

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4790627号

(P4790627)

(45) 発行日 平成23年10月12日 (2011.10.12)

(24) 登録日 平成23年7月29日 (2011.7.29)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 F 4/654 (2006.01) C O 8 F 4/654
C O 8 F 10/00 (2006.01) C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-544251 (P2006-544251)	(73) 特許権者	500289758
(86) (22) 出願日	平成16年11月24日 (2004.11.24)		バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムベー
(65) 公表番号	特表2007-514813 (P2007-514813A)		ハー
(43) 公表日	平成19年6月7日 (2007.6.7)		ドイツ連邦共和国ヴェッセリング5038
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/013372		9, ブリュール・シュトラッセ 60
(87) 国際公開番号	W02005/058982	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開日	平成17年6月30日 (2005.6.30)		弁理士 小野 新次郎
審査請求日	平成19年11月21日 (2007.11.21)	(74) 代理人	100089705
(31) 優先権主張番号	03104854.9		弁理士 社本 一夫
(32) 優先日	平成15年12月19日 (2003.12.19)	(74) 代理人	100075270
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 小林 泰
(31) 優先権主張番号	60/532,128	(74) 代理人	100080137
(32) 優先日	平成15年12月22日 (2003.12.22)		弁理士 千葉 昭男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン (コ) ポリマーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) マグネシウムジハライドと、テトラハライドまたは式 $T i X_n (O R^1)_{4-n}$ (式中、 $0 \leq n \leq 3$ 、X はハロゲンであり、 R^1 は $C_1 - C_{10}$ の炭化水素基である) から選択されるチタン化合物と、そして内部電子供与体化合物とを含む固形触媒成分、ならびに

(i i) A l - アルキル化合物

を含む触媒系の存在下に行われ、M I F / M I P 比 (A S T M D 1238、条件 190℃ / 21.6 Kg、に準拠して測定されるメルトインデックスおよび条件 190℃ / 5 Kg で同じ方法にしたがって測定されるメルトインデックス間の比) が 10 ~ 50 を示すエチレンポリマーを製造するための気相方法であって、

該製造方法が、

— 第 1 の工程 (a) において、エチレン (コ) ポリマーを製造するために、分子量調節剤の存在下にエチレンを重合させ；そして

— 重合工程に新たな反応物として加えられるテトラヒドロフラン化合物の存在下に行われる次の工程 (b) において、工程 (a) で製造された (コ) ポリマーより大きな分子量であって、100000 ~ 1000000 g / モルの範囲の分子量を有するエチレンコポリマーを製造するために、エチレンと式 $C H_2 = C H R$ (ここで、R は $C_1 - C_{20}$ の炭化水素基である) のアルファオレフィンとを共重合させる；

重合工程 (a) および (b) の少なくとも 2 つを含む、エチレンポリマーの気相製造方法

10

20

。

【請求項2】

固形触媒成分(i)が、テトラヒドロフランまたは酢酸エチルである電子供与体化合物(ID)をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

重合工程(a)において、 0.955 kg/dm^3 以上の密度を有するエチレンポリマーが製造され、共重合工程(b)において製造されるコポリマーが、 $100000 \sim 1000000 \text{ g/mol}$ の範囲の平均分子量を有する、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、エチレンの気相重合法、特に、優れた物理的性質を有する高密度ポリエチレン(HDPE)を得る気相重合法に関する。得られるポリエチレンは、パイプ、吹込成形品および射出成形品のような、高められた耐応力亀裂性を有する成形品の製造に特に適している。

。

【背景技術】

【0002】

一般に、ポリオレフィン、特にポリエチレンに関して、分子量(MW)および分子量分布(MWD)は、そのポリマーの物理的性質、特に機械的性質に影響を与え、したがってその適用に影響を与える基礎的特性である。分子量が大きくなればなるほど、機械的性質が高くなることが、当該技術分野において一般的に認識されている。

20

しかしながら、大きな分子量を有するポリオレフィン、それらの乏しい流動性のために、加工処理することを難しくし得る。この乏しい流動性は、例えば吹込および押出工法のような、高い剪断速度で迅速な転移を要求する、全ての適用において深刻な欠点になり得る。

最終製品の優れた機械的性質を維持しながら、流動学的性質を改善するために、ポリエチレンの分子量分布を広げることが当該技術分野で知られている。すなわち、大きな分子量(HMW)画分が機械的性質を高めるのに寄与し、小さな分子量(LMW)画分がポリマーの加工性を促進する。

【0003】

30

より大きな韌性、強度および耐応力亀裂性が、高密度ポリエチレン(HDPE)の多くの適用、特にフルノッチクリープ試験(full notch creep test)(FNCT)で高い値を有することが要求されるパイプに対して要求される。これらの優れた機械的性質に加えて、エネルギーの使用を制限し、工程収率を上げることにより、管理下に製造コストを保つことが重要である。これらの要求に対する公知の解決法は、二峰性(bimodal)または多モード性(multimodal)のMWDを有する高分子量HDPEの製造である。

すなわち、そのようなポリマーは2以上の分子量の明らかな区域を有し、このことが上記の要求に対して一番良い回答を与える。この種のポリマーは、特にパイプ、フィルム、吹込および射出成形品を製造するのに適する。

【0004】

40

チーグラ／ナッタ触媒系を用いて連続的に2つの反応器を使用し、工程条件を調整することにより、広いMWD、特に二峰性のMWDを有する、幅広い範囲の高密度ポリエチレンを製造することが可能である。実際に、各反応器は、触媒、圧力、温度、モノマーおよび分子量調節剤の濃度の点において、異なった重合条件で運転することができる。

【0005】

EP 0 593 791には、この技術的解決法の例があり、そして、連続した2つの気相、流動床反応器による、比較的高い分子量ポリマーおよび比較的低い分子量ポリマーの混合物を含む、二峰性のエチレンポリマー組成物の製造法が記載されている。

同様の2工程重合法は、直列に接続された2つの液相ループ型反応器中、USP 6,221,982に従っても行われる。さらに、この後者の参考文献およびEP 739937は、比較的小さい

50

な分子量を有するポリマー画分中に、モノマーのより高い量を含むことの適合性を示す。

【0006】

一般的に、チーグラー・ナッタ不均一触媒が、ポリマー鎖中および鎖間に特に適当でないモノマー分布を与え、それにより、機械的性質の点で、一級の品質を有しないエチレンポリマーを生成することが一般的に知られている。

一方、固形触媒成分中に電子供与体化合物のような改質剤を含むことにより、モノマーが均一に分布することができるように触媒を改良する試みは、この技術分野では重要なマイナス面を有する。それは、触媒の水素感受性、すなわち、水素が存在するときに、より低い分子量を有するポリマーを生成することができる触媒の能力を減少させ得る。このことは、触媒の活性における結果的なマイナス影響とともに、比較的低い分子量のポリマーが製造される重合工程において、より高い水素濃度を要求するだろう。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

それゆえ、良好な水素感受性とモノマーが均一に分布することができる能力とを同時に保持することができるZN触媒の存在下、広い分子量のエチレン(コ)ポリマーを製造することができる効率的な方法を見出すことは重要であろう。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本出願人は、驚くべきことに該方法が、(i) Mg、Tiおよびハロゲンを含み、任意に内部電子供与体化合物(ID)を含む固形触媒、ならびに(ii) Al-アルキル化合物を含む触媒系の存在下に行われるとき、上記のことが達成されることを見出した。

【0009】

この製造法は、

- 第1の工程(a)において、エチレン(コ)ポリマーを製造するために、分子量調節剤の存在下にエチレンを重合させ；そして
 - 重合工程に新たな反応物として加えられる外部電子供与体(OD)化合物の存在下に行われる次の工程(b)において、工程(a)で製造された(コ)ポリマーの分子量より大きな分子量を有するエチレンコポリマーを製造するために、エチレンと式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ （ここで、RはC₁-C₂₀の炭化水素基である）のアルファオレフィンとを共重合させる；
- 重合工程(a)および(b)の少なくとも2つを含む。

【0010】

本発明において、「新たな反応物」という用語は、反応混合物と初めて接触するようになるある量の化合物を意味するのに用いられる。

内部電子供与体化合物という用語は、固形触媒成分(i)の製造の間に加えられ、製造の最後に、該固形物上に残る電子供与体を意味する。

外部電子供与体化合物という用語は、重合で用いられる触媒系を形成するために、別の成分として、アルミニウム化合物と共に用いられる電子供与体化合物を意味する。

【0011】

本発明の具体的な態様において、固形触媒成分(i)は、Ti化合物およびマグネシウムジハライドを含む。好ましいチタニウム化合物は、そのテトラハライドまたは式 $\text{TiX}_n(\text{OR}^1)_{4-n}$ （ここで、 $0 \leq n \leq 3$ 、Xはハロゲン、好ましくは塩素であり、R¹はC₁-C₁₀の炭化水素基である）の化合物である。チタニウムテトラクロライドが好ましい化合物である。

【0012】

マグネシウムジハライドは、チーグラー・ナッタ触媒の担持体として、特許文献から広く知られている活性型の MgCl_2 が好ましい。特許USP 4,298,718およびUSP 4,495,338が、チーグラー・ナッタ触媒反応において、これらの化合物の使用を記載した初めてのものではあった。

オレフィン重合用の触媒成分中に担持体または助担持体として用いられる活性型のマグ

10

20

30

40

50

ネシウムジハライドは、非活型ハライドのスペクトルのASTM-カード(card)基準に現れる最も強い回折線が、その強度が減少してブロードになるX-線スペクトルによって特徴付けられることが、これらの特許から知られている。活性型の好ましいマグネシウムジハライドのX-線スペクトルにおいて、上記の最も強い線は、その強度が減少し、最も強い線のそれに比較してより低い角度の方へ最大強度を移動させるハロによって置き換えられる。

【0013】

内部電子供与体化合物(ID)は、アルコール、グリコール、エステル、ケトン、アミン、アミド、ニトリル、アルコキシシランおよびエーテルから選択され得る。好ましい電子供与体は、エステル、エーテルおよびケトンから選択されるものである。それらの中で、脂肪族エーテル、具体的にはC2-C20脂肪族エーテルおよび特に環状エーテル、好ましくはテトラヒドロフラン(THF)またはジオキサンのような3~5の炭素原子を有する環状エーテルから選択されるものが特に好ましい。

10

【0014】

好ましいエステルは、C1-C20脂肪族カルボン酸のアルキルエステル、特に酢酸エチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチルのような脂肪族モノカルボン酸のC1-C8アルキルエステルである。

【0015】

好ましいケトンは、式 $R''COR''$ （ここで、 R'' 基は、独立して、C2-C20の炭化水素基である）のものである。 R'' の少なくとも1つがC1-C10アルキル基であるケトンが特に好ましい。

【0016】

20

Ti、MgおよびED間の割合は、広い範囲にわたって変わり得るが、Mg/Tiモル比が4より大きく、ED/Tiモル比が2より大きい触媒成分の使用は、本発明の好ましい観点を構成する。さらに好ましくは、Mg/Tiモル比が5より大きく、ED/Tiモル比が3より大きい。

【0017】

本発明の触媒成分は、いくつかの方法により製造され得る。それらの1つによれば、無水状態のマグネシウムジクロライドと適当な量のEDとが、マグネシウムジクロライドの活性化が起こる条件下で一緒に粉碎される。そのようにして得られる物質は、適当な量の $TiCl_4$ で1回以上処理され得る。この処理に次いで、塩素イオンが消えるまで、炭化水素溶媒で洗浄される。

【0018】

30

好ましい代替法において、Mgジハライドに担持されたチタニウム化合物を含む中間体化合物（所望により、それは単離され得る）を製造するため、チタニウム化合物およびMg化合物、好ましくはMgジハライドが、任意に不活性媒体の存在下に、最初に接触させられる。続いて、ED化合物が、最終触媒成分を製造するために、この中間体化合物と接触させられる。

【0019】

Mgジハライドの前駆体が、出発Mg化合物として用いられる。適当な前駆体は、Mgジハライドと適当なルイス塩基との間のルイス付加物である。具体的な好ましいクラスは、 $MgX_2(R''OH)_m$ 付加物（ここで、 R'' 基はC1-C20の炭化水素基、好ましくはC1-C10アルキル基であり、Xはハロゲン、好ましくは塩素であり、mは0.1~6、好ましくは0.5~3、より好ましくは0.5~2である）によって構成される。

40

【0020】

このタイプの付加物は、一般的に、付加物に不混和性の不活性な炭化水素の存在下、付加物の溶融温度（100~130°C）で攪拌下に、アルコールとマグネシウムクロライドとを混合することにより得られる。次いで、そのエマルジョンをすばやくクエンチし、それにより、球形の粒子の形態で付加物の固化が起こる。これらの球形の付加物の代表的な製造法は、例えばUSP 4,469,648、USP 4,399,054およびW098/44009に報告されている。もう一つの使用可能な球状化(spherulization)方法は、例えばUSP 5,100,849および4,829,034に記載されている噴霧冷却である。

【0021】

50

より高いアルコール含量を有する付加物を、そのアルコール含量が上記の値に減少するまで、窒素気流中、50～150℃の温度で行われる熱的脱アルコール化法に付すことにより得られる $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m$ 付加物（ここで、 m は0.15～1.7である）が特に興味がある。このタイプの方法は、EP 395083に記載されている。

【0022】

$\text{MgX}_2 (\text{R}''\text{OH})_m$ 付加物は、一般的に、化合物を脱アルコールする反応により対応するハライドに変換される。本発明の具体的な態様の一つにおいて、脱アルコール反応は、チタニウム化合物の使用を含む反応工程と同時に行われるのが好ましい。したがって、これらの付加物は、好ましくはチタニウムテトラクロライドである上記の $\text{TiX}_n(\text{OR}^1)_{4-n}$ 化合物（場合によっては、それらの混合物）と反応させられる。

10

Ti化合物との反応は、（一般的に冷たい） TiCl_4 中に付加物を懸濁し、その混合物を80～130℃の範囲の温度まで加熱し、この温度で0.5～2時間保つことにより行われる。チタニウム化合物との処理は、1回以上行われ得る。好ましくは、それは2回繰り返される。それは、上記のような電子供与体化合物の存在下にも行われ得る。

【0023】

工程の最後に、（沈降および液体の除去、濾過、遠心分離のような）通常の方法を経て、懸濁液から分離することにより固体が回収され、溶媒での洗浄に付される。洗浄は、通常、不活性溶媒で行われるが、ハロゲン化炭化水素のような、（例えば、より高い誘電率を有する）より極性な溶媒を用いることもできる。

そのようにして得られる固形中間体は、それに特別な性質を付与するのに適した特定の化合物で後処理され得る。例えば、固体中に含まれるチタニウム化合物の酸化状態を下げるために、それは、例えばAl-アルキル化合物のような還元化合物との処理に付され得る。

20

【0024】

中間体に行われ得るもう一つの処理の例は、予備重合工程である。予備重合は、いずれかのオレフィン $\text{CH}_2=\text{CHR}$ （ここで、 R は H または C_1 - C_{10} の炭化水素基である）と行われ得る。具体的には、エチレンもしくはプロピレンまたはそれらの混合物と1以上の α -オレフィンとを予備重合することが特に好ましい。該混合物は α -オレフィンを20モル%まで含み、固形中間体のグラム当たり約0.1 g～約1000 gまで、好ましくは固形中間体のグラム当たり約0.5 g～約100 gの量のポリマーを生成する。

30

予備重合工程は、0～80℃、好ましくは5～70℃の温度で、液相または気相中で行われ得る。中間体のグラム当たり0.5～20 gの範囲の量のポリマーを生産するためには、中間体とエチレンまたはプロピレンとの予備重合が特に好ましい。予備重合は、以下に詳細に述べる1以上の外部供与体と組み合わせても用いられ得る、有機アルミニウム化合物のような適当な助触媒を用いて行われる。

【0025】

上記のように、中間体化合物は、次に、供与体の有効量を固体上に固定することができる条件下でED化合物と接触させられる。この方法の高い汎用性のため、用いられる供与体の量は広範囲に変えることができる。例えば、それは、中間体化合物中のTi含量に関して、0.5～20、好ましくは1～10の範囲のモル比で用いられ得る。

40

厳密には要求されないけれど、接触は、通常は、液状の炭化水素のような液状媒体中で行われる。接触が行われる温度は、試剤の性質により変えることができる。一般的に、それは-10℃～150℃、好ましくは0℃～120℃の範囲に含まれる。あらゆる特定の試剤の分解および劣化を引き起こす温度は、それらが一般的に適した範囲内であっても、避けられるべきであることは明白である。処理の時間も、試剤の性質、温度、濃度等のようなその他の条件に依存して変えられ得る。一般的に、この接触工程は、10分間～10時間、より頻繁には0.5～5時間続けることができる。

【0026】

所望により、最終供与体の含量をさらに増やすため、この工程は1回以上繰り返すことができる。この工程の最後に、固体が、（液体の沈降および除去、濾過、遠心分離のよう

50

な) 通常の方法による懸濁液からの分離により回収され、溶媒での洗浄に付され得る。洗浄は、一般的に、不活性な炭化水素の液体で行われるが、ハロゲン化または酸化炭化水素のような、(例えば、より高い誘電率を有する) より極性な溶媒を用いることもできる。

【0027】

この場合においても、そのようにして得られる固体は、それに特別な性質を付与するのに適した特別な化合物で後処理がなされ得る。例えば、固体中に含まれるチタニウム化合物の酸化状態を下げるために、それは、例えばAl-アルキル化合物のような還元化合物との処理に付され得る。

【0028】

本発明の方法で用いられるアルキル-Al化合物(ii)は、例えば、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリエチルアルミニウム(TEAL)、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム化合物から選択され得る。アルキルアルミニウムハライド、および特にジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)、ジイソブチルアルミニウムクロライド、Al-セスキクロライドおよびジメチルアルミニウムクロライド(DMAC)のようなアルキルアルミニウムクロライドも用いられ得る。トリアルキルアルミニウムハライドとアルキルアルミニウムハライドとの混合物を用いることもでき、これらの混合物が好ましい場合もある。それらの中で、TEAL/DEACおよびTIBA/DEACの混合物が特に好ましい。

【0029】

前記の成分(i)および(ii)は、重合条件下で、それらの活性を利用することができる反応器に別々に供給され得る。しかしながら、任意に少量のオレフィンの存在下に、0.1~120分の範囲の時間、好ましくは1~60分の範囲での上記の成分の予備接触(pre-contact)が、より有利な態様を構成する。

予備接触は、液体希釈剤中、0~90℃の範囲の温度、好ましくは20~70℃の範囲で行われ得る。さらに、Al-アルキル化合物(ii)を2以上に分割して、重合反応器中に導入することもできる。例えば、最初の分割量は、成分(i)と一緒に予備接触部分で触媒系を形成するために用いられ、次いで、重合工程(a)用の反応器に導入され、第2の分割量が、さらなる工程(b)において系に加えられる。

【0030】

上記の触媒系は、主要な重合工程で、直接用いられ得るか、あるいは、事前に予備重合され得る。予備重合工程は、主要な重合工程が気相で行われるときに、一般的に好ましい。予備重合は、オレフィン $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (ここで、RはHまたはC1-C10の炭化水素基である) のいずれとも行われ得る。

具体的には、エチレンまたは1以上の α -オレフィンとエチレンとの混合物を予備重合することが特に好ましく、該混合物は α -オレフィンを20モル%まで含み、固形触媒成分のグラム当たり約0.1 g~1000 gまでのポリマー量を形成する。

予備重合工程は、0~80℃、好ましくは5~70℃の温度で、液相または気相中で行われ得る。予備重合工程は、連続重合法のラインの一部として、またはバッチ法において別々に行われ得る。触媒成分のグラム当たり0.5~20 gの範囲の量のポリマーを産生するために、本発明の触媒とエチレンとをバッチ予備重合させることが特に好ましい。

【0031】

本発明の方法は、重合工程(a)および(b)が上記の要件に合致するという条件で、異なる重合方法で行われ得る。重合方法は、当該技術分野において一般に知られている方法に従って、溶液、スラリーまたは気相中で行われ得る。気相中で行われる重合法が、好ましいものである。したがって、特に、気相重合に対して、重合条件についての以下の詳細な情報が参照される。しかしながら、重合がその他の言及される重合方法により行われるとき、同じ原理を適用することおよびに最も適した条件を決定することは、当業者の技術の範囲内である。

【0032】

上記の方法が行われる気相反応器は、当該技術分野で非常によく知られている流動床反

10

20

30

40

50

応器または機械的攪拌床反応器であり得る。さらに、その方法は、2つの直列に連結された気相反応器中でも行われ得る。これらの反応器は、特許出願WO 00/02929に記載されており、ポリマー粒子が異なる流動化条件および反応物組成下で流れる、2つの連結された重合ゾーンにより特徴付けられる。

【0033】

一番目の重合ゾーン（上昇管(riser)）において、ポリマー粒子の移送速度より高い速度で、1以上の α -オレフィンを含む気体混合物を供給することにより、速い流動化条件（fast fluidization conditions）が設定される。該気体混合物の速度は、好ましくは0.5~15 m/s、より好ましくは0.8~5 m/sの間にある。「移送速度」および「速い流動化条件」という用語は、当該技術分野で周知であり、その定義については、例えば「D. Geldart, Gas Fluidisation Technology, 155頁以下参照, J. Wiley & Sons Ltd., 1986」を参照されたい。

10

【0034】

二番目の重合ゾーン（降下管(downcomer)）において、ポリマー粒子は、密度が高められた形態で、重力の作用下に流れ、それゆえ、固体の高密度の値が達せられ（反応器の容積に対するポリマーの質量）、それはポリマーの嵩密度に近づく。言い換えると、ポリマーは、栓流（詰め込まれた流れの形態(packed flow mode)）で、降下管を通して垂直に下方へ流れ、それゆえ、少量の気体のみがポリマー粒子間に閉じ込められる。

【0035】

異なるタイプの気相反応器を組み合わせることもでき、例えば、流動気相反応器が、2つの連結された重合ゾーンを有する反応器と結合され得る。いずれの場合も、本発明によれば、重合工程(a)および(b)を、好ましくは流動床反応器である2つの個々の反応器で行うことが好ましい。

20

上記のように、エチレンポリマーを製造するための、分子量調節剤の存在下でのエチレンの重合（工程a）は、工程(a)で産生されるポリマーに対して、より高分子量を有するエチレンコポリマーを製造するための、エチレンと α -オレフィンモノマーとの共重合（工程b）の上流で行われる。

【0036】

この目的のため、工程(a)において、エチレン、分子量調節剤および不活性気体を含む気体の混合物が、一番目の気相反応器に供給される。好ましくは、水素が分子量調節剤として用いられる。好ましくは、該一番目の気相反応器に、モノマーは供給されず、高い結晶質のエチレンホモポリマーが工程(a)で得られる。

30

しかしながら、工程(a)で得られるエチレンポリマーの密度が、0.955 kg/dm³以上、好ましくは0.960 kg/dm³以上となるように工程(a)でのコポリマー化の度が制限されるという条件の下に、最少量のモノマーが供給され得る。そうしないと、工程(a)で製造される比較的低分子量のポリマーと工程(b)で製造される比較的高分子量のポリマーとの差異が小さくなる。

【0037】

当業者は、工程(a)は分子量調節剤の効果、すなわち比較的低分子量のポリマーの製造を妨げない条件下に行われるのが好ましいことを理解する。そうするために、触媒の水素応答に負の影響を及ぼす物質の使用は、慎重に考慮されるべきである。

40

エチレン重合との関連で、水素応答に影響を及ぼす物質の例は、特に外部供与体として用いられたときの電子供与体化合物である。したがって、工程(a)において、比較的低分子量のエチレンポリマーが製造されるとき、新たな反応物として加えられるか、または前工程に由来する電子供与体の量はできるだけ低く保たなければならない。

【0038】

一般的に、重合工程(a)におけるODの導入は避けられるべきである。しかしながら、この重合工程においてもODの存在が必要とされる場合が起こり得る。しかしながら、これらの場合においても、ODの量は可能な範囲まで制限した方がよい。

特に、Al-アルキル助触媒/供与体の重量比は50より高く、好ましくは70より高いような

50

量で用いられ得る。これらの場合には、OD供与体は、重合工程(a)が起こる反応器に直接加えられるか、好ましくは触媒系を形成するために成分(i)および(ii)と事前に予備接触され得る。

さらに、これらの場合、工程(b)で用いられるODの量は、工程(a)で用いられる量より高くあるべきである。好ましくは、工程(b)で用いられるODの量と工程(a)で用いられる量との間の重量比は、2またはそれより大きい。

【0039】

水素は、触媒系に依存し、いずれの場合も、工程(a)において20000~60000 g/molの平均分子量、および10~400 g/10分、好ましくは100~200 g/10分の範囲のメルトフローレートMIE (ASTM D1238、条件190°C/2.16 Kg) を有する、エチレンポリマーを得るのに適した量で供給される。

10

一般に、メルトインデックスMIと呼ばれるメルトフローレートは、ポリマーの分子量に反比例する。言い換えると、低いメルトインデックスは、ポリエチレンについて高い分子量を表し、逆の場合も同様である。上記の範囲のMIEを得るために、工程(a)において、水素/エチレンのモル比は、0.5~5、好ましくは1.0~3.0の間にあり、エチレンモノマーは、一番目の反応器中に存在する全気体のモル量に基づいて、5~50モル%、好ましくは5~30モル%含まれる。供給混合物の残りの部分は、不活性気体およびあるとしても1以上のC₃-C₁₂ α-オレフィンモノマーが主である。重合反応により発生する熱を分散するために必要な不活性気体は、窒素または飽和炭化水素から都合よく選択され、プロパンが最も好ましい。

20

【0040】

工程(a)の反応器中の操作温度は、50~120°C、好ましくは60~100°Cの間から選択され、一方、操作圧力は0.5~10 MPa、好ましくは2.0~3.5 MPaの間である。

工程(a)で得られるエチレンポリマーは、全工程で製造される全エチレンポリマーの40~60重量%、好ましくは45~55重量%に相当する。

【0041】

工程(a)で得られるエチレンポリマーは、反応器から排出され、次いで、一番目の重合反応器から来る気体混合物が、工程(b)の反応器(二番目の気相重合反応器)に入ることを避けるために、閉じ込められた気体は固体/気体分離工程を通される。該気体混合物は、一番目の重合反応器に戻して再循環され、一方、分離されたエチレンポリマーは工程(b)の反応器に供給される。

30

この二番目の反応器が2つの連結された重合ゾーンを有するタイプである場合、二番目の反応器にポリマーを供給するの適した点は、固体の濃度が特に低く、それゆえフロー条件が負の影響を及ぼさない、降下管と上昇管の連結部分である。

【0042】

上記のように、良質の最終ポリマーを得るために、この重合工程において、(OD) 供与体の量が、新たな反応物として加えられなければならない。OD化合物は、上記のED化合物と同一または異なることができ、アルコール、グリコール、エステル、ケトン、アミン、アミド、ニトリル、アルコキシシランおよびエーテルから選択され得る。

電子供与体化合物(ID)は、単独または互いの混合物の状態で用いられる。好ましくは、ED化合物は、脂肪族エーテル、エステルおよびアルコキシシランから選択される。好ましいエーテルは、C2-C20脂肪族エーテル、とりわけテトラヒドロフラン(THF)、ジオキサンのような、好ましくは3~5の炭素原子を有する環状エーテルである。

40

【0043】

好ましいエステルは、C1-C20脂肪族カルボン酸のアルキルエステル、とりわけ酢酸エチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチルのような、脂肪族モノカルボン酸のC1-C8アルキルエステルである。

【0044】

好ましいアルコキシシランは、式R_a⁵R_b⁶Si(OR⁷)_c。(ここで、aおよびbは0~2の整数であり、cは1~4の整数であり、a+b+cの和は4であり；R⁵、R⁶およびR⁷は、任意にヘテロ原子

50

を含んでいてもよい1~18の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である)のものである。特に、aが0または1であり、cが2または3であり、R⁶が任意にヘテロ原子を含んでいてもよいアルキルまたはシクロアルキル基であり、R⁷がメチルであるシリコン化合物が好ましい。そのような好ましいシリコン化合物の例は、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシランおよびt-ブチルトリメトキシシランである。

【0045】

好ましいケトン、式R"COR" (ここで、R"基は、独立してC2-C20の炭化水素基である)のものである。R"の少なくとも一つがC1-C10アルキル基であるケトンが特に好ましい。

好ましいアルコールは、式R³OH (ここで、R³基はC1-C20の炭化水素基である)のものである。好ましくは、R³はC1-C10アルキル基である。具体的な例は、メタノール、エタノール、イソプロパノールおよびブタノールである。

10

【0046】

好ましいアミンは、式NR⁴₃ (ここで、R⁴基は、独立して、水素またはC1-C20の炭化水素基であり、但し、それらは同時に水素ではない)のものである。好ましくは、R⁴はC1-C10アルキル基である。具体的な例は、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミンおよびトリエチルアミンである。

好ましいアミドは、式R⁵CONR⁶₂ (ここで、R⁵およびR⁶は、独立して、水素またはC1-C20の炭化水素基である)のものである。具体的な例は、ホルムアミドおよびアセトアミドである。

20

【0047】

好ましいニトリルは、式R³CN (ここで、R³は上記と同じ意味を有する)のものである。具体的な例はアセトニトリルである。

好ましいグリコールは、50より低い全炭素数を有するものである。それらのうちで、25より低い全炭素数を有する1,2または1,3グリコールが特に好ましい。具体的な例は、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコールおよび1,3-プロピレングリコールである。

テトラヒドロフランの使用が特に好ましい。電子供与体は、全Al/供与体モル比が1~100、好ましくは5~60の範囲になるような量で用いられる。

【0048】

工程(b)の操作温度は、65~95℃の範囲であり、圧力は1.5~4.0 MPaの範囲である。二番目の気相反応器は、エチレンと3~12の炭素原子からなるα-オレフィン性モノマーとの共重合により、比較的高い分子量のエチレンコポリマーを製造することを目的とする。

30

モノマーは、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテンおよび1-オクテンから選択され得る。好ましくは、モノマーは、1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンから選択され、より好ましくは、モノマーは1-ブテンおよび/または1-ヘキセンである。

【0049】

重合工程(b)は、工程(a)で製造された(コ)ポリマーのそれより大きい分子量を有するコポリマーを産生しなければならないので、該工程(b)において、分子量調節剤の使用はできるだけ制限するのが適当である。この工程で産生される比較的大きな分子量のポリマー画分は、100000~1000000 g/mol、好ましくは300000~600000 g/molの範囲の平均分子量を有する。

40

さらに、最終のエチレンポリマーの分子量分布を広げるために、工程(b)の反応器は、工程(a)に対して、重合温度のような条件をさらに変えることにより好都合に操作され得る。

【0050】

工程(b)が連結された重合ゾーンを有する反応器で行われる場合には、上昇管と降下管で異なる重合条件が設定され得る。

この効果により、ポリマー粒子を運び、上昇管から来る気体の混合物は、部分的にまた

50

は完全に降下管に入ることを妨げられる。それゆえ、2つの異なる気体組成のゾーンが得られる。このことは、降下管の適当な点、好ましくはその上方部に設けられたラインを通して、降下管中に気体および/または液体混合物を供給することにより達成され得る。

該気体および/または液体混合物は、上昇管に存在する気体混合物のそれとは異なった、適当な組成を有するべきである。該気体および/または液体混合物の流れは、ポリマー粒子の流れに対して、気体対向流の上方への流れが、特にその頭頂で発生し、上昇管から来るポリマー粒子の間に閉じ込められた気体混合物に対して壁として作用するように調節され得る。特に、降下管でより高い分子量のポリマー画分を産生するために、低い含量の水素との混合物を供給することが有利である。1以上のモノマーが、任意にエチレン、プロパンまたは他の不活性気体と一緒に、工程(b)の降下管に供給され得る。

10

【0051】

水素が用いられるとき、工程(b)の降下管中の水素/エチレンのモル比は0.005~0.2からなり、該降下管に存在する気体の全容積に基づいて、エチレンの濃度は1~20容量%、好ましくは3~10容量%からなり、モノマー濃度は0.3~5容量%からなる。残りはプロパンまたは同様の不活性気体である。非常に低いモル濃度の水素が降下管に存在するので、本発明の方法を行うことにより、比較的大きい分子量のポリエチレン画分に、驚くべき大量のモノマーを結合させることができる。

【0052】

降下管から来るポリマー粒子は、工程(b)の上昇管に再導入される。ポリマー粒子は反応し続け、モノマーは上昇管にもはや供給されないで、該モノマーの濃度は、該上昇管中に存在する気体の全容積に基づいて、0.1~3容量%の範囲に下がる。

20

実際には、モノマーの含量は、最終のポリエチレンの所望の密度が得られるように制御され得る。水素が工程(b)の上昇管中で用いられるとき、水素/エチレンのモル比は0.05~0.3の範囲であり、エチレンの濃度は、該上昇管に存在する気体の全容積に基づいて5~15容量%からなる。残りはプロパンか他の不活性気体である。

当該技術分野で知られているように、静電気防止剤、防汚剤のような、さらに特定の作用剤が、重合工程(a)および(b)のいずれかまたは両方で用いられ得る。

【0053】

上記のように、最終のポリマーは、工程(a)および工程(b)の反応器中での重合の結果である。具体的に、最終のポリマーは、高い結晶性を有し、工程(a)で形成された比較的小さい分子量のエチレンポリマーが、工程(b)で製造された比較的大きい分子量のエチレンコポリマーと混合されたものを含む。

30

さらに、本発明の重合方法は、連結された重合ゾーンを有する反応器が重合工程(b)について用いられるとき、幅広い分子量分布を有する、特に少なくとも上記のように2峰性の、場合によっては3峰性のエチレンポリマーが得られることを可能にする。後者の場合、比較的小さい、大きい、そして非常に大きい分子量が、工程(a)の反応器、工程(b)の上昇管および工程(b)の降下管中で、それぞれ得られるであろう。

【0054】

本発明の別の態様によれば、重合工程(a)の反応器も、上昇管と降下管内でモノマーと水素濃度の異なる条件下で操作する、連結された重合ゾーンを有するタイプとなるように、重合方法を行うことができる。それゆえ、工程(a)の降下管に、上昇管に存在する気体混合物のそれとは異なる組成を有する気体および/または液体を供給することができる。有利には、上昇管で製造されるより大きい平均分子量を有するエチレンポリマーを製造するために、比較的低い含量の水素との混合物が該降下管の上部に供給され得る。この場合、工程(a)は2峰性のポリエチレンを産生し、それゆえ、最終のポリマーは少なくとも4峰性のMWDを有する。

40

【0055】

本発明の重合方法は、増大した量のモノマーを、比較的大きい分子量のポリマー画分のみに結合させることができ、したがって、高められた機械的性質および耐応力亀裂性を有するエチレンポリマーが得られる。

50

【0056】

本発明の方法により得られるエチレンポリマーの耐応力亀裂性は、フルノッチクリープ試験 (full notch creep test) (FNCT) により評価され得る。フルノッチクリープ試験 (FNCT) は、開発目的のため、樹脂製造業者により主にヨーロッパで用いられている。

選択される試験条件により、破断時間は、高い抵抗性の材料について情報が短時間で得られるよう、他の試験方法に比べて大きく減少させることができる。

試験装置は単純で、引張りクリープ試験に対する普通の設備である。ポリマー試料が、水または特定の界面活性剤溶液に80℃または95℃で浸漬される。試料は4つの側面で、応力方向に垂直に刻み目が入れられ、一定の負荷が試料に加えられる。破断される時間が加えられた応力の関数として記録される。本発明の方法により得られるエチレンポリマーは、高い量のコモノマーが比較的低分子量のポリエチレン画分に結合しているので、高い破断時間の値を示す。

10

【0057】

本発明の方法により得られるポリエチレンは、5~40 g/10分、好ましくは10~15 g/10分の範囲のメルトインデックスMIF (ASTM D 1238、条件190/21.6)、および0.1~1 g/10分、好ましくは0.15~0.6 g/10分の範囲のメルトインデックスMIP (ASTM D 1238、190/5) で特徴付けられ、それゆえ、MIF/MIP比は10~50、好ましくは20~40の範囲である。

知られているように、同様の範囲のMIF/MIP比は、広い分子量分布を有するポリマーであることを示す。一般に、最終のポリエチレンは、0.935~0.955 kg/dm³、好ましくは0.945~0.952 kg/dm³を含む高い密度を有する。

20

【0058】

本発明の方法により得られるエチレンポリマーは、機械的特性および加工特性の優れたバランスを獲得しているため、幅広い範囲の製品の製造に適している。具体的には、均質性の優れたレベルが、高い値の耐応力亀裂性と組み合わせられ、さらに、分子量分布の広がり、良好な加工性、改善された流動性および剪断応答を得るのに役立つ。これらの性質の点で、本発明の方法により得られるエチレンポリマーは、物品に射出または吹込成形され、フィルムに押出しおよび吹込みされ、あるいはパイプに押出され得る。

【0059】

特に好ましい適用は、高圧に耐え得るパイプの製造である。ポリエチレン (または他のあらゆる熱可塑性物質) から作られたパイプが、試験環境 (ISO/TR 9080:1992) として、20℃の周囲温度で、水を用いて、50年間耐え得ることが期待されるフープ応力による、ポリエチレン (または他のあらゆる熱可塑性物質) パイプの応力下に、性能を発揮することは普通のことである。前記の方法により、PE100(プラス)パイプ、すなわち、20℃の周囲温度、10 MPaの圧力で50年間耐えることができるポリエチレンパイプを得ることができる。

30

【0060】

本発明の方法は、本発明の対象を決して限定するものではない以下の実施例を参照して、より詳細に記載される。

【実施例】

【0061】

特徴付け

記述された性質は、次の方法により測定された。

メルトインデックス F (MIF): ASTM-D 1238、条件190/21,6

メルトインデックス P (MIP): ASTM-D 1238、条件190/5

度合(F/P)の比: メルトインデックス Fとメルトインデックス Pとの比

密度: ASTM-D 792

曲げ弾性率 (MEF): 試験はASTM D-790により行われた。

フルノッチクリープ試験 (FNCT) による耐応力亀裂性: 4つの側面に応力方向に垂直に刻み目が入れられたポリマー試料 (小さな棒 10×10×100 mm) が、ARCOPAL(2モル%) の水溶液に95℃で浸漬された。破断時間を測定するために、4.5 MPaの一定の負荷が縦方向で試

40

50

料に加えられた。

【0062】

実施例1

固形触媒成分の製造

マグネシウムクロライドおよび約3モルのアルコールを含むアルコール付加物を、USP 4,399,054の実施例2に記載された方法に従って、10000 RPMの代わりに2000 RPMで運転して製造した。該付加物を、25重量%のアルコール含量になるまで、窒素気流下、50～150℃の範囲の温度で熱処理に付した。

【0063】

窒素で置換した500 mLの4頸丸底フラスコに、250 mLの TiCl_4 を0℃で導入した。次いで、上記のようにして製造されたエタノールを25重量%含む17.5 gの球状の $\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$ 付加物を、同温度で攪拌下に加えた。温度を1時間の内に130℃に上げ、60分間維持した。次いで、攪拌を停止し、固形生成物を沈降させ、上澄み液を吸い上げた。

【0064】

固体を、無水ヘキサン(5×100 mL)で60℃でそして25℃で1回の6回洗浄した。最後に、固体を真空下に乾燥し、分析した(Ti = 4.9重量%; Mg = 19.4重量%)。

このようにして得られた固体をオートクレーブ中に注入し、窒素雰囲気下、無水ヘキサン(固体の濃度は40 g/Lであった)中、30℃で攪拌し続けた。懸濁液をヘキサン中のトリエチル-アルミニウム(TEA)の10重量%溶液で処理し、TEA/固体の重量比 = 0.5 を得た。次いで、固体の最初の分量に等しいプロピレン量を、30℃で一定の温度を保つのに適した速度でゆっくりと供給した。30分後に重合を止めた。

【0065】

機械的攪拌装置を備え、窒素で置換した500 mLの4頸丸底フラスコに、200 mLの無水ヘキサンおよび上記のようにして得た10 gの予備重合体を、室温で充填した。 AcOEt/Ti のモル比8を得るために、 AcOEt の量を同温度で攪拌下に滴下した。温度を50℃に上げ、混合物を3時間攪拌した。次いで、攪拌を止め、固形生成物を沈降させ、上澄み液を吸い上げた。

固体を、25℃で無水ヘキサン(3×100 mL)で3回洗浄し、回収し、真空下に乾燥した。

【0066】

重合

重合方法は、連続的に作動し、基本的に、触媒系を形成するために触媒成分が混合される小さな反応器(予備接触ポット)、前工程で形成された触媒系を受け、攪拌手段も備えた二番目の容器、およびプロパンにより流動条件が保たれる2つの流動床反応器(重合反応器)を備えたプラントで行われた。

次の反応物が予備接触ポットに供給される：

- ・上記のようにして製造された固形触媒成分
- ・希釈剤としての液体プロパン
- ・アルミニウムアルキル化合物の溶液および、任意に
- ・ED化合物の一部。

【0067】

温度は、通常、10～60℃の範囲であり、滞留時間は10～40分間の範囲である。このようにして得られた触媒系を、表1に示された条件下で操作される、予備接触部(一番目および二番目の容器)から一番目の気相流動床反応器に直接供給した。次いで、一番目の気相反応器で製造されたポリマーを、表1に示された条件下に運転する二番目の気相反応器に移した。運行全てにおいて、最終の反応器から排出されたポリマーは、最初に蒸気セクションに移され、次いで、窒素気流下70℃で乾燥され、秤量された。ポリマーの性質を表2に示す。

次いで、最終生成物は小さな棒(10×10×100 mm)に成形され、上記の方法に従って、4.5 MPaの負荷および95℃の温度でフルノッチクリープ試験(FNCT)に付された。

【0068】

【表 1 - 1】

表 1

実施例	予備接触						
	一番目の容器					二番目の容器	
	触媒 (g/h)	AlR ₃ タイプ	AlR ₃ / 触媒(g/g)	時間 (分)	T (°C)	Time (min)	T° (°C)
1	19	TIBA	3.7	30	50	60	50
2	15.2	TIBA	5.3	30	50	60	50

10

【0069】

【表 1 - 2】

表 1 続き

実施例	一番目の流動床反応器					
	C ₂ ⁻ (モル%)	H ₂ /C ₂ ⁻ (モル)	時間 (時間)	P barg	T (°C)	収量 (Kg/h)
1	13	2.2	4.5	24	80	34
2	11.6	2.3	3.4	24	80	37

20

【0070】

【表 1 - 3】

表 1 続き

実施例	二番目の流動床反応器							
	時間 (時間)	P barg	C ₂ H ₄ (モル%)	H ₂ /C ₂ ⁻ (モル)	*C _a /C ₄ ⁻ +C ₂ ⁻ (モル/モル)	THF/AlR ₃ 重量	T (°C)	収量 (Kg/h)
1	3.3	24	9	0.04	0.27	0.02	75	60
2	3.9	24	12	0.03	0.14	0.02	85	71

40

* C_aは、実施例1ではブテンー1であり、実施例2ではヘキセンー1である。

【0071】

【表 2】

表 2 - 最終のポリマー

	実施例 1	実施例 2
MIP (g/10')	0.26	0.27
MIF/MIP	30.4	25
密度 (Kg/dm ³)	0.9487	0.9490
MEF (Mpa)	1010	1064
破損時間 (時間) - FNCT @ 95°C, 4,5 Mpa	780	>1500

フロントページの続き

- (74)代理人 100094008
弁理士 沖本 一暁
- (74)代理人 100108899
弁理士 松本 謙
- (74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子
- (74)代理人 100114904
弁理士 小磯 貴子
- (72)発明者 バイタ, ピエトロ
イタリア、オッチオベッロ、アイー45030 エス. エム. マッダレーナ、ヴィア デッレ
ロセ 13
- (72)発明者 コヴェッツィ, マッシモ
イタリア、アイー44100 フェラーラ、ヴィア レナタ ディ フランシア 40
- (72)発明者 メイ, ガブリエル
イタリア、アイー44100 フェラーラ、ヴィアレ カヴォール 144
- (72)発明者 モリーニ, ジャンピエロ
イタリア、アイー35100 パドヴァ、ヴィア ジオット 36
- (72)発明者 パター, ジョアチム, ティ., エム.
イタリア、アイー44100 フェラーラ、ヴィア ヴェネ ディ ベッロッチオ 10

審査官 牧野 晃久

- (56)参考文献 特開昭62-025106 (JP, A)
特開2000-302806 (JP, A)
特開2003-212924 (JP, A)
特開昭57-128707 (JP, A)
特開平10-017619 (JP, A)
特開平10-025323 (JP, A)
特開平08-134285 (JP, A)
特開2001-019707 (JP, A)
特開昭64-001709 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 4/60- 4/70
C08F 10/00-210/18
CA/REGISTRY(STN)