

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3607615号
(P3607615)

(45) 発行日 平成17年1月5日(2005.1.5)

(24) 登録日 平成16年10月15日(2004.10.15)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 F 4/64

C O 8 F 4/64

C O 8 F 10/00

C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 1 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2000-616250 (P2000-616250)	(73) 特許権者	599168648
(86) (22) 出願日	平成12年4月14日 (2000.4.14)		ユニバーション・テクノロジーズ・エルエルシー
(65) 公表番号	特表2002-544296 (P2002-544296A)		アメリカ合衆国77056テキサス州ヒューストン、スイート1950、サンフェリーペ5555
(43) 公表日	平成14年12月24日 (2002.12.24)	(74) 代理人	100067817
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/010191		弁理士 倉内 基弘
(87) 国際公開番号	W02000/068279	(74) 代理人	100085774
(87) 国際公開日	平成12年11月16日 (2000.11.16)		弁理士 風間 弘志
審査請求日	平成13年11月5日 (2001.11.5)	(72) 発明者	ドナ ジェイ. クラウザー
(31) 優先権主張番号	09/306,142		アメリカ合衆国 77586 テキサス、シーブルック、モス コート 2725
(32) 優先日	平成11年5月6日 (1999.5.6)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加工容易性重合体を製造するための重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレンと3~20個の炭素原子を有する少なくとも1種の - オレフィンを、二塩化シクロトリメチレンシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム、二塩化シクロテトラメチレンシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム、二塩化シクロトリメチレンシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(2-メチルインデニル)ジルコニウム、二塩化シクロトリメチレンシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム、二塩化シクロトリメチレンシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム及び二塩化シクロトリメチレンシリルビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムよりなる群の一つから選ばれる環状架橋メタロセン触媒化合物と活性剤及び担体よりなる担持された触媒系の存在下に気相で重合させて、0.900g/ccよりも高い密度、40よりも大きい I_{21}/I_2 (メルトインデックス比)、3.0~8の M_w/M_n 及び3以上の M_z/M_w を有する重合体生成物を製造することからなる、エチレンと - オレフィンとの気相重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、改善された加工性を有する重合体を製造するためのオレフィンの重合方法に関

する。また、本発明は、種々の製造物品に加工処理するのが容易である重合体を製造するためオレフィンの重合に使用するのに好適な架橋メタロセン触媒化合物及び触媒系に関する。特に、本発明は、環状架橋メタロセン触媒系、それらの重合方法への使用並びにそれより製造された生成物に関する。

【0002】

発明の背景

加工性は、重合体を経済的に加工処理し均一に賦形させる能力である。加工性は、重合体を容易に流動させる方法、溶融強度及び押出物の歪みの有無のような要素を伴う。典型的な嵩高配位子メタロセン型触媒により製造されたポリエチレン(mPE)は、高圧重合方法で製造された低密度ポリエチレン(LDPE)よりも加工するのが多少困難である。一般に、mPEは、電気動力を要求し、またLDPEの押出速度と整合させるために高い押出機圧力を生じさせる。また、典型的なmPEは、例えば、吹込フィルム押出中にバブル安定性に悪影響を及ぼす低い溶融強度を有し、商業的な剪断速度で溶融破壊しがちである。しかし、他方、mPEは、LDPEと比較して優秀な物理的性質を示す。

10

【0003】

現在、種々の量のLDPEをmPEに添加して溶融強度を増大させ、剪断感受性を増大させ、即ち、商業的な剪断速度で流動性を増大させ、及び溶融破壊の傾向を低下させることが産業上普通に実施されている。しかし、これらのブレンドは、一般に、生のmPEと比較して劣った機械的性質を有する。

【0004】

伝統的に、メタロセン触媒は、狭い分子量分布を有する重合体を生じさせる。狭い分子量分布の重合体は、加工処理を一層困難にする傾向がある。重合体の分子量分布が広いほど、重合体は加工処理するのが容易である。mPEの加工性を向上させるための技術は、有意に異なった分子量を有する2種以上のmPEをブレンドするか又は広い分子量分布(MWD)の重合体を生じさせる重合触媒若しくは触媒の混合物に変更することによって生成物のMWDを拡大することである。

20

【0005】

当業界では、特定の嵩高配位子メタロセン型触媒化合物の特性が加工容易性の重合体を生じさせることが示された。例えば、米国特許第5,281,679号は、広い分子量分布の重合体を製造するために、嵩高配位子メタロセン型触媒化合物であってこの嵩高配位子が第二又は第三炭素原子を有する置換基により置換されたものを検討している。米国特許第5,470,811号は、加工容易性の重合体を製造するために嵩高配位子メタロセン型触媒の混合物の使用を記載している。また、米国特許第5,798,427号は、嵩高配位子メタロセン型触媒化合物であってその嵩高配位子が特定の置換されたインデニル配位子であるものを使用して、高められた加工性を有する重合体の製造を記載している。

30

【0006】

従って、業界には、嵩高配位子メタロセン型触媒を使用して加工容易性の重合体を製造する方法に対するニーズが存在する。

【0007】

発明の概要

本発明は、架橋メタロセン触媒系を使用して優秀な加工性と高められた物理的性質を有する重合体生成物を製造するための重合方法に関する。また、本発明は、環状の架橋を有する改善された架橋メタロセン触媒化合物、これらの化合物を含む触媒系並びにこれらの化合物を使用する重合方法に関する。

40

【0008】

好ましい重合方法は、気相法又はスラリー相法であり、最も好ましくは気相法である。

【0009】

一具体例では、本発明は、エチレンを単独で又は1種以上の他のオレフィンと組合わせて環状架橋メタロセン触媒化合物、好ましくはキラルでない環状架橋メタロセン触媒化合物、更に好ましくは2個の置換されたシクロペンタジエニル配位子を有するキラルでない環

50

状架橋メタロセン触媒化合物と活性剤の存在下に重合させるための方法を提供する。最も好ましい具体例では、環状架橋メタロセン触媒化合物は、2個のシクロペンタジエニル配位子を有し、そのうちの1個だけが置換されたシクロペンタジエニル配位子であるものである。

【0010】

他の具体例では、本発明は、環状架橋メタロセン触媒系を使用してエチレンと α -オレフィンを重合させて3以上の M_z / M_w 及び3.5よりも大きい $I_{2.1} / I_2$ を有する重合体生成物を製造するための気相又はスラリー相法に関する。この具体例では、担持された環状架橋メタロセン触媒系を使用することが特に好ましい。

【0011】

発明の具体的な説明

序説

本発明は、環状架橋メタロセン触媒系を使用して加工容易性の重合体を製造するための重合方法に関する。驚いたことに、本発明の環状架橋メタロセン触媒を特にスラリー又は気相重合方法において使用することにより、高いメルトインデックス比(MIR)を有する重合体が生成することが発見された。MIRは、単純には、 $I_{2.1} / I_2$ の比(ここで、 $I_{2.1}$ はASTM D-1238-Fにより測定され、 I_2 はメルトインデックスとして知られ、ASTM D-1238-Eにより測定される)である。

【0012】

メタロセン型触媒化合物

一般に、嵩高配位子メタロセン型触媒化合物には、少なくとも1個の金属原子に結合した1個以上の嵩高配位子を有するハーフサンドイッチ及びフルサンドイッチ型化合物が包含される。典型的なメタロセン型化合物は、一般に、少なくとも1個の金属原子に結合した1個以上の嵩高配位子及び1個以上の離脱基を有するものとして説明されている。好ましい一具体例では、少なくとも1個の嵩高配位子が金属原子に η^5 -結合しており、最も好ましくは金属原子に η^5 -結合している。

【0013】

嵩高配位子は、一般に、1個以上の開環した又は非環式の又は縮合した環又は環系或いはこれらの組合せによって表わされる。これらの嵩高配位子、好ましくは環又は環系の配位子は、典型的には、元素の周期律表の第13~16族の原子から選択される原子からなり、好ましくは原子は炭素、窒素、酸素、珪素、硫黄、燐、硼素及びアルミニウム又はこれらの組合せよりなる群から選択される。最も好ましくは環又は環系は、シクロペンタジエニル配位子又はシクロペンタジエニル型配位子構造のように炭素原子からなるか或いはその他の類似して機能する配位子構造、例えばペンタジエン、シクロオクタエンジール又はイミド配位子であるが、これらに限定されない。金属原子は、好ましくは元素の周期律表の第3~15族及びランタニド又はアクチニド系列の金属から選択される。好ましくは、金属は、第4~12族の遷移金属、更に好ましくは第4、5及び6族の遷移金属であり、最も好ましくは金属は第4族からのものである。

【0020】

本発明の環状架橋メタロセン触媒化合物は、二塩化シクロトリメチレンシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム、二塩化シクロテトラメチレンシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム、二塩化シクロトリメチレンシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(2-メチルインデニル)ジルコニウム、二塩化シクロトリメチレンシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム、二塩化シクロトリメチレンシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム及び二塩化シクロトリメチレンシリルビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムよりなる群から選ばれる。

【0025】

メタロセン触媒化合物のための活性剤及び活性化方法

10

20

30

40

50

上記した環状架橋メタロセン触媒化合物は、典型的に種々の方法で活性化されて、配位し、装入し及びオレフィンを重合させる空の配位部位を有する触媒化合物を生じる。

【0026】

この特許明細書のために、用語“活性剤”は、上記した本発明のメタロセン触媒化合物のいずれも活性化でき任意の化合物若しくは成分又は方法であると定義される。活性剤の例は、例えば、ルイス酸、又は非配位性イオン性活性剤若しくはイオン化性活性剤、又は中性のメタロセン触媒化合物を触媒活性のメタロセン陽イオンに転化させることができる任意のその他の化合物（ルイス塩基、アルミニウムアルキル、周知のタイプの助触媒及びこれらの組合せを含めて）を包含できるが、これらに限定的されない。活性剤としてアルモキサン若しくは変性アルモキサンを使用すること及び（又は）中性の若しくはイオン性のイオン化性活性剤、例えば、中性のメタロセン触媒化合物をイオン化するであろうトリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）硼素若しくはトリスペルフルオルフェニル硼素メタロイド先駆物質又はトリスペルフルオルナフチル硼素メタロイド先駆物質を使用することも本発明の範囲内にある。

10

【0027】

一具体例では、活性なプロトンを含むがメタロセン触媒陽イオンと非配位性陰イオンの双方を生じさせることができるイオン化性のイオン性化合物を使用する活性化方法も意図され、EP-A-0426637、EP-A-0573403及び米国特許第5,387,568号（これらは引用することにより全てを含めるものとする）に記載されている。

20

【0028】

アルモキサン及び変性アルモキサンを製造するための種々の方法があり、その例が米国特許第4,665,208号、同4,952,540号、同5,091,352号、5,206,199号、同5,204,419号、同4,874,734号、同4,924,018号、同4,908,463号、同4,968,827号、同5,308,815号、同5,329,032号、5,248,801号、同5,235,081号、5,157,137号、同5,103,031号、同5,391,793号、同5,391,529号、同5,693,838号、同5,731,253号、同5,731,451号及び同5,744,656号ヨーロッパ公開EP-A-0561476、EP-B1-0279586及びEP-A-0594218並びにPCT公開WO94/10180（これらは引用することにより全てを含めるものとする）に記載されている。

30

【0029】

イオン化性化合物は活性なプロトン又はそのイオン化性化合物の残りのイオンと会合しているがこれと配位せず若しくは緩く配位しているに過ぎないいくつかの他の陽イオンを含有することができる。このような化合物及び類似物がヨーロッパ公開EP-A-0570982、EP-A-0520732、EP-A-0495375、EP-A-500944、EP-A-0277003及びEP-A-0277004、米国特許第5,153,157号、同5,198,401号、同5,066,741号、同5,206,197号、同5,241,025号、同5,384,299号及び同5,502,124号並びに米国特許出願第08/285,380号（1994年8月3日出願）（これらは引用することにより全てを含めるものとする）に記載されている。

40

【0030】

その他の活性剤はPCT公開WO98/07515（これは引用することにより全てを含めるものとする）に記載されたもの、例えば、フルオロアルミン酸トリス（2,2',2''-ナノフルオルビフェニル）を包含する。活性剤の組合せ、例えば、アルモキサンとイオン化性活性剤の併用も本発明により意図され、例えばPCT公開WO94/07928及びWO95/4044並びに米国特許第5,153,157号及び同5,453,410号（これらは引用することにより全てを含めるものとする）を参照されたい。WO98/09996（引用することによりここに含める）は、メタロセン触媒化合物を過塩素酸塩、過沃素酸塩及び沃素酸塩（これらの水和物も含む）による活性化を記載している。W

50

098/30602及びWO98/30603(引用することによりここに含める)は、メタロセン触媒化合物のための活性剤としてリチウム(2,2'-ビスフェニルジトリメチルシリケート)・4THFを使用することを記載している。また、放射線(EP-B1-0615981を参照)、電気化学的酸などを使用することのような活性化方法も、中性のメタロセン触媒化合物又は先駆物質をオレフィンを重合できるメタロセン陽イオンにするための活性化方法として意図される。

【0031】

更に、本発明の環状架橋メタロセン触媒化合物と他の触媒を併用できることが本発明により意図される。例えば、米国特許第4,937,299号、同4,935,474号、同5,281,679号、同5,359,015号、同5,470,811号及び同5,719,241号(これらは引用することにより全てを含めるものとする)を参照されたい。

10

【0032】

本発明の他の具体例では、1種以上のメタロセン触媒化合物又は触媒系を1種以上の周知のタイプの触媒化合物又は触媒系と併用することができる。このような混合触媒及び触媒系が、米国特許第4,159,965号、同4,325,837号、同7,701,432号、同5,124,418号、同5,077,255号、同5,183,867号、同5,391,660号、同5,395,810号、同5,691,264号、同5,723,399号及び同5,767,031号並びにPCT公開WO96/23010(1996年8月1日)(これらは引用することにより全てを含めるものとする)に記載されている。

20

【0033】

担持方法

上記の環状架橋メタロセン触媒化合物及び触媒系は、斯界で周知の又は以下に記載する担持方法の一つを使用して、1種以上の担体物質又は担体と併用することができる。好ましい具体例では、本発明の方法は、重合触媒を担持された形態で使用する。例えば、最も好ましい具体例では、メタロセン触媒化合物又は触媒系は、担持された形態にあり、例えば、担体に担持され、それに結合され若しくはそれと接触され、又はその中に組み入れられ、又はそれに吸着若しくは吸収される。

【0034】

用語“担体”は、任意の担体物質、好ましくは多孔質担体物質、例えばタルク、無機酸化物及び無機塩化物である。その他の担体には、ポリスチレンのような樹脂担体物質、官能化又は架橋した有機担体、例えばポリスチレンジビニルベンゼン、ポリオレフィン又は重合体化合物、ゼオライト、クレー、任意のその他の有機又は無機担体物質など又はこれらの混合物が包含される。

30

【0035】

好ましい担体は、第2、3、4、5、13又は14族の金属酸化物を包含する無機酸化物である。好ましい担体には、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、塩化マグネシウム及びこれらの混合物が包含される。その他の有用な担体には、マグネシア、チタニア、ジルコニア、クロミア、モンモリロナイト(EP-B1-0511665)などが包含される。

40

【0036】

担体、最も好ましくは無機酸化物が約10~約700m²/gの範囲の表面積、約0.1~約4.0cc/gの範囲の細孔容積及び約5~約500µmの範囲の平均粒度を有することが好ましい。更に詳しくは、担体の表面積は約50~約500m²/gの範囲、細孔容積は約0.5~約3.5cc/gの範囲、平均粒度は約10~約200µmの範囲にある。最も好ましくは、担体の表面積は約100~約400m²/gの範囲、細孔容積は約0.8~約3.0cc/gの範囲、平均粒度は約5~約100µmの範囲にある。本発明の担体の平均細孔寸法は、10~1000、好ましくは50~約500、最も好まし

50

くは75～約350 の範囲にある。

【0037】

本発明のメタロセン触媒系の担持の例が米国特許第4,701,432号、同4,808,561号、同4,912,075号、同4,925,821号、同4,973,217号、同5,008,228号、同5,238,892号、同5,240,894号、同5,332,706号、同5,346,925号、同5,422,325号、同5,466,649号、同5,466,766号、同5,468,702号、同5,529,965号、同5,554,704号、同5,629,253号、同5,639,835号、同5,625,015号、同5,643,847号、同5,665,665号、同5,698,487号、同5,714,424号、同5,723,400号、同5,723,402号、同5,731,261号、同5,759,940号、同5,767,032号及び同5,770,664号、米国特許出願第271,598号(1994年7月7日出願)及び同788,736号(1997年1月23日出願)並びにPCT公開WO95/32995、WO95/14044、WO96/06187及びWO97/02297(これらは引用することにより全てを含めるものとする)に記載されている。

10

【0038】

一具体例では、本発明の環状架橋メタロセン触媒化合物は活性剤と共に同じか又は異なった担体に担持することができ、或いは活性剤は担持されない形態で使用することができ又は本発明の担持されたメタロセン触媒化合物とは異なった担体に担持することができ、或いはこれらを任意に組み合わせることができる。

20

【0039】

斯界には、本発明の重合触媒化合物又は触媒系を担持させるための他の種々の方法がある。例えば、本発明の環状架橋メタロセン触媒化合物は、米国特許第5,473,202号及び同5,770,755号(これらは引用することにより全てを含めるものとする)に記載されたように、重合体結合配位子を含有することができる。本発明のメタロセン触媒系は、米国特許第5,648,310号(これは引用することにより全てを含めるものとする)に記載されたように、噴霧乾燥することができる。本発明の環状架橋メタロセン触媒系と共に使用された担体は、ヨーロッパ公開EP-A-0802203(これは引用することにより全てを含めるものとする)に記載されたように、官能化され、又は少なくとも1個の置換基又は離脱基が米国特許第5,688,880号(これは引用することにより全てを含めるものとする)に記載されたように、選択される。

30

【0040】

好ましい具体例では、本発明は、PCT公開WO96/11960(これは引用することにより全てを含めるものとする)に記載されたように、担持された触媒系の製造に使用される帯電防止剤又は表面変性剤を含有する担持された環状架橋メタロセン触媒系を提供する。本発明の触媒系は、オレフィン、例えば1-ヘキセンの存在下に製造することができる。

【0041】

本発明の担持された環状架橋メタロセン触媒系を製造するための好ましい方法は、以下に説明するし、また米国特許出願第265,533号(1994年6月24日出願)及び同265,532号(1994年6月24日出願)並びにPCT公開WO96/00245及びWO96/243(共に1999年1月4日に公開)(これらは引用することにより全てを含めるものとする)に記載されている。この好ましい方法では、環状架橋メタロセン触媒化合物が液体中でスラリー化されてメタロセン溶液が形成され、また活性剤と液体を含有する別個の溶液が形成される。該液体は、本発明の環状架橋メタロセン触媒化合物及び(又は)活性剤と共に溶液又は類似物を形成することができる任意の相溶性溶媒又はその他の液体であってよい。最も好ましい具体例では、該液体は、環状の脂肪族又は芳香族炭化水素、最も好ましくはトルエンである。環状架橋メタロセン触媒化合物溶液と活性剤溶液と一緒に混合され、多孔質担体に担持され、或いは多孔質担体が溶液に、メタロセン触媒化合物溶液と活性剤溶液との総容積又はメタロセン触媒化合物と活性剤の溶液の

40

50

総容積が多孔質担体の細孔容積の4倍以下、更に好ましくは3倍以下、もっと好ましくは2倍以下であるように、添加される。好ましい範囲は1.1倍～3.5倍の範囲、最も好ましくは1.2～3倍の範囲にある。

【0042】

多孔質担体の総細孔容積を測定するための手順は斯界で周知である。これらの手順の一つの詳細が「触媒研究における実験的方法 第1巻」(アカデミック・プレス社1968)(特に、第67～96頁)に検討されている。この好ましい手順は、古典的なBET窒素吸着装置の使用を伴う。斯界で周知の他の方法が、イネス氏の「液体滴定による流体触媒の総多孔率及び粒子密度」Analytical Chemistry Vol. 28, No. 3, p. 332-334(1956年3月)に記載されている。

10

【0043】

活性剤成分の金属対担持された環状架橋メタロセン触媒化合物の金属のモル比は、0.3:1～1000:1、好ましくは20:1～800:1、最も好ましくは50:1～500:1の範囲にある。活性剤がイオン化性活性剤、例えば、テトラキス(ペンタフルオルフェニル)硼素陰イオンをベースとしたものである場合には、活性剤成分の金属対環状架橋メタロセン触媒の金属成分のモル比は、好ましくは0.3:1～3:1の範囲にある。担持してない環状架橋メタロセン触媒系が使用される場合には、活性剤成分の金属対環状架橋メタロセン触媒化合物の金属のモル比は、0.3:1～10,000:1、好ましくは100:1～5000:1、最も好ましくは500:1～2000:1の範囲にある。

【0044】

本発明の一具体例では、オレフィン類、好ましくはC₂～C₃₀オレフィン又はα-オレフィン、好ましくはエチレン又はプロピレン又はこれらの混合物が主要な重合の前に本発明の環状架橋メタロセン触媒系の存在下に予備重合される。この予備重合は、高められた圧力を含めて、気相で、溶液相で又はスラリー相でバッチ式で又は連続的に実施することができる。予備重合は、任意のオレフィン単量体又は混合物によって及び(又は)水素のような任意の分子量制御剤の存在下に実施することができる。予備重合操作の例については、米国特許第4,748,221号、同4,789,359号、同4,923,833号、同4,921,825号、同5,283,278号及び同5,705,578号並びにヨーロッパ公開EP-B-0279863及びPCT公開WO97/44371(これらは引用することにより全てを含めるものとする)を参照されたい。

20

30

【0045】

一具体例では、重合触媒は、担持してない形態で、好ましくは、米国特許第5,317,036号及び同5,693,727号並びにヨーロッパ公開EP-A-0593083(これらは引用することにより全てを含めるものとする)に記載されたような液体状で使用される。液体状の重合触媒は、PCT公開WO97/46599(これは引用することにより全てを含めるものとする)に記載されたように反応器に供給することができる。

【0046】

一具体例では、本発明の環状架橋メタロセン触媒は、米国特許出願第09/113,216号(1998年7月10日)に記載のように、カルボン酸の金属エステル塩、例えばアルミニウムモノ-、ジ-及びトリ-ステアレート、アルミニウムオクトエート、オレイン酸アルミニウム及びシクロヘキシル酪酸アルミニウムのようなアルミニウムカルボン酸塩と併用することができる。

40

【0047】

重合方法

上記の本発明の触媒及び触媒系は、どんな重合方法にも広範囲の温度及び圧力にわたって使用するのに好適である。温度は-60～約280、好ましくは50～約200の範囲にあり、また圧力は1気圧～約500気圧又はそれ以上の範囲にあることができる。

【0048】

重合方法には、溶液法、気相法、スラリー相法及び高圧法又はこれらの組合せが包含され

50

る。特に好ましいのは、1種以上のオレフィンであってその少なくとも1種がエチレン又はプロピレンであるものの気相又はスラリー相重合である。

【0049】

一具体例では、本発明の方法は、2～30個の炭素原子、好ましくは2～12個の炭素原子、更に好ましくは2～8個の炭素原子を含有する1種以上のオレフィン単量体の溶液、高圧、スラリー又は気相重合方法に向けられる。本発明は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン及び1-デセンの2種又はそれ以上のオレフィンの重合に全く適している。

【0050】

本発明の方法に有用なその他の単量体は、エチレン性不飽和単量体、4～18個の炭素原子を有するジオレフィン、共役又は非共役ジエン、ポリエン、ビニル単量体及び環状オレフィンを包含する。本発明に有用な単量体の例は、ノルボルネン、ノルボルナジエン、イソブチレン、イソプレン、ビニルベンゾシクロブタン、スチレン、アルキル置換スチレン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン及びシクロペンテンが包含されるが、これらに限定されない。

10

【0051】

本発明の方法の好ましい具体例では、エチレンの共重合体が製造され、ここではエチレンと共に、4～15個の炭素原子、好ましくは4～12個の炭素原子、最も好ましくは4～8個の炭素原子を有する少なくとも1種の - オレフィンである共単量体が気相法で重合される。

20

【0052】

本発明の方法の他の具体例では、エチレン又はプロピレンが三元共重合体を形成するように少なくとも2種の異なった単量体（その内の一つはジエンであることができる）と重合される。

【0053】

一具体例では、本発明は、プロピレンを単独で又はエチレン及び（又は）4～12個の炭素原子を有する他のオレフィンを含めて1種以上の他の単量体と共に重合させるための方法、特に気相又はスラリー相法に関する。ポリプロピレン重合体は、米国特許第5,296,434号及び同5,278,264号（両者は引用することにより全てを含めるものとする）に記載されたような特定の架橋メタロセン触媒を使用して製造することができる。

30

【0054】

気相重合方法では、典型的に、連続サイクルが使用され、ここでは、反応器系のサイクルの一部において循環ガス流れ（再循環流れ又は流動化媒体として知られる）が反応器内で重合熱によって加熱される。この熱は、サイクルの別の部分において反応器の外部の冷却系によって再循環組成物から除去される。一般に、重合体を製造するためのガス流動床方法においては、1種以上の単量体を含有するガス状流れが流動床に触媒の存在下に反応条件下に連続的に循環される。ガス状流れは流動床から取出され、反応器に再循環し戻される。これと同時に、重合体生成物が反応器から取出され、重合した単量体を置き換えるために新たな単量体が添加される（例えば、米国特許第4,543,399号、同4,588,790号、同5,028,670号、同5,317,036号、同5,352,749号、同5,405,922号、同5,436,304号、同5,453,471号、同5,462,999号、同5,616,661号及び5,668,228号（これらは引用することにより全てを含めるものとする）を参照されたい）。

40

【0055】

気相法における反応器圧は、約100 psig (690 kPa)～約500 psig (3448 kPa)まで変動でき、好ましくは約200 psig (1379 kPa)～約400 psig (2759 kPa)の範囲、更に好ましくは約250 psig (1724 kPa)～約350 psig (2414 kPa)の範囲にある。

【0056】

50

気相法における反応器温度は、約30 ~ 約120、好ましくは約60 ~ 約115、更に好ましくは約70 ~ 約110の範囲、最も好ましくは約70 ~ 約95の範囲にあることができる。

【0057】

本発明の方法により意図されるその他の気相法は、米国特許第5,627,242号、同5,665,818号及び同5,677,375号並びにヨーロッパ公開EP-A-0794200、EP-A-0802202及びEP-B-634421（これらは引用することにより全てを含めるものとする）に記載されたものである。

【0058】

好ましい具体例では、本発明で利用される反応器及び本発明の方法は、毎時500lb（227Kg/時）以上から約200,000lb/時（90,900Kg/時）まで又はそれ以上の重合体、好ましくは1000lb/時（455Kg/時）以上、更に好ましくは10,000lb/時（4540Kg/時）、更には25,000lb/時（11,300Kg/時）、もっと好ましくは35,000lb/時（15,900Kg/時）、もっと更に好ましくは50,000lb/時（22,700Kg/時）、最も好ましくは65,000lb/時（29,000Kg/時）以上から100,000lb/時（45,500Kg/時）以上までの重合体を製造することができる。

【0059】

スラリー重合方法は、一般に、約1 ~ 約50気圧及びそれ以上の範囲の圧力並びに0 ~ 約120の範囲の温度を使用する。スラリー重合では、固体粒状重合体の懸濁液が液状重合希釈剤媒体中に形成され、これにエチレンと共単量体及びしばしば水素が触媒と共に添加される。希釈剤を含有する懸濁液は反応器から断続的に又は連続的に取出され、そこで揮発性成分が重合体から分離され、随意に蒸留した後に、反応器に再循環される。重合媒体に使用された液状希釈剤は、典型的には、3 ~ 7個の炭素原子を有するアルカン、好ましくは分岐状アルカンである。使用された媒体は、重合条件下で液状であり且つ比較的不活性であるべきである。プロパン媒体が使用されるときは、方法は反応希釈剤の臨界温度及び圧力よりも上で操作されなければならない。好ましくは、ヘキサン又はイソブタン媒体が使用される。

【0060】

本発明の好ましい重合技術は、温度が重合体が溶液になる温度よりも低く保持される粒子形重合又はスラリー法と称される。このような技術は斯界で周知であり、例えば、米国特許第3,248,179号（これは引用することにより全てを含めるものとする）に記載されている。その他のスラリー法には、ループ反応器を使用するもの並びに複数の攪拌反応器を直列で、並列で又はこれらの組合せで利用するものが包含される。スラリー法の例は連続ループ法又は攪拌タンク法が含まれるが、これらに限定されない。また、スラリー法の他の例が、米国特許第4,613,484号（これは引用することにより全てを含めるものとする）に記載されている。

【0061】

一具体例では、本発明のスラリー法に使用される反応器及び本発明の方法は、毎時2000lb/時（907Kg/時）以上の重合体、更に好ましくは5000lb/時（2268Kg/時）以上、最も好ましくは10,000lb/時（4540Kg/時）以上の重合体を製造することができる。他の具体例では、本発明の方法に使用されるスラリー反応器は、毎時15,000lb（6804Kg/時）以上の重合体、好ましくは25,000lb/時（11,340Kg/時）以上から約100,000lb/時（45,500Kg/時）の重合体を製造することができる。

【0062】

溶液法の例は、米国特許第4,271,060号、同5,001,205号、同5,236,998号及び同5,589,555号（これらは引用することにより全てを含めるものとする）に記載されている。

【0063】

本発明の好ましい方法は、この方法、好ましくはスラリー法又は気相法が本発明の架橋メタロセン触媒系の存在下に且つトリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、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、塩化ジエチルアルミニウム、ジブチル亜鉛などのような任意のスキヤベンジャーの不存在下に又はこれらを実質的に含まずに操作されるようなものである。この好ましい方法は、PCT公開WO96/08520並びに米国特許第5,712,352号及び同5,763,543号(これらは引用することにより全てを含めるものとする)に記載されている。本発明の方法の他の好ましい具体例では、この方法は、ベンジル化合物を反応器に導入することによって及び(又は)ベンジル化合物を本発明の架橋メタロセン触媒系と、これを反応器に導入する前に、接触させることによって操作される。

10

【0064】

本発明の重合体生成物

本発明の方法により製造される重合体は、広範な種類の製品及び最終用途に使用することができる。本発明の方法により製造される重合体には、線状低密度ポリエチレン、エラストマー、プラストマー、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリプロピレン共重合体が包含される。

重合体、典型的には、エチレンを主体とした重合体は、 $0.86\text{ g/cc} \sim 0.97\text{ g/cc}$ の範囲、好ましくは 0.88 g/cc から 0.965 g/cc の範囲、更に好ましくは $0.900\text{ g/cc} \sim 0.96\text{ g/cc}$ の範囲、もっと好ましくは $0.905\text{ g/cc} \sim 0.95\text{ g/cc}$ の範囲、更にもっと好ましくは $0.910\text{ g/cc} \sim 0.940\text{ g/cc}$ の範囲、最も好ましくは 0.915 g/cc 以上 \sim 約 0.930 g/cc までの密度を有する。

20

本発明の触媒を使用して製造された重合体の溶融強度は、 4 cN 以上、好ましくは 5 cN 以上である。この特許明細書のためには、溶融強度は、インストロン細管レオメーターをゲットフェルト・レオテンス溶融強度測定装置と組合わせて測定される。細管ダイから押出された重合体溶融ストランドが装置上の2個の逆転ホイールの間に挟まれる。巻取り速度が 24 mm/sec^2 の一定の加速で上昇され、この加速は加速プログラマー(モデル45917、12段階の設定で)により制御される。ストランドが破断し又は引取共振を示し始める前に得られた最高引張力(cN の単位で)が溶融強度として決定される。レオメーターの温度は 190 に設定される。細管ダイは、 1 in (2.54 cm)の長さ及び 0.06 in (0.15 cm)の直径を有する。重合体溶融物は、ダイから 3 in/分 (7.62 cm/分)の速度で押出される。ダイの出口とホイールの接触点との間の距離は 3.94 in (100 mm)であるべきである。

30

【0065】

本発明の方法により製造された重合体は、典型的に、 1.5 よりも大きく約 15 、特に 2 よりも大きく約 10 、更に好ましくは約 2.5 よりも大きく約 8 以下、最も好ましくは $3.0 \sim 8$ の分子量分布、即ち、重量平均分子量対数平均分子量(M_w/M_n)を有する。

【0066】

ある好ましい具体例では、本発明の重合体は、 3 以上、好ましくは 3 よりも大きい M_z/M_w を有する。 M_z は、 z -平均分子量である。他の好ましい具体例では、本発明の重合体は、 3.0 以上から約 4 の M_z/M_w を有する。更に好ましい具体例では、 M_z/M_w は 3 よりも大きく 4 未満の範囲にある。

40

【0067】

また、本発明の重合体は、典型的に、組成分布幅指数(CDBI)により測定したときに狭い組成分布を有する。共重合体のCDBIを決定することの詳細は、当業者に知られている。例えば、PCT公開WO93/03093(1993年2月18日公開)(これは引用することにより全てを含めるものとする)を参照されたい。

【0068】

一具体例において、本発明のメタロセン触媒による重合体は、一般に、 $50\% \sim 100\%$ 、好ましくは 99% の範囲、好ましくは $55\% \sim 85\%$ の範囲、更に好ましくは $60\% \sim$

50

80%の範囲、もっと好ましくは60%よりも大きく、更に好ましくは65%よりも大きいCDBIを有する。別の具体例では、本発明のメタロセン触媒系を使用して製造された重合体は、50%未満、更に好ましくは40%未満、最も好ましくは30%未満のCDBIを有する。

【0069】

本発明の重合体は、一具体例では、ASTM D-1238-Eにより測定して、0.01 dg/分~1000 dg/分、好ましくは約0.01 dg/分~約100 dg/分、更に好ましくは約0.1 dg/分~約50 dg/分、最も好ましくは約0.1 dg/分~約10 dg/分のメルトインデックス(MI)又は(I_2)を有する。

【0070】

本発明の重合体は、一具体例では、30~200未満、更に好ましくは約35~100未満、最も好ましくは40~95のメルトインデックス比(I_{21}/I_2)(I_{21} はASTM D-1238-Fにより測定される)を有する。

【0071】

本発明の重合体は、好ましい具体例では、好ましくは30よりも大きき、更に好ましくは35よりも大きく、もっと好ましくは40よりも大きく、更に好ましくは50よりも大きく、最も好ましくは65よりも大きいメルトインデックス比(I_{21}/I_2)(I_{21} はASTM D-1238-Fにより測定される)を有する。

【0072】

本発明の重合体は、任意の他の重合体とブレンドし及び(又は)共押出することができる。他の重合体の例は、周知のチーグラマー・ナッタ及び(又は)メタロセン触媒により製造された線状低密度ポリエチレン、エラストマー、プラスチック、高圧低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレンなどが包含されるが、これらに限定されない。

【0073】

本発明の方法により製造された重合体及びそのブレンドは、フィルム、シート及び繊維の押出及び共押出、並びに吹込成形、射出成形及び回転成形のような成形操作において有用である。フィルムには、食品と接触する用途及び食品と接触しない用途における収縮フィルム、粘着フィルム、延伸フィルム、シール用フィルム、配向フィルム、スナック包装材、強力バッグ、乾物用袋、焼物及び冷凍食品包装材、医療用包装材、工業用ライニング材、膜などとして有用な共押出又は積層により形成された吹込成形又は注型フィルムを包含する。繊維には、フィルター、おむつ用生地、医療用衣服、地盤用シートなどを作るために織布又は不織布の形で使用するための熔融紡糸、溶液紡糸及び熔融吹込繊維操作が包含される。押出物品には、医療用チューブ、ワイヤ及びケーブル用被覆材、地盤用膜及び池用ライニング材が包含される。成型物品には、瓶、タンク、大型中空物品、硬質食品用容器及びおもちゃなどの形の単層及び積層構成物が包含される。

【0074】

実施例

本発明の利点を含めて本発明をより良く理解するために下記の実施例を提供する。

下記の実施例のために、下記のものを利用した。下記の実施例の全てにおいて使用したメチルアルモキサン(MAO)は、アルベマルレ社(ルイジアナ州バートン ルージュ)から入手できるMAOの30重量%トルエン溶液(典型的に、NMRにより13.5重量%のアルミニウム及び28.2重量%のMAO)、W.R.グレース社、ダピソン・ケミカル・デビジョン(メリーランド州バルチモア)から入手できる600 まで脱水したダピソン948(シリカゲル)であった。トルエンは、アルドリッチ社製の無水のものであり、更に精製することなく使用された。化合物(C_3H_6)SiCl₂及び(C_4H_8)SiCl₂は、ゲレスト・ランカスター社から購入した。

本発明のメタロセン化合物の合成は周知である。例1は、下記の実施例で使用されたものを含めて、本発明の化合物を製造するための典型的な合成経路を例示する。

【0075】

例1

10

20

30

40

50

(C₃H₆)Si(C₅Me₄)₂ZrCl₂の合成

C₅Me₄HLi (5.2 g、40.6ミリモル)をTHF (100 ml)に加えてなるスラリーに(C₃H₆)SiCl₂ (2.84 g、20.3ミリモル)を添加した。この反応混合物を1時間攪拌し、1当量のNaCp (ナトリウムシクロペンタジエン) (2.0 M、THF)と反応させた。1時間攪拌した後に、揮発分を除去し、反応混合物をペンタンで抽出し、フリットガラスによりろ過した。ろ液を、(C₃H₆)SiCl₂に基づいて2.1当量のnBuLi (10.0 M、ヘキサン)で処理し、2時間攪拌した。揮発分を真空下に除去し、粗製の白色ジ陰イオンをペンタンで洗浄し、フリットガラス上に集めた。ジ陰イオンの半分をEt₂O (80 ml)に溶解し、固体ZrCl₄ (2.2 g、9.4ミリモル)と反応させた。揮発分を緑色反応混合物から真空下に除去し、残留固体をCH₂Cl₂ (60 ml)により抽出した。抽出物の揮発分をゆっくりと除去して生成物の沈殿を誘発させた。黄色固体を溶液からろ過した (1.82 g、41.0%の収率)。

10

【0076】

例2(C₃H₆)Si(C₅Me₄)₂ZrCl₂のための触媒の製造

(C₃H₆)Si(C₅Me₄)₂ZrCl₂ (0.63 g、1.33ミリモル)をピーカーに秤量し、32.0 gの30%MAOトルエン溶液 (アルベマルレ社、ルイジアナ州バートン・ルージュより入手できる) 及び32.0 gのトルエンと反応させ、溶解するまで (10分間) 攪拌した。反応混合物に24.0 gのシリカゲル (ダビソン948、600、W.R. グレース社、ダビソン・ケミカル・デビジョン、メリーランド州バルチモアから入手できる) を添加し、スパチュラにより混合した。生じた泥状物を室温で15時間真空乾燥し、連続気相パイロットプラントにおいてスクリーニングするためにポンベに移した。

20

【0077】

例3触媒の製造(C₃H₆)Si(2-メチルC₉H₅)(C₅Me₄)ZrCl₂のための触媒の製造

(C₃H₆)Si(2-メチルC₉H₅)(C₅Me₄)ZrCl₂ (0.40 g、0.83ミリモル)をピーカーに秤量し、53.5 gの30%MAOトルエン溶液 (アルベマルレ社、ルイジアナ州バートン・ルージュより入手できる) 及び53.5 gのトルエンと反応させ、溶解するまで (10分間) 攪拌した。反応混合物に40.0 gのシリカゲル (ダビソン948、600、W.R. グレース社、ダビソン・ケミカル・デビジョン、メリーランド州バルチモアから入手できる) を添加し、スパチュラにより混合した。生じた泥状物を室温で15時間真空乾燥し、連続気相パイロットプラントにおいてスクリーニングするためにポンベに移した。この触媒を乾燥した後、85 で18時間真空乾燥させた1.4 gのステアリン酸A1により乾式被覆した。

30

【0078】

例4(C₃H₆)Si(C₅H₄)(C₅Me₄)ZrCl₂のための触媒の製造

(C₃H₆)Si(2-メチルC₉H₅)(C₅Me₄)ZrCl₂ (0.39 g、0.93ミリモル)をピーカーに秤量し、53.5 gの30%MAOトルエン溶液 (アルベマルレ社、ルイジアナ州バートン・ルージュより入手できる) 及び53.5 gのトルエンと反応させ、溶解するまで (10分間) 攪拌した。反応混合物に40.0 gのシリカゲル (ダビソン948、600、W.R. グレース社、ダビソン・ケミカル・デビジョン、メリーランド州バルチモアから入手できる) を添加し、スパチュラにより混合した。生じた泥状物を室温で15時間真空乾燥し、連続気相パイロットプラントにおいてスクリーニングするためにポンベに移した。

40

【0079】

例5(C₃H₆)Si(C₅Me₄)(3-MeC₅H₃)ZrCl₂のための触媒の製造

50

(C_3H_6)Si(C_5Me_4)(3-Me C_5H_3)ZrCl₂(0.71g、1.65ミリモル)をビーカーに秤量し、53.5gの30%MAOトルエン溶液(アルベマルレ社、ルイジアナ州バートン・ルージュより入手できる)及び53.5gのトルエンと反応させ、溶解するまで(10分間)撹拌した。反応混合物に40.0gのシリカゲル(ダビソン948、600、W.R.グレース社、ダビソン・ケミカル・デビジョン、メリーランド州バルチモアから入手できる)を添加し、スパチュラにより混合した。生じた泥状物を室温で15時間真空乾燥し、連続気相パイロットプラントにおいてスクリーニングするためにポンベに移した。

【0080】

例6

(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrCl₂のための触媒の製造

(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrCl₂(0.71g、1.65ミリモル)をビーカーに秤量し、53.5gの30%MAOトルエン溶液(アルベマルレ社、ルイジアナ州バートン・ルージュより入手できる)及び53.5gのトルエンと反応させ、溶解するまで(10分間)撹拌した。反応混合物に40.0gのシリカゲル(ダビソン948、600、W.R.グレース社、ダビソン・ケミカル・デビジョン、メリーランド州バルチモアから入手できる)を添加し、スパチュラにより混合した。生じた泥状物を室温で15時間真空乾燥し、連続気相パイロットプラントにおいてスクリーニングするためにポンベに移した。

【0081】

例7

(C_3H_6)Si(2-メチル C_9H_5)₂ZrCl₂の50/50ラセミ/メソ混合物のための触媒の製造

(C_3H_6)Si(2-メチル C_9H_5)₂ZrCl₂の50/50ラセミ/メソ混合物(0.81g、1.65ミリモル)をビーカーに秤量し、53.5gの30%MAOトルエン溶液(アルベマルレ社、ルイジアナ州バートン・ルージュより入手できる)及び53.5gのトルエンと反応させ、溶解するまで(10分間)撹拌した。反応混合物に40.0gのシリカゲル(ダビソン948、600、W.R.グレース社、ダビソン・ケミカル・デビジョン、メリーランド州バルチモアから入手できる)を添加し、スパチュラにより混合した。生じた泥状物を室温で15時間真空乾燥し、連続気相パイロットプラントにおいてスクリーニングするためにポンベに移した。

【0082】

例8

(C_3H_6)Si(C_5Me_4)(C_5Me_3)ZrCl₂のための触媒の製造

(C_3H_6)Si(C_5Me_4)(C_5Me_3)ZrCl₂(0.48g、1.05ミリモル)をビーカーに秤量し、33.5gの30%MAOトルエン溶液(アルベマルレ社、ルイジアナ州バートン・ルージュより入手できる)及び33.5gのトルエンと反応させ、溶解するまで(10分間)撹拌した。反応混合物に25.0gのシリカゲル(ダビソン948、600、W.R.グレース社、ダビソン・ケミカル・デビジョン、メリーランド州バルチモアから入手できる)を添加し、スパチュラにより混合した。生じた泥状物を室温で15時間真空乾燥し、連続気相パイロットプラントにおいてスクリーニングするためにポンベに移した。

【0083】

例9

例2~例8のための重合

例2~例8で製造した触媒の全てを、温度制御のための器具、触媒供給又は注入装置、単量体及びガスの供給物をモニターし制御するためのGC分析器並びに重合体試料を採取し収集するための装置を備えた流動床反応器においてスクリーニング試験した。反応器は、6in(15.24cm)の直径の床部分よりなっていて、反応器頂部で10in(25.4cm)まで増大するものである。ガスは、床の内容物を流動化させる穴あき分配板よ

10

20

30

40

50

り入り、重合体試料は反応器頂部で排出させる。

【 0 0 8 4 】

【 表 1 】

表 1

例	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8
温度 (°F) (°C)	170 (76.7)	175 (79.4)	175 (79.4)	175 (79.4)	175 (79.4)	175 (79.4)	175 (79.4)
圧力 (psi) (kPa)	300 (2067)	300 (2067)	300 (2067)	300 (2067)	300 (2067)	300 (2067)	300 (2067)
エチレン (モル%)	30.4	35.2	35	35.2	35.1	35	35
水素 (モルppm)	498	816	1024	812	904	971	686
水素/エチレン濃度比	16.4	23.2	29.3	23.1	25.7	27.8	19.6
ヘキセン (モル%)	0.57	0.29	0.33	0.52	0.63	0.23	0.24
水素/エチレン濃度	0.019	0.008	0.009	0.015	0.018	0.007	0.01
床の重量 (g)	642	1773	1874	1948	1868	1757	1918
滞留時間 (hrs)	3.4	4.8	2.6	4.5	8.1	4.9	4.4
生産性 ¹ (g/g)	1617	1493	959	1406	444	416	1297
ガス速度 (ft/sec) (cm/sec)	0.547(16.7)	1.54 (47)	1.6 (49)	1.49 (45.4)	1.6 (49)	1.6 (49)	1.59 (48.5)
生産速度 (g/hr)	188	370	713	437	231	416	440
嵩密度 (g/cc)	0.4168	0.4748	0.4798	測定せず	測定せず	0.4748	0.4503

¹ 生産性は触媒 1 g 当たりの生成物の g 数である。

【 0 0 8 5 】

例 10

(C₃H₆)Si(2-メチルC₉H₅)(C₅Me₄)ZrCl₂のための触媒の製造

1341 ml の 30% MAO トルエン溶液 (アルベマルレ社、ルイジアナ州バートン・ルージュより入手できる) を、加熱兼冷却用ジャケット及び中心オーガー型シャフトを有する螺旋リボン型ブレンダーを備えた 2 ガロンの反応容器に添加した。反応容器に 2200 ml のトルエンを添加した。22.0 g の (C₃H₆)Si(2-メチルC₉H₅)(C₅Me₄)ZrCl₂ を 250 ml のトルエンに加えてなる懸濁液を反応容器にカニュレにより移した。追加の 150 ml のトルエンを使用してメタロセン化合物懸濁液が入っているピンをすすいだ。反応混合物を 155 °F (68.3 °C) に加熱し、1 時間攪拌した。反応混合物を大きいガラスフラスコに移し、500 g のシリカゲルを混合しながら添加した

10

20

30

40

50

。2回の追加分のシリカゲル(それぞれ250g)を反応混合物に添加した。担持された触媒を元の反応容器に攪拌しながら添加して戻し、28.6gのAS-990を286mlのトルエンに加えたものを添加した。(AS-990はICIスペシャリティ-ズ社、デラウェア州ウィルミントンからケマミンAS-990として入手できる(N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)オクタデシルアミン($C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2OH)_2$))である)。触媒を120(49)で N_2 パージによりさらさらになるまで乾燥した。乾燥した触媒をドライボックスにおいて3.0重量%のステアリン酸アルミニウムAlSt#(AlSt#は($CH_3(CH_2)_{16}COO$)) $_2Al-OH$ であり、ウイトコ社、テネシー州メンフィスから入手できる)と共に乾式混合し、次いで試験するために触媒ポンベに移した。

10

【0086】

例11

(C_3H_6)Si(C_5H_4)(C_5Me_4)ZrF $_2$ のための触媒の製造

1609mlの30%MAOトルエン溶液(アルペマルレ社、ルイジアナ州バートン・ルージュより入手できる)を、加熱兼冷却用ジャケット及び中心オーガー型シャフトを有する螺旋リボン型ブレンダーを備えた2ガロンの反応容器に添加した。反応容器に2200mlのトルエンを添加した。19.4gの(C_3H_6)Si(C_5H_4)(C_5Me_4)ZrF $_2$ を250mlのトルエンに加えてなる懸濁液を反応容器にカニユーレにより移した。追加の200mlのトルエンを使用してメタロセン化合物懸濁液が入っているピンをすすいだ。反応混合物を155°F(68.3)に加熱し、1時間攪拌した。反応混合物を大きいガラスフラスコに移し、500gのシリカゲルを混合しながら添加した。2回の追加分のシリカゲル(それぞれ250g)を反応混合物に添加した。担持された触媒を元の反応容器に攪拌しながら添加して戻し、30.2gのAS-990を286mlのトルエンに加えたものを添加した。(AS-990はICIスペシャリティ-ズ社、デラウェア州ウィルミントンからケマミンAS-990として入手できる(N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)オクタデシルアミン($C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2OH)_2$))である)。触媒を120(49)で N_2 パージによりさらさらになるまで乾燥した。乾燥した触媒をドライボックスにおいて2.5重量%のステアリン酸アルミニウムAlSt#22(AlSt#22は($CH_3(CH_2)_{16}COO$)) $_2Al-OH$ であり、ウイトコ社、テネシー州メンフィスから入手できる)と共に乾式混合し、次いで試験するために触媒ポンベに移した。

20

30

【0087】

例12

(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrCl $_2$ のための触媒の製造

1609mlの30%MAOトルエン溶液(アルペマルレ社、ルイジアナ州バートン・ルージュより入手できる)を、加熱兼冷却用ジャケット及び中心オーガー型シャフトを有する螺旋リボン型ブレンダーを備えた2ガロンの反応容器に添加した。反応容器に2200mlのトルエンを添加した。22.04gの(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrCl $_2$ を250mlのトルエンに加えてなる懸濁液を反応容器にカニユーレにより移した。追加の200mlのトルエンを使用してメタロセン化合物懸濁液が入っているピンをすすいだ。反応混合物を155°F(68.3)に加熱し、1時間攪拌した。反応混合物を大きいガラスフラスコに移し、500gのシリカゲルを混合しながら添加した。2回の追加分のシリカゲル(それぞれ250g)を反応混合物に添加した。担持された触媒を元の反応容器に攪拌しながら添加して戻し、30.2gのAS-990を286mlのトルエンに加えたものを添加した。(AS-990はICIスペシャリティ-ズ社、デラウェア州ウィルミントンからケマミンAS-990として入手できる(N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)オクタデシルアミン($C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2OH)_2$))である)。触媒を120(49)で N_2 パージによりさらさらになるまで乾燥した。乾燥した触媒をドライボックスにおいて2.5重量%のステアリン酸アルミニウムAlSt#22(AlSt#22は($CH_3(CH_2)_{16}COO$)) $_2Al-OH$ であり、ウイトコ社、テネシー

40

50

州メンフィスから入手できる)と共に乾式混合し、次いで試験するために触媒ポンベに移した。

【0088】

例14

例10～例13のための重合

次いで、上記の例の触媒系を、公称18in(45.7cm)であり、内径が16.5in(41.9cm)のスケジュール60反応器よりなる連続気相流動床反応器において試験した。流動床は重合体の顆粒から作られる。エチレン及び水素のガス状供給流れを液状共単量体と共に混合用T型配置において混合し、反応器の床の下の再循環ガス管路に導入した。1-ヘキセンを共単量体として使用した。エチレン、水素及び共単量体の個々の流量は固定された組成目標を維持するように制御した。エチレンの濃度は一定のエチレン分圧を維持するように制御した。水素は一定の水素対エチレンモル比を維持するように制御した。ガスの全ての濃度は、再循環ガス流れ中に比較的一定の組成を確保するようにオンラインガスクロマトグラフィーにより測定した。触媒系は、精製窒素を担体として使用して流動床に直接注入した。その流量は、一定の生産速度を維持するように調節した。成長している重合体粒子の反応性の床は、反応帯域への補給用供給物及び再循環ガスの連続の流れにより流動状態に保持される。これを達成するのに1～3ft/秒(31～91cm/秒)の表面ガス速度を使用した。反応器は300psig(2069kPa)の全圧力で操作した。一定の反応器温度を維持するために、再循環ガスの温度は、重合に起因する発熱速度のどんな変化にも適応するように連続的に上下に調節する。流動床は、粒状生成物の生成速度に等しい速度で床の一部分を取出すことによって一定の高さに保持した。生成物は一連の弁により固定された容積の室に半連続的に取出され、後者の室は同時に反応器と通気される。これは生成物の非常に効率的な取り出しと同時に反応器への未反応ガスの大部分の再循環を可能にさせる。この生成物は連行された炭化水素を除去するためにパージされ、どんな微量の残留触媒も失活させるために加湿窒素の小さい流れにより処理される。

10

20

【0089】

上記の例の触媒系を利用するそれぞれの重合のための重合条件並びに結果を表1に示す。例11及び13の触媒系は、例11A及び例13Aとして2回実験した。重合条件及び結果を表2に示す。

30

【0090】

【表2】

表 2

可変因子	例 11	例 11 A	例 12	例 13	例 13 A
温度 (°F)(°C)	185 (85)	185 (85)	185 (85)	185 (85)	185 (85)
圧力 (psi)(kPa)	300 (2069)	300 (2069)	300 (2069)	300 (2069)	300 (2069)
C ₂ 分圧 (psia) (kPa)	220.4 (1520)	220.3 (1520)	219.5 (1514)	220.5 (1521)	220.7 (1522)
エチレン (モル%)	70	70	69.8	70.1	70.1
水素 (モルppm)	874.1	1628.6	1508.3	1671.7	1429.4
水素/エチレン 濃度比	12.48	23.3	21.6	23.86	20.38
ヘキセン (モル%)	0.77	0.81	1.43	1.68	1.73
ヘキセン/エチレン 濃度比	0.0111	0.0115	0.0205	0.0240	0.0247
床の重量 (lbs)(Kg)	297.3 (135)	296.9 (135)	272.2 (124)	294.6 (134)	270.8 (123)
滞留時間 (hrs)	3.39	4.39	4.61	4.55	5.24
ガス速度 (ft/sec) (cm/sec)	2.25 (68.6)	2.25 (68.6)	2.25 (68.6)	2.25 (68.6)	2.25 (68.6)
生産速度 (lbs/hr) (Kg/Hr)	88.2 (40)	67.8 (31)	59.7 (27)	64.7 (29)	52.8 (24)
高密度 (g/cc)	0.4658	0.4608	0.4528	0.3879	0.4060
生産性 (g/g) ¹	3613	2834	2061	2428	2083
メルトインデックス(dg/min)(I ₂)	0.79	1.65	0.47	1.18	0.7
メルトインデックス比 (I ₂₁ /I ₂)	40.7	44.4	112.6	83.1	112.58
密度 (g/cc)	0.9223	0.9229	0.9184	0.9216	0.9188

¹ 生産性は触媒 1 g 当たりの生成物の g 数である。

【0091】

重合体のデータ

重合体の性質を下記の試験方法により決定した。

【表3】

性 質	単 位	手 順
メルトインデックス、メルトフロー比	dg/min	ASTM D-1238
密 度	g/cc	ASTM D-1505
曇 り	%	ASTM D-1003
45度での光沢	%	ASTM D-2457
降伏点引張強さ	mPa	ASTM D-882
降伏点伸び	%	ASTM D-882
破断点引張強さ	mPa	ASTM D-882
破断点伸び	%	ASTM D-882
1%割線モジュラス	mPa	ASTM D-882
落槍衝撃	g/μm	ASTM D-1709 (A)
エルメンドルフ引裂抵抗	g/μm	ASTM D-1922
熔融強度	cN	明細書に記載の 通り
組成分布幅指数	%	明細書に記載の 通り

【0092】

重合体とフィルムの性質

本発明の環状架橋メタロセン触媒系を使用して本発明の重合体を製造し、これからフィル

10

20

30

40

50

ムを製造した。使用した環状架橋メタロセン触媒化合物は以下の通りであった。触媒 A は二塩化シクロトリメチレンシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムであり、触媒 B は二塩化シクロテトラメチレンシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムであり、触媒 C は二塩化シクロトリメチレンシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(2-メチルインデニル)ジルコニウムであり、触媒 D は二塩化シクロトリメチレンシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムであり、触媒 E は塩化シクロトリメチレンシリルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムであり、触媒 F は二塩化シクロトリメチレンシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムである。これらは全て例 2 に記載のように製造した。次いで、触媒 A ~ F を例 9 及び 14 に記載のものと類似の気相重合方法で重合させてエチレン / 1 - ヘキセン共重合体を製造した。

10

【0093】

表 3 は、本発明の触媒を例 14 に記載のものと類似の気相重合方法で使用してエチレン / 1 - ヘキセン共重合体を製造したときに得られたデータを含む。後記の表 3 A は、例 14 ~ 18 において表 3 に記載した重合体についてのフィルムを示す。

表 4 は、本発明の触媒を例 9 に記載のものと類似の気相重合方法で使用してエチレン / 1 - ヘキセン共重合体を製造したときに得られたデータを含む。

【0094】**【表 4】**

20

表 3

例	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9	2 0
使用した触媒	C	C	A	A	B	B	B
密度 (g/cc)	0.9196	0.9219	0.9221	0.9175	0.9178	0.9186	0.9250
マルチインデックス (g/10 min)	0.90	2.06	0.74	0.86	0.92	2.16	1.27
マルチインデックス比 (I_2/I_1)	36	46	100	77	70	58	68
溶解強度 (cN)	6.5	4.4	6.2	5.9	4.0	4.3	4.4
溶解ピーク							
1 st M.P. (°C)	119.5	119.7	109.70	106.2	118.7	120.03	121.20
2 nd M.P. (°C)	108.0	107.4	120.93	117.3	104.8	110.96	110.75
Mn	23,600	15,500	20,500	23,300	23,000	19,500	23,300
Mw	128,400	127,200	104,400	124,100	116,800	91,700	117,700
Mz	401,900	449,900	335,900	400,500	414,200	308,400	407,300
Mw/Mn	5.4	8.2	5.1	5.3	5.1	4.7	5.1
Mz/Mw	3.1	3.5	3.2	3.2	3.5	3.4	3.5
CDBI	75.5	69.0	73.9	78.4	62.6	57.2	76.3
SCB (1000 °C)	13.4	15.8	15.2	15.8	16.3	17.3	12.1

【 0 0 9 5 】

【 表 5 】

10

20

30

表 3 A
 吹込ファイバの性質
 (2.5Bur、ダイカッブ及びダイ温度の設定)

例	14A	15A	16A	17A	18A
ゲージ (mil)	2.2	1.1	2.1	2.1	4.2
1%割線モジュラス (psi)	-MD 38100 -TD 45760	38520 48030	36800 45060	32150 39700	34980 38800
降伏点引張強さ (psi)	-MD 1515 -TD 1748	1698 2023	1550 1635	1394 1519	1401 1453
降伏点伸び (%)	-MD 5.9 -TD 5.9	5.7 5.8	5.9 5.7	6.2 6.1	6.4 6.2
破断点引張強さ (psi)	-MD 6268 -TD 6420	5196 5286	4586 3884	4863 4748	4258 4276
破断点伸び (%)	-MD 594 -TD 652	508 615	507 576	543 620	592 650
エルメントルフ引裂抵抗 (g/mil)	-MD 123 -TD 338	40 326	59 347	98 281	182 317
2.6in落橋衝撃 (g/mil)	172	112	98	145	132
震り (%)	21.6	32.1	15.3	16.3	8.9
光沢 (%)	26	18	40	36	62

【 0 0 9 6 】

【 表 6 】

10

20

30

表 4

例	使用した触媒	密度 (g/cm ³)	MI (g/10 min)	MIR (I-217-2)	M. S. (cN)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	第一温度 (°C)	第二温度 (°C)	CDBI	SCB (1000 C)
21	A	0.9232	1.45	76	5.5	15,200	92,100	303,500	6.1	3.3	112.8	120.8	81.7	14.9
22	A	0.9211	1.58	78	4.9	13,100	88,100	325,500	6.57	3.78	108.4	118.2	82.1	16.6
23	A	0.9215	0.89	64	8.5	19,000	104,100	358,700	5.48	3.45	105.8	120.0	80.7	16.0
24	A	0.9188	0.52	119	7.0	21,800	107,500	321,200	4.91	2.99	119.9	109.0	61.2	17.5
25	A	0.9122	0.38	120	7.8	22,700	114,500	353,400	5.04	3.09	119.2	107.7	49.9	20.9
26	A	0.9249	1.89	56	5.7	24,400	96,600	329,300	3.98	3.41	113.7	8	58.5	12.3
27	D	0.9221	0.92	79	5.7	5,140	116,500	433,100	23.05	3.65	117.4	103.4	74.3	17.5
28	B	0.9209	0.98	95	5.8	12,300	101,400	385,500	8.24	3.90	107.3	118.1	81.7	16.2
29	B	0.9126	1.51	63	5.5	15,800	91,700	319,300	5.77	3.48	101.2	110.4	82.0	18.6
30	B	0.9206	0.82	77	7.7	20,700	112,800	383,800	5.45	3.40	107.4	119.4	82.1	15.4
31	E	0.9220	1.04	44	17.3	5,570	140,500	2,072,000	25.22	14.75	121.0	104.7	58.1	17.0
32	F	0.9228	0.54	174	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

【 0 0 9 7 】

例 3 3 ~ 4 2

触媒の製造

アルモキサンをトルエン中で遷移金属錯体と一緒にして先駆物質溶液を形成させる。多孔質担体を、物質がもはや動かなくなるまで激しく攪拌しながら添加する。この時点で残った担体を添加し、混合物をスパチュラにより完全に均質化させる。先駆物質溶液の総容積は、担体の細孔容積よりも大きく、細孔容積の約 100% ~ 200% であるが、ゲル化点に達するには又はスラリーを形成させるには十分ではない。溶媒を真空下に周囲温度で約 12 ~ 16 時間除去する。触媒の製造を表 5 に要約する。触媒の混合物は、適当な担持触媒成分をガラス容器に秤量し、この混合物を均質になるまで振盪させることによって製造する。

使用したアルモキサンは、アルベマルレ社、ルイジアナ州パートン・ルージュより入手できる 30% メチルアルモキサン (MAO) トルエン溶液である。シリカは、N₂ 雰囲気下に 600 °C に 3 時間予め加熱した MS948 (1.6 cc/g の PV (PV は細孔容積)、ダビソンケミカル社) である。トルエンは空気及び水分を含まず、モレキュラーシーブ

10

20

30

40

50

上で貯蔵する。表5はこれらの触媒の合成に対しての情報を含む。

【0098】

【表7】

表5

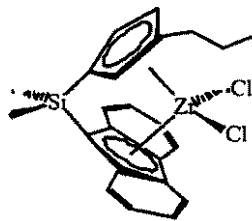
例	使用した触媒	触媒 (mg)	触媒 (μ モル)	MAO (g)	トルエン (g)	SiO ₂ (g)	TM+ μ モル/g担体	P.V. soln.*
33	TM-1	859	1750	41.3	59.0	40.0	43.8	1.6
34	TM-1	800	1630	38.4	39.0	30.0	54.3	1.6
35	TM-1	495	1010	23.4	82.2	45.0	22.4	1.6
36	TM-1	1060	2160	51.0	52.3	40.0	54.0	1.6
37	TM-2	827	1750	41.3	59.0	40.0	43.8	1.6
38	TM-2	770	1630	38.4	39.0	30.0	54.3	1.6
39	TM-2	161	340	7.87	27.4	15.0	22.7	1.6
40	TM-3	900	2160	51.0	52.3	40.0	54.0	1.6
41	TM-4	930	2160	51.0	52.3	40.0	54.0	1.6
42	TM-5	1040	2160	51.2	52.2	40.0	54.0	1.6

* P.V. soln. = 総先駆物質溶液の容積対担体の細孔容積 (cc/g) の比

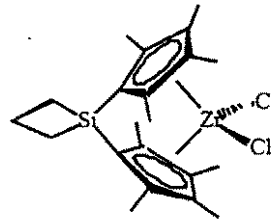
+ TM = 遷移金属 (Zr)

【0099】

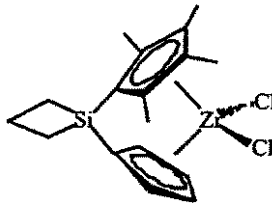
【化2】



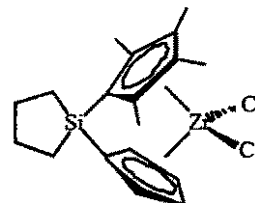
TM-1
 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_8)(3\text{-Pr-C}_5\text{H}_3)]\text{ZrCl}_2$



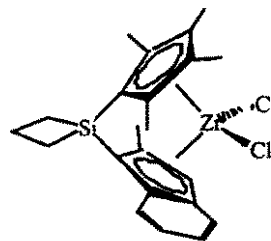
TM-2
 $[(\text{C}_3\text{H}_6)\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]\text{ZrCl}_2$



TM-3
 $[(\text{C}_3\text{H}_6)\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)]\text{ZrCl}_2$



TM-4
 $[(\text{C}_4\text{H}_8)\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)]\text{ZrCl}$



TM-5
 $[(\text{C}_3\text{H}_6)\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(2\text{-Me-C}_6\text{H}_5)]\text{ZrCl}_2$

【 0 1 0 0 】

例 4 3 ~ 4 8

重合方法：連続流動床気相重合

連続サイクル式流動床気相重合反応器を重合研究のために使用し、結果を表 6 及び 7 に要約する。反応器は、温度及び圧力の制御のための器具、触媒及びガス供給物の注入のための器具、単量体供給物及びガス供給物をモニターし制御するための GC 分析器、重合体試料を採取し収集するための器具を備える。反応器は、反応器頂部で 10 in まで増大する 6 in の直径の床部分からなる。ガスは穴あき分配板に入って床の内容物を流動化させ、重合体は反応器頂部で排出させる。反応器及び生成物が安定化したならば、床を数回転倒させた後に重合体試料を収集する。重合は触媒混合物の存在下に実施したが、触媒は表 5 に記載した通りである。

結果を表 6 に示す。

【 0 1 0 1 】

【表 8】

10

20

30

40

表 6

例	43	44	45	46	47	48
Cat A (表5からの例NO)	33	34	35	36	36	36
Wt.% Cat A	40	50	60	37	30	28
Cat B (表5からの例NO)	37	38	39	40	41	42
Wt.% Cat B	60	50	40	63	70	72
温度 (°F) (°C)	175 (79.4)	175 (79.4)	175 (79.4)	175 (79.4)	175 (79.4)	175 (79.4)
圧力 (psi) (kPa)	300 (2067)	300 (2067)	300 (2067)	300 (2067)	300 (2067)	300 (2067)
エチレン (モル%)	35.1	35.0	35.0	34.9	34.9	35.0
水素 (モル ppm)	745	482	592	662	506	710
水素/エチレン 濃度比	21.3	13.8	16.9	18.9	14.5	20.3
ヘキセン (モル%)	0.59	0.40	0.45	0.25	0.25	0.24
ヘキセン/エチレン 濃度比	0.017	0.011	0.013	0.007	0.007	0.007
床の重量 (g)	1967	1937	1905	1926	1911	1885
滞留時間 (hrs)	4.4	4.7	5.0	5.8	4.8	4.0
生産性 ¹ (g/g)	1334	2182	367	960	887	860
ガス速度 (ft/sec) (cm/sec)	1.52 (46.3)	1.57 (47.9)	1.60 (49.0)	1.63 (49.7)	1.61 (49.1)	1.56 (47.5)
生産速度 (g/hr)	448	413	382	333	402	471
嵩密度 (g/cc)	0.3763	Not Meas.	Not Meas.	0.3965	0.4083	0.4569

¹ 生産性は触媒 1 g 当たりの生成物の g 数である。

【 0 1 0 2 】

【 表 9 】

表 7

例	43	44	45	46	47	48
勾配密度 (g/cc)	0.919	0.925	0.922	0.920	0.919	0.920
マルチインテックス (g/10分)	1.18	1.22	0.86	0.88	0.65	1.17
マルチインテックス比 (I_{21}/I_2)	48	42	35	41	45	46
溶解強度 (cN)	9.1	9.1	14.1	11.6	12.2	9.1
1 st M.P. (°C)	120.7	122.6	122.1	119.1	106.0	121.6
2 nd M.P. (°C)	114.0	n/a	n/a	105.3	118.6	109.1
Mn	18,400	18,700	25,900	10,700	7,400	5,820
Mw	97,400	94,100	103,300	122,200	122,300	122,400
Mz	296,900	257,300	267,200	411,300	395,100	443,600
Mw/Mn	5.3	5.0	4.0	11.4	16.5	21.0
Mz/Mw	3.0	2.7	2.6	3.4	3.2	3.6
CDBI	41.9	46.3	43.7	64.4	69.9	64.8
SCB ¹	17.7	18.2	15.3	16.9	16.5	17.1

¹ 成素原千100個当たりの短鎖分岐数

【0103】

本発明を特定の具体例を参照して説明し例示したが、当業者には、本発明が必ずしもここに例示していない変形例にかなうことを理解するであろう。例えば、本発明の環状架橋メタロセン触媒化合物が1種以上の非環状の架橋メタロセン触媒化合物と併用できることが意図される。また、本発明の方法が連続反応器の重合方法で使用できることが意図される。例えば、担持された環状架橋メタロセン触媒化合物が一つの反応器で使用され、非環状の架橋又は非架橋メタロセン触媒化合物が他の反応器で使用され、またその逆が実施される。この理由から、本発明の範囲を決定するためには専ら特許請求の範囲を参照するべきである。

フロントページの続き

(72)発明者 チンタイ ルー
アメリカ合衆国 77062 テキサス、ヒューストン、レッドウッド ベンド トレイル 14
938

(72)発明者 フィリップ ティー・マツナガ
アメリカ合衆国 77059 テキサス、ヒューストン、ヘザーデイル ドライブ 16403

審査官 中川 淳子

(56)参考文献 特開平11-189617(JP,A)
特開平08-239416(JP,A)
特開平03-021607(JP,A)
特開平02-076887(JP,A)
PCT/JP99/04146(国際公開第00/08035号パンフレット)
You-Xian Chen, Marvin D.Rausch and James C.W.Chien, (1,3-Propanediyl)silylene-bis(1-in
denyl)dichlorozirconium. Synthesis and polymerization catalysis, Journal of Organomet
allic Chemistry, 1995年, 487/1-2, 29-34
Hendrik J.G. Luttikhedde, Reko P. Leino, et. al., Synthesis and characterization of an
sa-[1,1-bis(inden-1,1-diyl)-1-silacyclopentane]zirconium dichlor, Journal of Organomet
allic Chemistry, 1995年, 486/1-2, 193-198
Petri Lehmus, et.al., Copolymerization of ethene with 1-hexene or 1-hexadecene over et
hylene, dimethylsilylene and 1,4-bu, Macromolecular Chemistry and Physics, 1998年
, 199/9, 1965-1972

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08F 4/64-4/658

CAPLUS(STN)

REGISTRY(STN)