

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3667334号
(P3667334)

(45) 発行日 平成17年7月6日(2005.7.6)

(24) 登録日 平成17年4月15日(2005.4.15)

(51) Int.C1.⁷

F 1

C08F 4/658

C08F 4/658

C08F 210/00

C08F 210/00 510

請求項の数 14 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平7-514526
 (86) (22) 出願日 平成6年11月14日(1994.11.14)
 (65) 公表番号 特表平9-505342
 (43) 公表日 平成9年5月27日(1997.5.27)
 (86) 國際出願番号 PCT/US1994/013053
 (87) 國際公開番号 WO1995/013873
 (87) 國際公開日 平成7年5月26日(1995.5.26)
 審査請求日 平成13年11月14日(2001.11.14)
 (31) 優先権主張番号 151,666
 (32) 優先日 平成5年11月15日(1993.11.15)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者
 モービル・オイル・コーポレーション
 アメリカ合衆国ヴァージニア州22037
 -0001, フェアファックス, ギャロウ
 ズ・ロード 3225
 (74) 代理人
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人
 弁理士 今井 庄亮
 (74) 代理人
 弁理士 増井 忠式
 (74) 代理人
 弁理士 栗田 忠彦
 (74) 代理人
 弁理士 小林 泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エチレン共重合用触媒組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒先駆体、およびこの触媒先駆体を活性化するトリアルキルアルミニウム助触媒を含んでなる、エチレンと炭素原子4~10個のアルファオレフィンとを共重合するための触媒組成物であって、先駆体が、

(i) シリカ1g当たり0.4~0.9ミリモルのOH基を有するシリカ；

(ii) Mg:OHのモル比が1.0~1.8となる量で存在する、式R_mMgR'_n(式中、各RおよびR'は炭素原子2~10個のアルキル基であり、m+nはマグネシウムの原子価に等しい)のジアルキルマグネシウム化合物；

(iii) テトラアルキルオルトシリケート：Mgのモル比が0.4~1.0となる量のテトラアルキルオルトシリケート(アルキル基は2~6個の炭素原子を含む)；並びに

(iv) Ti:Mgのモル比が0.7~1.4となる量のTiCl₄を含んで成ることを改良点とし、そして触媒先駆体のK値が0.4未満であり、KはK=[Ti]/([Mg]+4[S_i])として定義され、式中、[Ti]はTiCl₄によってもたらされるチタン金属濃度であり、[Mg]は上記ジアルキルマグネシウム化合物によってもたらされるマグネシウム金属濃度であり、[S_i]は上記テトラアルキルオルトシリケートによってもたらされる珪素濃度である、

上記の触媒組成物。

【請求項2】

ジアルキルマグネシウム化合物がジブチルマグネシウムである、請求項1に記載の触媒。

10

20

【請求項 3】

テトラアルキルオルトシリケートがテトラエチルオルトシリケートまたはテトラブチルオルトシリケートである、請求項 1 または 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

助触媒がトリエチルアルミニウムである、請求項 1、2 または 3 に記載の触媒。

【請求項 5】

K 値が 0.23 ~ 0.31 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 6】

テトラアルキルオルトシリケート : Mg のモル比が 0.5 ~ 0.8 である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の触媒。 10

【請求項 7】

エチレンと炭素原子 4 ~ 10 個のアルファオレフィンとを共重合するための触媒組成物のための触媒先駆体を形成する方法であって、

(a) 非極性溶媒中のシリカのスラリーを与えること、ここでシリカは、シリカ 1 g 当たり 0.4 ~ 0.9 ミリモルの OH 基を有するものであり；

(b) 上記シリカを、式 $R_m Mg R'_n$ (式中、各 R および R' は炭素原子 4 ~ 10 個のアルキル基であり、m + n はマグネシウムの原子価に等しい) のジアルキルマグネシウム化合物と、Mg : OH のモル比が 1.0 ~ 1.8 となる量で接触させて、上記シリカを含浸させ、そして工程 (b) の生成物を形成すること；

(c) 上記工程 (b) の生成物に、テトラアルキルオルトシリケート (アルキル基は 2 ~ 6 個の炭素原子を有する) を、テトラアルキルオルトシリケート : Mg のモル比が 0.4 ~ 1.0 となる量で加えて、工程 (c) の生成物を形成すること；並びに 20

(d) 上記工程 (c) の生成物を $TiCl_4$ と、 $Ti : Mg$ のモル比が 0.7 ~ 1.4 となる量で接触させて、K 値が 0.4 未満の上記触媒先駆体を形成すること、ここで、K は $K = [Ti] / ([Mg] + 4[Si])$ として定義され、式中、 $[Ti]$ は $TiCl_4$ によってもたらされるチタン金属濃度であり、 $[Mg]$ は上記ジアルキルマグネシウム化合物によつてもたらされるマグネシウム金属濃度であり、 $[Si]$ は上記テトラアルキルオルトシリケートによってもたらされる珪素濃度である

を含んでなる上記の方法。 30

【請求項 8】

ジアルキルマグネシウム化合物がジブチルマグネシウムである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

テトラアルキルオルトシリケートがテトラエチルオルトシリケートまたはテトラブチルオルトシリケートである、請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】

助触媒がトリエチルアルミニウムである、請求項 7、8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

K 値が 0.23 ~ 0.31 である、請求項 7 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

テトラアルキルオルトシリケート : Mg のモル比が 0.5 ~ 0.8 である、請求項 7 ~ 1 40 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

工程 (a) ~ (d) を 40 ~ 65 の温度で行う、請求項 7 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

エチレンと炭素原子 4 ~ 10 個のアルファオレフィンとを、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項で定義した触媒の存在下で重合することを含んでなる、エチレンの共重合体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、エチレンの共重合用触媒組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、以後 50

“LLDPE”と呼ぶエチレンの線状低密度共重合体の製造方法に関する。

LLDPE重合体は、ポリエチレンの単独重合体のような他のポリエチレン重合体とは区別される性質を有する。これらの性質のうちのあるものはU.S.-A-4076698に記載されている。

LLDPE重合体を加工して射出成形品にするとき、そのような製品がそりまたは収縮に影響されにくいことを確実なものにすることが重要である；そりまたは収縮の程度は、樹脂の分子量分布から推測することができる。分子量分布が比較的狭い樹脂は、そりまたは収縮が極めて少ない射出成形品となる。逆に、分子量分布が比較的広い樹脂は、そつたりまたは収縮する可能性がより大きな射出成形品となる。

樹脂の分子量分布の尺度の1つはメルトフロー比(MFR)であり、これは与えられた樹脂の高荷重メルトイントインデックス(HLMIまたは I_{21})対メルトイントインデックス(I_2)の比である。MFRはここでは、高荷重メルトイントインデックス(HLMIまたは I_{21})対メルトイントインデックス(I_2)の比として定義する。

メルトフロー比は重合体の分子量分布を示すものと考えられており、値が大きいほど、分子量分布は広い。比較的低いMFR値、例えば約20～約50の樹脂は比較的狭い分子量分布を有する。さらに、そのように比較的低いMFR値を有するLLDPE樹脂は、高いMFR値を有する樹脂よりも良好な強度特性のフィルムを生じる。

比較することにより、重合体の分子量自体は、例えば水素を用いることにより、公知の方法で調整しうる。本発明により製造される触媒を用いると、重合を比較的低い温度、例えば約30～約105で行うとき、分子量を水素で適宜調整しうる。この分子量調整は、20 製造される重合体のメルトイントインデックス(I_2)の測定可能な明確な変化によって証明しうる。

エチレンおよびアルファ-オレフィンの共重合用触媒組成物の別の重要な性質は、エチレンと高級アルファ-オレフィン、例えば C_3 - C_{10} アルファ-オレフィンとを効果的に共重合させて、低密度の樹脂を生成する能力である。そのような樹脂は重要な利点を有し、例えば、これらは優れた物理的性質を有し、従って、より高い密度の類似の樹脂から製造されるフィルムよりも、引き裂きおよび穴あきに対する抵抗力がかなり強いポリエチレンの製造に用いられる。触媒組成物のこの性質は“高級アルファ-オレフィン組み込み特性”と呼ばれ、一定の密度を有するエチレンと高級アルファ-オレフィンとの共重合体を製造する重合法、例えば流動床反応器法において必要な高級アルファ-オレフィン(例えば、ブテン、ヘキセンまたはオクテン)の量を測定することによって通常判定される。一定の密度を有する樹脂の製造に必要な高級アルファ-オレフィンの量を減じることによって、製造速度を速めることができ、それによってそのような共重合体の製造コストを下げることができる。

良好な高級アルファ-オレフィン組み込み特性を有する触媒は、高い値の高級アルファ-オレフィン組み込みファクターを有すると考えられる。流動床反応器の高級アルファ-オレフィンの濃度が比較的高いと、例えば樹脂の粘着性によって、流動化が不十分となるので、高級アルファ-オレフィン組み込みファクターが高い値であることは、気相流動床法において特に重要である。従って、そのような問題を避けるために、製造速度を大幅に下げなければならない。それ故、比較的高いアルファ-オレフィン組み込みファクター値を有する触媒組成物はこれらの問題を回避するものであり、より好ましいものである。

本発明の目的は、分子量分布が比較的狭い(低MFR値)低密度エチレン共重合体を製造することができる触媒組成物を提供することである。

本発明の1つの態様は、触媒先駆体、およびこの触媒先駆体を活性化するトリアルキルアルミニウム助触媒を含んでなる、エチレンと炭素原子3～10個のアルファ-オレフィンとを共重合するための触媒組成物であって、先駆体が、

(i) シリカ1g当たり0.4～0.9ミリモルのOH基を有するシリカ；

(ii) Mg:OHのモル比が1.0～1.8となる量で存在する式 R_mMgR_n (式中、各RおよびRは炭素原子4～10個のアルキル基であり、m+nはマグネシウムの原子価に等しい)のジアルキルマグネシウム化合物；

10

20

30

40

50

(i i i) テトラアルキルオルトシリケート: Mg のモル比が 0.50 ~ 0.80 となる量のテトラアルキルオルトシリケート (アルキル基は 2 ~ 6 個の炭素原子を含む) ; 並びに

(i v) Ti : Mg のモル比が 0.7 ~ 1.4 となる量の $TiCl_4$ を含んで成ることを改良点とし、そして触媒先駆体の K 値が 0.4 未満であり、K は $K = [Ti] / ([Mg] + 4[Si])$ として定義され、式中、[Ti] は $TiCl_4$ によってもたらされるチタン金属濃度であり、[Mg] は上記ジアルキルマグネシウム化合物によってもたらされるマグネシウム金属濃度であり、[Si] は上記テトラアルキルオルトシリケートによってもたらされる濃度である、

上記の触媒組成物を提供するものである。

10

好ましくは、ジアルキルマグネシウム化合物はジブチルマグネシウムである。

好ましくは、テトラアルキルオルトシリケートはテトラエチルオルトシリケートまたはテトラブチルオルトシリケートである。式 $R^1_x Si R^2_y$ のシラン化合物において、Si は珪素原子であり ; x は 1、2、3 または 4 であり、y は 0、1、2 または 3 であり、但し、 $x + y$ は 4 であり ; R^1 は $R_w - O -$ (式中、O は酸素原子であり、 R_w は炭素原子 1 ~ 10 個のヒドロカルビル基であり ; R^2 はハロゲン原子、好ましくは塩素、または炭素原子 1 ~ 10 個のヒドロカルビル基、または水素原子である) である。

助触媒は好ましくはトリエチルアルミニウムである。K 値が 0.23 ~ 0.31 であるのが好ましい。

本発明の別の態様は、触媒先駆体を形成する方法であって、

20

(a) 非極性溶媒中のシリカのスラリーを与えること、ここでシリカは、シリカ 1 g 当たり 0.4 ~ 0.9 ミリモルの OH 基を有するものである；

(b) 上記シリカを、式 $R_m Mg R_n$ (式中、各 R および R は炭素原子 4 ~ 10 個のアルキル基であり、m + n はマグネシウムの原子価に等しい) のジアルキルマグネシウム化合物と、Mg : OH のモル比が 1.0 ~ 1.8 となる量で接触させて、上記シリカを含浸させ、そして工程 (b) の生成物を形成すること；

(c) 上記工程 (b) の生成物に、テトラアルキルオルトシリケート (アルキル基は 2 ~ 6 個の炭素原子を有する) を、テトラアルキルオルトシリケート : Mg のモル比が 0.50 ~ 0.80 となる量で加えて、工程 (c) の生成物を形成すること；並びに

(d) 上記工程 (c) の生成物を $TiCl_4$ と、Ti : Mg のモル比が 0.7 ~ 1.4 となる量で接触させて、K 値が 0.4 未満の上記触媒先駆体を形成すること、ここで、K は $K = [Ti] / ([Mg] + 4[Si])$ として定義され、式中、[Ti] は $TiCl_4$ によってもたらされるチタン金属濃度であり、[Mg] は上記ジアルキルマグネシウム化合物によってもたらされるマグネシウム金属濃度であり、[Si] は上記テトラアルキルオルトシリケートによってもたらされる濃度である

を含んでなる上記の方法を提供するものである。

30

工程 (a) - (d) は 40 ~ 65 で行うのが好ましい。

本発明の触媒は、シラン化合物を用いずに製造される類似の触媒組成物よりも、アルファ - オレフィンの重合における生産性がかなり高く、高級コモノマー (すなわち、 $C_3 - C_1$ アルファ - オレフィン) 組み込み特性を大幅に改良する。この触媒はまた、分子量分布が比較的狭い低密度重合体を生成する。

40

ここで本発明をさらに詳しく説明する。

好ましい態様では、適当な支持体を反応性マグネシウムで含浸し、この支持された反応性マグネシウムを 4 価のチタン (すなわち、+ 4 の原子価状態のチタン) と液体媒質中で反応させることによって、チタンを支持体上に組み込む。未反応チタンはこの液体媒質に可溶性であり、反応したチタンおよび支持された反応性マグネシウムはこの液体媒質に不溶性である。

ここで用いるように、材料を担体上に支持するということは、材料 (例えば、マグネシウム化合物および / またはチタン化合物) を担体上に物理的手段によって組み込むことを意味する。従って、支持される材料は担体に必ずしも化学的に結合されている必要はない。

50

本発明の態様により製造される触媒は、それらが製造される方法によって説明しうる。さらに詳しくは、これらの触媒は、そのような触媒を形成するために適当な担体を処理する方法によって説明することができる。

処理しうる適した担体材料には固体の多孔質材料、例えばシリカ、アルミナおよびこれらの組み合わせが含まれる。そのような担体材料の形態は非晶質でも結晶質でもよい。これらの担体は粒子サイズが約0.1～約250ミクロン、好ましくは10～約200ミクロン、最も好ましくは約10～約80ミクロンの粒子の形のものでありうる。好ましくは、担体は球状の粒子の形のもの、例えば噴霧乾燥シリカである。

これらの担体の内部多孔度は $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$ より大きい。これらの担体の比表面積は少なくとも $3\text{ m}^3/\text{g}$ 、好ましくは少なくとも約 $50\text{ m}^3/\text{g}$ 、より好ましくは $150\sim1500\text{ m}^3/\text{g}$ である。10

担体材料を、水に反応性のマグネシウム化合物と接触させる前に、物理的に結合した水を担体材料から除去するのが望ましい。この水の除去は、担体材料を約100℃から状態変化または焼結が生じる温度の上限までの温度に加熱することによって行うことができる。適した温度範囲は、従って、約100℃～約800℃、例えば約150～約650℃である。

担体中にSi-OH基が存在することによって示されるシラノール基は、担体を水に反応性のマグネシウム化合物と接触させると存在しうる。これらのSi-OH基は担体1g当たり0.3ミリモル以上存在してもよい。広義には、担体1g当たり0.3（または0.5）～5ミリモルのOH基が存在してもよい；しかし、好ましい範囲は、担体1g当たり0.3～0.9ミリモルのOH基である。20

担体に存在する過剰のOH基は、担体を、所望の除去を行うのに十分な時間、十分な温度で加熱することによって除去しうる。さらに詳しくは、例えば、比較的少数のOH基は、約150～約250℃で十分に加熱することによって除去することができ、一方、比較的多数のOH基は少なくとも500～800℃、特に約550～約650℃で十分に加熱することによって除去しうる。加熱時間は一晩、例えば16時間、または短時間、例えば少なくとも4時間でもよい。

特に好ましい態様では、担体は、第1触媒合成工程でこれを用いる前に、これを窒素または空気で流動化しそして少なくとも約600℃で約4～16時間加熱することによって脱水して、表面ヒドロキシル基濃度を約0.7ミリモル/gにしたシリカである。30

シリカの表面ヒドロキシル濃度は、J. B. ベリおよびA. L. ヘンスレー、ジュニア、J. Phys. Chem.、72(8)、2926(1968)に従って測定しうる。最も好ましい態様のシリカは表面積が広く非晶質のシリカ（表面積=300m³/g；細孔容積1.65cm³/g）であり、これはW. R. グレース アンド カンパニーのデビソン化学部門からデビソン952またはデビソン955の商品名で市販されている材料である。シリカを、窒素または空気で流動化しそして約600℃で約4～16時間加熱することによって脱水すると、表面ヒドロキシル基濃度は約0.72ミリモル/gとなる。加熱は、シリカのような担体にもともと存在するOH基を除去する好ましい手段であるが、化学的手段のような他の除去手段も可能である。例えば、所望の割合のOH基を、ヒドロキシルに反応性のアルミニウム化合物、例えばトリエチルアルミニウムのような化学薬剤と反応させてもよい。40

適した担体材料の他の例はU.S.-A-4173547（特に、第3欄、62行～第5欄、44行）に記載されている。

担体の内部多孔度はS. ブルナウアー、P. エメットおよびE. テーラー、Journal of the American Chemical Society、60、pp. 209-319(1938)に記載のBET法と呼ばれる方法によって測定することができる。担体の比表面積もまた上記のBET法を、British Standards B.S. 4359、第1巻(1969)に記載の標準化法と共に用いることにより測定することができる。

担体材料は非極性溶媒中でスラリーにし、得られるスラリーを少なくとも1種の有機マグ50

ネシウム化合物と接触させる。溶媒中の担体材料のスラリーは、好ましくは攪拌しながら、担体を溶媒に導入し、そして混合物を約25～約100、好ましくは約40～約65に加熱することによって製造する。次に、加熱を上記温度で続けながら、スラリーを上記有機マグネシウム化合物と接触させる。

有機マグネシウム化合物は R_mMgR_n の実験式を有し、式中、RおよびR_nは同じまたは異なるC₂～C₁₂アルキル基、好ましくはC₄～C₁₀アルキル基、より好ましくはC₄～C₈アルキル基であり、最も好ましくはRおよびR_nは共にブチル基であり、mおよびnは各々0、1または2であり、但し、m+nはMgの原子価に等しい。

適した非極性溶媒は、ここで用いる全ての反応体、例えば有機マグネシウム化合物、シラン化合物および遷移金属化合物が少なくともある程度可溶性であり、そして反応温度で液体の物質である。好ましい非極性溶媒はアルカン、例えばイソペンタン、ヘキサン、n-ヘプタン、オクタン、ノナンおよびデカンであるが、シクロアルカン、例えばシクロヘキサン、並びに芳香族化合物、例えばベンゼンおよびエチルベンゼンを含めた他の様々な物質も用いられる。最も好ましい非極性溶媒はイソペンタンである。使用前に、非極性溶媒を、例えばシリカゲルおよび/または分子ふるいを通すパーコレーションによって精製すると、微量の水、酸素、極性化合物および触媒活性に悪影響を及ぼしうる他の物質を除去することができる。

この触媒の合成の最も好ましい態様では、溶液中の過剰の有機マグネシウム化合物は他の合成化学物質および支持体以外の沈殿物と反応するかもしれない、支持体上に付着される（物理的にまたは化学的に）量のみの有機マグネシウム化合物を加えることが重要である。担体乾燥温度は、有機マグネシウム化合物が利用する担体上の部位の数に影響し、乾燥温度が高いほど、部位の数は少なくなる。従って、有機マグネシウム化合物対ヒドロキシル基の正確なモル比は変化する。それ故、これは場合ごとに決定して、確実に、過剰の有機マグネシウム化合物を溶液中に残すことなく支持体上に付着される量のみの有機マグネシウム化合物を溶液に加えなければならない。さらに、有機マグネシウム化合物が支持体上に付着されるモル量は、支持体上のヒドロキシル基のモル含有量より多いと考えられる。

従って、下記のモル比はおおよそのガイドラインにすぎず、この態様における有機マグネシウム化合物の正確な量は、上記の機能的制限によって調整しなければならない。すなわち、支持体上に付着させうる量よりも多い量であってはならない。その量よりも多い量を溶媒に加えると、過剰量はその後に加える試薬と反応して、本発明の触媒の合成に害を及ぼすそして避けなければならない支持体以外の沈殿物を形成する。

支持体上に付着される量を越えない有機マグネシウム化合物の量は、例えば、有機マグネシウム化合物が溶媒中に検出されるまで、スラリーを攪拌しながら、有機マグネシウム化合物を担体のスラリーへ加えることによるよう、どのような一般的な方法で決定してもよい。

例えば、約600で加熱したシリカ担体の場合、スラリーへ加える有機マグネシウム化合物の量は、Mg対固体担体上のヒドロキシル基(OH)のモル比が1:1～4:1、好ましくは1.1:1～2.8:1、より好ましくは1.2:1～1.8:1、最も好ましくは約1.4:1となる量である。有機マグネシウム化合物は非極性溶媒に溶解して溶液を形成し、この溶液から有機マグネシウムが担体上に付着される。

支持体上に付着される量を越える有機マグネシウム化合物を加え、そして例えば濾過および洗浄することによって過剰の有機マグネシウム化合物を除くことも可能である。しかしながら、この方法は、上記の最も好ましい態様ほど望ましい方法ではない。

有機マグネシウム化合物が、例えば1%以下の程度までの、ほんの少し可溶性であるだけならば、反応性部位によって消費される反応性有機マグネシウムは、質量作用効果により未溶解有機マグネシウムがさらに溶解することによって入れ代わることに注目される。

担体上に含浸させるマグネシウム化合物の量は、シラン化合物と、次いで、上記のような方法で触媒的に有効な量のチタンを担体上に組み込むための4価のチタン化合物と反応するのに十分な量にすべきである。有機マグネシウム化合物を含有する液体を担体と接触さ

10

20

30

40

50

せるとき、ミリモルに換算したこの液体中のマグネシウムの量は、担体上に含浸する有機マグネシウム化合物に関して上で述べた量と本質的に同じである。

本発明の触媒組成物の製造に必須の成分は、ヒドロキシリル基を含まないシラン化合物である。上記のシラノール化合物の代わりに、式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ (式中、Rは $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ヒドロカルビル基、好ましくは2~6個の炭素原子のヒドロカルビル基である)のシラン化合物を用いることが可能である。ヒドロカルビル基には1~10個の炭素原子を含有するアルキル、アリール、アリールアルキル、アルケニルおよびアリールアルケニルが含まれる。本発明で用いうる具体的なシラン化合物にはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブロポキシシラン、テトラブロキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シラン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)シランおよびテトラアリルオキシシランが含まれる。

担体材料のおよび有機マグネシウム化合物の溶媒中のスラリーは、シラン化合物の導入前は、約40~約65で維持するのが好ましい。シラン化合物は触媒に、有機マグネシウムを組み込んだ後、好ましくは遷移金属を組み込む前に導入する。スラリーへ加えるシラン化合物の量は、シラン化合物対固体担体上のMgのモル比が約0.40~約1.00、好ましくは約0.50~約0.80、より好ましくは約0.55~約0.75、最も好ましくは約0.66となる量である。

スラリーは、好ましくは、シラン化合物の添加完了後、非極性溶媒に可溶性の少なくとも1種の遷移金属化合物と接触させる。この合成工程は約25~約70、好ましくは約30~約65、最も好ましくは約45~60で行う。好ましい態様では、加える遷移金属化合物の量は、担体上に付着させうる量を越えない。従って、Mg対遷移金属の正確なモル比および遷移金属対担体のヒドロキシリル基の正確なモル比は変化する(例えば担体乾燥温度によって)。それ故、これは場合ごとに決定しなければならない。例えば、約200~約850で加熱したシリカ担体の場合、遷移金属化合物の量は、遷移金属化合物から誘導される遷移金属対担体のヒドロキシリル基のモル比が約1~約2.0、好ましくは約1.3~約2.0となるような量である。遷移金属化合物の量はまた、Mg対遷移金属のモル比が約0.5~約3、好ましくは約1~約2となるような量である。これらのモル比で、約20~約30の比較的低いメルトフロー比値を有する樹脂を生成する触媒組成物が得られると思われる。本発明の触媒は、MFR値が2.7未満、好ましくは2.0より上そして2.7より下のLLDPEの製造を可能にする。これらのLLDPE生成物は優れた落槍衝撃抵抗および高いMDエルメンドルフ引き裂き強さを示す。当業者には公知のように、そのような樹脂は、そりおよび収縮に対して抵抗性を有する高強度フィルムまたは射出成形品の製造に用いることができる。

ここで用いられる適した遷移金属化合物は、フィッシャー サイエンティフィック カンパニーのカタログ No. 5-702-10、1978に発表された元素周期律表第IVA、VA、VIAまたはVIII族の金属の化合物で、非極性溶媒に可溶性のものである。好ましい遷移金属化合物はチタン化合物、好ましくは4価のチタン化合物である。最も好ましいチタン化合物は四塩化チタンである。遷移金属化合物の混合物を用いてもよく、含めうる遷移金属化合物は一般に限定されない。単独で用いうるどのような遷移金属化合物も、他の遷移金属化合物と共に用いうる。

液体媒質中における遷移金属化合物、例えば4価のチタン化合物の反応は、マグネシウム含有固体担体を4価のチタン化合物の溶液中でスラリー化し、そして液体反応媒質を適当な反応温度、例えば標準大気圧での溶媒の還流温度に加熱することによって行う。従って、反応は還流条件下で行う。4価のチタン化合物にとって好ましい溶媒はヘキサンまたはイソペンタンである。

本発明では、本発明の触媒先駆体の成分割合は式 $K = [\text{Ti}] / ([\text{Mg}] + 4[\text{Si}])$ を満たし、ここで、Kは0.4未満、好ましくは0.23~0.31である。Kの値がこの範囲以外であると、樹脂の韌性は低下し、それから加工されるフィルムの強度は下がる。式中の”[Ti]”、”[Mg]”および”[Si]”はそれぞれ、遷移金属化合物、例えば TiCl_4 によってもたらされるTi濃度；有機マグネシウム化合物によっても

10

20

30

40

50

たらされるマグネシウム濃度；およびシラン化合物によってもたらされる珪素濃度である。Kについての式で使用するため、各濃度はミリモル/gシリカ支持体の単位で計算する。

次に、上記の4種の成分から形成される支持触媒先駆体を、適当な活性剤で活性化する。適した活性剤には有機金属化合物が含まれる。好ましくは、活性剤は、炭素原子1～6個、好ましくは1～4個のアルキル基を含むトリアルキルアルミニウム化合物である。さらに好ましくは、活性剤はトリエチルアルミニウムまたはトリメチルアルミニウムである。最も活性な触媒は活性剤トリメチルアルミニウムで形成される。

触媒は、活性剤および触媒先駆体を別々に重合材料に加えることによって、その場で活性化しうる。触媒先駆体と活性剤とを、重合材料に導入する前に、例えば約2時間以下、約10～約80で化合することも可能である。

適当な活性化量の活性剤を用いうる。触媒中のチタンのグラム原子当たりの活性剤のモル数は、例えば1～100であり、5より上であると好ましい。

アルファ-オレフィンは触媒を用いてどのような適当な方法で重合してもよい。そのような方法には、懸濁液中、溶液中または気相中で行う重合が含まれる。気相重合は、攪拌床反応器、特に流動床反応器中で行うような気相重合が好ましい。

重合体の分子量は、好ましくは水素を用いることによる、公知の方法で調整しうる。本発明の触媒を用いると、重合を比較的低い温度、例えば約30～約105で行うとき、分子量を水素で適宜調整しうる。この分子量の調整は、製造される重合体のメルトイソデックス(I_2)の測定可能な明確な変化によって証明しうる。

本発明により製造される触媒は高度に活性であり、製造される触媒は少なくとも約3,000～約10,000g/時間/g触媒/100psi(690KPa)エチレン圧の活性を有する。

本発明により製造される触媒は線状低密度ポリエチレン重合体の製造に特に有用である。そのような低密度ポリエチレン重合体は密度が0.94g/cm³以下、好ましくは0.930g/cm³以下、さらに0.925g/cm³以下である。本発明の特定の態様においては、0.915g/cm³未満、さらに0.900g/cm³以下の密度を得ることも可能である。

線状低密度ポリエチレン重合体の有利な性質についてはU.S.-A-4076698に記載されている。これらの線状低密度ポリエチレン重合体は、エチレンと1種以上のC₃-C₁₀アルファ-オレフィンとの重合体である。従って、2種の単量体単位を有する共重合体、並びに3種の単量体単位を有する三元重合体が可能である。そのような重合体の例はエチレン/1-ブテン共重合体、エチレン/1-ヘキセン共重合体、エチレン/4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン/1-ブテン/1-ヘキセン三元重合体、エチレン/プロピレン/1-ヘキセン三元重合体、およびエチレン/プロピレン/1-ブテン三元重合体である。プロピレンをコモノマーとして用いるとき、得られる線状低密度ポリエチレン重合体は、例えば少なくとも1重量%の重合体に、少なくとも4個の炭素原子を有する、少なくとも1種の他のアルファ-オレフィンコモノマーを有しているのが好ましい。従って、エチレン/プロピレン共重合体は可能であるが、好ましいものではない。

本発明の触媒の存在下で製造される重合体の分子量分布は、MFR値で表すと、密度が約0.900～約0.940g/cm³、 I_2 (メルトイソデックス)が約0.1～約100のLLDPE生成物の場合、約20～30、好ましくは約24～28で一般に変化する。当業者には公知のように、そのようなMFR値は重合体の比較的狭い分子量分布を示す。また当業者に公知のように、そのようなMFR値を有する重合体は射出成形品の冷却時のそりおよび収縮が比較的少ないので、そのようなMFR値は射出成形に特に適した重合体を示すものである。本発明の触媒で製造される重合体のMFR値が比較的低いということは、得られるフィルムが優れた強度特性を有することが予想されるので、これらの各種フィルム製品の製造に適していることも示している。MFRはここでは、高荷重メルトイソデックスの比として定義する。

本発明の触媒によって製造される線状低密度ポリエチレン重合体は少なくとも約80重量

10

20

30

40

50

%のエチレン単位を含んでいるのが好ましい。最も好ましいのは、線状低密度共重合体中に少なくとも2重量%、例えば2~20重量%のアルファ-オレフィンが共重合されているときである。

線状低密度ポリエチレン重合体を製造するための特に望まれる方法は、流動床反応器によるものである。そのような反応器およびこれを操作するための手段についてはU.S.-A-4 0 1 1 3 8 2およびU.A.-A-4 3 0 2 5 6 6に記載されている。本発明の特定の態様により製造される触媒の活性は、そのような流動床反応器中において、例えば密度が0.940 g / cm³未満の、エチレン/1-ヘキセン共重合体である線状低密度ポリエチレン重合体を製造するのに十分なものである。

気相流動床重合に関してU.A.-A-4 3 0 2 5 6 6に記載されているように、重合反応は10、単量体流を、下記の流動床法のような気相法において、実質的に水分、酸素、CO、CO₂およびアセチレンのような触媒毒の不在下、触媒的に有効な量の十分に活性化された触媒と、重合反応を開始するのに十分な温度および圧力にて接触させることによって行うことができる。

共重合体の密度を所望な範囲にするには、十分なアルファ-オレフィンコモノマーをエチレンと共に重合させて、共重合体中のC₃-C₈コモノマーのレベルを1~5モル%にするのが好ましい。この結果を得るために必要なコモノマーの量は、用いる個々のコモノマーによって変わる。

気相触媒重合反応を用いて、1-ヘキセンをエチレン重合体鎖に高い効率で組み込むことができるることを、意外にも見いだした。換言すると、気相反応器における比較的低濃度の1-ヘキセン単量体が、1-ヘキセンの重合体への比較的高効率の組み込みをもたらすことができる。すなわち、気相反応器において1-ヘキセンをエチレン重合体鎖へ15重量%まで、好ましくは4~12重量%組み込んで、密度が0.940 g / cm³の線状低密度ポリエチレンを生成することができる。

もちろん、流動床反応器を重合体粒子の焼結温度より下の温度で操作するのが好ましい。本発明の方法でエチレン共重合体を生成するには、約30~115の操作温度が好ましく、約75~95の温度が最も好ましい。約75~90の温度を用いると、密度が約0.91~0.92 g / cm³の生成物が得られ、約80~100の温度を用いると、密度が約0.92~0.94 g / cm³の生成物が得られ、約90~115の温度を用いると、密度が約0.94~0.96 g / cm³の生成物が得られる。

流動床反応器は約1000 psi (6.8 MPa)までの圧力、好ましくは約150~350 psi (1.0~2.4 MPa)の圧力で操作する。圧力が上がるとガスの単位体積熱容量が高くなるので、そのような範囲内より高い圧力で操作すると熱伝達に好都合である。

ある程度または十分に活性化された触媒は、その消費に等しい速度で床に導入する。床の生産速度は、触媒導入速度によって調整する。生産速度は、触媒導入速度を単に速めることによって上げることができ、触媒導入速度を減じることによって下げることができる。触媒導入速度のいかなる変化でも、反応熱の発生速度が変わるので、再循環ガスの温度は上下に調整して、発熱速度変化を適応させる。これによって確実に床の温度を本質的に一定に維持する。

本発明の高度に活性な支持触媒系は平均粒子サイズが約0.01~0.07 (0.25~1.8 mm)、好ましくは約0.02~0.04 (0.51~1.0 mm)の流動床生成物を生じると思われる。

不活性ガス希釈剤を含むまたは含まないガス状単量体の供給流を、空時収量約2~10ポンド/フィート³・時 (32~160 kg / m³・時) 床容量で反応器へ供給する。

本発明の触媒で製造される樹脂は優れた機械的性質を示す。気相流動床反応器で用いられるトリアルキルアルミニウム活性剤すなわちは助触媒(活性剤および助触媒はここでは置き換えて用いうる)の種類の厳密な違いで、触媒生産性およびヘキサンの組み込みに差があるが、これらの樹脂のフィルムは助触媒の種類に関係なく予想外の韌性および強度を示すので、LLDPE樹脂の優れた機械的性質は先駆体に付随するものである。

10

20

30

40

50

樹脂から製造されるフィルムは予想外の韌性および強度を示す。これらの樹脂のフィルム、例えばLLDPEのフィルムは、バンパリーミキサーで高濃度添加剤パッケージと配合し、2.5(63.5mm)プランプトン押し出し機で標準条件(2:1BUR、430°F[221]、100ミル[2.5mm]ダイギャップ、150ポンド/時[68kg/時])にてフィルムに吹き込み成形することによって製造される。特に、LLDPEのフィルムは、例えば市販の標準的な製品に較べて、予想外の改善された衝撃強さ、落槍衝撃強さおよび高いMDエルメンドルフ引き裂き強さを示す。

特に望ましい性質を有するフィルムは、様々な方法によって上記のエチレン/ヘキセン共重合体で形成しうる。例えば、望ましい吹き込み成形フィルム並びにスロット流延フィルムを形成しうる。

密度が0.916~0.928g/cm³のエチレン/ヘキセン共重合体から形成される吹き込み成形フィルムは、袋構造物に特に望ましい性質を有する。例えば、そのような吹き込み成形フィルムは、満杯に詰め込んで、例えば4フィート(1.2m)の高さから落としても破断に耐えるごみ袋構造物に加工しうる。密度が0.918g/cm³およびメルトイントラックスが1(ASTM D-1238、条件E)のエチレン/ヘキセン共重合体から形成される吹き込み成形フィルムの特定の例、換言すると、本発明の触媒を用いて気相流動床反応器中で形成される吹き込み成形フィルムは、改善された落槍衝撃強さおよび高いMDエルメンドルフ引き裂き強さを有する吹き込み成形フィルムである。

密度が0.916~0.92g/cm³の低密度エチレン/ヘキセン共重合体から形成されるスロット流延フィルムは、パレットストレッチャップとして特に望まれる性質を有する。例えば、そのようなストレッチャップはパレットへの荷重を共に保持し、荷重の移動、低下等のある荷重操作で力を受けたとき、破断に耐える。密度が0.918g/cm³およびメルトイントラックスが1.7(ASTM D-1238、条件E)のエチレン/ヘキセン共重合体から形成されるスロット流延フィルムの特定の例、換言すると、本発明の触媒を用いて気相流動床反応器中で形成されるスロット流延フィルムは、改善されたMDエルメンドルフ引き裂き強さを有する厚み1ミル(25ミクロン)のスロット流延フィルムである。

次の実施例では、本発明の態様で用いうる反応体およびパラメーターの例を示す。

実施例1

実施例A - 触媒先駆体の製造

操作は全て窒素雰囲気下、標準シュレンク法を用いることによって行った。200m1のシュレンクフラスコに、窒素バージ下、600で約16時間、予め乾燥した7.0gのデビソングレード955シリカを置いた。ヘキサン(90m1)をシリカに加えた。ジブチルマグネシウム(7.0ミリモル)を攪拌スラリーに50~55で加え、1時間攪拌し続けた。テトラエチルオルトシリケート(TEOS、4.6ミリモル)をスラリー(50~55)に加え、1時間攪拌し続けた。TiCl₄(7.0ミリモル)を反応フラスコ(50~55)に加え、さらに1時間攪拌し続けた。次に、窒素バージ下、50~55にて、ヘキサンを蒸留によって除去した。収量は10.0gであり、Tiの重量%は3.27であった。

実施例B - 重合

エチレン/1-ヘキセン共重合体を実施例Aの触媒で製造した。一般的な例を以下に示す。

重合

50のゆっくりした窒素バージ下の1.6リットルステンレス鋼オートクレーブを、乾燥ヘプタン(500m1)および1-ヘキセン(250m1)で満たし、3.0ミリモルの助触媒を加えた。反応器を閉じ、攪拌速度を900rpmに増し、内部温度を85に上げた。内圧は水素で12~20psi(83~138KPa)に上げた。エチレンを導入して、全圧を約120psig(929KPa)に維持した。内部温度を80に下げ、エチレン過圧の状態で、10.0~30mgの触媒先駆体を反応器へ導入し、内部温度を85に上げ、そしてこの温度に保った。重合を60分間続け、次にエチレンの供給を

10

20

30

40

50

停止し、反応器を冷却した。ポリエチレンを集め、空気乾燥した。

触媒の生産性、重合体のフローインデックスおよびメルトフロー比 (MFR、 I_{21}/I_2) および重合体中のヘキセンのモル%を以下の表 A に示す。

データから、アルコキシランに基づく触媒は、対照触媒に較べてはるかに活性であることが分かる。

アルコキシランに基づく触媒からの重合体は、ずっと低い MFR 値から証明されるよう に、対照重合体に較べてはるかに狭い分子量分布を有する。

表 A *

シラン 試薬	生産性	フロー インデックス	1-ヘキセン モル%	MFR I_{21}/I_2
ナシ	1830	23.5	2.7	41.5
TEOS	4200	18.5	3.4	25.8
TBOS	6850	21.0	3.3	26.0

* 触媒先駆体は 0.66 ミリモルのシラン試薬 / g シリカを含有していた。

助触媒はトリメチルアルミニウム (TMA) であった。

生産性は g 重合体 / g 触媒 - 時 - 100 psi (690 KPa) エチレンの 単位で示す。

TEOS = テトラエチルオルトシリケート

TBOS = テトラブチルオルトシリケート

実施例 C

シラン試薬の量は、共重合生成物の性質と活性との釣り合いを得る上で重要であると考えられる。これは以下の表 B で証明される。

表 B

データ ポイント	TEOS / g シリカ	ミリモル K 第2欄、55行	MFR	生産性
1	0.44	0.36	30	6500
2	0.55	0.31	28	5750
3	0.66	0.27	26	4200
4	1.32	0.16	25	2600

助触媒は TMA であった。

触媒先駆体は、シリカ 1 g に対して異なる量の TEOS を用いた以外は、実施例 A に従って製造した。

生産性は g 重合体 / g 触媒 - 時 - 100 psi (690 KPa) エチレンの 単位で示す。

データから、低い TEOS レベル (データポイント 1) では、重合体 MFR が高すぎ、活

10

20

30

40

50

性はそれほど許容されるものではない。TEOSレベルが上がるにつれて、MFRは減少するが、活性も減少する。1.32ミリモル/gシリカ（データポイント4）のTEOSレベルで活性は許容されないものとなる。従って、本発明の触媒の場合、TEOSレベルを比較的狭い範囲で調整して、MFRと触媒活性とを釣り合わせる必要がある。TEOS範囲は約0.55～0.90ミリモル/gシリカであり、希少フィルム製品の場合、0.60～0.78が最も好ましい。

実施例D

助触媒のトリイソブチルアルミニウム（TIBA）を本発明の触媒先駆体で試験し、助触媒がTEAL（トリエチルアルミニウム）およびTMA（トリメチルアルミニウム）である触媒作用の結果と比較した。結果は表Cに示す。触媒先駆体は、0.69ミリモルTEOS/gシリカを用いた以外は、実施例Aに従って製造した。重合条件は実施例Bに示す条件である。

表C

助触媒	相対的 生産性	1-ヘキセン モル%	フロー インデックス（I ₂₁ ）
TIBA	0.58	2.45	5.7
TEAL	1.00	2.70	13.7
TMA	1.22	2.95	10.0

データは、触媒先駆体および助触媒TIBAからなる触媒系が、助触媒としてTEALまたはTMAを用いて製造された触媒よりも、活性および1-ヘキセン（2.45モル%）の重合体への組み込みがずっと劣っていることを明示している。助触媒としてのより低い活性と1-ヘキセンおよびTIBAのより乏しい反応性との組み合わせは、LLDPEを製造するための流動床反応器における操作を限定することになる。

表Dでは、先駆体合成温度が生成物のMFRに及ぼす効果を説明する。高温（88）で製造される触媒先駆体は、あまり受け入れられないMFR値の樹脂を生じる。

表D

製造温度（℃）	生成物のMFR（I ₂₁ / I ₂ ）
55	26
88	28

実施例E

異なる量のTEOSをシリカ1g当たりに用いた以外は、実施例Aの条件下で、さらに触媒先駆体を製造し、トリエチルアルミニウムで活性化した。結果は表Eに示す。

表E

触媒	TEOS（ミリモル/gシリカ）
E1	0.44
E2	0.55
E3	0.66
E4	1.32

上記の全ての触媒を実験室規模から大きな規模にしたが、触媒E3のみは、DDIおよびMDエルメンドルフによって測定すると、強化フィルム製品の場合、活性とMFR調整との予想外の組み合わせを示した。

10

20

30

40

50

請求の範囲内で本発明の変更が可能なことは明らかである。

フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 野矢 宏彰

(72)発明者 ミンク, ロバート・アイ

アメリカ合衆国ニュージャージー州07059, ウォーレン, ゲーツ・アベニュー 30エイ

(72)発明者 ノウリン, トーマス・エドワード

アメリカ合衆国ニュージャージー州08512, クランバリー, ペリン・パス 7

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特開昭63-054408 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08F 4/60 - 4/70

EUROPAT(QUESTEL)

WPI/L(QUESTEL)