

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6149302号
(P6149302)

(45) 発行日 平成29年6月21日 (2017.6.21)

(24) 登録日 平成29年6月2日 (2017.6.2)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 F 4/6592 (2006.01) C O 8 F 4/6592
C O 8 F 4/69 (2006.01) C O 8 F 4/69
C O 8 F 4/659 (2006.01) C O 8 F 4/659
C O 8 F 10/02 (2006.01) C O 8 F 10/02
C O 8 L 23/06 (2006.01) C O 8 L 23/06

請求項の数 14 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2014-549381 (P2014-549381)
 (86) (22) 出願日 平成24年12月20日 (2012.12.20)
 (65) 公表番号 特表2015-503643 (P2015-503643A)
 (43) 公表日 平成27年2月2日 (2015.2.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/005298
 (87) 国際公開番号 W02013/097936
 (87) 国際公開日 平成25年7月4日 (2013.7.4)
 審査請求日 平成27年12月21日 (2015.12.21)
 (31) 優先権主張番号 11010262.1
 (32) 優先日 平成23年12月28日 (2011.12.28)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 502132128
 サウディ ペーシック インダストリーズ
 コーポレーション
 サウディアラビア王国 1 1 4 2 2 リヤ
 ド ビーオー ボックス 5 1 0 1
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 エスシェルト, ヴァン デン バート ア
 ルベルトゥス ウベルトゥス
 オランダ王国 NL-6160 ヘーアー
 ヘレーン ビーオー ボックス 300
 8 サビック インテレクチャル プロパ
 ティー グループ

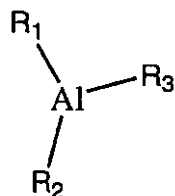
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒組成物およびその調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

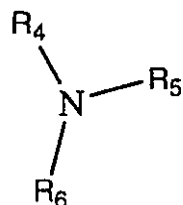
シングルサイト触媒成分、触媒活性化剤および改質剤を含有する担体を含む、オレフィンの重合のための触媒組成物であって、前記改質剤が、一般式 (1)



(1)

10

のアルミニウム化合物を、一般式 (2)



(2)

のアミン化合物と反応させることにより得られた生成物であり、式中、

20

R 1 は、水素、もしくは 1 ～ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基であり、

R 2 および R 3 は、同じかまたは異なり、1 ～ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基から選択され、

R 4 は、水素または少なくとも 1 つの活性水素を有する官能基であり、

R 5 は、水素、もしくは 1 ～ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基であり、

R 6 は、1 ～ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基であり、

前記アミン化合物が、オクタデシルアミン、エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ヘキサメチレンジアミン、1,3-ベンゼンジメタンアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサンおよび6-アミノ-1,3-ジメチルウラシルからなる群より選択され、

前記アルミニウム化合物および前記アミン化合物の量は、前記改質剤において、A 1 対 N のモル比が、1 : 3 から 5 : 1 の範囲にあるように選択される、
触媒組成物。

【請求項 2】

前記アルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、およびトリイソブチルアルミニウムからなる群より選択されるトリアルキルアルミニウムである、請求項 1 記載の触媒組成物。

【請求項 3】

前記触媒活性化剤が、アルミノキサン、ペルフルオロフェニルボラン、ペルフルオロフェニルボレートまたはそのような触媒活性化剤の少なくとも 2 つの混合物である、請求項 1 または 2 記載の触媒組成物。

【請求項 4】

チーグラール・ナッタおよび/またはクロム系触媒成分をさらに含む、請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項 5】

前記触媒組成物のアルミニウム含有量が、該触媒組成物に基づいて、3 ～ 2 0 質量%の範囲にある、請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項 6】

前記シングルサイト触媒成分がメタロセン触媒である、請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の触媒組成物。

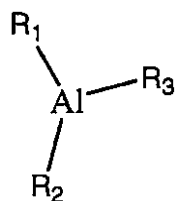
【請求項 7】

前記メタロセン触媒がジルコニウムを含有し、前記触媒組成物中のジルコニウム含有量が、該触媒組成物に基づいて、0.02 ～ 1 質量%の範囲にある、請求項 6 記載の触媒組成物。

【請求項 8】

請求項 1 記載の触媒組成物を調製する方法であって、

a) 一般式 (1)



(1)

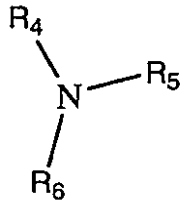
のアルミニウム化合物を、一般式 (2)

10

20

30

40



(2)

のアミン化合物と反応させることによって、改質剤を調製する工程、

b) シングルサイト触媒成分に触媒活性化剤を添加することによって、該シングルサイト触媒成分を活性化させて、活性化シングルサイト触媒成分を得る工程、

c) 溶媒中において、担体材料、工程 b) において得られた前記活性化シングルサイト触媒成分、および工程 a) において得られた前記改質剤を組み合わせる工程、および

d) 工程 c) において得られた反応生成物を必要に応じて乾燥させる工程、
を含み、式中、

R 1 は、水素、もしくは 1 ~ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基であり、

R 2 および R 3 は、同じかまたは異なり、1 ~ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基から選択され、

R 4 は、水素または少なくとも 1 つの活性水素を有する官能基であり、

R 5 は、水素、もしくは 1 ~ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基であり、

R 6 は、1 ~ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基であり、

前記アミン化合物が、オクタデシルアミン、エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ヘキサメチレンジアミン、1,3-ベンゼンジメタンアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサンおよび6-アミノ-1,3-ジメチルウラシルからなる群より選択され、

前記アルミニウム化合物および前記アミン化合物の量は、前記改質剤において、A 1 対 N のモル比が、1 : 3 から 5 : 1 の範囲にあるように選択される、

方法。

【請求項 9】

工程 a) が、0 ~ 5 0 の温度で行われる、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

反応器内において、オレフィンに請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の触媒組成物と接触させる工程を含む、オレフィンの重合方法。

【請求項 11】

i) エチレンおよび必要に応じての 3 から 1 0 の炭素原子を有する 1 種類以上のアルファオレフィンを前記反応器に加える工程、および

ii) 前記触媒組成物を前記反応器に加えて、ポリエチレンを製造する工程、
を含む、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記重合中に連続性支援剤が前記反応器に添加され、該連続性支援剤が、

- ・ 元素の周期表の I I A または I I I A 族からの金属の、少なくとも 1 種類のアルキル金属化合物またはアルキル金属水素化物、および

- ・ 一般式 $R_m X R'_n$ の少なくとも 1 種類の化合物、

を反応させることによって、反応器に導入する前に、別個に調製され、式中、

- ・ R は、1 から 5 0 の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基であり、

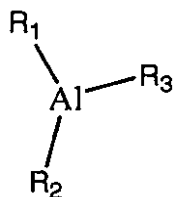
- ・ R' は、水素、または少なくとも 1 つの活性水素を有する官能基であり、

- ・ X は、O、N、P または S の基から選択されるヘテロ原子であり、

- ・ n および m の各々は、少なくとも 1 であり、前記式が正味荷電を持たないようなものであり、
- ・ 前記アルキル金属化合物の金属対 X のモル比が、2 : 1 から 10 : 1 である、請求項 10 または 11 記載のオレフィンの重合方法。

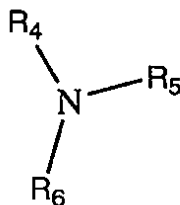
【請求項 13】

前記連続性支援剤は、請求項 1 または 2 記載の改質剤と同じかまたは異なり、一般式



10

のアルミニウム化合物を、一般式



20

のアミン化合物と反応させることによって得られた生成物であり、式中、

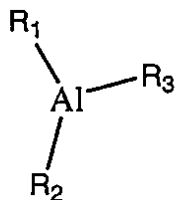
- ・ R 1 は、水素、もしくは 1 ~ 30 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基であり、
- ・ R 2 および R 3 は、同じかまたは異なり、1 ~ 30 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基から選択され、
- ・ R 4 は、水素または少なくとも 1 つの活性水素を有する官能基であり、
- ・ R 5 は、水素、もしくは 1 ~ 30 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基であり、
- ・ R 6 は、1 ~ 30 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基である、請求項 12 記載のオレフィンの重合方法。

30

【請求項 14】

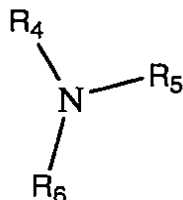
シングルサイト触媒成分、触媒活性化剤および改質剤を含有する担体を含む、オレフィンの重合のための触媒組成物における、反応器のファウリングおよび / またはシーティングを減少させるための改質剤としての、

一般式



40

のアルミニウム化合物を、一般式



50

のアミン化合物と反応させることによって得られた生成物であって、式中、

- ・ R 1 は、水素、もしくは 1 ~ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基であり、
- ・ R 2 および R 3 は、同じかまたは異なり、1 ~ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基から選択され、
- ・ R 4 は、水素または少なくとも 1 つの活性水素を有する官能基であり、
- ・ R 5 は、水素、もしくは 1 ~ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基であり、
- ・ R 6 は、1 ~ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基であり、

10

前記アミン化合物が、オクタデシルアミン、エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ヘキサメチレンジアミン、1,3-ベンゼンジメタンアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサンおよび6-アミノ-1,3-ジメチルウラシルからなる群より選択され、

前記アルミニウム化合物および前記アミン化合物の量は、前記改質剤において、A 1 対 N のモル比が、1 : 3 から 5 : 1 の範囲にあるように選択される、

反応生成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、シングルサイト触媒成分、触媒活性化剤および改質剤を含有する担体を含む、オレフィンの重合のための触媒組成物に関する。本発明はさらに、そのような触媒を調製する方法に関する。本発明はさらに、オレフィンの重合方法に関する。

【背景技術】

【0002】

シングルサイト触媒組成物を利用したオレフィン重合により、多種多様な用途と製品に有用な、様々な多数の新たなポリマーを製造することができる。シングルサイト触媒には、メタロセン触媒および非メタロセン触媒がある。メタロセン触媒は、一般に、遷移金属原子、例えば、ランタニド系元素および元素の周期表の 3、4、5 または 6 族からの金属からなる群より選択される遷移金属に結合した 1 つ以上のシクロペンタジエニル基またはシクロペンタジエニル誘導体を有する錯体である。ホスホールなどの類似の機能性構造も、同様に使用してよい。シングルサイト触媒は、シクロオクタテトラジエニル、イミド、フェノキシイミン、アミンなどの他の安定化配位子も有してよい。典型的なシングルサイト触媒の例としては、以下に限られないが、ホスフィンイミンシクロオクタテトラジエニル、イミド、フェノキシイミン、アミン安定化配位子の 1 つ以上を有する、架橋または未架橋メタロセン、モノシクロペンタジエニル含有錯体、後期遷移金属含有錯体および金属錯体が挙げられる。

30

【0003】

当業者には、いくつかのタイプのシングルサイト触媒の全てがよく知られている。

【0004】

40

特にメタロセン触媒成分に基づく、担持されたシングルサイト触媒系の使用に関連する問題は、気相およびスラリー重合プロセスにおいてファウリングおよび/またはシーティングを生じる傾向である。反応器の壁および/または反応器構成部材上のファウリングにより、不十分な熱伝達、粒子形態、および望ましくない反応器の運転停止を含む、多くの重大な問題が生じてしまう。また、微粒子も形成されるかもしれない。

【0005】

ここに用いたファウリングにより、内壁および/または反応器内部の他の構成部材上の、例えば、粒子の形態にある、材料の粘着または形成を意味する。それにより拘束することを意図するものではないが、本発明の発明者等は、重合中に生じる反応器の壁のファウリングは、いくつかの要因によるものであると考えている。第一に、担体上に触媒を配置

50

した後の段階で使用された触媒担体材料の細孔中に、残留溶媒が残るであろう。その残留溶媒は、触媒系が、担体上にまたは担体の細孔中に、それ自体をしっかりと固定するのを妨げる。それゆえ、担持された触媒が重合反応容器に加えられた場合、その触媒は、担体から分離し、反応器の壁に移動し、そこで、モノマーがそこから重合し、ファウリングを生じ得る。第二に、約40以上の温度での重合において助触媒として、メチルアルミノキサン(MAO)などのアルミノキサンが使用される場合、そのアルミノキサンは、溶解し、担体からメタロセン触媒を抽出して、重合媒体中に可溶性触媒を形成する。この可溶性触媒は、反応器の壁上にポリマーを容易に堆積させる、および/または工業用反応器において望ましくない低い嵩密度の非常に小さい粒子を生成する。アルミノキサンの使用による反応器のファウリングは、活性化のために比較的多量の触媒活性化剤を必要とするメタロセン触媒成分に基づく触媒組成物にとって特に重大である。

10

【0006】

ここに用いたシーティングは、反応器の内壁および/またはその内部の他の構成部材上のポリマー材料のシート、例えば、薄層の形成を意味する。

【0007】

シングルサイト触媒系のファウリングおよび/またはシーティングを減少させるための様々な方法が、当該技術分野に開示されてきた。特許文献1には、メタロセン触媒の半重合が開示されている。特許文献2および3には、「初期含浸(incipient impregnation)」により触媒を形成することが報告されている。特許文献4および5には、担体中に連結された非配位性陰イオン活性化剤の使用が開示されている。特許文献6には、ポリマーに結合したメタロセン触媒系が開示されている。特許文献7は、オレフィンと不飽和シランのコポリマー上に担持されたメタロセン触媒が開示されている。特許文献8には、メタロセン触媒の形成後に不純物を除去する技法が開示されている。特許文献9は、少なくとも1つの末端二重結合を有する不飽和有機化合物の存在下で触媒を担持することに関する。特許文献10には、シーティングを生じ得る微粒子を減少させるために、反応器に不活性炭化水素を導入することが開示されている。特許文献11では、流動床気相反応器のための新たなタイプの分配プレートが使用されている。特許文献12では、反応器内の掃去剤の除去が論じられている。特許文献13には、シーティングを減少させるために音波を適用することが開示されている。特許文献14および15には、凝集体を減少させるために活性抑制剤を導入することが開示されている。特許文献16では、ファウリングを回避するために、反応器中に直接、構成モノマーを供給している。特許文献17には、シートおよび凝集体の量を減少させるための反応器への帯電防止剤の導入が開示されている。特許文献18には、ファウリングを減少させるために反応器に、ペルフルオロカーボン基などの界面活性化化合物を添加することが教示されている。特許文献19には、いくつかの重合プロセスにおいてファウリングおよびシーティングを減少させるための帯電防止成分を有する担持触媒系が開示されている。特許文献20には、反応器内の重合区域に液体キャリアで帯電防止剤を添加することが教示されている。特許文献21には、ATMER 163(メリーランド州、バルティモア所在のICI Specialty Chemicals社から市販されている)などの防汚剤または帯電防止剤と共に重合反応器内の希薄区域に供給される可溶性メタロセン触媒の利用が開示されている。特許文献22では、窒素含有帯電防止剤の存在下で、重合プロセスにおいてメタロセン触媒および活性化助触媒を使用することが論じられている。

20

30

40

【0008】

重合設備を被覆すること、反応器内に様々な作用物質を注入すること、特に始動時に重合速度を制御すること、および反応器の設計を変更することを含む、操作性を改善するための様々な他の公知の方法がある。

【0009】

特許文献23には、適切な溶媒中で、担体材料、メタロセン触媒成分、活性化剤および表面改質剤を組み合わせることによって調製された触媒系が開示されている。特許文献23では、ヒドロカルビル部分に加え、IV、Vおよび/またはVI族からの電子の豊富な

50

ヘテロ原子を少なくとも1つ含有する任意の有機化合物として表面改質剤が定義されている。そのようなヘテロ原子の典型的なものは、ケイ素、酸素、窒素、リン、および硫黄である。表面改質剤は、そのヘテロ原子に結合した活性水素原子を少なくとも1つ含有してもよい。ヒドロカルビル部分は、環状脂肪族または芳香族炭化水素などの典型的な炭化水素溶媒中における溶解性を与えるのに十分な分子量を有するべきである。表面改質剤は、式 $R_m X H_n$ により表すことができ、式中、Rは、1つ以上の炭素原子を有する分岐鎖または直鎖ヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基であってよく、Xは少なくとも1つのヘテロ原子であり、これは、O、N、PまたはS原子もしくはそれらの組合せであり得、Hは活性水素であり、nは、その化合物が正味荷電を持たないようなものである。表面改質剤の例として、特許文献23には、Kemamine AS-990およびAtmer 163が開示されており、これらは両方ともアルコキシル化第三級アミンである。特許文献23の触媒組成物は、気相またはスラリー重合プロセスにおいてファウリングおよびシーティングを減少させ、それに加え、その触媒組成物は、反応器への送達を促進させるより良好な流動特性を有する。最後に、この触媒組成物により、物理的性質が改善された高い嵩密度のポリマー製品が得られる。

10

【0010】

特許文献24は、オレフィンの重合中のファウリングおよび/またはシーティングの問題に関する。この特許出願には、アルキルアルミニウムはしばしばオレフィン重合のための掃去剤として使用されるが、過剰な量の掃去剤は、シングルサイト触媒を失活させることが開示されている。それに加え、アミンまたはヒドロキシル化アミン（よく知られた帯電防止剤である）などの帯電防止剤は、活性触媒中心を遮断することによって、シングルサイト触媒を失活させるかもしれない。特許文献24には、反応器のファウリングおよび/またはシーティングを防ぐと同時に、使用する触媒系の十分な生産性を提供する、オレフィン重合プロセスが開示されている。特許文献24のプロセスは、(i) 少なくとも1種類のオレフィン、少なくとも1種類の重合触媒、および少なくとも1種類の助触媒、並びに随意的な掃去剤を重合反応器に導入する工程、および(ii) そのオレフィンを重合する工程を含み、ここで、助触媒は、元素の周期表のIIAまたはIIIA族の金属の少なくとも1種類のアルキル化合物と、式 $R_m X R'_n$ の少なくとも1種類の化合物(A)を反応させることによって、反応器に導入される前に個別に調製された反応生成物であり、式中、Rは、1から50の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖、または環状の、置換または未置換の炭化水素基であり、R'は、水素または少なくとも1つの活性水素を有する任意の官能基であり、Xは、O、N、PまたはSもしくはそれらの組合せの群から選択される少なくとも1つのヘテロ原子であり、nおよびmは各々、少なくとも1であり、かつその式が正味荷電を持たないようなものであり、金属アルキル化合物の金属：化合物(A)のXの比は、約1：2から約10：1である。助触媒の例として、特許文献24には、トリイソブチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウムと $C_{18}H_{37}NH_2$ などの帯電防止剤との間の反応の反応生成物が開示されている。特許文献24によれば、助触媒は、重合反応に導入される前に、個別に調製されることが必須である。重合反応器に別々に帯電防止剤($C_{18}H_{37}NH_2$ など)および掃去剤(アルキルアルミニウムなど)を単に添加することは避けるべきである。特許文献24の発明によれば、掃去剤の能力並びに帯電防止剤の能力に関する問題は克服されている。

20

30

40

【0011】

特許文献24に開示されているようなアミンとアルキルアルミニウムとの間の反応が、以前に報告された。第一の工程は、アルキルアルミニウムとアミンとの間の配位子付加であると考えられる。アルキルの除去は、高温で生じ得る(非特許文献1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】米国特許第5283218号明細書

【特許文献2】米国特許第5332706号明細書

50

- 【特許文献 3】米国特許第 5 4 7 3 0 2 8 号明細書
 【特許文献 4】米国特許第 5 4 2 7 9 9 1 号明細書
 【特許文献 5】米国特許第 5 6 4 3 8 4 7 号明細書
 【特許文献 6】米国特許第 5 4 9 2 9 7 5 号明細書
 【特許文献 7】米国特許第 5 6 6 1 0 9 5 号明細書
 【特許文献 8】国際公開第 9 7 / 0 6 1 8 6 号パンフレット
 【特許文献 9】国際公開第 9 7 / 2 7 2 2 4 号パンフレット
 【特許文献 10】国際公開第 9 7 / 1 4 7 2 1 号パンフレット
 【特許文献 11】米国特許第 5 6 2 7 2 4 3 号明細書
 【特許文献 12】国際公開第 9 6 / 0 8 5 2 0 号パンフレット
 【特許文献 13】米国特許第 5 4 6 1 1 2 3 号明細書
 【特許文献 14】米国特許第 5 0 6 6 7 3 6 号明細書
 【特許文献 15】欧州特許第 1 0 5 4 9 2 5 2 号明細書
 【特許文献 16】米国特許第 5 6 1 0 2 4 4 号明細書
 【特許文献 17】欧州特許第 0 4 5 3 1 1 6 号明細書
 【特許文献 18】米国特許第 4 0 1 2 5 7 4 号明細書
 【特許文献 19】国際公開第 9 6 / 1 1 9 6 1 号パンフレット
 【特許文献 20】米国特許第 5 0 2 6 7 9 5 号明細書
 【特許文献 21】国際公開第 9 7 / 4 6 5 9 9 号パンフレット
 【特許文献 22】欧州特許第 8 1 1 6 3 8 号明細書
 【特許文献 23】国際公開第 9 6 / 1 1 9 6 0 号パンフレット
 【特許文献 24】国際公開第 2 0 0 6 / 1 3 0 9 5 3 号パンフレット
 【非特許文献】

10

20

【 0 0 1 3 】

【非特許文献 1】J. J. Eisch, page 555, Chapter 6, vol.1, Comprehensive Organometallic Chemistry, Edited by Geoffrey Wilkinson, Gordon A. Stone and Edward W. Abel, by Pergamon Press

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 4 】

30

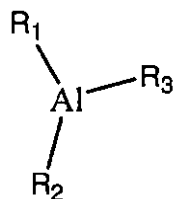
オレフィンの重合プロセスを可能にするさらに改善された触媒組成物であって、そのプロセス中のファウリングおよび/またはシーティングが最小に低減され、触媒が、高い触媒生産性、良好な流動特性を有し、調製するのが比較的容易であり、得られたポリオレフィンが高い嵩密度を有する、触媒組成物が依然として必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明の発明者等は、意外なことに、そのようなプロセスが、シングルサイト触媒成分、触媒活性化剤および改質剤を含有する担体を含む、オレフィンの重合のための触媒組成物であって、改質剤が、一般式 (1)

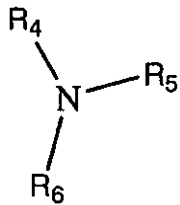
40



(1)

【 0 0 1 6 】

のアルミニウム化合物を、一般式 (2)



(2)

【 0 0 1 7 】

のアミン化合物と反応させることにより得られた生成物であり、式中、

R 1 は、水素、もしくは 1 ～ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基であり、

R 2 および R 3 は、同じかまたは異なり、1 ～ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基から選択され、

R 4 は、水素または少なくとも 1 つの活性水素を有する官能基であり、

R 5 は、水素、もしくは 1 ～ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基であり、

R 6 は、1 ～ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基である、触媒組成物を使用することによって行われるであろうことを発見した。

【 0 0 1 8 】

本発明の重要な特徴は、シングルサイト触媒成分、触媒活性化剤および改質剤が、担体により収容されていることである。言い換えれば、本発明の触媒組成物において、シングルサイト触媒成分、触媒活性化剤および改質剤は全て担体上に存在し、改質剤と、シングルサイト触媒成分および触媒活性化剤を含有する担体とを別々に添加する必要がなくなる。

【 0 0 1 9 】

本発明の触媒組成物は、触媒組成物に基づいて、0 . 0 1 ～ 5 質量 %、好ましくは 0 . 5 ～ 3 質量 %、より好ましくは 0 . 3 ～ 2 質量 % の改質剤を含有してよい。

【 0 0 2 0 】

本発明の好ましい実施の形態において、アルミニウム化合物およびアミン化合物の量は、改質剤において、A 1 対 N のモル比が、1 : 3 から 5 : 1、好ましくは 1 : 2 から 3 : 1、より好ましくは 1 : 1 . 5 から 1 . 5 : 1 の範囲にあるように選択される。本発明の発明者は、この範囲内で、本発明の技術効果の良好な組合せが得られることを発見した。A 1 対 N のモル比が 1 : 3 より低い場合、ファウリングおよび / またはシーティングが生じるかもしれない、一方で、A 1 対 N のモル比が 5 : 1 より高い場合、触媒の生産性が低下する、すなわち、触媒のグラムあたりに生成されるポリマーの量が減少する。最も好ましいモル比は 1 : 1 である。

【 0 0 2 1 】

一般式 (2) の化合物において、R 4 は、水素または少なくとも 1 つの活性水素を有する官能基であり、R 5 は、水素、もしくは 1 ～ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基であり、R 6 は、1 ～ 3 0 の炭素原子 (置換基の炭素原子を含む) を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基である。1 ～ 3 0 の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基は、1 ～ 3 0 の炭素原子を有するアルキル基であることが好ましく、例えば、1 ～ 3 0 の炭素原子を有するアルキル基、例えば、1 ～ 3 0 の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル、アラルキル基、または 1 ～ 3 0 の炭素原子を有するアルカリル基である。

【 0 0 2 2 】

改質剤を調製するための反応に使用されるアミン化合物は、ただ 1 つのアミン化合物または 2 種類以上の異なるアミン化合物の混合物であってよい。本発明の改質剤を調製する

のに使用されるアミン化合物は、好ましくは少なくとも8の炭素原子、より好ましくは少なくとも12の炭素原子の炭化水素基、例えば、1から15の炭素原子のアルキル基を有する。アミン化合物は、第一級、第二級または第三級のアミンであってよい。アミン化合物が第一級アミンであることが好ましい。

【0023】

本発明の実施の形態において、アミン化合物は、オクタデシルアミン、エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ヘキサメチレンジアミン、1,3-ベンゼンジメタンアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサンおよび6-アミノ-1,3-ジメチルウラシルからなる群より選択される。

10

【0024】

改質剤を調製するための反応に使用されるアルミニウム化合物は、ただ1つのアルミニウム化合物または2種類以上の異なるアルミニウム化合物の混合物であってよい。R1、R2およびR3の各々は、独立して、1~30の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基を表してよく、例えば、各々が独立して、アルキルを表してよく、R1、R2およびR3の全てがアルキルを表すことが好ましく、R1、R2およびR3が同じであることがより好ましい。

【0025】

本発明のアルミニウム化合物が、トリアルキルアルミニウム(R1=R2=R3=アルキル)または水素化ジアルキルアルミニウム(R1=水素、R2=R3=アルキル)であることが好ましい。本発明の実施の形態において、アルミニウム化合物は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、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、または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、水素化ジプロピルアルミニウム、水素化ジブチルアルミニウム、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からなる群より選択される。これらの材料は、容易に入手でき、アミンと反応性が良好である。

20

【0026】

ここに用いたアルキルは、炭素原子および水素原子のみを含有し、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンなどのアルカンから得られる、炭化水素基を意味するものとして当業者に理解されるであろう。アルキルは、分岐鎖、直鎖または環状であってよい。R1、R2およびR3の各々が、独立して、直鎖または分岐鎖アルキルを表すことが好ましい。

30

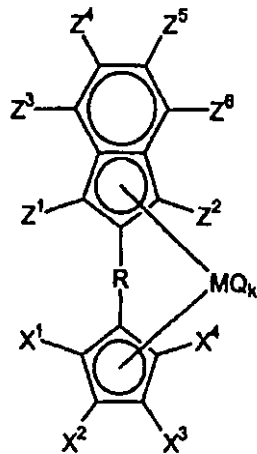
【0027】

好ましい実施の形態において、アルミニウム化合物はトリアルキルアルミニウムであり、アミン化合物は第一級アミンであり、アミン化合物が、オクタデシルアミン、エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ヘキサメチレンジアミン、1,3-ベンゼンジメタンアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサンおよび6-アミノ-1,3-ジメチルウラシルからなる群より選択されることが好ましい。

40

【0028】

本発明の触媒成分が、以下の一般式I



式 I

10

【 0 0 2 9 】

のメタロセン触媒であることが好ましく、式中、

Mは、ランタニド系元素および元素の周期表の3、4、5または6族からなる群より選択される遷移金属であり、Mは、Ti、ZrおよびHfからなる群より選択されることが好ましく、Zrが最も好ましい；

20

Qは、Mに対する陰イオン配位子である；

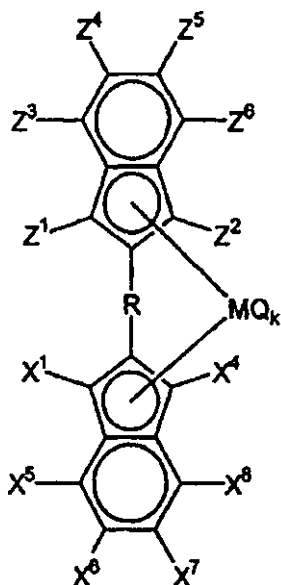
kは、陰イオン配位子Qの数を表し、Mの価数から2を引いて、陰イオン配位子Qの価数で割ったものと等しい；

Rは、アルキルなどの炭化水素架橋基であり、Rは、インデニル基の2位に結合したsp²-混成軌道にある炭素原子少なくとも1つを含有することが好ましい；

ZおよびXは置換基である。

【 0 0 3 0 】

別の好ましい実施の形態において、メタロセン触媒は、下記の一般式II



式 II

30

40

【 0 0 3 1 】

のものであり、式中、

Mは、ランタニド系元素および元素の周期表の3、4、5または6族からなる群より選択される遷移金属であり、Mは、Ti、ZrおよびHfからなる群より選択されることが好ましく、Zrが最も好ましい；

50

Q は、M に対する陰イオン配位子である；

k は、陰イオン配位子 Q の数を表し、M の価数から 2 を引いて、陰イオン配位子 Q の価数で割ったものと等しい；

R は、アルキルなどの炭化水素架橋基であり、R は、インデニル基の 2 位に結合した sp^2 - 混成軌道にある炭素原子少なくとも 1 つを含有することが好ましい；

Z および X は置換基である。

【0032】

上記の一般式 I および I I のメタロセン触媒における架橋基 R が少なくとも 1 つのアリール基を含有することが好ましい。例えば、アリール基は、フェニレンまたはナフタレンなどのモノアリール基、またはピフェニリデンまたはピナフチルなどのピアリール基であってよい。架橋基 R がアリール基を表すことが好ましく、R がフェニレンまたはピフェニリデン基を表すことが好ましい。架橋基 R は、 sp^2 混成軌道にある炭素原子を介してインデニル基に連結されている、例えば、フェニレン基は、1 位と 2 位を介して連結されてもよく、ピフェニレン基は、2 位と 2' 位を介して連結されていてよく、ナフタレン基は、2 位と 3 位を介して連結されていてよく、ピナフチル基は、2 位と 2' 位を介して連結されていてよい。R が、1 位と 2 位を介してインデニル基に連結されたフェニレン基を表すことが好ましい。R は、2, 2' - ピフェニレンであってよい。

【0033】

上記式 I および I I における置換基 X は、各々が別々に、水素、または 1 ~ 20 の炭素原子を有する炭化水素基（例えば、アルキル、アリール、アリールアルキル）であってよい。アルキル基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシルおよびデシルがある。アリール基の例には、フェニル、メシチル、トリルおよびクメニルがある。アリールアルキルの例には、ベンジル、ペンタメチルベンジル、キシリル、スチリルおよびトリチルがある。他の置換基の例には、塩化物、臭化物、フッ化物およびヨウ化物などのハロゲン化物、メトキシ、エトキシおよびフェノキシがある。また、2 つの隣接する炭化水素ラジカルは、環系において、互いに連結されていてよい。X は、炭素および/または水素の代わりに、またはそれに加え、元素の周期表の 14、15 または 16 族からのヘテロ原子を 1 つ以上含んでもよい、置換基であってよい。そのようなヘテロ原子含有置換基の例には、アルキル硫化物（ $MeS-$ 、 $PhS-$ 、 n -ブチル- $S-$ など）、アミン（ Me_2N- 、 n -ブチル- $N-$ など）、Si または B 含有基（ Me_3Si- 、 Et_2B- など）もしくは P 含有基（ Me_2P- 、 Ph_2P- など）がある。X 置換基が水素であることが好ましい。

【0034】

上記式 I および I I における置換基 Z は、各々が別々に、置換基 X について先に定義したような置換基であってよい。Z 1 および Z 2 置換基は、X 1 および X 4 置換基と一緒に、インデニル化合物においてインデニル基をシクロペンタジエニル基と接続する第 2 の架橋を形成しても差し支えない。

【0035】

本発明に使用するためのメタロセン触媒の例には、[オルト - ビス (4 - フェニル - 2 - インデニル) - ベンゼン] ジルコニウムジクロリド、[オルト - ビス (5 - フェニル - 2 - インデニル) - ベンゼン] ジルコニウムジクロリド、[オルト - ビス (2 - インデニル) - ベンゼン] ジルコニウムジクロリド、[オルト - ビス (2 - インデニル) - ベンゼン] ハフニウムジクロリド、[オルト - ビス (1 - メチル - 2 - インデニル) - ベンゼン] ジルコニウムジクロリド、[2, 2' - (1, 2 - フェニルジイル) - 1, 1' - ジメチルシリル - ビス (インデン)] ジルコニウムジクロリド、[2, 2' - (1, 2 - フェニルジイル) - 1, 1' - ジフェニルシリル - ビス (インデン)] ジルコニウムジクロリド、[2, 2' - (1, 2 - フェニルジイル) - 1, 1' - (1, 2 - エタンジイル) - ビス (インデン)] ジルコニウムジクロリド、[2, 2' - ビス (2 - インデニル) ピフェニル] ジルコニウムジクロリドおよび [2, 2' - ビス (2 - インデニル) ピフェニル] ハフニウムジクロリドがある。

【 0 0 3 6 】

メタロセン触媒成分が、金属基Mとしてジルコニウムを含有することが好ましい。前記触媒組成物中のジルコニウムの量が、触媒組成物に基づいて、0.02～1質量%の範囲にあることが好ましく、0.15～0.30質量%がより好ましい。

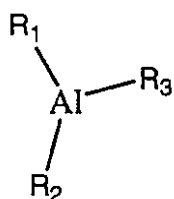
【 0 0 3 7 】

特別な実施の形態において、本発明は、メタロセン触媒、好ましくは、ビフェニル(2-インデニル)₂ZrCl₂、(メチル)アルミノキサンまたは修飾メチルアルミノキサンおよび改質剤を含有する担体を含む、オレフィンの重合のための触媒組成物であって、改質剤が、オクタデシルアミン、2-エチルヘキシルアミンまたはシクロヘキシルアミンをトリイソブチルアルミニウムと反応させることによって得られる生成物である、触媒組成物に関する。

10

【 0 0 3 8 】

本発明は、シングルサイト触媒成分、好ましくはメタロセン触媒、触媒活性化剤、好ましくはアルミノキサンおよび改質剤を含有する担体を含む、オレフィンの重合のための触媒組成物であって、改質剤が、一般式(1)

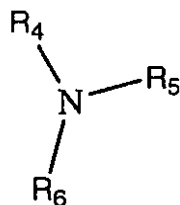


(1)

20

【 0 0 3 9 】

のアルミニウム化合物を、一般式(2)



(2)

30

【 0 0 4 0 】

のアミン化合物と反応させることによって得られる生成物であり、式中、

R1は、水素、もしくは1～30の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基であり、

R2およびR3は、同じかまたは異なり、1～30の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基から選択され、

R4は、水素または少なくとも1つの活性水素を有する官能基であり、

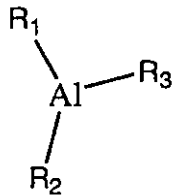
R5は、水素、もしくは1～30の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基であり、

40

R6は、1～30の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基であり、

前記触媒組成物が、

a) 一般式(1)

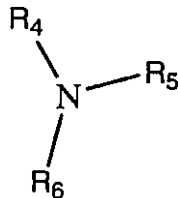


(1)

【 0 0 4 1 】

のアルミニウム化合物を、一般式 (2)

10



(2)

【 0 0 4 2 】

のアミン化合物と反応させることによって、改質剤を調製する工程であって、式中、R 1、R 2、R 3、R 4、R 5およびR 6がここに定義されたものである工程、

b) シングルサイト触媒成分に触媒活性化剤を添加することによって、シングルサイト触媒成分を活性化させて、活性化シングルサイト触媒成分を得る工程、

20

c) 溶媒中において、担体材料、工程 b) において得られた活性化シングルサイト触媒成分、および工程 a) において得られた改質剤を組み合わせる工程、および

d) 工程 c) において得られた反応生成物を必要に応じて乾燥させる工程、を含む方法によって調製されるものである、触媒組成物に関することが好ましい。

【 0 0 4 3 】

ここに用いた「触媒活性化剤」という用語は、モノマー、特にオレフィンを重合することができるように、シングルサイト触媒成分を活性化させることのできる任意の化合物と理解すべきである。この触媒活性化剤は、アルミノキサン、ペルフルオロフェニルボランおよび/またはペルフルオロフェニルボレート (perfluorophenylborate) であることが好ましく、好ましくはアルミノキサン、より好ましくはメチルアルミノキサンおよび/または修飾メチルアルミノキサンである。

30

【 0 0 4 4 】

本発明の触媒組成物における担体は、有機または無機材料であり得、多孔質であることが好ましい。有機材料の例には、架橋または官能化ポリスチレン、PVC、架橋ポリエチレンがある。無機材料の例には、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、 $MgCl_2$ などの無機塩化物、タルクおよびゼオライトがある。これらの担体の2つ以上の混合物を使用してもよい。担体の好ましい粒径は、1から120マイクロメートル、好ましくは20から80マイクロメートルであり、好ましい平均粒径は40から50マイクロメートルである。好ましい担体はシリカである。担体の細孔体積は0.5から3 cm^3/g であることが好ましい。担体材料の好ましい表面積は、50から500 m^2/g の範囲にある。本発明に使用されるシリカは、触媒組成物を調製するために使用される前に、脱水されることが好ましい。

40

【 0 0 4 5 】

ジルコニウム触媒成分の場合、担体に基づくジルコニウムの量は、例えば、0.05から3質量%の範囲にあってよい。

【 0 0 4 6 】

本発明による触媒組成物は、チーグラ-ナッタおよび/またはクロム系触媒成分をさらに含んでもよい。本発明は、1種類の触媒成分を含む触媒組成物に関することが好まし

50

く、その１種類の触媒成分がメタロセン触媒であることがより好ましい。本発明の好ましい実施の形態において、触媒成分はジフェニル（２－インデニル）₂ZrCl₂である。

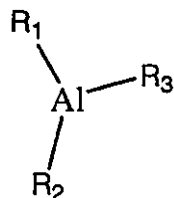
【００４７】

触媒組成物が、触媒組成物に基づいて、３～２０質量％、好ましくは７～１２質量％の範囲のアルミニウム含有量を有することが好ましい。

【００４８】

本発明の触媒組成物は、

a) 一般式（１）

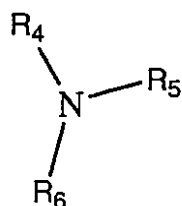


(1)

10

【００４９】

のアルミニウム化合物を、一般式（２）



(2)

20

【００５０】

のアミン化合物と反応させることによって、改質剤を調製する工程、

b) 好ましくはトルエンまたはキシレンなどの有機溶媒中において、シングルサイト触媒成分に触媒活性化剤を添加することによって、シングルサイト触媒成分を活性化させて、活性化シングルサイト触媒成分を得る工程、

c) 溶媒中において、担体材料、工程b)において得られた活性化シングルサイト触媒成分、および工程a)において得られた改質剤を組み合わせる工程、および

d) 工程c)において得られた反応生成物を必要に応じて乾燥させる工程、を含む方法であって、式中、

R１は、水素、もしくは１～３０の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基であり、

R２およびR３は、同じかまたは異なり、１～３０の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基から選択され、

R４は、水素または少なくとも１つの活性水素を有する官能基であり、

R５は、水素、もしくは１～３０の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基であり、

R６は、１～３０の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基である、方法によって調製してもよい。

【００５１】

実際的な実施の形態において、工程c)は、必要に応じて有機溶媒を含む、活性化シングルサイト触媒成分を担体に添加することによって、行ってよい。そのようにして得られた混合物は、少なくとも３０分間、好ましくは１時間に亘り、２０と８０の間、好ましくは４０と６０の間の温度で、さらに反応し、その後、工程a)において得られた改質剤が添加される。

【００５２】

触媒組成物を調製する方法における工程a)は、好ましくは０から５０の温度で、

30

40

50

より好ましくは10 から35 の温度で行われる。

【0053】

乾燥後に得られた触媒組成物は、粒径範囲が1から300マイクロメートル、より好ましくは5から90マイクロメートルの乾燥流動粉末である。

【0054】

本発明の触媒組成物は、窒素やアルゴンなどの不活性雰囲気下で貯蔵されることが好ましい。

【0055】

本発明はさらに、ポリオレフィンを形成するのに効果的な反応条件下で、オレフィンを本発明による触媒組成物と接触させる工程を含む、オレフィンの重合方法に関する。オレフィンの重合は、溶液、スラリーおよび気相重合プロセスで、より好ましくはスラリーおよび気相プロセスで、特に、凝縮モードの気相プロセスで行ってよい。

10

【0056】

LDPE、HDPEおよびLLDPEの製造プロセスが、Handbook of Polyethylene by Andrew Peacock (2000; Dekker; ISBN 0824795466)の43～66頁に要約されている。

【0057】

例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキセンおよびオクテンなどのオレフィンを重合または共重合するために、本発明の触媒組成物を使用してもよい。(共)重合できる他のモノマーとしては、ブタジエンおよびイソブレンなどの共役および非共役ジエン、ノルボルネンおよびスチレンが挙げられる。

20

【0058】

本発明の触媒組成物が、ポリエチレンまたはエチレン-アルファオレフィンコポリマー、例えば、直鎖低密度ポリエチレンを製造するために使用されることが好ましい。

【0059】

本発明の触媒組成物が、エチレンの直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)への重合に使用されることが好ましい。その程度まで、エチレンは、少量のコモノマー、例えば、3から10の炭素原子を有するアルファオレフィンと共重合されてもよい。例えば、エチレンは、重合がスラリー相中で行われる場合、オクテンと、重合が気相中で行われる場合、ブテンおよび/またはヘキセンと、共重合されてもよい。重合に使用すべき反応条件および設備は、当業者に公知である。

30

【0060】

ポリエチレンを製造するために、どのような従来のエチレン(共)重合反応を使用してもよい。そのような従来のエチレン(共)重合反応としては、以下に限られないが、気相重合プロセス、スラリー相重合プロセス、液相重合プロセス、および1つ以上の従来の反応器、例えば、並列、直列、および/またはその任意の組合せの、流動床気相反応器、ループ型反応器、撹拌槽型反応器、回分反応器を使用したそれらの組合せが挙げられる。別の方法では、高压反応器内で直鎖低密度ポリエチレンを製造してもよい。例えば、本発明による(直鎖低密度)ポリエチレンは、ただ1つの気相反応器内で気相重合プロセスによって製造してもよい;しかしながら、本発明はそのように限定されず、上述した重合プロセスのいずれを使用してもよい。1つの実施の形態において、重合反応器は、直列、並列、またはその組合せの、2つ以上の反応器からなってもよい。重合反応器は、1つの反応器、例えば、流動床気相反応器であることが好ましい。別の実施の形態において、気相重合反応器は、1つ以上の供給流を含む直列重合反応器である。重合反応器において、1つ以上の供給流は一緒に組み合わせられ、エチレンおよび必要に応じて1種類以上のコモノマー、例えば、1種類以上のアルファオレフィンを含むガスが、任意の適切な手段によって、重合反応器を連続的に流されるまたは循環される。エチレンおよび必要に応じて1種類以上のコモノマー、例えば、3から10の炭素原子を有するアルファオレフィンを含むガスは、連続流動化プロセスにおいて床を流動化させるために、分配プレートに通して供給してもよい。

40

【0061】

50

製造において、本発明の触媒組成物、エチレン、必要に応じての3から10の炭素原子を有するアルファオレフィン、水素、必要に応じての1種類以上の不活性ガスおよび/または液体、例えば、 N_2 、イソペンタン、およびヘキサン、および必要に応じての1種類以上の連続性添加剤(continuity additive)、例えば、エトキシ化ステアリルアミンまたはジステアリン酸アルミニウムまたはそれらの組合せが、反応器、例えば、流動床気相反応器に連続的に供給される。そのような流動床気相反応器は、1種類以上の排出タンク、サージタンク、パージタンク、および/またはリサイクル圧縮機と流体連通していてもよい。そのような反応器内の温度は、例えば、70から115、好ましくは75から110、より好ましくは75から100の範囲にあってよく、圧力は、1.5から3.0気圧(約1.5から3 MPa)、好ましくは1.7から2.6気圧(約1.7から2.6 MPa)の範囲にあってよい。流動床気相反応器内のポリエチレンの底に存在してよい分配プレートは、上向きに流れるモノマー、コモノマー、および不活性ガス流を均一に流す。固体粒子とコモノマーガス流との間の接触を提供するために、機械式攪拌機を設けてもよい。流動床の垂直円筒型反応器は、ガス速度の低減を促進するために、頂部にバルブ形状を有してよく、それゆえ、粒状ポリエチレンを上向きに流れるガスから分離することができる。次いで、未反応のガスは、重合の熱を除去するために冷却し、再び圧縮し、次いで、反応器の底部に再循環させてもよい。次いで、残留する炭化水素を除去し、製造されたポリエチレンを、窒素雰囲気下でパージ貯蔵部に輸送してもよい。また、ポリエチレンが酸素に曝露される前に、 O_2 との残留触媒反応を減少させるために、水分を導入してもよい。

【0062】

流動床反応器において、モノマー流を重合区画に通過させてよい。流動床反応器は、速度低減区域と流体連通した反応区域を含んでもよい。反応区域は、反応区域を通る、構成供給物と再循環流体の形態にある、重合性ガス状成分と改質ガス状成分の連続流により流動化された、成長しているポリエチレン粒子、形成されたポリエチレン粒子および触媒組成物粒子の床を含む。構成供給物が、エチレンおよび必要に応じての、3から10の炭素原子を有する1種類以上のアルファオレフィンを含み、また、当業者に公知の、例えば、米国特許第4543399号、同第5405922号および同第5462999号の各明細書に開示された、縮合剤も含んでよい。

【0063】

エチレンが、絶対圧で、160 psi (1100 kPa)、または190 psi (1300 kPa)、または200 psi (1380 kPa)、または210 psi (1450 kPa)、または220 psi (1515 kPa)以上の分圧で反応器内に存在することが好ましい。コモノマー、たとえば、3から10の炭素原子を有する1種類以上のアルファオレフィンは、重合反応器中に存在する場合、そのコモノマーをポリエチレン中に所望の質量パーセントで含ませられる任意のレベルで存在する。これは、ここに記載されたように、エチレンに対するコモノマーのモル比として表してよく、これは、循環ガス中のエチレンのモル数のガス濃度に対する、循環ガス中のコモノマーのモル数のガス濃度の比である。本発明のポリエチレン組成物の製造の1つの実施の形態において、コモノマーは、1モルのエチレンに対して0から0.1のコモノマーのモル比範囲で、例えば、1モルのエチレンに対して、0から0.05、例えば、0から0.04、例えば、0から0.03、例えば、0から0.02のモル比範囲で、循環ガス中にエチレンと共に存在する。

【0064】

重合反応器に水素ガスを加えてもよい。たとえば、循環ガス流中の全エチレンモノマーに対する水素の比(ppmの H_2 /モル%のエチレン)は、0から60:1、たとえば、0.10:1から50:1、例えば、0から35:1、例えば、0から25:1、例えば、7:1から22:1の範囲にあるであろう。

【0065】

重合に使用すべき触媒成分の最適量は、日常的な実験によって、当業者により容易に決定できる。例えば、触媒成分の量は、生産性が、触媒グラム当たり1500から10000グラムのポリエチレンの範囲となるように選択してよい。

【 0 0 6 6 】

重合中、反応器内の不純物が触媒を失活する、または汚染するのを防ぐために、アルキルアルミニウムなどの、少量の掃去剤を反応器に加えてもよい。典型的な掃去剤としては、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリエチルアルミニウムおよびトルメチルアルミニウム（TMA）が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

オレフィンの重合中、連続性支援剤(continuity aid agent) (CAA) も反応器に加えてもよい。その連続性添加剤は、

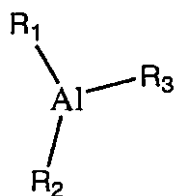
- ・ 元素の周期表のⅡAまたはⅢA族からの金属の、少なくとも1種類のアルキル金属またはアルキル金属水素化物、および
 - ・ 一般式 $R_m X R'_n$ の少なくとも1種類の化合物、
- を反応させることによって、反応器に導入する前に、別個に調製され、式中、
- ・ Rは、1から50、好ましくは10～40の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基であり、
 - ・ R'は、水素、または少なくとも1つの活性水素を有する官能基、例えば、OH基であり、
 - ・ Xは、O、N、PまたはSの基から選択されるヘテロ原子であり、
 - ・ nおよびmの各々は、少なくとも1であり、前記式が正味荷電を持たないようなものであり、
 - ・ アルキル金属化合物の金属対Xのモル比が、約2：1から約10：1である。

10

20

【 0 0 6 8 】

連続性支援剤は、本発明による組成物中に存在する改質剤と同じかまたは異なり、一般式(1)

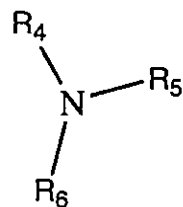


(1)

30

【 0 0 6 9 】

のアルミニウム化合物を、一般式(2)



(2)

【 0 0 7 0 】

のアミン化合物と反応させることによって得られた生成物であり、式中、

- ・ R1、R2、R3、R4、R5およびR6がここに定義されたものであり、
- ・ R1は、水素、もしくは1～30の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基であり、
- ・ R2およびR3は、同じかまたは異なり、1～30の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基から選択され、
- ・ R4は、水素または少なくとも1つの活性水素を有する官能基であり、
- ・ R5は、水素、もしくは1～30の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基であり、
- ・ R6は、1～30の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置

40

50

換炭化水素基である。

【0071】

連続性支援剤は、ファウリングおよび/またはシーティングを減少させるためのさらに別の加工助剤として反応器に添加される。その量は、一般に、触媒組成物のグラム当たり0.01~0.1ミリモル程度である。

【0072】

したがって、本発明は、反応器内において、オレフィンを本発明による触媒組成物と接触させる工程を含む、オレフィンの重合方法にも関する。

【0073】

したがって、別の態様において、本発明は、反応器内における、エチレンおよび必要に応じての3から10の炭素原子を有する1種類以上のアルファオレフィンの重合プロセスであって、

i) エチレンおよび必要に応じての3から10の炭素原子を有する1種類以上のアルファオレフィンを反応器に加える工程、および

ii) 本発明の触媒組成物を反応器に加えて、ポリエチレンを製造する工程、を含むプロセスに関する。

【0074】

本発明が、反応器内における、エチレンおよび3から10の炭素原子を有する1種類以上のアルファオレフィンの重合プロセスであって、

i) エチレンおよび3から10の炭素原子を有する1種類以上のアルファオレフィンを反応器に加える工程、および

ii) 本発明の触媒組成物を反応器に加えて、直鎖低密度ポリエチレンを製造する工程、を含むプロセスに関することが好ましい。

【0075】

本発明の、エチレンおよび3から10の炭素原子を有する1種類以上のアルファオレフィンの重合プロセスを使用することによって、アミン化合物とアルミニウム化合物の反応生成物を反応器に別個に加える必要がもはやないことが分かった。

【0076】

したがって、本発明は、反応器内における、エチレンおよび必要に応じての3から10の炭素原子を有する1種類以上のアルファオレフィンの重合プロセスであって、

i) エチレンおよび必要に応じての3から10の炭素原子を有する1種類以上のアルファオレフィンを反応器に加える工程、および

ii) 本発明の触媒組成物を反応器に加えて、ポリエチレン、好ましくは直鎖低密度ポリエチレンを製造する工程、を含み、アミン化合物、例えば、式(1)のアミン化合物の、アルミニウム化合物、例えば、式(2)のアルミニウム化合物との反応生成物が、別個の成分として反応器に加えられないプロセスに関する。

【0077】

意外なことに、本発明のポリオレフィンの製造プロセスにより、反応器内のファウリングおよびシーティングが少なくなることが分かった。また、反応器内の微粒子の量も、本発明のポリオレフィンの製造プロセスによって減少するであろう。

【0078】

さらに、本発明のプロセスにより、ポリオレフィン、好ましくは加工性が非常に良好な直鎖低密度ポリエチレンを製造できることが分かった。

【0079】

本発明の重合プロセスが気相で行われることが好ましい。

【0080】

別の態様において、

i) エチレンおよび3から10の炭素原子を有する1種類以上のアルファオレフィンを

反応器に加える工程、および

i i) 本発明の触媒組成物を反応器に加えて、直鎖低密度ポリエチレン (LLDPE) を製造する工程、
を含む、反応器内における、エチレンおよび 3 から 10 の炭素原子を有する 1 種類以上のアルファオレフィンの重合によって得られたまたは得られる、直鎖低密度ポリエチレンにも関する。

【0081】

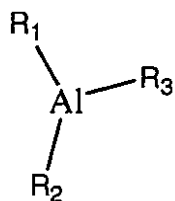
より詳しくは、本発明は、

i) エチレンおよび 3 から 10 の炭素原子を有する 1 種類以上のアルファオレフィンを反応器に加える工程、および

10

ii) 本発明の触媒組成物を反応器、好ましくは気相反応器に加えて、直鎖低密度ポリエチレン (LLDPE) を製造する工程、
を含む、反応器内における、エチレンおよび 3 から 10 の炭素原子を有する 1 種類以上のアルファオレフィンの重合によって製造された直鎖低密度ポリエチレンであって、

オレフィンの重合のための触媒組成物が、シングルサイト触媒成分、好ましくはメタロセン触媒、触媒活性化剤、好ましくはアルミノキサンおよび改質剤を含有する担体を含み、この改質剤が、一般式 (1)

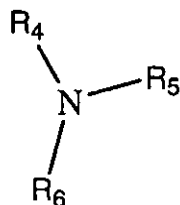


20

(1)

【0082】

のアルミニウム化合物を、一般式 (2)



30

(2)

【0083】

のアミン化合物と反応させることにより得られた生成物であり、式中、

R 1 は、水素、もしくは 1 ~ 30 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基であり、

R 2 および R 3 は、同じかまたは異なり、1 ~ 30 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基から選択され、

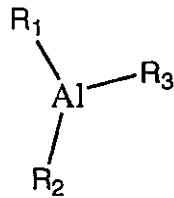
R 4 は、水素または少なくとも 1 つの活性水素を有する官能基であり、

40

R 5 は、水素、もしくは 1 ~ 30 の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基であり、

R 6 は、1 ~ 30 の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基であり、前記触媒組成物が、

a) 一般式 (1)

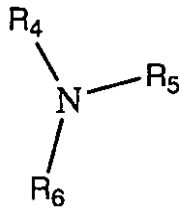


(1)

【 0 0 8 4 】

のアルミニウム化合物を、一般式 (2)

10



(2)

【 0 0 8 5 】

のアミン化合物と反応させることによって、改質剤を調製する工程であって、式中、R 1、R 2、R 3、R 4、R 5およびR 6がここに定義されたものである工程、

b) シングルサイト触媒成分に触媒活性化剤を添加することによって、シングルサイト触媒成分を活性化させて、活性化シングルサイト触媒成分を得る工程、

20

c) 溶媒中において、担体材料、工程b)において得られた活性化シングルサイト触媒成分、および工程a)において得られた改質剤を組み合わせる工程、および

d) 工程c)において得られた反応生成物を必要に応じて乾燥させる工程、

を含む方法によって調製されるものである、直鎖低密度ポリエチレンに関する。

【 0 0 8 6 】

例えば、直鎖低密度ポリエチレン (L L D P E) などのエチレン - アルファオレフィンコポリマーにおいて、3から10の炭素原子を有するアルファオレフィン、エチレン - アルファオレフィンコポリマーの約5から約20質量%の量、例えば、エチレン - アルファオレフィンコポリマーの約7から約15質量%の量で存在してよい。

30

【 0 0 8 7 】

本発明のポリオレフィンの製造プロセス、好ましくは気相プロセスにより、加工性の優れた直鎖低密度ポリエチレンを製造することが可能であることが分かった。

【 0 0 8 8 】

したがって、別の態様において、本発明は、

- ・ I S O 1 8 7 2 - 2 を使用して決定された、約 9 0 0 k g / m³ から約 9 4 0 k g / m³ 未満の範囲の密度を有し、
 - ・ 2 . 5 から 3 . 5 の範囲にある分子量分布 (M w / M n) を有し、
 - ・ 1 , 2 - ジクロロベンゼンおよび 1 / 分の加熱速度を使用した分析的昇温溶出分別分析 (analytical temperature rising elution fractionation analysis) を使用して決定した、20から40の温度範囲、例えば、25から35の温度範囲におけるピークの下の面積であって、分析的昇温溶出分別分析により決定した全てのピークの下の面積の合計の5から20%の範囲にある面積を有する、
- 直鎖低密度ポリエチレンに関する。

40

【 0 0 8 9 】

異なる態様において、本発明は、

- ・ I S O 1 8 7 2 - 2 を使用して決定された、約 9 0 0 k g / m³ から約 9 4 0 k g / m³ 未満の範囲の密度を有し、
- ・ 2 . 5 から 3 . 5 の範囲にある分子量分布 (M w / M n) を有し、
- ・ 1 , 2 - ジクロロベンゼンおよび 1 / 分の加熱速度を使用した分析的昇温溶出分別

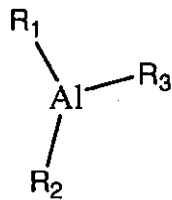
50

分析を使用して決定した、20 から 40 の温度範囲、例えば、25 から 35 の温度範囲におけるピークの下の面積であって、分析的昇温溶出分別分析により決定した全てのピークの下の面積の合計の 5 から 20 % の範囲にある面積を有する、直鎖低密度ポリエチレンであって、その直鎖低密度ポリエチレンは、例えば、

i) エチレンおよび 3 から 10 の炭素原子を有するアルファオレフィン反応器に加える工程、および

ii) 本発明の触媒組成物を反応器、好ましくは気相反応器に加えて、直鎖低密度ポリエチレン (LLDPE) を製造する工程、を含む、反応器内における、エチレンおよび 3 から 10 の炭素原子を有するアルファオレフィンの重合による、本発明のプロセスにより製造され、

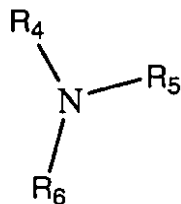
オレフィンの重合のための触媒組成物が、シングルサイト触媒成分、好ましくはメタロセン触媒、触媒活性化剤、好ましくはアルミノキサンおよび改質剤を含有する担体を含み、この改質剤が、一般式 (1)



(1)

【0090】

のアルミニウム化合物を、一般式 (2)



(2)

【0091】

のアミン化合物と反応させることにより得られた生成物であり、式中、

R1 は、水素、もしくは 1 ~ 30 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基であり、

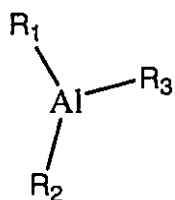
R2 および R3 は、同じかまたは異なり、1 ~ 30 の炭素原子を有する、分岐鎖または直鎖の、置換または未置換炭化水素基から選択され、

R4 は、水素または少なくとも 1 つの活性水素を有する官能基であり、

R5 は、水素、もしくは 1 ~ 30 の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基であり、

R6 は、1 ~ 30 の炭素原子を有する、分岐鎖、直鎖または環状の、置換または未置換炭化水素基であり、前記触媒組成物が、

a) 一般式 (1)



(1)

【0092】

10

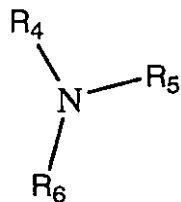
20

30

40

50

のアルミニウム化合物を、一般式 (2)



(2)

【 0 0 9 3 】

のアミン化合物と反応させることによって、改質剤を調製する工程であって、式中、R 1、R 2、R 3、R 4、R 5およびR 6がここに定義されたものである工程、

10

b) シングルサイト触媒成分に触媒活性化剤を添加することによって、シングルサイト触媒成分を活性化させて、活性化シングルサイト触媒成分を得る工程、

c) 溶媒中において、担体材料、工程b)において得られた活性化シングルサイト触媒成分、および工程a)において得られた改質剤を組み合わせる工程、および

d) 工程c)において得られた反応生成物を必要に応じて乾燥させる工程、を含む方法によって調製されるものである、直鎖低密度ポリエチレンに関する。

【 0 0 9 4 】

ここに用いたように、直鎖低密度ポリエチレン (L L D P E) の密度は、I S O 1 8 7 2 - 2を使用して決定される。例えば、L L D P E の密度は、少なくとも9 1 0、例えば、少なくとも9 1 5および/または例えば、多くとも9 4 0、例えば、多くとも9 3 0、例えば、多くとも9 2 5、例えば、多くとも9 2 0 k g / m³であってよい。例えば、本発明のL L D P E の密度は、9 1 5から9 2 5 k g / m³の範囲にあってよい。

20

【 0 0 9 5 】

ここに用いたように、分子量分布により、重量平均分子量 (M w) と数平均分子量 (M n) の間の比を意味する。本発明の目的のために、M wおよびM nは、S E C (溶離液として1, 2, 4 - トリクロロベンゼンを使用したサイズ排除クロマトグラフィー) を使用して決定され、直鎖ポリエチレン基準を使用して校正される。

【 0 0 9 6 】

例えば、本発明のL L D P E の分子量分布は、少なくとも2 . 6、例えば、少なくとも2 . 7、例えば、少なくとも2 . 8、例えば、少なくとも2 . 9、例えば、少なくとも3 . 0および/または例えば、多くとも3 . 5、例えば、多くとも3 . 4、例えば、多くとも3 . 3である。例えば、本発明のL L D P E の分子量分布は、3 . 0から3 . 5の範囲、例えば、2 . 8から3 . 3の範囲にある。

30

【 0 0 9 7 】

本発明の直鎖低密度ポリエチレンは、1, 2 - ジクロロベンゼンおよび1 / 分の加熱速度を使用した分析的昇温溶出分別分析を使用して決定した、2 0から4 0 の温度範囲、例えば、2 5から3 5 の温度範囲におけるピークの下の面積であって、分析的昇温溶出分別分析により決定した全てのピークの下の面積の合計の5から2 0 %の範囲にある面積を有することが好ましい。

40

【 0 0 9 8 】

例えば、2 0から4 0 の温度範囲におけるピークの下の面積は、全てのピークの下の面積の合計の少なくとも6 %、例えば、少なくとも7 %、および/または例えば、多くとも1 8 %、例えば、多くとも1 5 %、例えば、多くとも1 3 %、例えば、多くとも1 0 %、例えば、多くとも9 %である。例えば、2 0から4 0 の温度範囲におけるピークの下の面積は、全てのピークの下の面積の合計の5から1 0 %の範囲にある。

【 0 0 9 9 】

本発明のL L D P E において、ジルコニウム (Z r) の量は、直鎖低密度ポリエチレンに基づいて、0 . 0 1から1 0 p p mの範囲、例えば、少なくとも0 . 1、例えば、少なくとも0 . 2、例えば、少なくとも0 . 3、例えば、少なくとも0 . 4および/または例

50

えば、多くとも 8、例えば、多くとも 5、例えば、多くとも 3、例えば、多くとも 1 ppm であることが好ましい。

【0100】

本発明の LLDPE は、クロム、チタンまたはハフニウムを実質的に含まないことが好ましい、すなわち、本発明の LLDPE は、クロム、チタンまたはハフニウムを含有しないか、または当業者により微量と考えられる、例えば、0.001 ppm 未満しかクロム、チタンまたはハフニウムを含有しない。

【0101】

本発明の目的に関して、ジルコニウム、クロム、チタンまたはハフニウムの量は、参照基準に対して校正される、蛍光 X 線 (XRF) を使用して決定される。1 ppm 未満の濃度では、ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析計) が、本発明の LLDPE 中に存在する金属残渣を決定する好ましい方法である。

10

【0102】

^{13}C NMR を使用して決定された 1000 の炭素原子当たりの総 CH_3 が、少なくとも 15 であることが好ましく、多くとも 18 であることが好ましい。1000 の炭素原子当たりの総 CH_3 は、LLDPE 中に含まれる、3 から 10 の炭素原子を有するアルファオレフィンの量に関する尺度である。

【0103】

本発明の LLDPE が、エチレンのヘキセンとのコポリマーであることが好ましい。 ^{13}C NMR を使用して決定された LLDPE 中のヘキセンの量は、例えば、LLDPE 中のエチレンのモル数に基づいて、少なくとも 7 モル% かつ多くとも 10 モル% である。

20

【0104】

本発明の LLDPE が、逆コモノマー組成分布を持たないことが好ましい。

【0105】

逆コモノマー組成分布は、ここに用いたように、ポリマーのより高い分子量の成分が、より低い分子量の成分よりも多くコモノマーを取り込んだポリマーを称する。逆コモノマー組成分布について、分子量が増加するにつれて、コモノマーの取込みが増える。本発明の目的に関して、逆コモノマー組成分布は、より高い分子量でのコモノマーの取込み量が、より低い分子量でのものよりも、少なくとも 10% 超、例えば、少なくとも 20% 超、例えば、少なくとも 30% 超、多いことを意味する。

30

【0106】

本発明の LLDPE が、チーグラ-ナッタ-コモノマー組成分布を持たないことが好ましい。チーグラ-ナッタ-コモノマー組成分布は、ここに用いたように、ポリマーのより低い分子量の成分が、より高い分子量の成分よりも、多くコモノマーを取り込んでいるポリマーを称する。チーグラ-ナッタ-コモノマー組成分布について、分子量が増加するにつれて、コモノマーの取込みが減少する。本発明の目的について、チーグラ-ナッタ-コモノマー組成分布は、より低い分子量でのコモノマーの取込み量が、より高い分子量でのものよりも、少なくとも 10% 超、例えば、少なくとも 20% 超多く、好ましくは少なくとも 30% 超多いことを意味する。

【0107】

40

本発明の LLDPE が、均一なコモノマー組成分布を有することが好ましい。本発明の目的について、均一なコモノマー組成分布は、コモノマーの取込みが、分子量が増加してもほぼ同じままであること、詳しくは、より低い分子量でのコモノマーの取込み量が、より高い分子量でのものよりも、多くとも 30%、例えば、20%、例えば、10% 多く、かつより高い分子量でのコモノマーの取込み量が、より低い分子量でのものより、多くとも 30%、例えば、多くとも 20%、例えば、多くとも 10% 多いことを意味する。

【0108】

コモノマー組成分布は、SEC-IR (サイズ排除クロマトグラフィー赤外検出器) を使用して決定することができる。

【0109】

50

本発明の直鎖低密度ポリエチレンが、長い分岐鎖を実質的に含まないことが好ましい。長い分岐鎖を実質的に含まないとは、ここに用いたように、1000の炭素原子当たり0.1未満しか長い分岐鎖で、より好ましくは1000の炭素原子当たり0.01未満しか長い分岐鎖で置換されていない直鎖低密度ポリエチレンを称する。本発明の直鎖低密度ポリエチレンが、長い分岐鎖を含まない、すなわち、本発明の直鎖低密度ポリエチレンは長い分岐鎖を含有しないことが最も好ましい。ここに用いたように、長い分岐鎖(LCB)は、当該技術分野で公知の方法、例えば、ゲル浸透クロマトグラフ-低角度レーザー光散乱検出器(GPC-ALLS)またはゲル浸透クロマトグラフ-示差粘度計(GPC-DV)により決定される。

【0110】

10

本発明の直鎖低密度ポリエチレンは、ASTM D-1238-10、条件E(190、2.16kg)を使用して決定された、0.5から100dg/分の範囲のメルトフローレートを有することが好ましい。例えば、本発明のLLDPEは、0.5から30dg/分の範囲、たとえば、0.5から20dg/分の範囲、例えば、0.5から5dg/分の範囲、例えば、0.5から3.5dg/分の範囲のメルトフローレートを有する。

【0111】

本発明のLLDPEが、ASTM D-1238-10、条件F(190、21.6kg)を使用して決定された、10から100dg/分の範囲、例えば、10から100dg/分の範囲、例えば、10から40dg/分の範囲、例えば、15から25dg/分の範囲、例えば、16から20dg/分の範囲にある高荷重メルトインデックスを有することが好ましい。

20

【0112】

本発明の直鎖低密度ポリエチレンは、ASTM D5227-01(2008)を使用して測定して、5.5質量%未満の、例えば、5質量%未満の、例えば、4質量%未満の、例えば、3質量%未満の、例えば、2.6質量%未満、例えば、1.5質量%未満の、例えば、1質量%未満の、ヘキサン中の溶解度を有することが好ましい。ヘキサン中の溶解度が低いために、本発明のLLDPEは、食品と接触する物品、および2.6質量%未満の場合には、調理中に食品をパックするまたは保持するための物品の調製に適したものとなる。

【0113】

30

本発明の直鎖低密度ポリエチレンは、10mgのサンプルについて10/分の走査速度および第2の加熱サイクルを使用する、ASTM D3418-08による示差走査熱量計を使用して測定して、100から140の範囲の結晶化温度(Tc)、例えば、100から120の範囲の結晶化温度を有することが好ましい。

【0114】

本発明は、本発明の直鎖低密度ポリエチレンを含み、かつ添加剤、例えば、ここに記載されたような添加剤をさらに含む組成物にも関する。

【0115】

必要に応じて、本発明の方法により得られたまたは得られるポリオレフィン、好ましくはLLDPEに、添加剤を加えてもよい。その添加剤は、例えば、熔融混合中に添加してもよい。適切な添加剤の例としては、以下に限られないが、ポリエチレンに通常使用される添加剤、例えば、酸化防止剤、核形成剤、酸掃去剤、加工助剤、滑剤、界面活性剤、発泡剤、紫外線吸収剤、消光剤、帯電防止剤、スリップ剤、ブロッキング防止剤、かぶり防止剤、顔料、染料および充填剤、並びに過氧化物などの硬化剤が挙げられる。それらの添加剤は、全組成に基づいて、0.001質量%から10質量%などの、当該技術分野で公知の典型的に効果的な量で存在してよい。

40

【0116】

したがって、本発明は、本発明のポリオレフィンを含み、かつ添加剤をさらに含む組成物、例えば、本発明のポリエチレンおよび添加剤からなる組成物にも関する。

【0117】

50

したがって、別の態様において、本発明は、本発明の組成物を調製するプロセスであって、

・ 本発明のポリオレフィンを随意的な添加剤と熔融混合する、
工程を含むプロセスにも関する。

【0118】

熔融混合の前に、本発明のポリオレフィンおよび随意的な添加剤は、ミキサ、例えば、ドライブレンダー（Henschell社から購入したような）内で予混してもよい。このポリエチレンおよび添加剤は、粉末または顆粒の形態で予混および／または熔融混合されてもよいが、ペレットの形態で熔融混合されてもよい。

【0119】

熔融混合後、熔融混合により得られた組成物をペレット化してもよい。

【0120】

熔融混合により、ポリオレフィンと添加剤が、ポリオレフィンの T_m または T_c を超える温度で混合されることを意味する。熔融混合は、例えば、押出機内で、例えば、一軸スクリュウまたは二軸スクリュウ押出機、好ましくは二軸スクリュウ押出機内で、当業者に公知の技法を使用して行われるであろう。

【0121】

押出機が使用される場合、温度、圧力、剪断量、スクリュウ速度およびスクリュウ設計などの熔融混合に関する適切な条件は、当業者に公知である。

【0122】

押出機を使用する場合、二軸スクリュウ押出機などの従来の押出機を使用してもよい。温度は、必要とされる通りに押出機の異なる区域を通じて変わってもよい。例えば、温度は、供給区域における180 からダイでの300 まで変わってもよい。押出機内の温度が165 から250 まで変わることが好ましく、同様に、押出機のスクリュウ速度も、必要に応じて変えてもよい。典型的なスクリュウ速度は、約100 rpmから約400 rpmまでの範囲にある。

【0123】

本発明のポリオレフィンおよびそのポリオレフィンを含む組成物は、物品の製造にうまく使用されるであろう。例えば、本発明のポリオレフィンおよび組成物は、例えば、押出し、フィルムブロー法またはキャスト法および例えば、一軸または二軸延伸を行うための全てのフィルム形成法によって、フィルムに製造されるであろう。フィルムの例としては、共押出し（多層フィルムを形成するため）または積層により形成されるインフレートまたはキャストフィルムが挙げられ、それらは、包装用フィルム、例えば、シュリンクフィルム、ラップ、ストレッチフィルム、シール用フィルム、延伸フィルム、スナック用フィルム、丈夫な袋、買い物袋、焼いた食品と冷凍食品用の包装、医療用包装、工業用裏地、食品接触および非食品接触用途における膜など、農業用フィルムとシートとして有用であろう。

【0124】

したがって、本発明は、本発明のポリオレフィンを含む物品、例えば、本発明のLLDPEを含む物品にも関する。

【0125】

したがって、別の態様において、本発明は、本発明のポリオレフィンを含むフィルム、特に、本発明のLLDPEまたは本発明の組成物を含むフィルムにも関する。

【0126】

本発明のLLDPEは、改善された光学的性質、例えば、低いヘイズおよび／または高い光沢度を有するフィルムの調製にうまく使用できることが分かった。さらに、本発明のLLDPEは、改善された高温粘着力および／またはシール強度の特性および／またはより低いシール開始温度を有するフィルムの調製に使用してもよい。

【0127】

したがって、別の実施の形態において、本発明は、本発明の直鎖低密度ポリエチレンま

10

20

30

40

50

たは本発明の組成物を含むフィルムに関する。

【0128】

前記フィルムが、少なくとも80質量%の本発明のLLDPEを、例えば、少なくとも85質量%、例えば、少なくとも90質量%、例えば、少なくとも95質量%、例えば、少なくとも96質量%、例えば、少なくとも97質量%、例えば、少なくとも98質量%、例えば、少なくとも99質量%の本発明のLLDPEを含むことが好ましい。例えば、前記フィルムは、本発明のLLDPEからなる、またはLLDPEと添加剤を含む組成物からなる、例えば、本発明のLLDPEと添加剤からなる組成物からなる。

【0129】

本発明によるフィルムは、ASTM D - 2457 - 08を使用して測定した45度の光沢度が、少なくとも50、例えば、少なくとも60、例えば、少なくとも70、例えば、少なくとも75であることが好ましい。

10

【0130】

本発明によるフィルムは、ASTM D - 2457 - 08を使用して測定した60度の光沢度が、少なくとも80、例えば、少なくとも90、例えば、少なくとも100、例えば、少なくとも110であることが好ましい。

【0131】

本発明によるフィルムは、ASTM D - 1003 - 11を使用して測定したヘイズが、10未満、例えば、9未満、例えば、8未満、例えば、7未満、例えば、6未満であることが好ましい。

20

【0132】

本発明によるフィルムは、105から140の温度範囲において、ASTM F88 - 06を使用して測定した平均シール強度が、少なくとも10N/24mm、例えば、少なくとも10.5N/24mm、および例えば、多くとも15N/24mm、例えば、多くとも14N/24mmであることが好ましい。

【0133】

本発明によるフィルムは、105から120の温度範囲において、ASTM F1912 - 98を使用して測定した平均高温粘着力が、少なくとも1.5N/15mm、例えば、少なくとも1.7N/15mm、および例えば、多くとも4N/15mm、例えば、多くとも3N/15mmであることが好ましい。

30

【0134】

本発明のフィルムは、当業者に公知のどのような方法によっても、例えば、インフレーション法(a blown film extrusion process)によって調製してもよい。フィルムの厚さは、任意の範囲、例えば、1から500μmの範囲、例えば、5から100μmの範囲、例えば、20から50μmの範囲で選択してよい。

【0135】

本発明のフィルムは、物品、例えば、包装物品を製造するためにヒートシールしてもよい。ヒートシールは、例えば、米国特許第3753331号明細書に開示された圧縮包装機などの密封装置によって、行われてもよい。

【0136】

したがって、別の態様において、本発明は、本発明の直鎖低密度ポリエチレン、本発明の組成物、または本発明のフィルムを含む物品に関する。

40

【0137】

例えば、その物品は、パッケージへとヒートシールされるフィルムであってよい。別の態様において、本発明は、物品の調製、例えば、パッケージの調製のための、本発明によるフィルムの使用に関する。別の態様において、本発明は、本発明によるフィルムを調製するプロセスであって、そのフィルムがインフレーション法により調製されるプロセスに関する。

【0138】

本発明を、説明を目的として詳細に記載してきたが、そのような詳細は、その目的のた

50

めだけであり、特許請求の範囲に定義された本発明の精神および範囲から逸脱せずに、当業者により変更を行えることが理解されよう。

【0139】

本発明は、ここに記載された特徴の全ての可能な組合せに関し、特に、特許請求の範囲に提示された特徴の組合せが好ましいことにさらに留意されたい。

【0140】

「含む(comprising)」という用語は、他の要素の存在を排除するものではないことにさらに留意されたい。しかしながら、ある要素を含む製品についての記載が、これらの要素からなる製品も開示することも理解すべきである。同様に、ある工程を含むプロセスが、これらの工程からなるプロセスも開示することも理解すべきである。

10

【0141】

ここで、本発明を以下の実施例によってさらに説明するが、それらに制限されない。

【図面の簡単な説明】

【0142】

【図1】Tが で表された温度を表し、DDが特異的分布 dC/dT を表す、比較例AのLLDPEのaTREFを示すグラフ

【図2】Tが で表された温度を表し、DDが特異的分布 dC/dT を表す、比較例BのLLDPEのaTREFを示すグラフ

【図3】Tが で表された温度を表し、DDが特異的分布 dC/dT を表す、比較例CのLLDPEのaTREFを示すグラフ

20

【図4】Tが で表された温度を表し、DDが特異的分布 dC/dT を表す、実施例11のLLDPEのaTREFを示すグラフ

【図5】温度T()の関数としての比較例AのLLDPEのシール力SF(N/24mm)を示すグラフ

【図6】温度T()の関数としての比較例BのLLDPEのシール力SF(N/24mm)を示すグラフ

【図7】温度T()の関数としての比較例CのLLDPEのシール力SF(N/24mm)を示すグラフ

【図8】温度T()の関数としての実施例11のLLDPEのシール力SF(N/24mm)を示すグラフ

30

【図9】温度T()の関数としての比較例AのLLDPEの高温粘着力HTS(N/15mm)を示すグラフ

【図10】温度T()の関数としての比較例BのLLDPEの高温粘着力HTS(N/15mm)を示すグラフ

【図11】温度T()の関数としての比較例CのLLDPEの高温粘着力HTS(N/15mm)を示すグラフ

【図12】温度T()の関数としての実施例11のLLDPEの高温粘着力HTS(N/15mm)を示すグラフ

【実施例】

【0143】

40

実験条件

全ての材料は、シュレンク技法または窒素充填グローブボックスのいずれかを使用して、窒素雰囲気内で取り扱った。窒素とイソペンタンは、植物源から供給され、必要ならば、分子篩の追加の床に通して乾燥させた。全ての他の溶媒は、最初に、分子篩上で、および必要に応じて、ナトリウム/カリウムアマルガム上で乾燥させた。触媒は、攪拌しながら、シリコン油浴内において0.5 以内に制御された温度を使用して調製した。ほとんどの試薬は、製造業者または供給業者から受け取ったまま使用した。

【0144】

実施例1：改質剤の調製

本発明によるいくつかの改質剤は、下記の表1に示されたように調製した。

50

【 0 1 4 5 】

【表 1】

表 1

改質剤	AL:N* モル比	説明
A	1:1	室温で、オクタデシルアミンの溶液（25ml のイソペンタン中 3.35 グラム）に、2.47 グラムの純粋なトリイソブチルアルミニウムをゆっくりと加える。真空下でイソペンタンを除去する。生成物は高沸点液体である。
B	1.6:1	室温で、オクタデシルアミンの溶液（25ml のイソペンタン中 3.35 グラム）に、4.04 グラムの純粋なトリイソブチルアルミニウムをゆっくりと加える。真空下でイソペンタンを除去する。生成物は高沸点液体である。
C	3:1	室温で、オクタデシルアミンの溶液（25ml のイソペンタン中 3.3490 グラム）に、7.41 グラムの純粋なトリイソブチルアルミニウムをゆっくりと加える。真空下でイソペンタンを除去する。生成物は高沸点液体である。
D	1:1	室温で、2-エチルヘキシルアミンの溶液（50ml のトルエン中 1.54 グラム）に 2.53 グラムの純粋なトリイソブチルアルミニウムをゆっくりと加える。
E	1:1	室温で、Atmer 163 の溶液（5ml のトルエン中 0.130g の Atmer 163）に正味 0.11ml のトリイソブチルアルミニウムをゆっくりと加える。Atmer 163 は、合成エトキシ化アミンである。

*AL:N は、アルミニウム(Al)対窒素(N)のモル比を意味する。

【 0 1 4 6 】

実施例 2 ~ 4 :

実施例 2 ~ 4 において、いくつかの触媒組成物を試験した。

【 0 1 4 7 】

0.0880 グラムのメタロセン触媒成分ビフェニル（2-インデニル）₂ZrCl₂を、この触媒成分に 10.7 ml の MAO（10 質量%のトルエン溶液）を添加することによって、別個に活性化させた。反応フラスコ内において、担体としての 5 グラムのシリカ（アルドリッチケミカル社(Aldrich Chemical Co.)から得た Grace 955）に 10 ml のトルエンを添加した。次いで、活性化触媒成分をシリカ担体に移し、その混合物を 1 時間に亘り約 50 の温度で反応させた。

【 0 1 4 8 】

次いで、この反応混合物に改質剤を加え、その後、30 分間に亘り反応を継続させ、そして、触媒組成物を真空乾燥させた。この触媒組成物は、0.244 質量%の Zr および 7.2 質量%の Al（MAO から生じた；改質剤から生じた追加の Al 含有量は含まれていない）を含有した。これにより、約 100 の Al / Zr のモル比となった。

【 0 1 4 9 】

乾燥した触媒組成物の流動特性を目視により判定した。この触媒組成物は、エチレンスラリー単独重合プロセスにおいて試験した。触媒組成物グラム当たりの PE のグラムに関する生産性を決定し、反応後、ファウリングおよび/またはシーティングについて、反応器を検査した。

【 0 1 5 0 】

その結果が、下記の表 2 に見つけれられる。

【 0 1 5 1 】

【表 2】

表 2

実 施 例	改質剤	流動性	ファウリング / シーティング	生産性 [グラム PE/ グラム 触媒]
2	改質剤 A 5 ml のトルエン中 0.195 グラム	優れている	なし	6500
3	改質剤 B 5 ml のトルエン中 0.195 グラム	優れている	なし	3783
4	改質剤 C 5 ml のトルエン中 0.195 グラム	優れている	なし	2967

10

【 0 1 5 2 】

実施例 5

実施例 5 は、実施例 2 ～ 4 と似ている。

20

【 0 1 5 3 】

4 . 3 8 0 グラムのメタロセン触媒成分ビフェニル (2 - インデニル)₂ Z r C l₂を、この触媒成分に 5 3 1 m l の M A O (1 0 質量 % のトルエン溶液) を添加することによって、別個に活性化させた。反応容器内において、担体としての 2 5 0 グラムのシリカ (アルドリッチケミカル社から得た G r a c e 9 5 5) に 6 0 0 m l のトルエンを添加した。次いで、活性化触媒成分をシリカ担体に移し、その混合物を 1 時間に亘り約 5 0 の温度で撹拌しながら反応させた。

【 0 1 5 4 】

次いで、この反応混合物に改質剤 D の溶液を加え、その後、 3 0 分間に亘り反応を継続させ、そして、触媒組成物を真空乾燥させた。この触媒組成物は、 0 . 2 4 質量 % の Z r および 7 . 2 質量 % の A l (M A O から生じた ; 改質剤から生じた追加の A l 含有量は含まれていない) を含有した。これにより、約 1 0 0 の A l / Z r のモル比となった。触媒の流動性は優れていた。反応器のファウリングもシーティングも観察されず、生産性は、 2 0 5 0 グラムの P E / グラム触媒であった。

30

【 0 1 5 5 】

実施例 6 ～ 8 : 流動床重合

表 4 の実施例 2 ～ 4 の担持触媒を、 4 5 c m の内径および 1 4 0 c m の反応ゾーン高さを有する直列式気相流動床反応器内で試験した。反応ゾーン内のポリマー粒子の床は、流動化媒質並びに反応ゾーン内で生じた発熱を吸収するための熱放散剤として働く再循環流によって、流動状態に維持される。反応は、約 8 7 の定温および約 2 1 . 7 バール (2 . 1 7 M P a) の定圧に維持した。重合の原材料として、エチレンとヘキセンを使用した。これらの材料が補給流を形成する。連続性支援剤 (C A A) を、イソペンタン担体溶媒中の 2 質量 % の溶液として、補給流と混合した。触媒組成物は、触媒成分として、ビフェニル (2 - インデニル)₂ Z r C l₂を含有した。

40

【 0 1 5 6 】

固体触媒組成物は、搬送ガスとして精製窒素を使用して、流動床の反応ゾーンに直接注入した。その注入速度は、約 1 2 k g / 時の一定の生産速度を維持するように調節した。製造されたポリマーは、半連続的に反応ゾーンから一連の弁を通じて固定容積の槽内に排出された。そのように得られた生成物は、どのような揮発性炭化水素も除去するためにパ

50

ージされ、次いで、どのような微量の残留触媒組成物も失活させるために加湿窒素で処理された。このポリマーの性質は、以下の試験法によって決定した：

【 0 1 5 7 】

【表 3】

表 3

メルトインデックス	ASTM D-1238 - 10 条件 E (190°C, 2.16 kg)	
メルトインデックス	ASTM D-1238 - 10 条件 F (190°C, 21.6 kg)	
密度	ISO1872-2. サンプルを調製し、ISO1872-2 にしたがってプレスし、30 分間に亘り水を沸騰させることによって焼き鈍し、同じ水中で 16 時間に亘り冷まし、その後、サンプルを測定する。	10
嵩密度	樹脂を 400cc の固定体積シリンダ内に注ぐ。嵩密度は、400cc で割った樹脂の質量として測定して、g/cc で表された値を得る。	
平均粒径	一連の米国基準篩で収集した材料の重量を決定し、使用した一連の篩に基づいて重量平均粒径を決定することによって、粒径を測定する。	
微粒子	微粒子は、120 メッシュの標準篩を通過する全分布の百分率として定義される。これは、120 マイクロメートルと等しい粒径を有する。	20
T _m	T _m は、以下のように ASTM D3418-08 にしたがって決定される：約 5-10mg の重さのサンプルをアルミニウムサンプルパン内に密封する。最初にサンプルを -50°C に冷却し、次いで、10°C/分の速度で 200°C まで徐々に加熱することによって、DSC データを記録する。第二の冷却-加熱サイクルを施す前に、5 分間に亘りサンプルを 200°C に保持する。第一と第二のサイクルの両方の熱事象を記録する。第二の加熱サイクル（または第二の溶融）中に、溶融温度を測定し報告する。	
ヘキサン中の溶解度	ASTM D5227-01 (2008). フィルムサンプルを 49.5° C ± 0.5° C で 2 時間に亘りヘキサンにより抽出し、乾燥し、秤量する。フィルムの質量損失が、ヘキサン中の溶解度である。	30
分子量分布 (M _w /M _n)	<p><u>サンプル調製</u></p> <p>使用前に蒸留した 1, 2, 4-トリクロロベンゼン (TCB) 中に、窒素雰囲気下で 150°C で 4 時間の期間に亘りポリマーサンプルを溶解させ (0.1 質量%)、1g/L の濃度でジ-tert-ブチルパラクレゾール (DBPC) で安定化させた。150°C で作動した Hereous LUT オープン内に配置されたミリポア濾過設定 (1.2 μm) を使用して、その溶液を高温で濾過した。</p> <p><u>SEC-DV 測定</u></p> <p>PL BV-400 粘度計および屈折率検出器を備えた PL-GPC220 により、モル質量にしたがうポリマーの分離を行う。この SEC システムは、高温 (150°C のカラム区画、150°C のインジェクタ区画、および 60°C の溶媒槽) および 1.0mL/分の流量で行われる。Four Polymer Laboratories GPC カラム (PL 13 μm 混合 Olexis カラム) を使用した。Viscotek TriSEC 2.7 ソフトウェアで計算を行った。使用した溶離液は 1, 2, 4-トリクロロベンゼンであった。直鎖ポリエチレン基準を使用してカラムを校正した。</p>	40

【 0 1 5 8 】

【表 4】

表 4

実施例	6	7	8
Zr (質量%)	0.18	0.20	0.24
エチレン (モル%)	46.0	46.0	46.0
ヘキセン (モル%)	5.29	5.25	5.22
連続性支援剤 (ppm)	50	50	50
触媒生産性 (kg/kg)	5,870	6,050	6,700
残灰 (ppm)	155	150	140
メルトインデックス -MI (dg/分)	1.03	1.02	0.99
密度 (g/cc)	0.9190	0.9187	0.9183
嵩密度 (g/cc)	0.372	0.375	0.377
平均粒径 (マイクロメートル)	860	895	938
微粒子 (%)	0.1	0.1	0.1

【 0 1 5 9 】

表 4 に提示された結果から分かるように、本発明の触媒組成物により、微粒子を最小の量にして、LLDPEなどのポリオレフィンを製造できる。これは、気相およびスラリー重合プロセスにおけるファウリングおよび/またはシーティングも最小になることを意味する。

【 0 1 6 0 】

実施例 9：本発明の触媒組成物の大規模調製

室温で、0.595kgのビフェニル(2-インデニル)₂ZrCl₂を36.968kgの30%のメチルアルミノキサン溶液(A1含有量13.58質量%)に加え、30分間に亘り攪拌して、活性化メタロセンを形成した。約172kgの乾燥トルエンを43kgのシリカ955に加えて、シリカスラリーを形成した。約30で、活性化メタロセンを、攪拌しながらシリカスラリーに加えた。活性化メタロセンを添加した後、温度を50に上昇させた。50での2時間後、改質剤Fの全て(表5)を加えた。添加後、混合物を1時間に亘り50に維持した。次いで、反応温度を30に低下させた。トルエンを濾過により除去し、得られた触媒組成物を、温度を55に上昇させ、暖かい窒素流を使用することによって、乾燥させた。

【 0 1 6 1 】

【表 5】

表 5

改質剤 F	室温で、9.7kgの乾燥トルエン中の0.057kgのシクロヘキシルアミンの溶液に、0.114kgの純粋なトリイソブチルアルミニウムをゆっくりと加える。
-------	-----------------------------------------------------------------------------

【 0 1 6 2 】

得られた触媒組成物は、目視で判断して、優れた流動を有した。

【 0 1 6 3 】

実施例 1 0

触媒組成物をエチレンスラリー重合プロセスにおいて試験した。反応後、反応器をファウリングおよび/またはシーティングについて検査し、ファウリング/シーティングは観察されなかった。

【 0 1 6 4 】

実施例 1 1

また、調製されたポリマーの性質を、ここに示した方法を使用して試験した。

【 0 1 6 5 】

その性質を、他の直鎖低密度ポリエチレンの性質と比較した。

10

比較例 A : サウジ・ベーシック・インダストリーズ社(Saudi Basic Industries Corporation)からの L L D P E 6 1 1 8 N E

比較例 B : エクソン・モービル社(Exxon Mobile)からの L L D P E E x c e e d (登録商標) 1 0 1 8 C A (ロット番号: M07120316C (米国))

比較例 C : イネオス(Ineos)社のポリオレフィンからの L L D P E E l t e x (登録商標) P F 6 2 1 2 L A

実施例 1 1 : 実施例 1 0 において製造された L L D P E ; 本発明による例。

【 0 1 6 6 】

材料の性質が、下記の表 6 に示されている :

20

【 0 1 6 7 】

【表 6】

表 6. 使用した LLDPE およびそれらの性質

例	MI _{2.16}	D	Cat	LCB	モノマー	取込み
A	0.84	921.4	ZN	なし	1-ヘキセン	チーグラー・ナッタ
B	0.9	920.1	M	なし	1-ヘキセン	均一
C	1.34	919.5	M	あり	1-ヘキセン	逆
11	0.99	920.5	M	なし	1-ヘキセン	均一

MI_{2.16}: dg/分で表された ASTM D-1238 - 10 条件 E (190°C, 2.16 kg)にしたがって測定したメルトフローインデックス

30

D: 密度 (kg/m³)

Cat: 触媒

LCB: 長鎖分岐鎖

ZN: チーグラー・ナッタ

M: メタロセン

取込み: モノマー組成物分布、すなわち、分子量の関数としての短鎖分岐鎖 (1-ヘキセンモノマーの取込みによるブチル分岐鎖) の分布

40

【 0 1 6 8 】

【表 7】

表 7. 比較例と比べた実施例 11 (改質剤 F) において製造された LLDPE の性質

例／性質	A	B	C	11
密度 (kg/m ³)	921.4	920.1	919.5	920.5
M _w /M _n	4.6	2.6	4.2	3.2
Z r	<0.01	<0.01		0.1・1
1000 の炭素原子当たりの 総 CH ₃	16.7	12.5	16.1	16.8
1000 の C 当たりのブチル分岐 鎖 (ヘキサン) (質量%)	16.0 (9.6)	12.0 (7.3)	15.2 (8.3)	16.1 (9.4)
マルチフローレート (190°C, 2.16 kg)	0.84	0.9	1.34	0.99
ヘキサン中の溶解度 (質量%)		<0.6		<1.0
結晶化温度 (°C)	66	67	64	68
(より高温での主要ピーク)	111.2	106.0	104.8	109.7

10

【0169】

20

比較例 A ~ C および実施例 11 について、分析的昇温溶出分別分析 (a T R E F) を行った。

【0170】

分析的昇温溶出分別分析 (A T R E F) を、ここに全てを引用する米国特許第 4 7 9 8 0 8 1 号明細書および Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D. C; Peat, LR. ; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982) に記載された方法にしたがって行った。分析すべき組成物を、0.2 μm のフィルタにより濾過した分析品質の 1, 2 - ジクロロベンゼン中に溶解させ、0.1 / 分の冷却速度で温度を 20 °C までゆっくりと低下させることによって、不活性担体を含有するカラム (150 μm のステンレス鋼製ビーンが充填されたカラム (体積 2500 μL)) 内で結晶化させた。このカラムは、赤外線検出器を備えていた。次いで、溶離溶媒 (1, 2 - ジクロロベンゼン) の温度を 20 °C から 130 °C まで 1 / 分の速度でゆっくりと上昇させることによって、A T R E F クロマトグラムを作成した。使用した装置は、P o l y m e r C h a r C r y s t a f - T R F E 3 0 0 であった。

30

安定化剤: 1 g / L の T o p a n o l + 1 g / L の I f g a f o s 1 6 8

サンプル: 20 mL 中約 70 mg

ポンプ流量: 0.50 mL / 分

P o l y m e r C h a r C r y s t a f - T R F E 3 0 0 からのソフトウェアを使用してスペクトルを生成した。

40

【0171】

その結果が、図 1 ~ 4 および下記の表 8 に示されている。表 8 において、ピークのピーク温度は、a T R E F により決定された全てのピークの下の面積の合計の百分率としての面積で示されている。

【0172】

【表 8】

表 8.

例	ピーク 1:	ピーク 2:	ピーク 3:
A	97.8 °C / 51.4 %	79.9 °C / 35.4 %	35 °C / 13.1 %
B	94.4 °C / 24.5 %	84.5 / 75.1 %	35 °C / ~0.5 %
C	95.1 / 20.9 %	78.1 / 77.7 %	35 °C / 1.4 %
11	96.8 °C / 46.5 %	83.3 °C / 46.0 %	35 °C / 7.5 %

10

【 0 1 7 3 】

表 8 から分かるように、本発明による L L D P E は、1 , 2 - ジクロロベンゼンおよび 1 / 分の加熱速度を使用した分析的昇温溶出分別分析を使用して決定した、20 から 40 の温度範囲、例えば、25 から 35 の温度範囲におけるピークの下の面積であって、分析的昇温溶出分別分析により決定した全てのピークの下の面積の合計の 5 から 20 % の範囲にある面積を有する。

【 0 1 7 4 】

実施例 1 1

フィルムの調製

実施例 10 において製造した L L D P E を二軸スクリュウ押出機内で適切な添加剤と溶融混合して、L L D P E ペレットを製造した。L L D P E 粉末が非常に良好な加工性を有することが分かった。

20

【 0 1 7 5 】

25 μm の単層フィルムを、2 . 5 のブローアップ比および 3 . 0 k g / 時 / c m のダイ処理量（出力 60 k g / 時）を使用して、30 c m のフロストライン高さを有する B r a b e n d e r インフレーションフィルムラインで L L D P E ペレットから製造した。

【 0 1 7 6 】

このラインは、直径 200 m m のダイ、2 . 3 m m のダイ間隙、反転ホールオフ (rever sing haul-off)、冷却空気、厚さ輪郭測定および連続巻取機を備えていた。全体の処理量を一定に維持した。バレルの温度プロファイルは、供給セクションでの 170 からダイでの 200 に上昇させた。

30

【 0 1 7 7 】

フィルムの性質を、表 9 に記載した方法にしたがって測定した。

【 0 1 7 8 】

【表 9】

表 9

性質	測定方法
45 度の光沢度および 60 度の光沢度	ASTM D-2457 – 08
ヘイズ	ASTM D-1003 – 11
高温粘着力	ASTM F1912-98
シール力	ASTM F88-06

40

【 0 1 7 9 】

比較例 A ~ C の L L D P E について、実施例を繰り返した。本発明の L L D P E は、比較例 A ~ C と比べて、押出機内においてより良好な加工性を示すことが分かった。光沢度とヘイズに関する結果が、下記の表 10 に与えられている。

【 0 1 8 0 】

【表 10】

表 10. 比較例 A～C および実施例 11 の 25 μm の単層フィルムの光沢とヘイズ

例／性質	A	B	C	11
45 度の光沢度	38.9	67	64.7	76.3
60 度の光沢度		76.2		122.4
ヘイズ		12.9		5.1

【0181】

10

表 10 から分かるように、本発明の LLDPE を含むフィルムは、優れた光学的性質（高い光沢度および低いヘイズ）を有する。フィルムのシール力および高温粘着力に関する結果が、図 5～図 12 に与えられている。

【0182】

図 8 を図 5～7 と比較することにより分かるように、本発明のフィルムは、比較例 A～C の LLDPE を含むフィルムと比べて、105 から 140 の温度範囲において著しく高い平均シール力（ここでは、シール強度とも称される）を示す。

【0183】

図 12 を図 9～11 と比較することにより分かるように、本発明のフィルムは、比較例 A～C の LLDPE を含むフィルムと比べて、105 から 120 の温度範囲において著

20

【図 1】

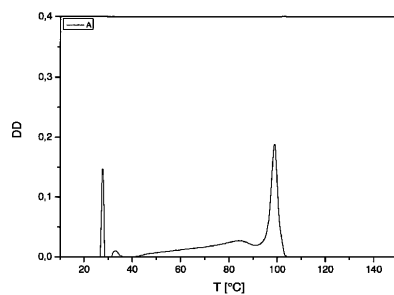


Fig. 1

【図 3】

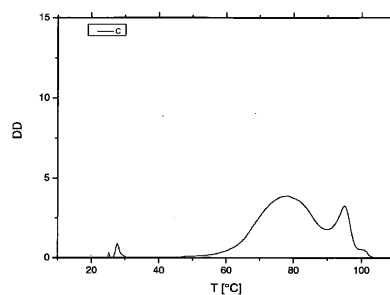


Fig. 3

【図 2】

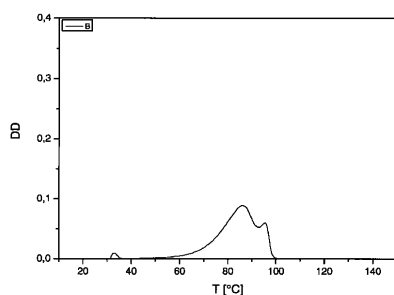


Fig. 2

【図 4】

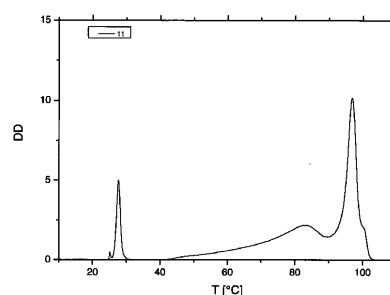


Fig. 4

【図 5】

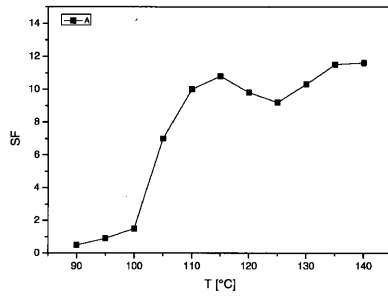


Fig. 5

【図 7】

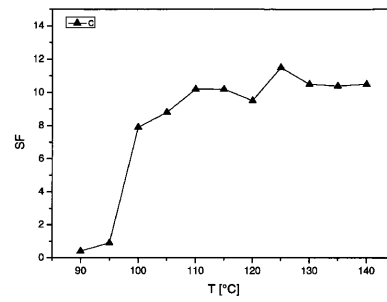


Fig. 7

【図 6】

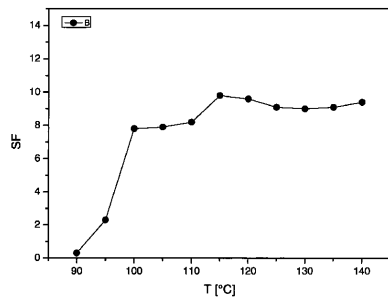


Fig. 6

【図 8】

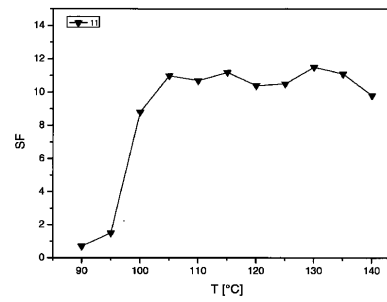


Fig. 8

【図 9】

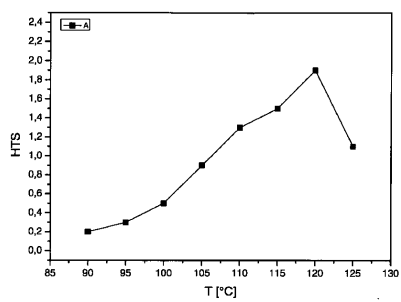


Fig. 9

【図 11】

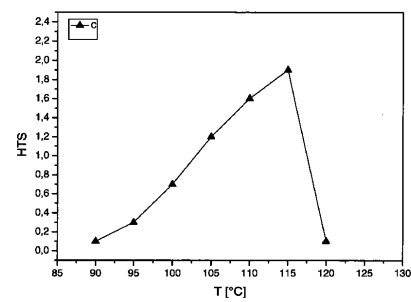


Fig. 11

【図 10】

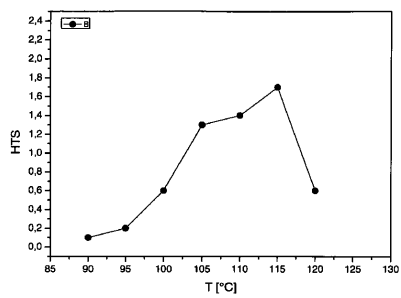


Fig. 10

【図 12】

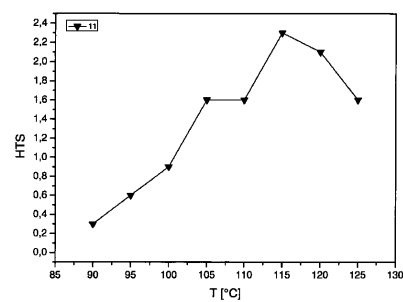


Fig. 12

フロントページの続き

- (72)発明者 ウィレムス, マリア ジョアナ
オランダ王国 NL - 6160 ヘーアー ヘレーン ピーオー ボックス 3008 サビック
インテレクチャル プロパティーズ グループ
- (72)発明者 アル - ハミディ, アブデュラズィズ ハマド
サウディアラビア王国 11422 リヤド ピーオー ボックス 5101 サビック ヘッド
クォーターズ パテント セクション
- (72)発明者 バナット, ヤヤ
サウディアラビア王国 11422 リヤド ピーオー ボックス 5101 サビック ヘッド
クォーターズ パテント セクション
- (72)発明者 アブラカバ, アティエ
サウディアラビア王国 11422 リヤド ピーオー ボックス 5101 サビック ヘッド
クォーターズ パテント セクション
- (72)発明者 フェライ, サイド
サウディアラビア王国 11422 リヤド ピーオー ボックス 5101 サビック ヘッド
クォーターズ パテント セクション

審査官 藤代 亮

- (56)参考文献 米国特許第06998449 (US, B1)
特表2008-542507 (JP, A)
特開平10-060019 (JP, A)
特開平07-188322 (JP, A)
特表2015-503644 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

・IPC

C08F	4/6592
C08F	4/659
C08F	4/69
C08F	10/02
C08L	23/06