

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-533512

(P2009-533512A)

(43) 公表日 平成21年9月17日(2009.9.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 2/34 (2006.01)	CO8F 2/34	4J011
CO8F 4/22 (2006.01)	CO8F 4/22	4J015
CO8F 10/00 (2006.01)	CO8F 10/00 510	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-504763 (P2009-504763)	(71) 出願人	504469606 トータル・ペトロケミカルズ・リサーチ・ フェリュイ
(86) (22) 出願日	平成19年4月13日 (2007.4.13)		
(85) 翻訳文提出日	平成20年10月14日 (2008.10.14)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/053651		ベルギー・ビー-7181セネフ (フェリ ユイ)・ゾーヌアンデユストリエルシー
(87) 国際公開番号	W02007/118865	(74) 代理人	100092277 弁理士 越場 隆
(87) 国際公開日	平成19年10月25日 (2007.10.25)		
(31) 優先権主張番号	06112662.9	(74) 代理人	100155446 弁理士 越場 洋
(32) 優先日	平成18年4月13日 (2006.4.13)	(72) 発明者	ボダー, フィリップ ベルギー国 4480 クレルモン スー ユイ リュ オ グランジェ 108
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合プロセスでの静電気帯電を減らす方法

(57) 【要約】

【課題】 気相重合反応装置中に活性化された触媒を注入し、反応装置中にエチレンと任意成分の α -オレフィンモノマーとを注入して、エチレンおよび任意成分のモノマーを (共) 重合してポリエチレン粉体を回収する段階を有する、エチレンの重合またはエチレンと3~10の炭素原子を有する α -オレフィンモノマーとの共重合方法。

【解決手段】 上記の活性化された触媒が下記 (a) ~ (d) の段階から成る方法で作られる： (a) クロム化合物が沈着した担体を用意し、(b) 段階aで得られた生成物を脱水し、(c) 段階b で得られた生成物を少なくとも一種の蒸発したチタンアルコキシド化合物を含む乾燥した不活性ガス雰囲気中でチタン化し、(d) 段階c で得られた生成物を少なくとも500 の温度で活性化する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気相重合反応装置中に活性化された触媒を注入し、反応装置中にエチレンと任意成分の -オレフィンモノマーとを注入して、エチレンおよび任意成分のモノマーを（共）重合してポリエチレン粉体を回収する階段を有する、エチレンの重合またはエチレンと3～10の炭素原子を有する -オレフィンモノマーとの共重合方法において、

上記の活性化された触媒が下記（a）～（d）の段階から成る方法で作られることを特徴とする方法：

- (a) クロム化合物が沈着した担体を用意し、
- (b) 階段（a）で得られた生成物を脱水し、
- (c) 階段（b）で得られた生成物を少なくとも一種の蒸発したチタンアルコキシド化合物を含む乾燥した不活性ガス雰囲気中でチタン化し、
- (d) 階段（c）で得られた生成物を少なくとも500 の温度で活性化する。

10

【請求項 2】

担体がシリカベースの担体である請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

担体がシリカ担体である請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

階段（b）を乾燥した不活性ガス雰囲気中で少なくとも250 の温度で実行する請求項 1～3のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 5】

階段（c）を少なくとも250 の温度で実行する請求項 1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

階段（d）でのチタン化されたクロムベース触媒の賦活を酸化性雰囲気中で500～850の温度で実行する請求項 1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

階段（d）でのチタン化されたクロムベース触媒の賦活を酸化性雰囲気中で525～750の温度で実行する請求項 1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

担体が少なくとも250m²/gで且つ600m²/g以下の比表面積を有する請求項 2～7のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 9】

クロム濃度が、チタン化されたクロムベース触媒の重量を基にして少なくとも0.1重量%で且つ1.0重量%以下である請求項 1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

少なくとも一種のチタンアルコキシド化合物が $R_nTi(OR')_m$ 、 $(RO)_nTi(OR')_m$ およびこれらの混合物（ここで、RとR'は1～12の炭素原子を有するヒドロカルビル基で、互いに同一でも異なっていてもよく、nは0～3、mは1～4、m+nは4に等しい）の中から選択される請求項 1～9のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 11】

少なくとも一種のチタンアルコキシド化合物が一般式： $Ti(OR')_4$ を有するチタントetraアルコキシド（ここで、各R'は3～5の炭素原子を有するアルキルまたはシクロアルキル基で、互いに同一でも異なっていてもよい）およびその混合物から成る群の中から選択される請求項10に記載の方法。

【請求項 12】

沈着したチタンの濃度が、チタン化したクロムベース触媒の重量を基にして1.0重量%～5.0重量%である請求項 1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

下記（a）～（d）の段階から成る方法で作られるクロムベース触媒の、エチレンの

50

気相重合での使用：

- (a) クロム化合物が沈着した担体を用意し、
- (b) 階段 (a) で得られた生成物を脱水し、
- (c) 階段 (b) で得られた生成物を少なくとも一種の蒸発したチタンアルコキシド化合物を含む乾燥した不活性ガス雰囲気中でチタン化し、
- (d) 階段 (c) で得られた生成物を少なくとも500 の温度で活性化する。

【請求項 14】

重合がエチレンの単独重合か、エチレンと3~10の炭素原子を有する α -オレフィンモノマーとの共重合である請求項13に記載の使用。

【請求項 15】

気相重合が流動床気相重合反応装置中で実行される請求項13または14に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気相重合反応装置中でエチレンを重合するか、エチレンと3~10の炭素原子を有する α -オレフィンモノマーとを共重合する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

静電気 (static) は大抵の重合プロセス、特に気相重合プロセス、特に流動床での気相重合プロセスで問題になることは知られている。事実、気相プロセスでのエチレンの重合では静電荷が生じ、反応装置の表面上に粉末が蓄積し、シーティング (sheeting) が生じたり、クラスト (crust) が形成される原因となる。

【0003】

「シーティング (sheeting)」とは反応装置の壁上に溶融した触媒と樹脂粒子が発生し、シート状に付着することを意味する。このシートは壁から剥がれることがある。その場合、シートが十分に大きいと反応装置中での閉塞の原因になる。反応装置の壁上に形成された溶融ポリマーのシートが反応装置の壁に沿って流れ、反応装置の底部に溜まると、「ドロリング、垂れ、drooling」が起こり、それが反応装置中の分配プレートの閉塞の原因となり、流動性ロスの原因になる。

【0004】

反応装置中で静電荷が生じる主たる原因は、摩擦電気効果として知られる物理的プロセスによる非類似材料間の摩擦接触である。静電荷が生じる別の原因は静電荷の散逸不足、少量の帯電剤の導入および過大な触媒活性であることが公知方法では言及されている。気相でポリマーを生産する反応装置では触媒およびポリマー粒子と反応装置の壁との間の摩擦接触によって静電荷が生じる。この摩擦接触によって反応装置の研磨された金属壁から流動床中のポリマーまたは触媒粒子へ、あるいはその逆方向へ電荷の流れが生じる。電荷の流れは静電プローブを使用して測定できる。典型的な電荷の流れ (電流) は反応装置の表面積の1平方メートル当たり0.1~10マイクロアンペアである。この電流が非常に小さいが、時間の経過とともに反応装置中に比較的高いレベルの電荷が蓄積する。ポリマーおよび触媒の粒子は極めて絶縁性が高いため、この蓄積が可能になる。

【0005】

重合反応装置中の静電気の測定方法とその制御方法を記載した公知文献では、静電荷を除去し、微粉末を失活させるための添加剤を系中に噴射している。例えば、特許文献1では水の使用してシーティングを防止している。特許文献2はオレフィンポリマーの重合、特にメタロセン触媒を使用した時に静電荷を減らす方法を記載している。

【特許文献1】米国特許第US4,855,370号明細書

【特許文献2】国際特許公開第WO 02/30993号公報

【0006】

これら特許の方法では反応装置の出口でポリマーサンプルを採取し、その静電荷電を測定し、静電制御因子を反応装置に加える。特許文献3ではオレフィン重合の静電制御因子

10

20

30

40

50

として水を使用する。特許文献4ではアルコール、酸素、一酸化窒素およびケトンを使用する。

【特許文献3】米国特許第US6,111,034号明細書

【特許文献4】米国特許第US 4,803,251号明細書

【0007】

特許文献5にはチタン化合物の蒸気を流動床に通して触媒をチタン化(チタネーション)する方法が記載されている。

しかし、この特許には気相重合反応装置中での静電気の問題に関する記載はない。

【特許文献5】米国特許第US 4,184,979号明細書

【0008】

従来法の問題は、例えば最終樹脂の特性に悪影響を与えたり、触媒活性または最終生産物の特性を大きく変化させる添加剤の使用が必要である点にある。さらに、この種の添加剤は反応を乱すのを避けるために噴射速度を慎重に制御する必要がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、添加剤を使わずに、気相反応装置の静電荷の発生を防ぐ、および/または、減らす方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、静電荷を減らすために重合中に気相反応装置中に追加の材料を供給する必要がないか、追加の材料の量を減らすことができる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

驚くことに、発明者は上記目的の少なくとも一つは本発明方法によって達成できるということを見出した。すなわち、気相重合反応装置中に活性化された触媒を注入し、反応装置中にエチレンと任意成分の α -オレフィンモノマーとを注入して、エチレンおよび任意成分のモノマーを(共)重合してポリエチレン粉体を回収する段階を有する、エチレンの重合またはエチレンと3~10の炭素原子を有する α -オレフィンモノマーとの共重合方法において、

上記の活性化された触媒が下記(a)~(d)の段階から成る方法で作られることを特徴とする方法によって達成できる：

(a) クロム化合物が沈着した担体を用意し、

(b) 段階(a)で得られた生成物を脱水し、

(c) 段階(b)で得られた生成物を少なくとも一種の蒸発したチタンアルコキシド化合物を含む乾燥した不活性ガス雰囲気中でチタン化し、

(d) 段階(c)で得られた生成物を少なくとも500の温度で活性化する。

【0011】

本発明はさらに、下記(a)~(d)の段階から成る方法で作られるクロム-ベース触媒の、エチレンの気相重合での使用を提供する：

(a) クロム化合物が沈着した担体を用意し、

(b) 段階(a)で得られた生成物を脱水し、

(c) 段階(b)で得られた生成物を少なくとも一種の蒸発したチタンアルコキシド化合物を含む乾燥した不活性ガス雰囲気中でチタン化し、

(d) 段階(c)で得られた生成物を少なくとも500の温度で活性化する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明は、気相重合反応装置中に活性化された触媒を注入し、反応装置中にエチレンと任意成分の α -オレフィンモノマーとを注入して、エチレンおよび任意成分のモノマーを(共)重合してポリエチレン粉体を回収する段階を有する、エチレンの重合またはエチレンと3~10の炭素原子を有する α -オレフィンモノマーとの共重合方法において、

上記の活性化された触媒が下記(a)~(d)の段階から成る方法で作られることを特

10

20

30

40

50

徴とする方法を提供する：

- (a) クロム化合物が沈着した担体を用意し、
- (b) 階段(a)で得られた生成物を脱水し、
- (c) 階段(b)で得られた生成物を少なくとも一種の蒸発したチタンアルコキシド化合物を含む乾燥した不活性ガス雰囲気中でチタン化し、
- (d) 階段(c)で得られた生成物を少なくとも500 の温度で活性化する。

【0013】

従って、本発明は、特定のクロムタイプ触媒を使用することによって静電気の問題の少なくとも一部を解決でき、静電荷を減らすための特殊添加剤の使用を完全に避けるか、減少させることができる方法を提供する。

「エチレンの重合」とはエチレンの単独重合と、エチレンと3~10の炭素原子を有する-オレフィンモノマーとの共重合を意味する。このことは必ずしも繰返して記載することはない。-オレフィンモノマーは1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンから成る群の中から選択するのが好ましく、1-ヘキセンが最も好ましい。

【0014】

担体は珪素からなるのが好ましく、好ましくはシリカ-ベースの担体である。また、IIa/IVa/Vaの酸化物をベースにするものでもよい。担体は好ましくは酸化珪素、例えば二酸化珪素や、チタン、アルミニウムおよび/またはリンの酸化物から成ることができる。シリカ-ベースの担体はアモルファスシリカを少なくとも50重量%含む。担体はシリカ担体またはシリカアルミナ担体であるのが好ましい。シリカアルミナ担体の場合、担体はアルミナの重量は多くとも15重量%である。本発明で使用するのに適した担体は少なくとも250m²/g、好ましくは少なくとも280m²/gで且つ600m²/g以下、好ましくは380m²/g以下、最も好ましくは350m²/g以下の表面積を有するアモルファスシリカから成るシリカ-ベースの担体である。比表面積はBET法を用いた周知のH₂吸着で測定する。

【0015】

担体は一般に1~3cm³/gの細孔容積を有する。1.3~2.0cm³/gの細孔容積を有する担体が好ましい。この細孔容積は1000オングストローム以下の直径を有する細孔のためのBJH法を用いてH₂脱着法で測定する。気孔率が小さすぎる担体はメルトインデックス能が失われ、活性が低下する原因となる。細孔容積が2.0cm³/g以上、特に2.5cm³/g以上の担体はその合成時およびクロム化合物を用いた変性時にコストのかかる特別な製造階段(例えば共沸乾燥)を必要とするため望ましくなく、しかも、この担体は触媒ハンドリング中、賦活中または重合での使用中に磨耗に対して敏感となり、微粉のポリマーが多量に生産されるため工業的なプロセスとしては有害である。

担体は公知の多数の方法、例えばゲル化法、沈降法および/または噴霧乾燥法で製造できるが、これらに限定されるものではない。粒度D50は一般に20マイクロメートル、好ましくは30マイクロメートル、さらに好ましくは35マイクロメートル以上で、且つ、150マイクロメートル以下、好ましくは100マイクロメートル以下、さらに好ましくは70マイクロメートル以下である。「D50」はそれよりより小さい粒径の粒子が50重量%で且つそれよりより大きい粒径の粒子が50重量%である粒径として定義される。粒度D90は200マイクロメートル以上、好ましくは150マイクロメートル以上、最も好ましくは110マイクロメートル以下である。「D90」はそれより小さい直径を有する粒子が90重量%で、それより大きい直径を有する粒子が10重量%である粒径として定義される。粒度D10は少なくとも5マイクロメートル、好ましくは少なくとも10マイクロメートルである。「D10」はそれより小さい直径を有する粒子が10重量%で、それより大きい直径を有する粒子が90重量%である粒径として定義される。粒度分布は、例えばマルヴァーンマスターサイザー(Malvern Mastersizer) 2000を使用して光回折粒度測定法を使用して求める。粒子の形態は流動化に適し、磨耗が低下するマイクロ球形(microspheroidal)であるのが好ましい。

【0016】

触媒合成で使用する前に、担体を当業者に公知の方法で不活性ガス下で加熱または予備乾燥する。例えば窒素、その他の気体の存在下で約200 で8~16時間乾燥する。担体上

10

20

30

40

50

にクロムを沈着させるために、シリカ-ベースの担体上の表面水酸基と化学反応可能な公知のクロム含有化合物を使うことができる。そうした化合物の例には硝酸クロム、クロム(III)酢酸塩、クロム(III)アセチルアセトネート、三酸化クロム、クロメートエステル、例えばt-ブチルクロメート、シリルクロメートエステルおよびリン含有エステルおよびこれらの混合物が含まれる。酢酸クロム、クロムアセチルアセトネートまたは三酸化クロムを使うのが好ましい。

【0017】

クロム-ベース触媒のクロム量は、チタン化したクロム-ベース触媒の重量を基にして0.1重量%、好ましくは0.2重量%から1.0重量%、好ましくは0.6重量%までのクロムである。

10

【0018】

クロム-ベース触媒は乾燥混合または非水含浸で製造できるが、可溶性クロム化合物、例えば酢酸クロム、クロムアセチルアセトネートまたは CrO_3 の水溶液でシリカを含浸して製造するのが好ましい。

【0019】

担持クロム-ベース触媒は段階(b)で水分を除去し、シリカまたはシリカ-ベースの担体から物理的に吸着された水を追い出すために前処理する。物理的に吸着された水を取り除くことによって、後のチタン化行程で導入されるチタン化合物と水との反応で生じる結晶質 TiO_2 の発生を防ぐことができる。脱水階段は触媒を流動床中で乾燥した不活性雰囲気、例えば窒素雰囲気下で少なくとも250、好ましくは少なくとも270の温度に加熱することによって行うのが好ましい。脱水階段は一般に0.5~2時間実行する。

20

【0020】

段階(c)で担持クロム-ベース触媒に一種または複数のチタン化合物を付ける。このチタン化合物は式： $\text{R}_n\text{Ti}(\text{OR}')_m$ 、 $(\text{RO})_n\text{Ti}(\text{OR}')_m$ およびこれらの混合物にすることができる。ここで、RおよびR'は1~12の炭素原子を有するヒドロカルビル基で、互いに同一でも異なってもよく、mは1、2、3または4であり、 $m+n$ は4に等しい。このチタン化合物はチタテトラアルコキシド $\text{Ti}(\text{OR}')_4$ であるのが好ましい。ここで、各R'は3~5つの炭素原子を有するアルキルまたはシクロアルキル基で、互いに同一でも異なってもよい。これらの化合物の混合物を使用することもできる。チタン化は乾燥した不活性非酸化雰囲気流、例えば脱水階段で記載した雰囲気中にチタン化合物を少しずつ導入することで実行するのが好ましい。チタネーション階段は流動床中で実行するのが好ましい。チタン化階段では温度を上げて、チタン化合物が蒸発された形で存在するようにする。この温度は少なくとも250、好ましくは少なくとも270、より好ましくは270~350にする。液体のチタン化合物を蒸発反応域へポンプ輸送することができる。

30

【0021】

このチタン化階段は、処理済みの触媒上に堆積したチタンの最終濃度がチタン化したクロム-ベース触媒の重量を基にして1.0重量%、好ましくは2.0重量%から4.0重量%、好ましくは5.0重量%までになるように制御できる。触媒中の所望のチタン含有量を得るのに必要なガス流体に導入するチタン化合物の総量は当業者が容易に計算できる。チタン化反応時間が0.5~2時間となるようにチタン化合物の流速を少しずつ調節する。

40

【0022】

チタン化合物を導入した後に、ガス流体下で一般に0.75~2時間かけて触媒をフラッシュすることができる。

【0023】

チタン化した触媒は次に賦活階段で酸化性気体、例えば乾燥空気中で、高い活性化温度で少なくとも2時間、好ましくは少なくとも4時間、最も好ましくは少なくとも6時間活性化される。一般に雰囲気を窒素(不活性ガス)から空気(酸化性気体)へ変える。そして、チタン化階段から賦活階段まで温度を次第に増加する。本発明の実施例では、段階(d)でのチタン化されたクロム-ベース触媒の賦活は500~750の温度で実行される。活性

50

化温度は500 から、好ましくは525 から850 まで、好ましくは750 まで、より好ましくは700 まで、最も好ましくは650 までにする。

【0024】

本発明のエチレン重合または共重合プロセスは気相で実行される。気相重合は一つ以上の流動床または攪拌ベッド反応装置で実行できる。気相はエチレンか、必要に応じて用いられる3~10の炭素原子を有する α -オレフィンモノマー、例えば1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンまたはこれらの混合物と、不活性ガス、例えば窒素とから成る。また、必要に応じて金属アルキルや一種以上の他の反応制御剤、例えば水を重合媒体中に注入することができる。また、静電荷を減少させるための添加剤、例えばアセトンおよび/または脂肪酸の化合物を従来法で使用される量未満の量で使用することもできるが、この種の添加剤を全く使用しないで済ますこともできる。

10

【0025】

反応装置の温度は一般に80、85、90または95 から100、110、112または115 までの温度に調節されるが、好ましくは90~112 の間、さらに好ましくは95~112 の間にする。気相ユニットがいわゆる凝縮モードまたはスーパー凝縮モードで運転される場合には炭化水素の希釈剤、例えばペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサンまたはこれらの混合物を使用することもできる。

【0026】

反応装置中の静電荷は少なくとも一つの静電電圧計で測定できる。例えば反応装置の壁から放射方向に約25mm(1インチ)の所の気体液分配板プレートの上方位位置の流体中に設けた13mm(1/2インチ)の球形電極で電圧を測定することができる。この種の測定値は下記文献に記載されている(実施例1参照)(この特許の内容は本明細書の一部を成す)。

20

【特許文献6】米国特許第US 4,855,370号明細書

【0027】

本発明はさらに、下記(a)~(d)の段階から成る方法で作られるクロム-ベース触媒の、エチレンおよび α -オレフィンモノマーの気相重合での使用を提供する:

- (a) クロム化合物が沈着した担体を用意し、
- (b) 段階(a)で得られた生成物を脱水し、
- (c) 段階(b)で得られた生成物を少なくとも一種の蒸発したチタンアルコキシド化合物を含む乾燥した不活性ガス雰囲気中でチタン化し、
- (d) 段階(c)で得られた生成物を少なくとも500 の温度で活性化する。

30

【0028】

方法に関連して上記で説明した詳細および実施例は本発明の使用にも適用される。気相重合は流動床気相反応装置で実行するのが好ましい。

本発明はさらに、上記した方法で得られるポリエチレンのホモポリマーおよびコポリマーにも関するものである。ポリエチレンのホモポリマーおよびコポリマーは一般に中密度および高密度のポリエチレンである。樹脂の密度は一般に少なくとも0.918 g/cm³、好ましくは少なくとも0.930 g/cm³、さらに好ましくは0.934g/cm³である。

方法および使用に関連して説明した上記の詳細および実施例は本発明のポリエチレンにも適用される。

40

以下の本発明の実施例を説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0029】

実験の部

本発明を示すために、4つの実施例と2つの比較例でエチレンを工業スケールの気相重合反応装置で重合した。全ての重合操作は同じ反応装置で実行した。

静電荷の蓄積はベッド電圧の測定値から求めた。ベッド電圧はベッド中に位置した球形電極に接続した静電電圧計で測定した。このデバイスは特許文献6(米国特許第US 4,855,370号明細書)に記載されている。結果は[図1]~[図3]に示した。約0Vでのトレースは反応装置の静電荷を表す。

50

得られたポリエチレンはASTM D 1505-85規格で測定した密度に (g/cm^3) と溶融指数で特徴付けた。メルトインデックス H L M I はASTM D 1238規格で190 で21.6kgの荷重下測定したメルトインデックス、M I 2 はASTM D 1238規格で190 で2.16kgの荷重下で測定したメルトインデックスで、結果はg/10分で表した。

【0030】

実施例 1

出発材料はクロムを付けた回転楕円体のシリカ担体である。この出発材料の特性は以下の通り：Cr-含有量 = 0.56重量%、BET比表面積 (N_2 吸着) = $301\text{m}^2/\text{g}$ 、BJH細孔容積 (N_2 脱着) = $1.53\text{ml}/\text{g}$ 、表面積 / Cr比 = $53750\text{m}^2/\text{g Cr}$ 、D50 = 46マイクロメートル、D1 = 13マイクロメートル、D90 = 88マイクロメートル、微粉含有量 ($d < 31$ マイクロメートル) は約25重量%である。粒度分布は光回折粒度測定Malvern Mastersizer 2000を使用して測定した。

10

【0031】

出発触媒は以下の手順に従って工業的流動床アクティベータで製造した：

- (1) 約200kgの出発材料の固形物を流動床アクティベータに導入し、
- (2) 出発材料の固形物を窒素下に3時間で270 まで加熱し、約2時間のこの温度を維持し、
- (3) 約41~45kgのチタンテトライソプロポキシド (商品名TYZOR、(登録商標) TPTで入手可能) を流動床中次第に注入し (2時間以上270 の温度を維持してチタン化合物を蒸発させる)、
- (4) 得られたチタン化触媒をさらに270 で2時間の窒素流下に維持し、
- (5) 窒素を空気に変えてチタン化触媒を550 まで加熱し、550 を6時間維持し、
- (6) 活性化した触媒を360 まで空気下で、それから窒素下で室温まで冷却し、
- (7) 活性化した触媒を窒素下に取出し、重合で使用するまで不活性ガス下で保存した。

20

【0032】

活性化した触媒を用いてエチレンを気相重してPE樹脂を製造した。反応条件は [表1] に示してある。ポリマ密度を制御するために1-ヘキセンをコモノマーとして使用した。メルトインデックスは当業者に知られている温度調節で制御し、水素を導入して制御した。密度が $0.955\text{g}/\text{cm}^3$ の樹脂が得られた。高荷重メルトインデックス (HLMI) は18.4g/10分である。[図1] に実施例1の静電電圧のトレースを時間の関数で示した。この図の電圧トレースは電位変動がほとんどないことを示している。これは静電気の問題が無いシステムであることを意味する。

30

【0033】

実施例 2

実施例1で作った活性化した触媒を用いてエチレンを気相重合してPE樹脂を製造した。反応条件は [表1] に示してある。ポリマの密度を制御するために1-ヘキセンをコモノマーとして使用した。得られた樹脂は $0.952\text{g}/\text{cm}^3$ の密度と、8.3g/10分の高荷重メルトインデックス (HLMI) とを有する。電圧トレースは実施例1と同じであった。

【0034】

実施例 3

活性化された触媒を実施例1と同様にして製造したが、賦活温度を550 の代わりに650 にして実行した。活性化した触媒を用いてエチレンを気相重合してPE樹脂を製造した。反応条件は [表1] に示した。ポリマの密度を制御するために1-ヘキセンをコモノマーとして使用した。得られた樹脂は $0.944\text{g}/\text{cm}^3$ の密度と、16.0g/10分の高荷重メルトインデックス (HLMI) とを有する。電圧トレースは実施例1と同じであった。

40

【0035】

実施例 4

活性化された触媒を実施例1と同様にして製造したが、賦活温度を550 の代わりに750 にして実行した。活性化した触媒を用いてエチレンを気相重合してPE樹脂を製造した。反応条件は [表1] に示した。ポリマの密度を制御するために1-ヘキセンをコモノマーと

50

して使用した。得られた樹脂は 0.946g/cm^3 の密度と、 21.1g/10分 の高荷重メルトインデックス (HLMI) とを有する。電圧トレースは実施例 1 と同じであった。

【0036】

【表 1】

実施例	1	2	3	4
重合条件				
温度 (°C)	112	108.5	103	106
ガス流中の C6 / C2 (%)	0.043	0.14	0.78	0.13
ガス流中の H2 / C2 (%)	0.2	0.05	0.03	0.03
ポリマー特性				
HLMI (dm/分)	18.4	8.3	16.0	28.5
密度 (g/cm^3)	0.955	0.952	0.944	0.953

10

【0037】

比較例 1

米国特許第US 3,324,101号明細書に記載の触媒 X を用いて生産運転を実行した。この触媒を使用して作られる目標樹脂は密度 $d = 0.945\text{ g/cm}^3$ およびHLMI = 11.5 g/10分 のHDPEである。[図 2] は時間を関数とする静電電圧のトレースを示す。この図から分かるように触媒 X を使用した場合の結果では電圧変動と静電気充電 / 放電とがリンクしている。

20

【0038】

比較例 2

米国特許第US 6,982,304号明細書に記載の触媒 Y (実施例の触媒 1) を用いて生産運転を実行した。触媒 Y はシリカ担体に Cr-化合物とチタン化合物とを含浸し、さらに流動床で空気下に高温で活性化して作った Ti-含有触媒である。

この触媒を使用して作られる目標樹脂は密度 $d = 0.951\text{ g/cm}^3$ およびHLMI = 24g/10分 、MI2 = 0.23 g/10分 のHDPEである。[図 3] は時間を関数とする静電電圧のトレースを示す。この図から分かるように触媒 X を使用した場合の結果では電圧変動と静電気充電 / 放電とがリンクしている。

30

【0039】

重合装置は最初は比較例 2 に従った触媒 Y を用いて運転した。次に、この触媒 Y の代わりに実施例 1 の触媒を重合装置に導入した。実施例 1 の触媒は PE樹脂のセットを作るのに用いた。その後、再度触媒 Y に戻した。その時にトレースは [図 1] に示すものから [図 3] に示すものへ戻った。このことは本発明を用いることで静電気の問題およびシーティングに関連する問題無しに気相重合を行なうことができるということを明らかに示している。

40

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図 1】 実施例 1 で時間を関数として静電電圧をトレースした図。

【図 2】 比較例 1 で時間を関数として静電電圧をトレースした図。

【図 3】 比較例 2 で時間を関数として静電電圧をトレースした図。

【 図 1 】

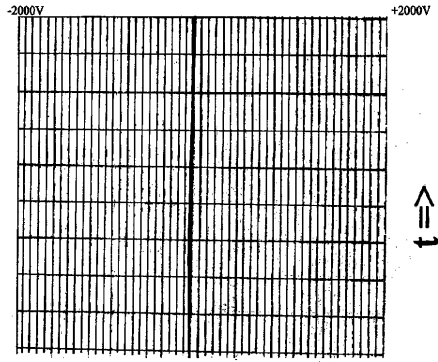


Fig. 1

【 図 3 】

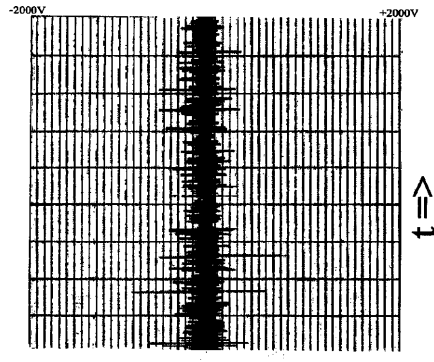


Fig. 3

【 図 2 】

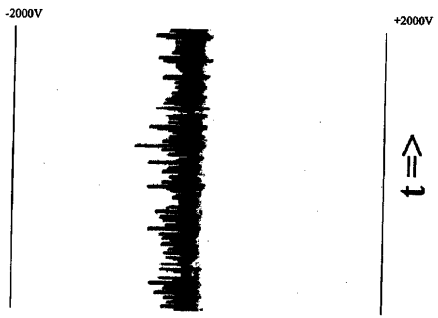


Fig. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/EP2007/053651
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F4/22 C08F2/00 C08F10/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 882 743 A1 (FINA RESEARCH [BE] ATOFINA RES [BE]) 9 December 1998 (1998-12-09) the whole document	1-15
X	EP 0 962 469 A (FINA RESEARCH [BE]) 8 December 1999 (1999-12-08) the whole document	1-15
X	US 4 041 224 A (HOFF RAYMOND E ET AL) 9 August 1977 (1977-08-09) the whole document	1-15
A	US 6 372 867 B1 (SPEAKMAN JOHN GABRIEL) 16 April 2002 (2002-04-16) the whole document	1-12
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*I* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
31 July 2007	08/08/2007	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer BALMER, J	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2007/053651

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/77191 A (BP CHEMICALS LIMITED; BP CHEMICALS S.N.C; KUHLBURGER, JEAN-JACQUES; RO) 18 October 2001 (2001-10-18) the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/053651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0882743	A1	09-12-1998	NONE
EP 0962469	A	08-12-1999	AU 4502799 A 30-12-1999 DE 69914329 D1 26-02-2004 WO 9964474 A1 16-12-1999 JP 2000053717 A 22-02-2000 US 6225253 B1 01-05-2001
US 4041224	A	09-08-1977	NONE
US 6372867	B1	16-04-2002	AU 8991798 A 29-03-1999 BR 9812203 A 18-12-2001 CA 2303016 A1 18-03-1999 CN 1278832 A 03-01-2001 WO 9912978 A1 18-03-1999 ID 24375 A 13-07-2000 JP 2001515928 T 25-09-2001 NO 20001266 A 09-05-2000 PL 339129 A1 04-12-2000
WO 0177191	A	18-10-2001	AT 338077 T 15-09-2006 AU 4433301 A 23-10-2001 DE 60122734 T2 21-12-2006 US 2003158354 A1 21-08-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 デブラ, ギイ

ベルギー国 6 2 1 0 フラスネ - レ - ゴセリ リュ シャンプ ドゥ ラ シャペル 1 2

(72)発明者 ダムス, ミエケ

ベルギー国 2 4 4 0 ギール メイドルンストラーセ 4 5

(72)発明者 ブクオヨウ, ヤヒヤ

ベルギー国 1 4 1 0 ワーテルロー ブルヴァール ドゥ ラ センス 8 4

Fターム(参考) 4J011 AA01 MA02 MA19 MB01

4J015 EA01 EA09