

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6050436号
(P6050436)

(45) 発行日 平成28年12月21日 (2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年12月2日 (2016.12.2)

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

請求項の数 4 外国語出願 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2015-121731 (P2015-121731)	(73) 特許権者	500289758
(22) 出願日	平成27年6月17日 (2015.6.17)		バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムベ
(62) 分割の表示	特願2011-551457 (P2011-551457)		ハー
原出願日	平成22年2月15日 (2010.2.15)		ドイツ連邦共和国ヴェッセリング5038
(65) 公開番号	特開2015-206050 (P2015-206050A)	(74) 代理人	100100354
(43) 公開日	平成27年11月19日 (2015.11.19)		弁理士 江藤 聡明
審査請求日	平成27年7月15日 (2015.7.15)	(72) 発明者	ブリタ, ディエゴ
(31) 優先権主張番号	09153872.8		イタリア国 44100 フェラーラ, ヴ
(32) 優先日	平成21年2月27日 (2009.2.27)		ィア・エリージョ・マリ 61/ビ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	コリーナ, ジャンニ
(31) 優先権主張番号	61/209,533		イタリア国 44044 フェラーラ, ロ
(32) 優先日	平成21年3月6日 (2009.3.6)		ク, カッサーナ, ヴィア・ヴェントゥネシ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		モ アプリレ 1945 ヌメロ 3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンを重合するための多段階方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

25より大きいASTM-1238によるメルトフロー比F/Pを有するエチレンポリマーを製造するためのスラリー法であって、60～120℃の範囲の温度において2以上の重合段階で行い、かかる2以上の重合段階の少なくとも2つを分子量調整剤の異なる濃度下で行い、

(A) Ti、Mg、ハロゲンを含み、少なくとも0.3 cm³/gの水銀法によって測定される1 μm以下の半径を有する細孔による多孔度 (P_F)、100 m²/gより低いBET法によって測定される表面積、及び8～35 μmの平均直径を有する固体触媒成分、及び (B) 有機アルミニウム化合物を接触させることによって得られる生成物を含む触媒系の存在下で行い、

当該スラリー法を、2つの液体充填ループ反応器内又は直列に接続された2以上の連続攪拌タンク反応器内で行い、

分子量調整剤として水素を使用し、当該スラリー法を2つの液体充填ループ反応器内で行う場合には、第2のループがより高い水素濃度を有し、当該スラリー法を直列に接続された2以上の連続攪拌タンク反応器内で行う場合には、それらは水素濃度が減少することを特徴とするスラリー法。

【請求項 2】

触媒成分 (A) の多孔度 (P_F) が0.4～1 cm³/gの範囲である、請求項1に記載のスラリー法。

【請求項 3】

2以上の連続攪拌タンク反応器内で行う、請求項1に記載のスラリー法。

【請求項 4】

メルトフロー比 F/P が 28 を超える、請求項1に記載のスラリー法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の化学的及び物理的特徴を有する固体触媒成分を含む触媒系の存在下で行う、エチレンを重合するため、特に広い分子量分布のポリエチレンを製造するための多段階スラリー法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

エチレンポリマーを製造するためのスラリー重合は、非重合性炭化水素希釈剤を反応媒体として用いる公知の技術である。この種の重合は、一般に、ループの形態の連続管状反応器のような乱流反応器内、或いは連続攪拌タンク反応器 (CSTR) 内で行う。所謂ループ反応器は周知であり、Encyclopedia of Chemical Technology, 3版, vol.16, p.390 に記載されている。ループ反応器、及びCSTRにおいても、LLDPE及びHDPE樹脂を製造することができる。

【0003】

MWDは、溶融体の流動挙動及びしたがって加工性、並びに最終的な機械特性の両方に影響を与える点でエチレン (コ) ポリマーに関する特に重要な特性である。特に比較的高い平均分子量と一緒に広いMWDを有するポリオレフィン、狭いMWDによってメルトフラクチャーが引き起こされる可能性がある条件である高速押出し加工及びブロー成形において好ましい。この必要性の結果として、この特性を達成することを試みて異なる方法が開発されている。

20

【0004】

これらの1つは、それぞれの単一段階において異なる分子量のポリマーフラクションを製造し、触媒粒子上で異なる長さを有する高分子を逐次形成することに基づく多工程プロセスである。

【0005】

30

この目的を達成するために、第1のループ反応器内で高分子量フラクションを製造することができ、第2のループ反応器内で低分子量フラクションを製造することができる、2つの反応器を直列に接続した二重ループ反応器を用いることができる。このようにして、二峰性ポリマー、又は広い分子量分布を有するポリマーが製造される。2つの反応器を平行に接続する二重ループ反応器においては、単峰性又は二峰性生成物のいずれかが製造される。

【0006】

直列に接続されている反応器を有する二重ループ反応器内での多峰性ポリエチレンの製造は、例えばEP-0649860に記載されている。エチレンを、モノマー及び触媒系 (即ち活性化剤と予め接触させた触媒) と共に第1のループ反応器内に注入する。用いることのできる好適なモノマーとしては、3~10個の炭素を有する α -オレフィン、好ましくは1-ヘキセンが挙げられる。重合は、50~120℃、好ましくは60~110℃の間の温度、及び1~100 bar、好ましくは30~50 barの間の圧力で行う。第1の反応器内で得られるエチレンポリマーの流れを、第1の反応器の1以上の沈降レグを用い、例えば2つの沈降レグ (それぞれに反応器から得られる懸濁液を独立して充填し、重力沈降及び排出によって固体を濃縮する) を用いることによって第2の反応器中に移す。

40

【0007】

また、異なる分子量を有するそれぞれのポリエチレンフラクションを得るように直列に配列されているそれぞれの連続攪拌タンク反応器内で所定の異なる反応条件下で行う逐次

50

スラリー重合段階を含む多段階反応シーケンスによって多峰性ポリエチレンを製造することもできる。この場合には、モノマー及びモル質量調整剤、好ましくは水素を、まず第1の反応器内において、第1の反応条件下、懸濁媒体及び好適な触媒、好ましくはチーグラ触媒の存在下で重合し、次に第2の反応器に移して第2の反応条件下で更に重合し、そして製造するポリエチレンが例えば三峰性である場合には、第3の反応器に更に移して第3の反応条件下で更に重合する。ここで、異なる分子量を有する3つのポリエチレンフラクションが得られるように、第1の反応条件は第2及び第3の反応条件とは異なっている。

【0008】

異なるエチレンポリマーフラクションにおけるこの分子量の差は、通常は重量平均分子量 M_w によって評価される。

10

【0009】

ポリエチレンは、しばしば、形態が不規則な樹脂粉末として製造され、これを反応器から取り出し、固体になる前に形態が規則的なペレットに押出す。通常は、樹脂粉末を溶融及びホモジナイズすることによって押出機を運転し、次にそれを孔を通して強制押出し、その後切断してペレットを形成する。次に、ペレットを、最終用途によってパイプ、繊維、及び成形物品のような所望の形態に変化させる。

【0010】

用いる技術には関係なく、このタイプのプロセスに通常関係する問題は、2以上の工程において用いる異なる重合条件によって、特に最終樹脂の分子量分布が非常に広い場合には十分に均一でない生成物が製造される可能性があるということである。実際、変換プロセスにかけると少数の非溶融粒子（ゲル）を有する生成物を与える非常に広い分子量分布を有する生成物を得ることは困難である。

20

【0011】

幾つかの最終的な使用／用途に関しては、これは美的な問題しか示さない可能性があるが、管材などの幾つかの分野、特に圧力配管においては、非溶融粒子の存在による不規則性は機械の故障に関与する可能性があるので、この問題は技術的な問題でもある。更に、触媒は、ブローンフィルムの製造において良好なバブル安定性を与えるような機械特性をポリマーに与えることができることも重要である。

【0012】

30

EP-1611175-B1によれば、この問題は、ループ反応器技術のみに限っては、20 μm 未満で5 μm より大きい粒径分布D50を有するチーグラ・ナッタ触媒を用いることによって解決することができると記載されている。この文献によれば、かかる粒子寸法を有するチーグラ・ナッタ触媒を用いると、より低い量の大きなポリマー粒子、及び増加したポリマー嵩密度（これによってより高い沈降効率ももたらされる）が得られる。更に、より小さい平均粒径のために、固体滞留時間、及びしたがって生産性が増加する。しかしながら、この文献は、連続攪拌タンク反応器（CSTR）のような異なるタイプの反応器における均一性及び活性の問題に関しては全く触れられておらず、実際、本出願人はこの文献において提案されている解決法はCSTRベースの技術においては何の改良ももたらさないことを知見した。他方において、EP-1611175-B1に記載されている実験には、その寸法は別として、触媒の特徴に関して何の情報も含まれていない。したがって、かかる文献は、異なるタイプの反応器に適用することができる万能の解決法を見出すのには役立たない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】 EP-0649860

【特許文献2】 EP-1611175-B1

【非特許文献】

【0014】

50

【非特許文献1】Encyclopedia of Chemical Technology, 3版, vol.16, p.390

【発明の概要】

【0015】

ここで本出願人は、特定の物理的及び化学的特徴を有する成分を含む触媒の存在下で行うスラリー多工程プロセスによって、良好な重合活性を維持しながら、上述の均一性の問題を示さず、又は最小にして、広いMWD及び良好な機械特性を有するエチレンポリマーを製造することができることを見出した。

【0016】

したがって、60～120℃の範囲の温度において2以上の重合段階で行い、かかる2以上の重合段階の少なくとも2つを分子量調整剤の異なる量の下で行い、(A) Ti、Mg、ハロゲンを含み、少なくとも0.3 cm³/gの水銀法によって測定される1 μm以下の半径を有する細孔による多孔度(P_F)、及び100 m²/gより低いBET法によって測定される表面積を有する固体触媒成分、及び(B)有機アルミニウム化合物の存在下で行う、25より大きいASTM-1238条件「F」によって測定されるメルトインデックス値とASTM-1238条件「P」によって測定されるメルトインデックス値の間の比であるメルトフロー比F/Pを有するエチレンポリマーを製造するためのスラリー法が本発明の対象を構成する。

10

【発明を実施するための形態】

【0017】

好ましくは、多孔度(P_F)は0.4 cm³/gより高く、好ましくは0.4～1 cm³/g、より好ましくは0.45～0.9の範囲である。

20

【0018】

好ましくは、かかる固体触媒成分(A)は、30～80 m²/gの範囲のBET法によって測定される表面積を有することを特徴とする。

【0019】

BET法によって測定される多孔度は、一般に0.1～0.7、好ましくは0.15～0.5 cm³/gの範囲である。

【0020】

好ましい形態においては、本発明の触媒成分は、好ましくは二塩化マグネシウム、より好ましくは活性形態の二塩化マグネシウムである塩化マグネシウム上に担持されている少なくとも1つのTi-ハロゲン結合を有するTi化合物を含む。本出願の関連においては、塩化マグネシウムという用語は、少なくとも1つの塩化マグネシウム結合を有するマグネシウム化合物を意味する。

30

【0021】

本発明の触媒成分においては、1 μm以下の細孔による多孔度に関する平均細孔半径値は、0.06 μmより大きく、好ましくは0.08 μmより大きく、より好ましくは0.0850～0.18 μmの範囲である。

【0022】

固体成分(A)の粒子は、好ましくは、実質的に球状の形態、及び5～50 μm、好ましくは8～35 μm、より好ましくは10～30 μm、特に10～25 μmの範囲の平均直径を有する。実質的に球状の形態を有する粒子とは、より大きい軸とより小さい軸との間の比が1.5以下、好ましくは1.3以下であることを意味する。

40

【0023】

活性形態の二塩化マグネシウムは、非活性塩化物のスペクトル(2.56 Åの格子距離)において現れる最も強度が高い回折線が強度低下して、2.95 Åの格子距離(d)において降下する反射線と完全か又は部分的に合流するようになる程度に広がるX線スペクトルを有することを特徴とする。合流が完全である場合には、生成した単一の幅広いピークが、最も強度の高い線のものよりも低い角度に向かってシフトする強度の最大値を有する。

【0024】

50

本発明の固体成分には、例えばエーテル、エステル、アミン、及びケトンの中から選択される電子ドナー化合物（内部ドナー）を含ませることができる。存在させる場合には、最終固体触媒成分中において、1より低く、好ましくは0.5より低いED/Tiのモル比を与えるような少量のドナーを用いることが望ましく、幾つかの場合においては、最終固体触媒成分（A）中にそれが存在しないようにいかなる量の電子ドナー化合物も含ませないことが望ましい。

【0025】

好ましいチタン化合物は、式： $Ti(OR^{11})_nX_{y-n}$ （ここで、nは端値を含めて0～3の範囲の数であり、yはチタンの価数であり、 R^{11} は、1～8個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、又はアリアル基であり、Xはハロゲンである）を有する。特に、 R^{11} は、エチル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシル、n-オクチル、及びフェニル、（ベンジル）であってよく；Xは好ましくは塩素である。

10

【0026】

yが4である場合には、nは好ましくは0～2で変化し、yが3である場合には、nは好ましくは0～1で変化する。 $TiCl_4$ が特に好ましい。

【0027】

固体触媒成分の製造は、幾つかの方法にしたがって行うことができる。

【0028】

上述の球状成分を製造するのに好適な方法は、化合物： $MgCl_2 \cdot mR^{111}OH$ （ここで、 $0.3 \leq m \leq 1.7$ であり、 R^{111} は、1～12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、又はアリアル基である）を、式： $Ti(OR^{11})_nX_{y-n}$ （ここで、n、y、X、及び R^{11} は、上記に定義したものと同一意味を有する）のチタン化合物と反応させる工程を含む。

20

【0029】

この場合には、 $MgCl_2 \cdot mR^{111}OH$ は、二ハロゲン化Mgの前駆体に相当する。好適な $MgCl_2 \cdot mR^{111}OH$ 前駆体は、一般に、より多い量のアルコールを有する前駆体を熱的及び／又は化学的脱アルコール化プロセスにかけることによって製造することができる。熱的脱アルコール化プロセスは、窒素流中50～150℃の範囲の温度において、アルコール含量が0.3～1.7の範囲の値に減少するまで行う。このタイプのプロセスはEP-395083に記載されている。

30

【0030】

脱アルコール化する前駆体は、付加体の融点（100～130℃）において攪拌条件下で操作して、付加体と非混和性の不活性炭化水素の存在下でアルコールと塩化マグネシウムを混合することによって得られる。次に、エマルジョンを速やかにクエンチし、それによって球状粒子の形態で付加体の固化を行わせる。これらの球状付加体を製造するための代表的な方法は、例えばUSP-4, 469, 648、USP-4, 399, 054、及びWO-98/44009に報告されている。球状化のために用いることができる他の方法は、例えばUSP-5, 100, 849及び4, 829, 034に記載されている噴霧冷却である。

40

【0031】

チタン化合物と $MgCl_2 \cdot mR^{111}OH$ 前駆体との間の反応工程において、Ti/Mgのモル比は化学量論量か又はこれよりも高く；好ましくは、この比は3より高い。更により好ましくは、大過剰のチタン化合物を用いる。好ましいチタン化合物は、四ハロゲン化チタン、特に $TiCl_4$ である。Ti化合物との反応は、付加体を冷 $TiCl_4$ （一般に0℃）中に懸濁し、混合物を80～140℃に加熱し、この温度に0.5～8時間、好ましくは0.5～3時間保持することによって行うことができる。過剰のチタン化合物は、濾過、或いは沈降及び吸い出しによって高温で分離することができる。

【0032】

また、粒径分布は狭く、触媒粒子のSPANは、0.7～1.3、好ましくは0.8～

50

1. 2の範囲である。SPANは、比 $(P90 - P10) / P50$ （ここで、P90は粒子の全体積の90%がこの値よりも小さい直径を有するような直径の値であり；P10は、粒子の全体積の10%がこの値よりも小さい直径を有するような直径の値であり；P50は、粒子の全体積の50%がこの値よりも小さい直径を有するような直径の値である）の値として定義される。

【0033】

他の好ましい方法によれば、触媒成分(A)は、(a)アルコール含量が二ハロゲン化マグネシウム1モルあたり2モルより低く、好ましくは0.5～1.5モルの範囲の値に減少している付加体が形成されるまで、付加体 $MgCl_2 \cdot pEtOH$ を熱的脱アルコール化し；(b)かかる熱的脱アルコール化した付加体を、含量が一般に0.5モルより低い値に減少するまで、アルコールのOH基と反応して付加体を更に脱アルコール化することができる化学試薬で処理し；そして(c)かかる化学的に脱アルコール化した付加体を、式： $Ti(OR^{11})_{n-y}X_y$ （式中、X、 R^{11} 、及びyは上記で記載したものと同一意味を有し、nは0～4であってよい）のTi化合物と反応させる；ことを含むプロセスによって得ることができる。付加体はまた、アルコール含量を0.05モルより低い値に減少させることによって非常に大きな程度に脱アルコール化することもできる。

10

【0034】

脱アルコール化化学試薬による処理は、付加体中に含まれるアルコール中に存在するOH基と反応させるのに十分に大きい量のかかる試薬を用いることによって行う。好ましくは、処理は僅かに過剰のかかる試薬を用いて行い、次にこの試薬を、かくして得られる担体とチタン化合物を反応させる前に除去する。

20

【0035】

還元活性を有する試薬、例えばAl-トリエチルのようなAl-アルキル化合物を用いることによって $MgCl_2 \cdot pROH$ 付加体の化学的脱アルコール化を行う場合には、かくして得られる化合物を、チタン化合物と反応させる前に、存在する可能性があるAl-トリエチルを失活させて、それによってチタン化合物の還元を回避するために失活剤、例えば O_2 で処理することができる。

【0036】

チタン化合物を少なくとも部分的に還元することを望む場合には、失活剤による処理は回避する。他方において、チタン化合物を非常に大きな程度に還元することを望む場合には、有利には触媒成分を製造するプロセスに還元剤を用いることを含ませることができる。

30

【0037】

反応工程(c)においては、チタン化合物を、好ましくは工程(b)から誘導されるマグネシウム化合物に対して過剰に用いる。nが4であるチタン化合物を用いる場合には、触媒はまた、ハロゲン化能を有する化合物で処理して、触媒上において少なくとも1つのTi-ハロゲン結合を有するチタン化合物を形成することも必要である。かかる化合物は当該技術において通常的であり、例えば、 $SiCl_4$ 、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化アルミニウムアルキル化合物によって代表される。

【0038】

本発明の触媒成分(B)は、場合によってはハロゲン化されているAl-アルキル化合物から選択される。特にこれはAl-トリアルキル化合物から選択され、例えばAl-トリメチル、Al-トリエチル、Al-トリ-n-ブチル、Al-トリイソブチルが好ましい。Al/Ti比は1より高く、一般に5～800の範囲である。

40

【0039】

上述の成分(A)～(B)は、重合条件下でそれらの活性を引き出すことができる反応器中に別々に供給することができる。場合によっては少量のオレフィンの存在下において、0.1～120分間の範囲、好ましくは1～60分間の範囲の時間、上記の成分の予備接触を行うことが有利である可能性がある。予備接触は、液体希釈剤中において、0～90℃の範囲、好ましくは20～70℃の範囲の温度で行うことができる。

50

【0040】

かくして形成される触媒系は、本発明の重合プロセスにおいて直接用いることができ、或いは前もって予備重合することができる。

【0041】

説明したように、広い分子量のポリエチレンを製造するための本発明方法は、分子量調子剤の異なる量の下で行う少なくとも2つの重合段階を含む。述べたように、本方法は連続攪拌タンク反応器内又は液体充填ループ反応器内のいずれかで行うことができる。プロセス技術とは関係なく、水素が好ましい分子量調整剤である。

【0042】

液体充填ループ反応器を用いる場合には、炭化水素スラリー希釈剤は好ましくはイソブタンであるが、ヘキサン、ヘプタン、又はこれらの混合物などの当該技術において公知の他の炭化水素希釈剤も用いることができる。この点に関し、上記に記載のEP-0649860の方法にしたがって本方法を行うことが好ましい。好ましくは、第1の反応器内において水素の低い濃度、例えば0~0.1体積%、第2の反応器内において水素の高い濃度、例えば0.5~2.4体積%を保持する。

【0043】

好ましくは、反応器の圧力は30~55bar、より好ましくは40~50barの範囲である。反応器の圧力によって、反応器から取り出されるスラリーの量がある程度制御される。二重ループ反応器プロセスの一態様を以下に概説する。このプロセスは連続プロセスである。イソブタン中において、モノマー、例えばヘキセン-1、水素、触媒、活性化剤、及びファウリング防止剤の存在下でエチレンを重合する。トラフエルボによって接続されている垂直のジャケット付きパイプセクションから実質的に構成されるポンプによってスラリーを反応器内で循環させる。水冷ジャケットによって重合熱を除去する。沈降レグ及び不連続排出バルブを通して、ポリエチレンを多少の希釈剤と共に反応器から取り出す。循環流全体の小さな割合しか排出しない。これをポリマー脱気セクションに移動させ、そこで固体含量を増加させる。

【0044】

連続攪拌タンク反応器を用いる場合には、重合プロセスは、好ましくは、最も高い水素濃度を第1の反応器内において設定して行う。後段の更なる反応器内において、水素濃度を好ましくは徐々に低下させて、第3の反応器内で用いる水素濃度が第2の反応器内で用いる水素濃度よりも低くなるようにする。懸濁媒体は、通常は重合条件において液体である飽和炭化水素である。好ましくは、3つの反応器を用いる場合には、第2の反応器及び第3の反応器内において、好ましくは第2の反応器から第3の反応器へ増加する所定のモノマー濃度を用いる。上述したように、エチレンコポリマーフラクションを製造するプロセスにおいては、好ましくは第2の反応器及び第3の反応器内において、エチレンをモノマーとして用い、好ましくは4~8個の炭素原子を有するオレフィンでモノマーとして用いる。

【0045】

本発明のポリエチレン成形組成物の分子量分布は三峰性であってよい。このようにして、直列の3つの反応器を与え、有利にはプラントの寸法を含ませることによって、製造プロセスを過度に複雑にすることなく上記に記載の有利な特性の組合せを得ることができる。したがって、三峰性のポリエチレン成形組成物を製造するためには、好ましくは、エチレンの重合を、好ましくは異なる反応条件が3つの反応器内でそれぞれ設定されている直列に接続されている3つの反応器内で行う連続スラリープロセスで行う。したがって、第1の反応器内に、好ましくは触媒成分(A)及び(B)を、懸濁媒体、エチレン、及び水素と一緒に供給する。好ましくは、第1の反応器内にはモノマーは導入しない。次に、第1の反応器からの懸濁液を第2の反応器に移し、そこでエチレン、水素、及び好ましくは所定量のモノマー、例えば1-ブテンも加える。第2の反応器内に供給する水素の量は、好ましくは第1の反応器内に供給する水素の量と比べて減少させる。第2の反応器からの懸濁液を第3の反応器に移す。第3の反応器内において、エチレン、水素、及び好ま

10

20

30

40

50

しくは、好ましくは第2の反応器内で用いるモノマーの量よりも多い量の所定量のモノマー、例えば1-ブテンを導入する。第3の反応器内における水素の量は、第2の反応器内の水素の量と比べて減少させる。第3の反応器から排出されるポリマー懸濁液から懸濁媒体を分離し、得られるポリマー粉末を乾燥し、次に好ましくはペレット化する。

【0046】

好ましくは70～90℃、好ましくは80～90℃の範囲の温度、2～20bar、好ましくは2～10barの好ましい圧力においてモノマーを重合することによってポリエチレンが得られる。

【0047】

上述したように、本発明の触媒は、高い活性を、広い分子量分布及び良好なバブル安定性によって示される良好な機械特性を有するエチレンポリマー中の低いゲルの数を生成する能力と併せ持つことができる。特に、本発明方法によって製造されるエチレン（コ）ポリマーは、28より高く、特に30より高いF/Pメルトインデックス比を有する。触媒の万能性によって、CSTR及び充填ループ反応器法の両方によってこれらの特性を得ることができる。

【0048】

広い分子量の最終的な分子量によって、エチレン（コ）ポリマーは、押出（フィルム、パイプ）のような種々の用途のために用いたり、或いは射出成形して射出成形、好ましくは回転対称最終部品、例えばブロー成形プラスチック部品又はボトル用の閉止部材を製造することができる。

【実施例】

【0049】

本発明を非限定的に更に記載するために以下の実施例を与える。

【0050】

特性分析

以下の方法にしたがって特性を求めた：

密度：ISO-1183にしたがって23℃において測定した（g/cm³）。

【0051】

以下の方法にしたがって特性を求めた：

・窒素による多孔度及び表面積：BET法（用いた装置はCarlo ErbaによるSORPTOMAT C 1900であった）にしたがって測定した。

【0052】

・水銀による多孔度及び表面積：

Carlo Erbaによる「Porosimeter 2000シリーズ」を用いて測定を行った。

【0053】

多孔度は、加圧下での水銀の吸収によって求めた。この測定のために、水銀貯留槽及び高真空ポンプ（1・10⁻²mba r）に接続した校正膨張計（直径3mm）CD₃（Carlo Erba）を用いた。秤量量の試料を膨張計内に配置した。次に、装置を高真空（<0.1mmHg）下に配置し、これらの条件下に20分間保持した。次に、膨張計を水銀貯留槽に接続し、膨張計上の10cmの高さに印を付けたレベルに達するまで水銀をゆっくりとその中に流入させた。膨張計を真空ポンプに接続しているバルブを閉止し、次に窒素を用いて水銀圧を140kg/cm²まで徐々に増加させた。圧力の影響下において、水銀が細孔に侵入し、材料の多孔度にしたがってレベルが低下する。

【0054】

水銀の体積減少と加えた圧力値の関数である積分細孔分布曲線（これらのデータは全て、C. Erbaによる「MILESTONE 200/2.04」プログラムを備えたポロシメーター支援コンピューターによって与え、作成した）から、多孔度（全多孔度及び1μm以下の細孔による多孔度の両方）、細孔分布曲線、及び平均細孔径を直接計算した。

【0055】

・MIFフローインデックス：ASTM-D1238、条件F

- ・MIPフローインデックス：ASTM-D1238、条件P
- ・嵩密度：DIN-53194

実施例1

固体成分(A)の製造

球状 MgCl_2 -EtOH付加体の製造：

USP-4, 399, 054の実施例2に記載の方法にしたがって、球状の形態及び約 $12\mu\text{m}$ の平均径を有する約3モルのアルコールを含む塩化マグネシウムとアルコールの付加体を調製した。

【0056】

一般的な方法にしたがって調製した球状の担体を、約25%の残留エタノール含量を有する球状粒子(1モルの MgCl_2 あたり1.1モルのエタノール)が得られるまで、 $50\sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲にわたって N_2 流下で熱処理にかけた。

【0057】

窒素でパージした2Lの4つ口丸底フラスコ中に、1Lの TiCl_4 を 0°C において導入した。次に、同じ温度において、上記に記載のようにした調製した25重量%のエタノールを含む球状の MgCl_2 /EtOH付加体70gを攪拌下で加えた。温度を2時間で 140°C に昇温し、60分間保持した。次に、攪拌を停止し、固体生成物を沈降させ、上澄み液を吸い出した。次に、固体残渣を、 80°C のヘプタンで1回、 25°C のヘキサンで5回洗浄し、真空下 30°C で乾燥し、分析した。

【0058】

Hg多孔度は $0.574\text{cm}^3/\text{g}$ であり、平均細孔半径は $0.1546\mu\text{m}$ であり、一方、表面積は $65\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0059】

エチレンの重合

直列に接続した3つの連続攪拌反応器内において、連続プロセスでエチレンの重合を行った。上記に記載のようにして調製した触媒を $14.3\text{mmol}/\text{時}$ の量で、懸濁媒体として十分なヘキサン、共触媒としてトリエチルアルミニウム、エチレン、及び水素と一緒に第1の反応器中に供給した。エチレンの量及び水素の量は、 H_2/C_2 比が3.78であるように設定した。第1の反応器内での重合は 84°C の温度において行った。次に、第1の反応器からの懸濁液を第2の反応器に移した。ここでは、 H_2/C_2 比は0.13であり、再循環懸濁媒体中に溶解している物質を介して加えられる $450\text{g}/\text{時}$ の1-ブテンも導入した。第2の反応器内での重合は 85°C の温度において行った。第2の反応器からの懸濁液を更なる中間 H_2 減圧を介して移した。更なる中間 H_2 減圧により、第3の反応器内での H_2/C_2 比は0.001であった。また、第3の反応器内においては、 $3700\text{g}/\text{時}$ の量の1-ブテンを第3の反応器中に導入した。第3の反応器内での重合は 85°C の温度において行った。第3の反応器から排出されるポリマー懸濁液から懸濁媒体を分離し、残りのポリマー粉末を乾燥し、ペレット化した。重合結果を表1に報告する。

【0060】

比較例1

実施例1に記載のようにして重合を行った。唯一の相違点は、触媒成分(A)が $322\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する粒状触媒であることであった。重合結果を表1に報告する。

【0061】

実施例2：二重ループスラリープロセスでの重合

スラリー相で運転する重合プラント内で、実施例1に記載のようにして製造した触媒を試験した。プロセスの構成は直列に接続した2つのループ反応器から構成されていた。

【0062】

重合のための炭化水素希釈剤としてイソブタンを用い、一方、エチレン、1-ヘキセン、水素、アルミニウムアルキル(トリイソブチルアルミニウム)、及び上記の触媒を第1のループ反応器中に連続的に導入した。この第1段階において、コポリマーを形成し、次

に混合物を第1の反応器から連続的に排出して、同様にエチレン及び水素を供給している第2のループ中に導入し、最終の所望の生成物を形成するためのその中で重合を行った。

【0063】

懸濁液を第2の反応器から連続的に排出し、圧力の最終減少及び蒸気ストリッピングにかけて反応物質及び溶媒を蒸発させた。組成物を粉末の形態で回収し、これを更なる回収にかけた。特定の重合条件を表2に示す。

【0064】

本態様において得られた樹脂はフィルム用途のために特に有用であった。

【0065】

【表1】

10

表1

実施例	活性 (Kg/g)	嵩密度 (Kg/L)	MIP	MIF/MIP	バブル 安定性	ゲル
1	12.5	0.37	0.31	31	優	少量
比較例1	14	0.34	0.25	25	低	中程度

【0066】

【表2】

20

表1

反応器#1(注:H ₂ 及びC ₆ はIV及び有効密度に合致する)						
T (℃)	C ₂ ⁻ (Kg/時)	有効密度 (g/cc)	AIR3 (タイプ)	触媒活性 (g/g)	PE 初期粘度 (dL/g)	HMW 部 (重量%)
75	5.0	0.938	Tiba	10.400	5.9	52.0

反応器#2(注:H ₂ はIVに合致する)						
T (℃)	C ₂ ⁻ (Kg/時)	C ₆ ⁻ (g/時)	有効密度 (g/cc)	触媒活性 (g/g)	PE 初期粘度 (dL/g)	HMW 部 (重量%)
95	5.2	なし	0.9474	20.000	3.4	48.0

30

フロントページの続き

審査官 藤本 保

- (56)参考文献 国際公開第2008/074674 (WO, A1)
国際公開第2008/077770 (WO, A1)
特開昭49-065999 (JP, A)
特開昭62-025106 (JP, A)
特表2007-522305 (JP, A)
欧州特許出願公開第00057420 (EP, A1)
欧州特許出願公開第00649860 (EP, A1)
英国特許出願公開第01577512 (GB, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F4/60-4/70