましい態様においては、外部電子供与体：遷移金属成分のモル比



が約 0.1 : 1 ~ 約 50 : 1 の範囲である。

#### 【0047】

本発明の重合方法の実施において、ハロゲン化炭化水素は、所望のポリエチレンの製造をもたらすに十分な任意の量で重合媒体に添加される。外部電子供与体：チーグラール・ナッター触媒の遷移金属成分のモル比約 0.01 : 1 ~ 約 100 : 1 の範囲で、ハロゲン化炭化水素を組み込むことが好ましい。より好ましい態様においては、ハロゲン化炭化水素：遷移金属成分のモル比は約 0.001 : 1 ~ 約 1 : 1 の範囲である。

#### 【0048】

本発明により製造されるポリエチレンの分子量は、任意の公知の方法で、例えば水素を用いて調節することができる。重合媒体中の水素：エチレンのモル比が増大すると、分子量の調節は、ポリマーのメルトインデックス ( $I_2$ ) における増加により証明することができる。

10

#### 【0049】

本発明により製造されるポリエチレンの分子量分布はメルトフロー比率 (MFR) により表される。好ましくは、ポリエチレンは、約 24 から約 34 まで変化する MFR 値及び約 0.880 g/cc ~ 約 0.964 g/cc の範囲の密度を有している。

#### 【0050】

本発明のポリエチレンは、当業界で公知の任意の技法によってフィルムに製造することができる。例えばフィルムは、周知のキャストフィルム技法、インフレーションフィルム技法及び押出コーティング技法により作製することができる。

20

#### 【0051】

更に、ポリエチレンは、任意の周知技法により、成型物などのその他の製品に製造されることができる。

#### 【0052】

本発明は、以下の実施例を参照することによってさらに容易に理解されるであろう。本発明には、勿論、一旦本発明が完全に開示されてしまったなら、当業者にとっては明らかなものとなるであろうその他多くの変形が存在しており、従って、これらの実施例は例証する目的でのみ示すものであって、決して本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではないということを認められるであろう。

#### 【0053】

30

#### 実施例

以下の実施例において、ここでのポリエチレンの分析特性を評価し、また実施例のフィルムの物理特性を評価することに、下記に列挙した試験手順を使用した。

a) 落槍衝撃値は、ASTM D - 1709 の方法 A (滑らかなフェノール樹脂製の頭部を有する 38.1 mm の槍を使用、落下高さ 0.66 m。フィルム厚さ約 1 ミル) に従って測定する；

b) 縦 (機械) 方向引裂、 $MD_{TEAR}$  (g/ミル) : ASTM D - 1922

c) 横方向引裂、 $TD_{TEAR}$  (g/ミル) : ASTM D - 1922

d) 密度は、ASTM D 1928 に従って作成したブラックから、ASTM D - 4883 に従って測定する；

40

e) メルトインデックス (MI),  $I_2$  は、ASTM D - 1238 の条件 E (190 で測定) に従って測定し、dg/分で報告する；

f) 高荷重メルトインデックス (HLM I),  $I_{21}$  は、ASTM D - 1238 の条件 F (上記メルトインデックス試験  $I_2$  で用いられる荷重の 10 倍の荷重で測定) に従って測定する；

g) メルトフロー比率 (MFR) =  $I_{21} / I_2$ 、すなわち高荷重メルトインデックス / メルトインデックス；

h) エーテル抽出分：数量約 100 g の粉末ポリマー試料を任意の配合段階の前に反応器から入手する。試料を風袋が測定された抽出用円筒濾紙に入れ、0.1 mg の極近傍まで (to the nearest 0.1 mg) 秤量する。試料を容れた抽出用円筒濾紙は

50

、次いでソックスレー抽出器中に置き、連続的に6時間エーテルで抽出する。抽出された試料を容れた抽出用円筒濾紙を、次いで減圧で2時間にわたり、恒量になるまで乾燥する。次にエーテル抽出分は、エーテルに溶解した試料の、元の試料重量について規格化した重量分率として報告する。例えば、エーテル抽出分2%は、ポリマーの2重量%がエーテルにより抽出されたことを示している；及び

i) n-ヘキサン抽出分 - は21 CFR 177.1520 (オプション2) に従って測定する。より詳しくは、厚さ4ミル以下、重さ $2.5 \pm 0.05$  gの約 $1 \text{ in}^2$ のフィルム試験片を、風袋を測定した試料簞中に入れ、0.1 mgの極近傍まで精秤する。試験片を容れた試料簞を、次いでn-ヘキサン約1リットルを入れた2リットル抽出容器中に入れる。簞は全体がn-ヘキサン溶媒の液面より下になるようにして入れる。試料樹脂フィルムは $49.5 \pm 0.5$  で2時間抽出し、次いで簞を溶媒の液面の上に引き上げ、しばらく液切りする。簞を取り出し、内容物を新しいn-ヘキサン中に数回沈ませることによって濯ぐ。簞は濯ぎの間乾燥させておく。過剰な溶媒を窒素又は乾燥空気の流れを簞に短時間吹き付けることによって除去する。簞を減圧炉中に $80 \pm 5$  で2時間入れる。2時間後、簞を取り出しデシケータ中に入れて室温まで冷却する(約1時間)。冷却後、簞を0.1 mgの極近傍まで再秤量する。次いで、n-ヘキサン抽出分%を元の試料の重量損失量から計算する。

#### 【0054】

ここで使用したチーグラ-ナッター触媒は、ヨーロッパ特許公開出願第0703246 A1号の実施例1-aに従って製造した。

#### 【0055】

チーグラ-ナッター触媒は、例1~7においてはプレポリマー形態で使用したが、それはヨーロッパ特許公開出願第0703246 A1号の実施例1-bに従って製造したものである。チタンのミリモル当たりポリエチレン約34 gを含むプレポリマーをこのようにして得た。

#### 【0056】

##### 重合方法

例1~7に使用する重合方法は、直径0.9 m、高さ6 mの垂直円筒からなり、減速室を上にした気相重合用の流動床反応器中で実施した。反応器はその下部に流動化格子及び減速室の頂部を反応器の下部の流動化格子より下の点と結びつける再循環気体用の外部ラインを装備する。再循環ラインに、気体を循環させる圧縮機及び熱交換器などの熱伝達手段を取り付ける。殊に、流動床を通過する気体反応混合物の主要構成成分を示すエチレン、オレフィン、例えば1-ブテン、1-ペンテン及び1-ヘキセン、水素並びに窒素を供給するためのラインを、再循環ライン中に送り込む。反応器は、重量平均径約0.5 mm~約1.4 mmの粒子に形成されたポリエチレン粉末からなる流動床を流動化格子の上に含んでいる。気体反応混合物は、エチレン、オレフィンモノマー、水素、窒素及び少量のその他の成分を含んでいるが、約290 psig~約300 psigの範囲の圧力下、約1.8 ft/秒~約2.0 ft/秒の上昇流動化速度(ここでは流動化速度という)でその流動床を通過する。

#### 【0057】

更に、例1~7のそれぞれにおいて、上記のチーグラ-ナッター触媒を、プレポリマーの形で間欠的に反応器に導入する。この触媒はマグネシウム、塩素及びチタンを含んでいる。プレポリマーの形は、チタンのミリモル当たりポリエチレンを約34 gと、トリ-n-オクチルアルミニウム(TnOA)を、そのAl/Tiモル比が約1.1:1に等しくなるように含んでいる。例8において、チーグラ-ナッター触媒はプレポリマーに形成することなく、反応器に直接導入する。プレポリマー又は触媒の反応器への導入速度は、所望の生成速度を達成する所定の設定条件に従って調節する。重合の間、共触媒であるトリメチルアルミニウム(TMA)のn-ヘキサンの溶液は、濃度約2重量%で、気体反応混合物を再循環させるためのライン中の、熱伝達手段の下流の設定点に連続的に導入する。共触媒の供給速度はチタンに対するTMAのモル比(TMA/Ti)として表し、触媒

10

20

30

40

50

又はプレポリマーの供給速度（時間当たりのチタンのモル数での）に対する共触媒の供給速度（時間当たりのTMAのモル数での）の比率として定義される。同時にクロロホルム（ $\text{CHCl}_3$ ）のn-ヘキサン中溶液は、濃度約0.5重量％で、気体反応混合物を再循環させるためのライン中に連続的に導入する。ハロゲン化炭化水素の供給速度はチタンに対する $\text{CHCl}_3$ のモル比（ $\text{CHCl}_3 / \text{Ti}$ ）として表し、触媒又はプレポリマーの供給速度（時間当たりのチタンのモル数での）に対する $\text{CHCl}_3$ の供給速度（時間当たりの $\text{CHCl}_3$ のモル数での）の比率として定義される。

#### 【0058】

以下の例に使用する際、テトラヒドロフラン（THF）は外部電子供与体であった。THFのn-ヘキサン溶液は、濃度約1重量％で、気体反応混合物を再循環させるためのライン中に連続的に導入することができる。THFの供給速度はチタンに対するTHFのモル比（ $\text{THF} / \text{Ti}$ ）として表し、触媒又はプレポリマーの供給速度（時間当たりのチタンのモル数での）に対するTHFの供給速度（時間当たりのTHFのモル数での）の比率として定義する。

#### 【0059】

触媒又はプレポリマーの生産性（生産性）は、反応器に添加された触媒又はプレポリマーのポンド数に対する製造されたポリエチレンのポンド数の比率である。触媒又はプレポリマーの活性度は、チタンのミリモル当たり、時間当たり、エチレン圧のバール当たりの、ポリエチレンのグラム数として表わす。

#### 【0060】

例1：共触媒としてTMA、外部電子供与体としてTHF及び $\text{CHCl}_3$ を用いるLLDPEの製造

操作条件は表1に示し、樹脂特性は表2に示す。TMAのチタンに対するモル比は7であった。 $\text{CHCl}_3$ のチタンに対するモル比は0.06であった。この方法は、外部電子供与体としてテトラヒドロフラン（THF）をチタンに対するTHFのモル比3で添加することにより実施した。1-ヘキセンをコモノマーとして使用した。これらの条件下で、凝集物のない線状ポリエチレンが反応器から速度206lb/時（時間当たりのポンド数）で取り出した。触媒の生産性はプレポリマーのポンド当たりポリエチレン179ポンドであり、これは、チタンのミリモル当たり、時間当たり、エチレン分圧のバール当たり、ポリエチレン261gの活性度に相当する。

#### 【0061】

線状ポリエチレンは、密度が0.918g/cc及びメルトインデックス $\text{MI}_{2.16}$ 、 $\text{I}_2$ が0.9dg/分であった。メルトフロー比率 $\text{I}_{21} / \text{I}_2$ は30であり、エーテル抽出分は2.8重量％であった。落槓衝撃値は530gであり、 $\text{MD}_{\text{TEAR}}$ 及び $\text{TD}_{\text{TEAR}}$ はそれぞれ410及び540であった。

#### 【0062】

例2（比較例）：共触媒としてTMA、及び $\text{CHCl}_3$ を用いる線状低密度ポリエチレン（LLDPE）の製造

操作条件を表1に示し、樹脂特性を表2に示す。トリメチルアルミニウム（TMA）のチタンに対するモル比は3であった。 $\text{CHCl}_3$ のチタンに対するモル比は0.03であった。この方法は外部電子供与体を添加せずに実施した。1-ヘキセンをコモノマーとして使用した。これらの条件下で、凝集物のない線状ポリエチレンを反応器から速度150lb/時で取り出した。触媒の生産性はプレポリマーのポンド当たりポリエチレン375ポンドであり、これは、チタンのミリモル当たり、時間当たり、エチレン分圧のバール当たり、ポリエチレン1154gの活性度に相当する。

#### 【0063】

線状ポリエチレンは、密度が0.918g/cc及びメルトインデックス $\text{MI}_{2.16}$ 、 $\text{I}_2$ が0.9dg/分であった。メルトフロー比率 $\text{I}_{21} / \text{I}_2$ は33であり、エーテル抽出分は4.8重量％であった。落槓衝撃値は200gであり、 $\text{MD}_{\text{TEAR}}$ 及び $\text{TD}_{\text{TEAR}}$ はそれぞれ450及び500であった。

## 【 0 0 6 4 】

例 3 : 共触媒として T E A L、外部電子供与体として T H F、及び C H C l<sub>3</sub> を用いる L D P E の製造

操作条件を表 1 に示し、樹脂特性を表 2 に示す。トリエチルアルミニウム ( T E A L ) のチタンに対するモル比は 7 であった。C H C l<sub>3</sub> のチタンに対するモル比は 0 . 0 6 であった。T H F のチタンに対するモル比 3 であった。1 - ヘキセンをモノマーとして使用した。これらの条件下で、凝集物のない線状ポリエチレンが反応器から速度 1 9 7 lb / 時で取り出した。触媒の生産性はプレポリマーのポンド当たりポリエチレン 1 2 2 ポンドであり、これは、チタンのミリモル当たり、時間当たり、エチレン分圧のバール当たり、ポリエチレン 1 6 8 g の活性度に相当する。

10

## 【 0 0 6 5 】

線状ポリエチレンは、密度が 0 . 9 1 8 g / cc 及びメルトインデックス M I<sub>2.16</sub>, I<sub>2</sub> が 0 . 9 dg / 分であった。メルトフロー比率 I<sub>21</sub> / I<sub>2</sub> は 3 1 であり、エーテル抽出分は 3 . 6 重量% であった。落槍衝撃値は 2 6 0 g であり、M D<sub>TEAR</sub> 及び T D<sub>TEAR</sub> はそれぞれ 4 3 0 及び 5 6 0 であった。

## 【 0 0 6 6 】

例 4 : 共触媒として T E A L、外部電子供与体として T H F、及び C H C l<sub>3</sub> を用いる L D P E の製造

操作条件を表 1 に示し、樹脂特性を表 2 に示す。T E A L のチタンに対するモル比は 1 3 であった。C H C l<sub>3</sub> のチタンに対するモル比は 0 . 0 6 であった。T H F のチタンに対するモル比 3 であった。1 - ヘキセンをモノマーとして使用した。これらの条件下で、凝集物のない線状ポリエチレンが反応器から速度 2 0 7 lb / 時で取り出された。触媒の生産性はプレポリマーのポンド当たりポリエチレン 1 5 0 ポンドであり、これは、チタンのミリモル当たり、時間当たり、エチレン分圧のバール当たり、ポリエチレン 2 1 6 g の活性度に相当する。

20

## 【 0 0 6 7 】

線状ポリエチレンは、密度が 0 . 9 1 8 g / cc 及びメルトインデックス M I<sub>2.16</sub>, I<sub>2</sub> が 0 . 9 dg / 分であった。メルトフロー比率 I<sub>21</sub> / I<sub>2</sub> は 3 2 であり、エーテル抽出分は 4 . 0 重量% であった。落槍衝撃値は 1 9 0 g であり、M D<sub>TEAR</sub> 及び T D<sub>TEAR</sub> はそれぞれ 4 1 6 及び 5 7 1 であった。

30

## 【 0 0 6 8 】

表 1：例 1～4 に対する反応器条件

	例			
	1	2	3	4
反応器圧力 (psig)	295	290	297	296
反応器温度 (°C)	86	84	86	86
流動化速度 (ft/秒)	1.94	1.79	1.94	1.93
流動化嵩密度 (lb/ft <sup>3</sup> )	15.8	17.0	15.6	15.9
反応器床高さ (ft)	11	9.4	11	11
エチレン (C <sub>2</sub> ) (モル%)	28	38	28	28
H <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> (モル比)	0.152	0.178	0.160	0.134
1-ヘキサン / C <sub>2</sub> (モル比)	0.165	0.191	0.168	0.165
共触媒	TMA	TMA	TEAL	TEAL
Al / Ti (モル比)	7	3	7	13
外部電子供与体	THF	---	THF	THF
THF / Ti (モル比)	3	---	3	3
CHCl <sub>3</sub> / Ti	0.06	0.03	0.06	0.06
製造速度 (lb/時)	206	150	197	207
空時収率 (lb/時・ft <sup>3</sup> )	4.05	3.59	3.80	4.08
生産性 (質量比)	179	375	122	150
活性度 (gPE/ミリモル Ti・時・パールエチレン)	261	1154	168	216
残留チタン (ppm)	8.6	1.1	12.3	9.5

【 0 0 6 9 】

表 2：例 1～4 で製造した LLDPE の樹脂特性

	例			
	1	2	3	4
密度 (g/cc)	0.918	0.918	0.918	0.918
メルトインデックス, I <sub>2</sub> (dg/分)	0.9	0.9	0.9	0.9
メルトフロー比率 (I <sub>21</sub> / I <sub>2</sub> )	30	33	31	32
エーテル抽出分 (wt%)	2.8	4.8	3.6	4.0
n-ヘキサン抽出分 (wt%)	1.6	3.0	2.4	2.5
落槍衝撃値 (g)	530	200	260	190
MD <sub>TEAR</sub> (g)	410	450	430	416
TD <sub>TEAR</sub> (g)	540	500	560	571

【 0 0 7 0 】

表 1 及び 2 に示したデータを再検討すると、例 1, 3 及び 4 として示すように、本発明の方法を利用して製造したポリエチレンについて得られた、予想外に優れた結果が明らかになる。より詳しくは、重合工程で共触媒として TMA、外部電子供与体として THF 及び CHCl<sub>3</sub> が使用されている例 1 に示されるように、TMA 及び CHCl<sub>3</sub> は使用するが外部電子供与体が存在しない例 2 で製造されるポリエチレンの二倍よりも大きい落槍衝撃強度のレベルを有するポリエチレンを製造する。更に、THF 外部電子供与体及び CHCl<sub>3</sub> の代わりに、TEAL 外部電子供与体及び CHCl<sub>3</sub> が使用される例 3 及び 4 に示されるように、得られるポリエチレンは、外部電子供与体なしに TMA 及び CHCl<sub>3</sub> を使用して製造する例 2 のポリエチレンと比較して、低い抽出分レベルを有する。更にまた、例 3 及び 4 のポリエチレンの落槍衝撃値は例 2 のポリエチレンの落槍衝撃値と実質的に同等であることが、そのデータから注目される。上記に加えて、共触媒としての有機アルミニウム、CHCl<sub>3</sub> 及び外部電子供与体の組合せが使用される本発明によって製造されたポリエチレンは、メルトフロー比率の値により立証されるように、例 2 のポリエチレンと比較して狭めの分子量分布を有することにより特徴付けられることにも、表 2 のデータから注目されるであろう。例 1, 2, 3 及び 4 のポリエチレンのその他の物理特性が実質的

10

20

30

40

50

に同等であることもまた注目されたい。

【 0 0 7 1 】

例 5 ~ 7

以下の例 5 , 6 及び 7 は、エチレンとのコモノマーとして 1 - ブテン、1 - ペンテン及び 1 - ヘキセンなどのオレフィンを用いるとき、同様の結果が得られることを実証しようとするものである。

【 0 0 7 2 】

例 5 : 共触媒として TMA、外部電子供与体として THF、 $\text{CHCl}_3$  及びコモノマーとして 1 - ヘキセンを用いる密度 0 . 9 0 8 の LLDPE の製造

操作条件を表 3 に示し、樹脂特性を表 4 に示す。TMA のチタンに対するモル比は 6 であった。 $\text{CHCl}_3$  のチタンに対するモル比は 0 . 0 6 であった。THF のチタンに対するモル比 3 であった。1 - ヘキセンをコモノマーとして使用した。これらの条件下で、凝集物のない線状ポリエチレンが反応器から速度 1 9 6 lb / 時で取り出した。触媒の生産性はプレポリマーのポンド当たりポリエチレン 1 6 8 ポンドであり、これは、チタンのミリモル当たり、時間当たり、エチレン分圧のバール当たり、ポリエチレン 2 5 9 g の活性度に相当する。

10

【 0 0 7 3 】

線状ポリエチレンは、密度が 0 . 9 0 8 g / cc 及びメルトインデックス  $\text{MI}_{2.16}$  ,  $\text{I}_2$  が 0 . 6 dg / 分であった。メルトフロー比率  $\text{I}_{21} / \text{I}_2$  は 3 4 であり、エーテル抽出分は 5 . 2 重量%であった。落槍衝撃値は 1 5 0 0 g より大きく、 $\text{MD}_{\text{TEAR}}$  及び  $\text{TD}_{\text{TEAR}}$  はそれぞれ 7 0 0 及び 7 5 0 であった。

20

【 0 0 7 4 】

例 6 : 共触媒として TMA、外部電子供与体として THF、 $\text{CHCl}_3$  及びコモノマーとして 1 - ペンテンを用いる密度 0 . 9 0 8 の LLDPE の製造

操作条件を表 3 に示し、樹脂特性を表 4 に示す。TMA のチタンに対するモル比は 7 であった。 $\text{CHCl}_3$  のチタンに対するモル比は 0 . 0 6 であった。THF のチタンに対するモル比 3 であった。これらの条件下で、凝集物のない線状ポリエチレンが反応器から速度 2 0 0 lb / 時で取り出した。触媒の生産性はプレポリマーのポンド当たりポリエチレン 1 2 9 ポンドであり、これは、チタンのミリモル当たり、時間当たり、エチレン分圧のバール当たり、ポリエチレン 2 3 9 g の活性度に相当する。

30

【 0 0 7 5 】

線状ポリエチレンは、密度が 0 . 9 0 8 g / cc 及びメルトインデックス  $\text{MI}_{2.16}$  ,  $\text{I}_2$  が 0 . 5 dg / 分であった。メルトフロー比率  $\text{I}_{21} / \text{I}_2$  は 3 1 であり、エーテル抽出分は 3 . 1 重量%であった。

【 0 0 7 6 】

例 7 : 共触媒として TMA、外部電子供与体として THF、 $\text{CHCl}_3$  及びコモノマーとして 1 - ブテンを用いる密度 0 . 9 0 8 の LLDPE の製造

操作条件を表 3 に示し、樹脂特性を表 4 に示す。TMA のチタンに対するモル比は 7 . 5 であった。 $\text{CHCl}_3$  のチタンに対するモル比は 0 . 0 6 であった。THF のチタンに対するモル比 3 であった。これらの条件下で、凝集物のない線状ポリエチレンが反応器から速度 2 0 0 lb / 時で取り出した。触媒の生産性はプレポリマーのポンド当たりポリエチレン 9 8 ポンドであり、これは、チタンのミリモル当たり、時間当たり、エチレン分圧のバール当たり、ポリエチレン 2 1 0 g の活性度に相当する。

40

【 0 0 7 7 】

線状ポリエチレンは、密度が 0 . 9 0 8 g / cc 及びメルトインデックス  $\text{MI}_{2.16}$  ,  $\text{I}_2$  が 0 . 4 dg / 分であった。メルトフロー比率  $\text{I}_{21} / \text{I}_2$  は 2 8 であり、エーテル抽出分は 1 . 9 重量%であった。

【 0 0 7 8 】

表3：例5～7に対する反応器条件

	例		
	5	6	7
反応器圧力 (psig)	294	297	297
反応器温度 (℃)	81	80	78
流動化速度 (ft/秒)	1.96	1.97	1.93
流動化嵩密度 (lb/ft <sup>3</sup> )	14.6	14.8	14.9
反応器床高さ (ft)	12	12	12
エチレン (C <sub>2</sub> ) (モル%)	25	22	19
H <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> (モル比)	0.119	0.100	0.102
1-ブテン / C <sub>2</sub> (モル比)	---	---	0.672
1-ペンテン / C <sub>2</sub> (モル比)	---	0.447	---
1-ヘキセン / C <sub>2</sub> (モル比)	0.211	---	---
共触媒	TMA	TMA	TMA
A1 / T1 (モル比)	6	7	7.5
外部電子供与体	THF	THF	THF
THF / T1 (モル比)	3	3	3
CHCl <sub>3</sub> / T1	0.06	0.06	0.06
製造速度 (lb/時)	196	200	200
空時収率 (lb/時・ft <sup>3</sup> )	3.56	3.70	3.73
生産性 (質量比)	168	129	98
活性度 (gPE/ミリモルT1・時・パールエチレン)	259	239	210
残留チタン (ppm)	8.5	10.6	14

10

20

## 【0079】

表4：例5～7で製造したLLDPEの樹脂特性

	例		
	5	6	7
密度 (g/cc)	0.908	0.908	0.908
メルトインデックス I <sub>2</sub> (dg/分)	0.6	0.5	0.4
メルトフロー比率 (I <sub>21</sub> / I <sub>2</sub> )	34	31	28
エーテル抽出分 (wt%)	5.2	3.1	1.9
n-ヘキサン抽出分 (wt%)	3.5	1.8	1.3
落槍衝撃値 (g)	>1500	>2000	950
MD <sub>TEAR</sub> (g)	700	550	313
TD <sub>TEAR</sub> (g)	750	470	323

30

## 【0080】

表3及び4に示したデータを再検討すると、次のような所見がなされることを可能にする。オレフィンモノマーが、例えば1-ヘキセンから1-ペンテンへ、1-ブテンへ鎖長を短くするにつれて、データはメルトフローレート(MFR)によって測定される分子量分布が小さくなり、ポリエチレンの抽出分もまた少なくなる。

40

## 【0081】

例8：共触媒としてTMA、CHCl<sub>3</sub>及び外部電子供与体としてTHFを用い、チーグラ-ナッター触媒の反応器直接添加を利用するLLDPEの製造

チーグラ-ナッター触媒がブレポリマーに転換されることなく直接反応器に注入されることを除いて、例1の方法を追試した。線状ポリエチレンが得られた。

## 【0082】

例9～12：共触媒としてTMA、CHCl<sub>3</sub>及び外部電子供与体用い、チーグラ-ナッター触媒を使用するLLDPEの製造

使用する外部電子供与体を以下のようにしたことを除いて、例1の方法を追試した：

50

例 9 ジエチルエーテル

例 10 ジブチルエーテル

例 11 ジオクチルエーテル

例 12 t-ブチルメチルエーテル

上記例 9 ~ 12 のそれぞれにおいて、線状ポリエチレンを得た。

【0083】

本発明のポリエチレンから製造されるフィルムは、通常、特に表 2 及び 4 における落槍衝撃値によって示される改善された強度特性を有することにより特徴付けられる。

【0084】

成型品などの製品もまた、本発明のポリエチレンから製造することができる。

【0085】

本明細書中に記載した本発明の形態は例証するためのみのものであり、本発明の範囲を限定しようとするものではないということは、明確に理解されたい。本発明は請求項の範囲内に入る全ての変性を含む。

以下に、本発明及びその関連態様を列記する。

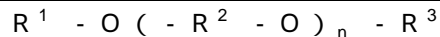
態様 1 . エチレン及び / 又はエチレンと少なくとも 1 種若しくはそれ以上の他のオレフィンを、チーグラ-ナッター系触媒、少なくとも 1 種のハロゲン化炭化水素、共触媒として式



(式中、X は水素、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素から選ばれるハロゲン又はハロゲンの混合物であり、n は 0 ~ 2 の範囲であり、E は、元素周期表の 13 族からの元素、例えばホウ素、アルミニウム及びガリウムなどであり、且つ R は、炭素原子 1 ~ 100 及び酸素原子 0 ~ 10 を含み、炭素又は酸素結合により 13 族元素に結合されている炭化水素基である)

を有する少なくとも 1 種の化合物、並びに、

少なくとも 1 つの炭素 - 酸素 - 炭素結合 (C - O - C) を含み、式



(式中、n は 0 ~ 30 の範囲であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は独立して、炭素原子 1 ~ 30 及び、本明細書で定義した元素周期表の 13 族、14 族、15 族、16 族及び 17 族から選ばれる元素又はそれらの混合物からなるヘテロ原子 0 ~ 30 を含み、さらに R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び / 又は R<sup>3</sup> は結合して環式若しくは多環式構造の一部分を形成することができる) を有する少なくとも 1 種の外部電子供与化合物と、重合条件下に、接触させることを含んでなる、エチレン及び / 又はエチレンと少なくとも 1 種若しくはそれ以上のその他のオレフィンとを重合する方法。

態様 2 . ハロゲン化炭化水素が、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、フルオロジクロロメタン、クロロトリフルオロメタン、フルオロトリクロロメタン及び 1, 2 - ジクロロエタンよりなる群から選ばれる態様 1 に記載の方法。

態様 3 . ハロゲン化炭化水素がクロロホルムである態様 2 に記載の方法。

態様 4 . 式 X<sub>n</sub> E R<sub>3-n</sub> を有する共触媒が、トリアルキルアルミニウム、ハロゲン化ジアルキルアルミニウム及びセスキハロゲン化アルキルアルミニウムよりなる群から選ばれる態様 1 に記載の方法。

態様 5 . トリアルキルアルミニウムが、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ - n - プロピルアルミニウム、トリ - n - ブチルアルミニウム、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、トリイソヘキシルアルミニウム、トリ - 2 - メチルペンチルアルミニウム、トリ - n - オクチルアルミニウムよりなる群から選ばれ、ハロゲン化ジアルキルアルミニウムが、塩化ジメチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、塩化ジブチルアルミニウム、塩化ジイソブチルアルミニウムよりなる群から選ばれ、そしてセスキハロゲン化アルキルアルミニウムが、セスキ塩化エチルアルミニウム、セスキ塩化エチルアルミニウム、セスキ塩化 - n - ブチルアルミニウム及びセス

10

20

30

40

50



キ塩化イソブチルアルミニウムよりなる群から選ばれる態様 4 に記載の方法。

態様 6 . トリアルキルアルミニウムが、トリメチルアルミニウム及びトリエチルアルミニウムよりなる群から選ばれる態様 5 に記載の方法。

態様 7 . 少なくとも 1 つの炭素 - 酸素 - 炭素結合 ( C - O - C ) を含み、式  $R^1 - O ( - R^2 - O )_n - R^3$  を有する少なくとも 1 種の外部電子供与化合物が、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジオクチルエーテル、t - ブチルメチルエーテル、トリメチレンオキシド及びテトラヒドロピランよりなる群から選ばれる態様 1 に記載の方法。

態様 8 . 外部電子供与化合物が、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、t - ブチルメチルエーテル及びテトラヒドロピランよりなる群から選ばれる態様 7 に記載の方法。

態様 9 . 外部電子供与化合物がテトラヒドロフランである態様 8 に記載の方法。

態様 10 . チーグラー・ナッター系触媒が本明細書で定義した元素周期表の 4 族、5 族、6 族、7 族、8 族、9 族及び 10 族の金属から選ばれた遷移金属化合物を含んでなる態様 1 に記載の方法。

態様 11 . 遷移金属化合物の金属がチタン、ジルコニウム、バナジウム及びクロムよりなる群から選ばれる態様 10 に記載の方法。

態様 12 . 遷移金属化合物の金属がチタンである態様 11 に記載の方法。

態様 13 . マグネシウム及び塩素が、チーグラー・ナッター系触媒中に組み込まれて存在することを更に含む態様 1 に記載の方法。

態様 14 . マグネシウム及び塩素が、チーグラー・ナッター系触媒中に組み込まれて存在することを更に含む態様 10 に記載の方法。

態様 15 . ハロゲン化炭化水素が、ハロゲン化炭化水素：チーグラー・ナッター系触媒の遷移金属成分のモル比 0 . 001 : 1 ~ 1 : 1 の範囲で添加される態様 1 に記載の方法。

態様 16 . 共触媒が、共触媒：チーグラー・ナッター系触媒の遷移金属成分のモル比 1 : 1 ~ 100 : 1 の範囲で添加される態様 1 に記載の方法。

態様 17 . 共触媒：チーグラー・ナッター系触媒の遷移金属成分のモル比が 1 : 1 ~ 50 : 1 の範囲で添加される態様 16 に記載の方法。

態様 18 . 外部電子供与化合物が、外部電子供与化合物：チーグラー・ナッター系触媒の遷移金属成分のモル比 0 . 01 : 1 ~ 100 : 1 の範囲で添加される態様 1 に記載の方法。

態様 19 . 外部電子供与化合物：チーグラー・ナッター系触媒の遷移金属成分のモル比が 0 . 1 : 1 ~ 50 : 1 の範囲で添加される態様 18 に記載の方法。

態様 20 . 重合条件が気相である態様 1 に記載の方法。

態様 21 . 重合条件が溶液相である態様 1 に記載の方法。

態様 22 . 重合条件がスラリー相である態様 1 に記載の方法。

態様 23 . 少なくとも 1 種若しくはそれ以上のその他のオレフィンが炭素原子 3 ~ 16 を有するオレフィンである態様 1 に記載の方法。

態様 24 . 少なくとも 1 種若しくはそれ以上のその他のオレフィンが、1 - オクテン、1 - ヘキセン、4 - メチルペンタ - 1 - エン、1 - ペンテン、1 - ブテン及びプロピレンよりなる群から選ばれる態様 23 に記載の方法。

態様 25 . エチレン及び少なくとも 1 種若しくはそれ以上のオレフィンの重合により得られるコポリマーが、そのコポリマーの少なくとも 70 重量 % の量のエチレンを含む態様 1 に記載の方法。

態様 26 . チーグラー・ナッター系触媒がチタン、マグネシウム及び塩素を含む態様 1 に記載の方法。

態様 27 . 重合条件が気相である態様 26 に記載の方法。

態様 28 . 態様 1 により製造されたポリエチレン生成物から作製されるフィルム。

態様 29 . 態様 1 により製造されたポリエチレン生成物から作製される製品。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (72)発明者 フォード, ランダル レイ  
アメリカ合衆国, テキサス 75605, ロングビュー, ラトニア 3013
- (72)発明者 アメス, ウィリアム アルバート  
アメリカ合衆国, テキサス 75605, ロングビュー, ホール ドライブ 454
- (72)発明者 ドゥーリー, ケネス アラン  
アメリカ合衆国, テキサス 75604, ロングビュー, ノースウエスト ドライブ 402
- (72)発明者 バンダービルト, ジェフリー ジェイムス  
アメリカ合衆国, テキサス 75604, ロングビュー, ローズダウン ストリート 1417
- (72)発明者 ワンダース, アラン ジョージ  
アメリカ合衆国, テキサス 75604, ロングビュー, ラバーズ レーン 1016

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開平04-211406(JP, A)  
特公昭40-018608(JP, B1)  
特開平05-194646(JP, A)  
特開平08-134124(JP, A)  
特表2002-538242(JP, A)  
特表2002-538245(JP, A)  
特表2002-538244(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4、10