

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-97635
(P2005-97635A)

(43) 公開日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int. Cl.⁷
C08F 210/02

F I
C O 8 F 210/02

テーマコード (参考)
4 J 1 0 0

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 23 頁)

| | |
|--|---|
| <p>(21) 出願番号 特願2004-376687 (P2004-376687) (22) 出願日 平成16年12月27日 (2004.12.27) (62) 分割の表示 特願平8-501667の分割 原出願日 平成7年6月19日 (1995.6.19) (31) 優先権主張番号 M194A001279 (32) 優先日 平成6年6月20日 (1994.6.20) (33) 優先権主張国 イタリア (IT)</p> | <p>(71) 出願人 596000718 モンテル テクノロジー カンパニー ビー ーブイ Montell Technology Company bv オランダ国、エムエス ホッフドルプ 2132、フークスティーン 66 (74) 代理人 100065248 弁理士 野河 信太郎 (72) 発明者 ダルオッコ、ティジャーノ イタリア国、フェラーラ エフ-4410 O、ヴィア エフ. ネリ 8 (72) 発明者 レスコニ、ルイジ イタリア国、フェラーラ アイ-4410 O、ヴィア メンテッシ 43 最終頁に続く</p> |
|--|---|

(54) 【発明の名称】 エチレンコポリマー

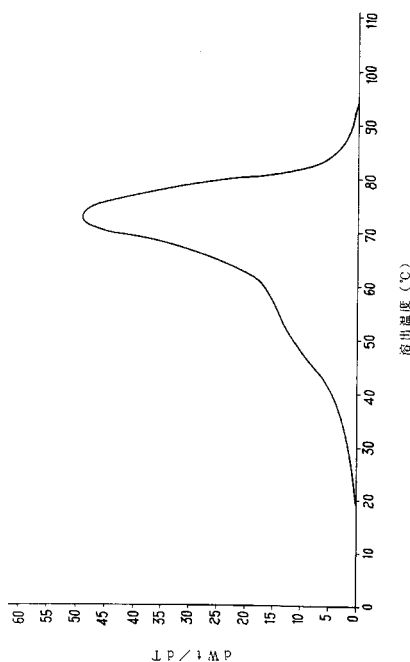
(57) 【要約】

【課題】 ポリマー鎖に沿ってモノマー単位の均一な分布及び広い分子量分布を有するエチレンコポリマーを得ることを課題とする。

【解決手段】 (a) TREF (温度上昇溶出分画) 分析で、コポリマーの少なくとも90重量%に等しい量が50より少ない温度差で溶出され、かつ

(b) $M_w/M_n > 3$ (M_w は重量平均分子量、 M_n は数平均分子量、共にGPCで測定)であることを特徴とし、80と99モル%の間のエチレン単位含量と、1と20モル%の間の -オレフィン、シクロオレフィン及びノ又はポリエンモノマーからの誘導単位含量を有し、(a) 式 $CH_2 = CH - CH_2R$ (Rは水素、又は線状、分枝状もしくは環状の1~20の炭素原子を有するアルキル基)、(b) シクロオレフィン及び(c) ポリエンから選択された少なくとも一つのコモノマーとのエチレンコポリマーにより上記課題を解決する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) TREF (温度上昇溶出分画) 分析で、コポリマーの少なくとも 90 重量% に等しい量が 50 より少ない温度差で溶出され、かつ

(b) $M_w / M_n > 3$ (M_w は重量平均分子量、 M_n は数平均分子量、共にGPCで測定) であることを特徴とし、80と99モル%の間のエチレン単位含量と、1と20モル%の間の - オレフィン、シクロオレフィン及び / 又はポリエンコモノマーからの誘導単位含量を有し、

(a) 式 $CH_2 = CH - CH_2 R$ (Rは水素、又は線状、分枝状もしくは環状の1~20の炭素原子を有するアルキル基)、

(b) シクロオレフィン及び

(c) ポリエンから選択された少なくとも一つのコモノマーとのエチレンコポリマー。

【請求項 2】

コモノマーが 1 - ブテンである請求項 1 によるエチレンコポリマー。

【請求項 3】

$M_w / M_n > 4$ である請求項 1 又は 2 によるエチレンコポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレンコポリマー、特にポリマー鎖内にコモノマー単位の均一な分布と広い分子量分布とを有するエチレンコポリマーに関する。また、この発明は、エチレンベアスポリマーの製造法及びこの製造法に使用される触媒系に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンは、重合反応中に少量の - オレフィン、一般的に 1 - ブテン、1 - ヘキセン又は 1 - オクテンの付加により変成しうることが知られている。これは、 - オレフィンコモノマーから由来する単位により主鎖に沿って短い分枝を有するLLDPE (線状低密度ポリエチレン) コポリマーを与える。

これらの分枝は、結晶化度及び引いてはコポリマーの密度がポリエチレンホモポリマーより低くさせる効果を有する。典型的に、LLDPEコポリマーは、 $0.910 \sim 0.940 \text{ g / cm}^3$ のオーダーの密度を有する。従って、LLDPEコポリマーは、特にフィルムの製造のための、最適な機械的特性を有する。

【0003】

結晶化度及びコポリマーの密度の低下は、含有された - オレフィンの種類及び量の関数である。特に、含有させた - オレフィンの量が多いほど、生じる結晶化度及び密度は低下する。

コポリマーの特性は、含有させた - オレフィンコモノマーの種類及び量に加えて、ポリマー鎖に沿った分枝の度合いにも依存する。特に、分枝のより多く均一な分布は、コポリマーの特性に明確に影響を有する。事実、含まれる - オレフィンの種類及び量を同じとして、より高い分布の均一性は、より低い結晶化度及び密度を得られる。

【0004】

通常のコグラー - ナッタ触媒で製造されるLLDPEコポリマーは、組成分布の不十分な均一性、特にポリマー鎖中のコモノマーの連続的単位の存在により及びエチレン単位の長い配列により特徴付けられる。それゆえ十分な低密度及び結晶性を有するコポリマーを得るために、大量の - オレフィンコモノマーを使用する必要がある。

メタロセン化合物ベースの触媒の使用により、組成の均一性の改善されたLLDPEコポリマーを得ることを可能にする。これらのコポリマーは、同じ化学組成で、従来のコポリマーと比較して優れた特性が付与されている。

【0005】

しかしながら、メタロセン触媒により得られたコポリマーは狭い分子量分布を有してい

10

20

30

40

50

る。このことはそれ自体が加工特性が悪いことを示し、フィルム用途のようなある種の用途で特に不都合となる。

この欠点を解決するために、メタロセン化合物及び非メタロセンチタン化合物からなる触媒の存在下で行われるLLDPEコポリマーの製造方法が提案されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

米国特許第4,701,432号(特許文献1)は、例えばシリカ上に支持されたビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド及びチタンテトラクロリドからなる触媒成分の存在下でのLLDPEの製造を記載している。

10

ヨーロッパ特許出願第EP439,964号(特許文献2)は、メタロセン化合物と、チタン、マグネシウム及びハロゲンベース化合物からなる触媒の存在下でのLLDPEの製造を記載している。

しかし、得られたLLDPEコポリマーは、広い分子量分布を有するにもかかわらず、ポリマー鎖内のモノマーの分布は十分ではなかった。

他の提案された系として、2つの異なるメタロセン化合物からなる触媒の使用を示すものがある。

【0007】

ケイ・ハイランド(K. Heiland)及びダブリュ・カミンスキー(W. Kaminsky)の“マクロモル・ケム(Makromol. Chem), 193, 601~610頁(1992)”(非特許文献1)には、ラク-エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド及びラク-エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドの混合物からなる触媒の存在下で、エチレンと1-ブテンの共重合反応が記載されている。得られたコポリマーは、実質的にバイモダル(bimodal)分子量分布を示す。しかし、種々のポリマー鎖の全域でのモノマーの分布の規則性は、まだ高いレベルに達していない。これは、上記刊行物の607頁に示されているように、ジルコニウムとハフニウムの特性である共重合パラメーター r_1 及び r_2 の値が、互に大きく異なることによる。

20

【0008】

それゆえ、ポリマー中のモノマー単位の極度に高い均一分布及び同時に広い分子量分布を有するLLDPEコポリマーを得ることが望まれている。

30

立体剛性(Stereorigid)メタロセンは、一般にラセミ及びメソ形の混合物として製造される。メソ形は、カイラルラセミ形のみ立体特異性であるので、一般にラク(rac)/メソ混合物から分離除去される。オレフィンの重合においてメソ形の使用が、2、3の開示のみで知られている。

【0009】

ヨーロッパ特許出願第EP584,609号(特許文献3)には、高分子量及び狭い分子量分布($M_w/M_n = 4$)を有するアタクチックポリオレフィンの製造用にメソ形又はメソ/ラク混合物の架橋ビス-インデニルメタロセンの特定種類の使用が開示されている。特に、ポリプロピレンのホモ-及びコポリマーが製造された。

ヨーロッパ特許出願第EP643,078号(特許文献4)には、メタロセンが立体剛性であり、メソ異性形であるメタロセンベース触媒の存在下で重合反応を行うことにより、かなり高い分子量及び狭い分子量分布を付与されたエチレンベースポリマーの製造方法が記載されている。

40

【特許文献1】米国特許第4,701,432号

【特許文献2】ヨーロッパ特許出願第EP439,964号

【特許文献3】ヨーロッパ特許出願第EP584,609号

【特許文献4】ヨーロッパ特許出願第EP643,078号

【非特許文献1】ケイ・ハイランド(K. Heiland)及びダブリュ・カミンスキー(W. Kaminsky)の“マクロモル・ケム(Makromol. Chem), 193, 601~610頁(1992)”

50

【課題を解決するための手段】

【0010】

驚くべきことに、出願人は、ポリマー鎖に沿ってコモノマー単位の均一な分布及び広い分子量分布を有し、他のエチレンベースポリマーと同様に、立体剛性メタロセン化合物のラセミ/メソアイソマーの混合物からなる触媒の存在下、重合反応を行うことによりLLDPEコポリマーを製造することが可能であることを今見出した。

【0011】

よって、この発明の目的は、(a) TREF (温度上昇溶出分画) 分析で、コポリマーの少なくとも90重量%に等しい量が50より少ない温度差で溶出され、かつ

(b) $M_w/M_n > 3$ (M_w は重量平均分子量、 M_n は数平均分子量、共にGPCで測定) であることを特徴とし、80と99モル%の間のエチレン単位含量と、1と20モル%の間の α -オレフィン、シクロオレフィン及び/又はポリエンコモノマーからの誘導単位含量を有し、

(a) 式 $CH_2 = CH - CH_2R$ (R は水素、又は線状、分枝状もしくは環状の1~20の炭素原子を有するアルキル基)、

(b) シクロオレフィン及び

(c) ポリエンから選択された少なくとも一つのコモノマーとのエチレンコポリマーである。

【発明の効果】

【0012】

この発明によれば、ポリマー鎖に沿ってコモノマー単位の均一な分布及び広い分子量分布を有するエチレンコポリマーを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

TREF分析は、エル・ワイルド(L. Wild)、ティ・アール・ロイル(T. R. Ryle)、ディ・シー・コノベローチ(D. C. Knobloch)及びアイ・アール・ピーク(I. R. Peak)、ジェイ・ポリマーサイエンス(J. Polymer Science)のポリマーフィジックスエディション(Polymer Physics Edition), 20巻, 441~455(1982)により記載されたように行い、その分析はエチレンの配列の長さの情報を示し、その結果としてポリマー鎖内にコモノマー単位の分布の情報を示している。

【0014】

実際に、この方法は結晶性化能に基づき、従って錯中に存在する α -オレフィン単位による2つの分枝間のエチレン配列に基づきコポリマーを分画することを可能とするものである。 α -オレフィン単位の分布が均一であればある程、ポリマーが溶出する得られる温度差がより限定される。

この発明のコポリマーの分子量は、相対的に広い差で分布している。

【0015】

分子量分布の一つの指標は、比 M_w/M_n により得られ、この発明のコポリマーについて、一般に3より大きく、好ましくは4より大きく、更に好ましくは5より大きい。

更に、この発明のコポリマーの分子量分布の情報は、メルトインデックスの測定から得ることができる。特に、メルトインデックスF/Eの比の値は(条件Fは21.6Kgの負荷を含み、条件Eは2.16Kgの負荷を含む)高くなることが判明している。約0.4のMIE値について、一般にMIF/MIEの値は50より高く、好ましくは70より高く、更に好ましくは100より高い値である。

【0016】

この発明のコポリマーから得られた融点は、コモノマーの種類と量との関数であり、一般に120以下であり、100以下の値にすることができる。

この発明のコポリマーから得られる密度は、コモノマーの種類と量との関数であり、一般に0.94 g/cm³より小さく、0.90 g/cm³より小さい値にすることができる

10

20

30

40

50

。

【0017】

特に、この発明の他の観点によれば、(a) ^{13}C -NMR分析で測定した1-ブテンの重量% (%B)とコポリマーの密度(D)が次の関係： $\%B + 285D - 272$ を満足し

、

(b) $M_w/M_n > 3$ (M_w が重量平均分子量、 M_n が数平均分子量であり、共にGPCで測定)であることを特徴とする1-ブテン誘導単位の含量が1~20モル%の間である1-ブテンとのエチレンコポリマーに関する。

この発明によるコポリマーは、25℃でキシレン中で相対的に低い溶解性により更に特徴付けられ、その値は一般に10重量%より低く、5重量%より低い値にすることができる。

10

【0018】

この発明のコポリマーは、一般に0.5dl/gより高く、好ましくは1.0dl/gより高い極限粘度値[intrinsic viscosity(I.V.)]を有する。極限粘度値は2.0dl/gまで及びそれを越えていてもよい。

この発明のコポリマー中のモノマーとして使用することができる式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{H}_2\text{R})_2$ の α -オレフィンの例として、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、4,6-ジメチル-1-ヘプテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン及びアリルシクロヘキサンが挙げられる。1-ブテン、1-ヘキセン又は1-オクテンの使用が好ましく、更に1-ブテンの使用が好ましい。

20

【0019】

シクロオレフィンの例として、シクロペンテン、シクロヘキセン及びノルボルネンが挙げられる。

コポリマーはポリエチレン由来の単位、特に共役又は非共役線状又は環状ジエン、例えば1,4-ヘキサジエン、イソプレン、1,3-ブタジエン、1,5-ヘキサジエン及び1,6-ヘプタジエンを含んでいてもよい。

6以上の炭素原子を有する非共役 α -ジオレフィン以外のポリエチレンの場合、第2-オレフィンモノマーとして0~3モル%の量で使用することが好ましい。

【0020】

この発明の更なる目的は、エチレンの重合反応を、

(A) 互いに化学橋で結合した二つのシクロペンジエニルリガンドを備え、元素周期率表のグループIII、IV又はVあるいはランタナイドに属する遷移金属の立体剛性メタロセン化合物のラセミ及びメソアイソマーとの混合物、

(B) アルモキサン及びアルキルメタロセンカチオンを形成しうる化合物から選択されたメタロセン化合物のラセミ型及びメソ型の双方を活性化しうる少なくとも一つの助触媒との反応生成物からなる触媒の存在下で行うことからなるエチレンポリマーの製造法である。

30

。

【0021】

エチレン重合反応は、式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{H}_2\text{R})_2$ (式中、Rは1~20の炭素原子の線状、分枝状又は環状アルキル基を示す)の α -オレフィン、シクロオレフィン及び/又はポリエチレンから選択された少なくとも1つのモノマーの存在下で行うことができる。このようにして、この発明の主題であるエチレンコポリマーを製造することが可能となる。

40

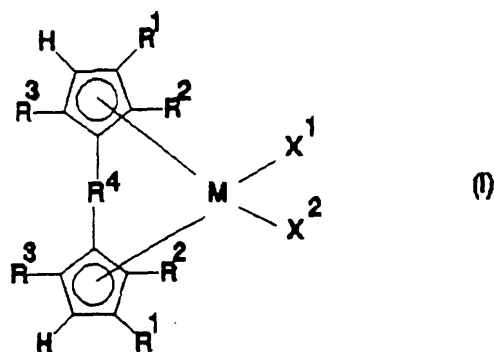
メタロセン化合物のラセミ形及びメソ形はそれぞれ99:1及び1:99の間の重量比で存在する。

【0022】

この発明の工程に使用できる立体剛性メタロセン化合物は、

式(I)：

【化1】



10

【0023】

〔式中、MはTi、ZrとHfから選択された金属であり、置換分 R^1 は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基又は $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基であってSi又はGe元素を含むことができる；置換分 R^2 と R^3 は水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ のアルキルアリール基又は $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基でありSi又はGeの元素を含むことができる、ただし置換分 R^2 が水素以外の時、同じシクロペンタジエニル上の置換分 R^1 と R^2 は5～20の炭素原子を含む環を形成できる； R^4 は $(CR^5)_n$ 、 $(SiR^5_2)_n$ 、 $(GeR^5_2)_n$ 、 NR^5 又は PR^5 （式中、置換分 R^5 は同一又は異なって、水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ のアルキルアリール基又は $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基であり、ただし R^4 が $(CR^5)_n$ 、 $(SiR^5_2)_n$ 、 $(GeR^5_2)_n$ の時、同じ炭素、シリコン又はゲルマニウム原子上の二つの置換分 R^5 は3～8の原子を含有する環を形成できる、 n は1～4の好ましくは1又は2の整数である）から選択された二価の基であり；かつ置換分 X^1 と X^2 はハロゲン原子、 R^6 、 OR^6 、 SR^6 、 NR^6_2 又は PR^6_2 （置換分 R^6 は同一又は異なって $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ のアルキルアリール基又は $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基でありSi又はGe原子を含有できる）〕の化合物

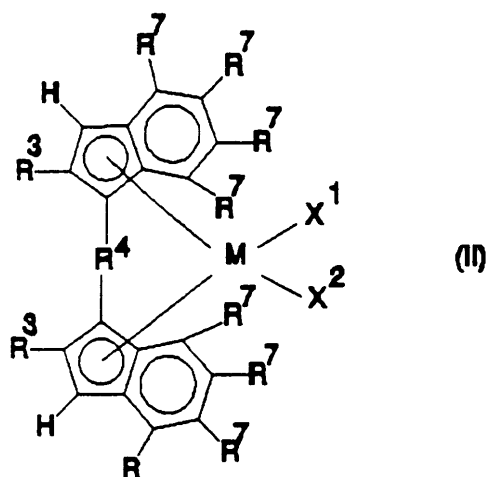
20

30

【0024】

これら立体剛性メタロセン化合物は、式(II)：

【化2】



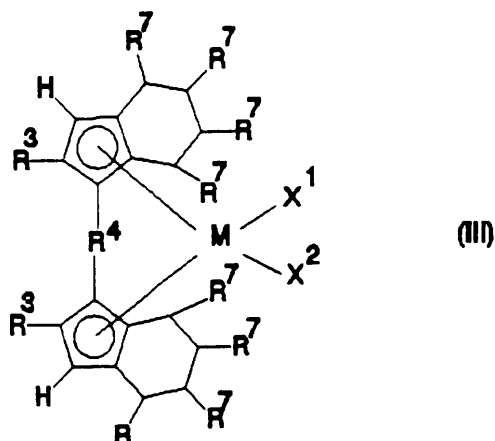
40

【0025】

又は式(III)

50

【化3】



10

【0026】

(式(II)及び(III)中、M、 R^3 、 R^4 、 X^1 と X^2 は上記定義と同じであり、置換分 R^7 は水素、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ のシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{10}$ のアリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ のアルキルアリール基又は $C_7 \sim C_{10}$ のアリールアルキル基でありSi又はGe原子を含むことができ、かつその上二つの隣接置換分 R^7 は5～8の炭素原子を有する環を形成できる)であることが好ましい。

20

【0027】

式(II)又は(III)のこれら立体剛性メタロセン化合物は、特にMがZrであり、置換分 R^3 が水素原子又は $C_1 \sim C_2$ アルキルであり、置換分 R^7 が水素又はメチル基であり、置換分 X^1 及び X^2 が塩素又はメチル基であり、基 R^4 が $(CH_2)_2$ 又はSi $(CH_3)_2$ 基であることが好適である。

【0028】

この発明による方法に使用することが好適であるメタロセンの限定されない例は、

【化4】

| | | |
|--|--|----|
| $C_2H_4(Ind)_2MCl_2$ | $C_2H_4(Ind)_2MMe_2$ | |
| $C_2H_4(Ind)_2M(NMe_2)_2$ | $C_2H_4(H_4Ind)_2MCl_2$ | |
| $C_2H_4(H_4Ind)_2MMe_2$ | $C_2H_4(H_4Ind)_2M(NMe_2)OMe$ | |
| $Me_2Si(Ind)_2MCl_2$ | $Me_2Si(Ind)_2MMe_2$ | |
| $Ph(Me)Si(Ind)_2MCl_2$ | $Ph_2Si(Ind)_2MCl_2$ | 10 |
| $C_2Me_4(Ind)_2MCl_2$ | $Me_2SiCH_2(Ind)_2MCl_2$ | |
| $C_2H_4(2-MeInd)_2MCl_2$ | $C_2H_4(4,7-Me_2Ind)_2MCl_2$ | |
| $C_2H_4(5,6-Me_2Ind)_2MCl_2$ | $C_2H_4(2,4,7-Me_3Ind)_2MCl_2$ | |
| $C_2H_4(2-MeH_4Ind)_2MCl_2$ | $C_2H_4(4,7-Me_2H_4Ind)_2MCl_2$ | |
| $C_2H_4(2,4,7-Me_3H_4Ind)_2MCl_2$ | $C_2H_4(\text{ベンズ}[e]Ind)_2MCl_2$ | 20 |
| $C_2H_4(2-Me-\text{ベンズ}[e]Ind)_2MCl_2$ | $Me_2Si(2-MeInd)_2MCl_2$ | |
| $Me_2Si(4,7-Me_2Ind)_2MCl_2$ | $Me_2Si(5,6-Me_2Ind)_2MCl_2$ | |
| $Me_2Si(2,4,7-Me_3Ind)_2MCl_2$ | $Me_2Si(2-MeH_4Ind)_2MCl_2$ | |
| $Me_2Si(4,7-Me_2H_4Ind)_2MCl_2$ | $Me_2Si(2,4,7-Me_3H_4Ind)_2MCl_2$ | |
| $Me_2Si(\text{ベンズ}[e]Ind)_2MCl_2$ | $Me_2Si(2-Me-\text{ベンズ}[e]Ind)_2MCl_2$ | 30 |

(式中、Me = メチル、Cp = シクロペンタジエニル、Ind = インデニル、Ph = フェニル、 $H_4Ind = 4, 5, 6, 7$ - テトラヒドロインデニル及びMはTi、Zr又はHf、好ましくはZrである)である。

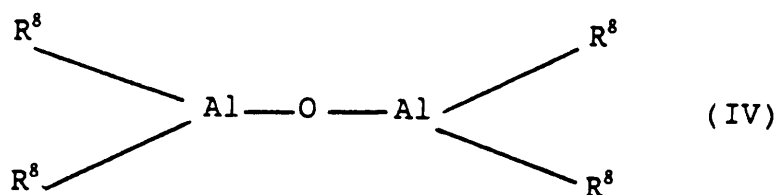
この発明による方法に使用することが特に好ましいメタロセン化合物は、エチレン - ビス(4,7 - ジメチル - 1 - インデニル)ジルコニウムジクロリドである。

アルモキサンのアルミニウムとメタロセン化合物の金属のモル比は、一般に約5 : 1 ~ 約10000 : 1の間であり、好ましくは約20 : 1 ~ 約5000 : 1の間である。

【0029】

この発明による方法に使用できるアルモキサンは、例えば、線状、分枝状又は環状であり、少なくとも1つの式(IV)

【化5】



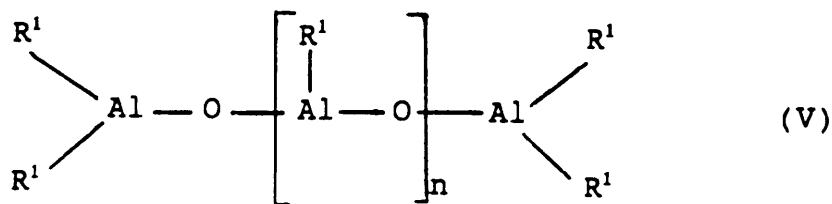
【0030】

(式中、置換分 R^8 は同一又は異なって R^1 又は基 - O - Al (R^8)₂ であり、好適にはいくつかの R^8 はハロゲン原子である。)を含む。

【0031】

特に線状化合物の場合、式(V)

【化6】



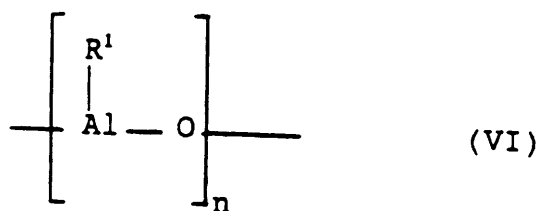
10

【0032】

(式中、 n は 0 又は 1 ~ 40 の間の整数である) のアルモキサン、環状化合物の場合、式(VI)

【0033】

【化7】



20

【0034】

(式中、 n は 2 ~ 40 の間の整数である) のアルモキサンを使用することができる。

基 R^1 がメチル基であるアルモキサンがこの発明による使用に特に好適であり、メチルアルモキサン(MAO)と呼ばれている。これらはトリメチルアルミニウム(TMA)と水との反応により得ることができる。

【0035】

アルキルメタロセンカチオンの形成のための化合物の限定されない例として、式 $Y^+ Z^-$ の化合物が挙げられる(式中、 Y^+ は、式(I)の化合物の置換分 X^1 又は X^2 と不可逆反応し、プロトンを供与しうるブレンステッド酸であり、 Z^- は、配位せず、2種の化合物の反応から生じる活性触媒種を安定化でき、オレフィン基体により置換するために十分活性である相溶性アニオンである)。好ましくは、アニオン Z^- は 1 以上のホウ素原子からなる。より好ましくは、アニオン Z^- は式 $BAr^{(-)}$ のアニオンである(式中、置換分 Ar は同一又は異なってフェニル、ペンタフルオロフェニル又はビス(トリフルオロメチル)フェニルのようなアリアル基を示す)。テトラキス-ペンタフルオロフェニルボレートが特に好ましい。更に、式 BAr は都合よく使用できる。この種の化合物は、例えば、国際公開特許出願第 WO 92 / 00333 号に記載されており、その内容を引用することによりこの発明の記載に含ませる。

30

40

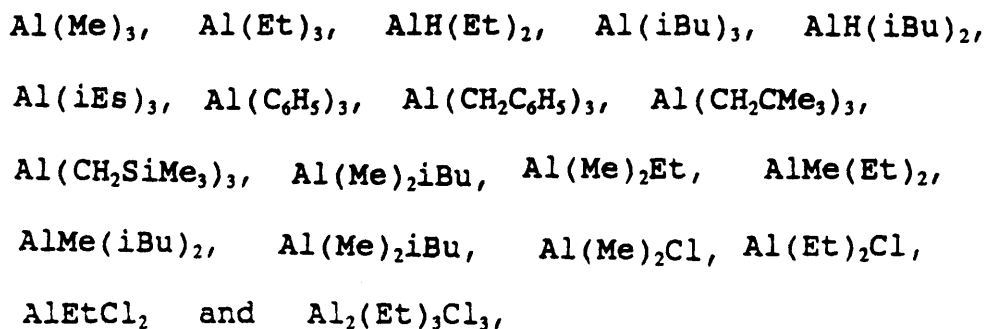
【0036】

この発明の方法に使用できる触媒は、1以上の式 AlR^9_3 又は $Al_2R^9_6$ (式中、置換分 R^9 は同一又は異なって置換分 R^1 として定義されているか、又は水素又はハロゲン原子である) のアルミニウムの金属有機化合物を更に含むことができる。

【0037】

AlR^9_3 又は $Al_2R^9_6$ のアルミニウム化合物の限定されない例としては：

【化8】



10

【0038】

(式中、Me = メチル、Et = エチル、iBu = イソブチル及びiEs = イソヘキシルを示す)が挙げられる。トリメチルアルミニウム(TMA)及びトリイソブチルアルミニウム(TIBAL)が好ましい。

【0039】

この発明の方法に使用される触媒は、不活性支持体上での使用が有利である。これらはメタロセン化合物を堆積すること、又は共触媒自身の反応生成物又は共触媒と続いてメタロセン化合物との反応生成物を、例えばシリカ、アルミナ、スチレン/ジビニルベンゼンコポリマー又はポリエチレンのような不活性支持体上に堆積することにより得られる。

20

【0040】

この発明の方法に使用できる不活性支持体の特に好適な種類としては、活性水素原子を有する基で官能化された多孔質有機支持体である。有機支持体において特に好ましいのは、部分架橋スチレンポリマーである。これらの支持体はイタリア特許出願第MI93A001467号に記載されており、その内容を引用することによりこの発明の記載に含まれる。

アルキルアルミニウム化合物の更なる添加と組み合わせると又は水と予備反応させて得られた固体化合物は、気相重合に使用することもできる。

【0041】

この発明によるエチレンの重合方法は、例えばトルエンのような不活性芳香族炭化水素溶媒、又は好ましくは例えばプロパン又はn-ヘキサンのような脂肪族溶媒の存在下で、気相だけではなく液相でも行うことができる。

30

重合温度は、一般的に0 ~ 200 の範囲であり、特に20 ~ 100 であり、より好ましくは30 ~ 80 の範囲である。

【0042】

重合収率は、触媒のメタロセン成分の純度に由来する。それゆえ、この発明の方法により得られるメタロセン化合物は、そのまま使用するか、精製処理を施してもよい。

触媒の成分は、重合前に他方の成分と接触させてもよい。接触時間は、一般的に1 ~ 60 分の範囲であり、好ましくは5 ~ 20 分の範囲である。

以下の実施例は例示目的のためであり、この発明を限定するものではない。

40

【0043】

特徴

支持体上の官能基の存在は、IR分析により確認している。活性水素原子を含む官能基の定量分析は、トリエチルアルミニウムと反応させた後、ガス容量測定により行っている。

多孔度及び表面積は、カルロエルバ(Carlo Erba)のソープトマティック(SORPTOMATIC)1900装置を使用しBET法による窒素吸着により、及びカルロエルバのポロシメーター(Porosimeter)2000を使用し水銀多孔率により測定されている。

【0044】

50

極限粘度 (IV) は、135 で、テトラリン中で測定している。

メルトインデックス (MI) は、以下の条件下で測定されている：

- 2.16 Kg の負荷、190 での条件 E (I₂ : ASTM D - 1238) ;
 - 21.6 Kg の負荷で条件 F (I_{2.1} : ASTM D - 1238) ;
- メルトフロー比 (MFR) は F / E 比と等しい。

【0045】

コポリマー中のモノマー単位の量は、ブルカー (Bruker) 200 MHz 装置により、溶媒として C₂D₂Cl₄ を使用し、110 で行われた ¹³C - NMR 分析により測定されている。

メタロセン化合物用のメソとラセミ形の比は、25 で CDCl₃ 中で行われ、7.2 5 ppm の CDCl₃ のシグナルを参照として取る ¹H - NMR スペクトルにより測定した。メソ形のピークは 2.54 ppm であり、ラセミ形のピークは 2.72 ppm である。ピークに由来する面積の比から、メソ/ラセミ形の比を得た。

絶対密度は、ASTM D - 1505 による粘度勾配で、カラム中に押し出されたコポリマーの試料の浸漬により測定されている。

見掛け嵩密度 (ABD) は、DIN 53194 の方法により測定された。

【0046】

示差走査熱量測定 (DSC) 法による測定は、以下の手順によりパーキンエルマー (Perkin Elmer) 社製の DSC - 7 装置で行った。約 10 mg の試料を 10 / 分に等しい走査比で 180 に加熱し ; 試料を 180 で 5 分間保ち、次いで 10 / 分に等しい走査比で冷却する。第 2 の走査は、第 1 と同じ手順により行われる。示した値は第 2 の走査で得られた値である。

25 で、キシレン中での溶解性は、以下の手順により測定された。ポリマー約 2.5

【0047】

g 及びキシレン 250 ml を、還流冷却機と冷却機を備え、窒素ブランケット下で維持されたフラスコ中に入れる。約 60 分攪拌しながら 135 に加熱する。攪拌しながら 25 まで冷却する。濾過し、重量を一定にするために濾液から溶媒を蒸発させたのち、溶解物質の重量が得られる。

【0048】

TRFF 分析は、内部寸法 800 × 26 mm を有し、U 接合により他と結合されており、床を小さなシラン化ガラス玉で詰めた 2 つのステンチールカラムを備えた装置を使用することにより行われた。試料は、140 で 7.5 mg / ml の濃度で o - キシレン (イルガノックス (Irganox) 1010 耐酸化剤の 0.03 重量% で安定化させた) 中に溶解される。得られた溶液を 125 に維持されたカラムに充填し、以下の手順により冷却する : 125 ~ 90 30 分、90 ~ 10 14 時間。冷却後、o - キシレンでの連続溶出は、10 ml / 分で行われ、留分を 20 分ごとに集める。溶出の間、カラムの温度を 0.15 / 分の比で 10 ~ 103 にゆっくりと上げ、次いで 2.2 / 分の比で 103 ~ 125 まで上げる。

【0049】

支持体の製造

ポリスチレン樹脂

- 蒸留水 11 リットル、
- ロアギット (ROAGIT) SVM [ローム (Rohm)] の 5 重量% 水溶液 400 ml

- プロリット (PROLIT) C10 [カッファロ (Caffaro)] の 55.5 g 及び

- 塩化ナトリウム 11 g

からなる水溶液を、温度計、還流冷却器、棒状攪拌機及び温度制御装置を備えた 30 l 容量のガラス製反応器に窒素雰囲気中で導入した。これを室温で更に 1 時間攪拌し (350 回毎分)、

10

20

30

40

50

次いで、

- n - オクタン 5 . 5 5 リットル、
- トルエン 1 . 8 5 リットル、
- スチレン 1 . 5 5 リットル、
- エチルビニルベンゼン中のジビニルベンゼン 6 4 % の 2 . 5 5 リットル及び
- 水中のジベンゾイルペルオキシド 7 5 % の 7 4 g

を含む有機溶液を導入した。

【 0 0 5 0 】

反応器の温度を 1 時間で 8 0 までにして、8 時間維持し、次いで室温まで戻した。得られた生成物を蒸留水で繰り返し洗浄に付し、5 0 でエタノールでの抽出に付し、次いで 1 mm H g の残留圧力下、1 0 0 で乾燥した。これは、以下の特性を有する微小のほぼ球状の (microspheroidal) 形態の生成物 2 . 7 k g を与えた。

10

【 0 0 5 1 】

表面積 : 3 7 0 m² / g (B E T)、1 2 6 m² / g (H g)、
 多孔度 : 1 . 7 4 ml / g (B E T)、1 . 9 2 ml / g (H g)、
 平均気孔半径 : 9 4 (B E T)、3 0 5 (H g)、

粒度分布 (P S D) :

- 0 . 8 % > 3 0 0 μ m ;
- 2 . 2 % 3 0 0 ~ 2 5 0 μ m ;
- 7 . 0 % 2 5 0 ~ 1 8 0 μ m ;
- 1 0 . 5 % 1 8 0 ~ 1 5 0 μ m ;
- 7 3 . 2 % 1 5 0 ~ 1 0 6 μ m ;
- 5 . 5 % 1 0 6 ~ 7 5 μ m ;
- 0 . 8 % < 7 5 μ m .

20

【 0 0 5 2 】

官能化担体 (A 1) の製造

(a) アシル化

二硫化炭素 3 0 0 ml とポリスチレン樹脂 3 0 g とを温度計、還流冷却器、棒状攪拌機及び温度制御装置を備えた 7 5 0 ml 容量のガラス製反応器に窒素雰囲気下で導入した。1 2 の一定温度にセットし、予め粉末にした A l C l₃ 6 6 g (0 . 4 9 モル)、次いで 1 時間で、新しく蒸留した C H₃ C O C l₃ 2 ml を加えた。次いで温度を 2 5 にして、攪拌下で 6 時間維持した。次いで混合物を、粉末の氷約 1 k g と H C l (3 7 %) 3 0 0 ml との混合物を含む 3 リットルフラスコに一定攪拌下に移し、更に 3 0 分攪拌した。濾過で回収して、樹脂を、蒸留水、次いでアセトン、最後にメタノールでの繰り返し洗浄した。乾燥後、これは微小のほぼ球状の形態の生成物 3 4 g を与えた。I R スペクトルは、カルボニルによる 1 6 8 5 c m⁻¹ に中心のあるバンドを示した。

30

【 0 0 5 3 】

(b) 還元

(a) で得られたアセチル化樹脂 1 5 . 2 g、ジオキサン 1 0 0 ml、蒸留水 1 0 0 ml 及び N a B H₄ 1 5 g を温度計、還流冷却器及び棒状攪拌機を備えた 5 0 0 ml 容量のガラス製反応器に導入した。混合物を 2 5 の温度で 5 0 時間、連続的に攪拌し、次いで更に N a B H₄ 4 g を加え、新たに 7 0 時間攪拌を続けた。樹脂を、蒸留水、次いでアセトン、最後にメタノールでの洗浄を繰り返すために濾過に付した後、回収した。乾燥後、これは微小のほぼ球状の形態の生成物 1 3 . 4 g を与えた。I R スペクトルは、ヒドロキシルに帰せられる 3 4 4 0 c m⁻¹ に中心のある広がったバンドを示し、一方、1 6 8 5 c m⁻¹ のカルボニルバンドは、(a) で得られた樹脂のそれと比較して大きく減少した。トリエチルアルミニウムによるガス容量滴定によって測定したヒドロキシル基含量は、樹脂のグラム当たり 3 . 3 m e q と認められた。

40

【 0 0 5 4 】

官能化担体 (A 2) の製造

50

(a) アシル化

メチレンクロリド 4300 ml とポリスチレン樹脂 225 g とを機械的攪拌機及び温度制御装置を備えた 6 リットル 容量の反応器に導入した。混合物を 10 に冷却し、(予め粉末にした) AlCl_3 580 g を速やかに加えた。10 の内部温度に維持しながら、アセチルクロリド 230 ml を 1 時間で滴下した。反応混合物を 25 で更に 24 時間、連続的に攪拌した。反応混合物を、蒸留した H_2O 2160 ml、氷 2160 g 及び 37% HCl 溶液 2160 ml を含む懸濁液に注意深く注加した。添加終了後、新たに 30 分間、攪拌を続け、次いで固体残留物を濾取し、蒸留した H_2O 、次いでアセトン、続いてメタノールで繰り返し洗浄した。得られた生成物を 60 で乾燥し、生成物 260 g を回収した。IR スペクトルは、カルボニル基による 1680 cm^{-1} に中心のあるバンドを示した。 10

【0055】

(b) 還元

メタノール 1060 ml と (a) で得られたアシル化樹脂 260 g とを、機械的攪拌機、温度計及び温度制御装置を備えた 3 リットル フラスコに導入した。懸濁液の温度を 35 以下に維持しながら、 NaBH_4 138 g、 NaOH (20%) 170 ml 及び蒸留水 1060 ml を含む溶液を、2 時間で供給した。混合物を 25 で 48 時間、反応させ、次いでアセトン 200 ml を、過剰の NaBH_4 を破壊するためにゆっくり加えた。樹脂を濾取し、次いで蒸留水、アセトン、メタノール及びアセトンのこの順序で繰り返し洗浄した。生成物を真空中 60 で 24 時間、乾燥した。生成物 234 g を回収した。IR 分析は、 3440 cm^{-1} に中心のある広がったバンドを示し、一方、 1685 cm^{-1} のカルボニルバンドは、消滅した。ヒドロキシ基含量は、トリエチル - A によるガス容量滴定によって測定し、樹脂のグラム当たり 1.9 meq を与えた。球状 (spherical) 形態の粒子は、表面積と多孔度の次の特性を有し、平均寸法 $150 \mu\text{m}$ を示した：平均細孔径 43 を有する 327 m/g 及び 0.7 ml/g (Sorptomatic 1900 BET ポロシメーター)、212 の細孔を有する 144 m/g 及び 1.53 ml/g (Hg)。 20

【0056】

触媒成分の製造

ラク/メソ - エチレン - ビス (4, 7 - ジメチル - インデニル) ジルコニウムジクロリド 30

(a) 4, 7 - ジメチルインデンの製造

合成は、"オルガノメタリックス (Organometallics), 9巻, 3098頁 (1990)" (p - キシレンで収率 54%) に記載の方法に従って行った。

【0057】

(b) 1, 2 - ビス (4, 7 - ジメチル - 3 - インデニル) エタンの製造

4, 7 - ジメチルインデン 38.2 g (265 ミリモル) をテトラヒドロフラン 350 ml に溶解し、溶液の温度を 0 にした。次いで、n - ブチルリチウム (ヘキサン中 1.6 M、264 ミリモル) 165 ml を、2.5 時間以上で滴下した。室温に戻し、攪拌を 4 時間続けた後、4, 7 - ジメチルインデニルリチウムの赤紫色の溶液を得た。この溶液を -70 に冷却し、テトラヒドロフラン 15 ml 中の 1, 2 - ジブプロモエタン 25.3 g (135 ミリモル) を 35 分間で滴下した。室温に戻し、これは水を加えて、明黄色の溶液を与えた。有機相を採取し、 Na_2SO_4 で乾燥した。次いで溶媒を真空中で蒸発させ、生成物 20 g (収率 48%) を得た。 40

【0058】

(c) ラク/メソ - エチレン - ビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリド (B1) の製造

テトラヒドロフラン 80 ml 中の 1, 2 - ビス (4, 7 - ジメチルインデニル) エタン 10 g (31.8 ミリモル) の懸濁液を、一定攪拌下でテトラヒドロフラン 160 ml 中の $\text{KH}2.82$ g (70.3 ミリモル) の溶液に、カニューレによって加えた。水素発生の停止後、得られた褐色溶液を過剰の KH から分離した。この溶液とテトラヒドロフラン 50

250 ml 中の $ZrCl_4(THF)_2$ 12 g (31.8 ミリモル) の溶液とを、急速に攪拌したテトラヒドロフラン 50 ml を含むフラスコに、カニューレによって 3 時間で滴下した。黄色の溶液と析出物とを形成した。真空で溶媒を除去した後、黄橙色の残留物 (1H -NMR 分析によれば、ラセミ体とメソ体の異性体の比 2.33 : 1 の混合物) を、全ての橙色の生成物が完全に溶解するまで、 CH_2Cl_2 での抽出に付した。黄色の固体 (1.7 g) は、単一の立体異性体、即ちメソ体 (収率 11.3%) を示した。橙色の溶液から CH_2Cl_2 を蒸発させた後、 1H -NMR 分析による測定としてラセミ体の異性体 93.7% とメソ体の異性体 6.3% との混合物に相当する黄橙色の固体を得た。

(d) ラク/メソ-エチレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウム

10

【0059】

ジクロリド (B2) の製造

CH_2Cl_2 での抽出を、 1H -NMR 分析による測定としてラセミ体の異性体 90.6% とメソ体の異性体 9.4% との混合物に相当する黄橙色の固体を得るまで続ける以外は、(c) の方法に従った。

【0060】

(e) ラク-エチレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド (B3) の製造

(c) で得られた固体生成物 1.0 g を、 -20 でトルエンからの再結晶に付した。橙色の結晶 0.3 g を分離し、 1H -NMR 分析による測定として純粋なラク-エチレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドからなることが認められた。

20

エチレン-ビス(インデニル)ハフニウム/ジルコニウムジクロリド

【0061】

(a) 1,2-ビスインデニルエタンの製造

製造は、ジェイ・アム・ケム・ソク (J. Am. Chem. Soc.), 109 巻, 6544 頁, サプル・マツト (Suppl. mat.) にジェイ・イーウィン (J. Ewen) により記載された方法に従った。

インデン 50.8 g (437 ミリモル) を、2 つ口の 2 リットルフラスコ中のテトラヒドロフラン 500 ml に、不活性雰囲気下で溶解し、 -78 に冷却した。n-ブチルリチウム 175 ml (ヘキサン中 2.5 M, 437.5 ミリモル) を、ゆっくり (1 時間) 滴下した。混合物を再び室温に加温し、更に 4 時間攪拌した。それを -78 に冷却し、テトラヒドロフラン 100 ml に溶解した 1,2-ジプロモエタン 40.42 g (215 ミリモル) を、(20 分間で) 滴下した。添加終了後、温度を 50 にして、攪拌を 12 時間続け、次いで混合物を室温に冷却し、水 20 ml を加えた。有機相を乾燥し、残留物をペンタンで抽出した。真空での蒸発により、生成物 28.65 g (収率 = 51.6%) を得た。

30

【0062】

(b) エチレン-ビス(インデニル)ハフニウムジクロリド/エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド

1,2-ビスインデニルエタン 7.13 g (27.8 ミリモル) と無水テトラヒドロフラン 50 ml とを、2 つ口の 250 ml フラスコ中に入れた。黄色の溶液を -78 に冷却し、n-ブチルリチウム 34.5 ml (ヘキサン中 1.6 M, 55.2 ミリモル) を加えた。これは、1 分間還流下で加熱し、次いで室温に冷却して、赤褐色溶液を与えた。

40

【0063】

無水 $HfCl_4$ 8.84 g [ストレム (Strem) 生成物、Zr 2.7%] (27.6 ミリモル) を、冷却器を備えた 4 つ口のフラスコ中に入れ、テトラヒドロフラン 70 ml 中で -180 の温度で溶解した。次いで溶液を 30 分間還流下で加熱し、激しい攪拌を伴って室温まで冷却させ、褐色の青紫の懸濁液を得た。

次いでビスインデニルエタンのリチウム塩溶液を、約 2 分間加え、攪拌を 2 時間半続けた。得られた溶液は黄褐色であった。気体の HCl のバブリングは、黄橙色の懸濁液を与

50

えた。真空で溶媒を除去し、エチルエーテル 100 ml を加え、混合物を 1 夜、0 に放置した。エーテル溶液から濾取した残留物を、真空で乾燥し、メチレンクロリド 100 ml で 3 回抽出した。

【0064】

溶液を 30 ml に濃縮し、黄色の微小結晶が沈殿し、濾取した。

これは¹H-NMR分析でエチレン-ビス(インデニル)ハフニウムジクロリド 9.6% とエチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド 4% とを含むことを示す生成物 1.15 g であった。

【0065】

メチルアルモキサシ (MAO)

市販製品〔シェリング社 (Schering)、現在ウイトコ社 (Witco)、MW1400〕をトルエンの 30 重量% 溶液として用いた。

揮発性の画分を真空で除去した後、半結晶質材料を、白色粉末が得られるまで粉碎し、更に真空中 (0.1 mmHg) 40 の温度で 4 時間、処理した。

トリイソブチルアルミニウム (TIBAL)

市販製品 (シェアリング社、現在ウイトコ社) をヘキサンの 20 重量% 溶液で用いた。

重合

触媒をつくる全ての操作は、無水窒素雰囲気で行った。

【0066】

実施例 1

(a) 支持触媒の製造

無水トルエン 100 ml と支持体 (A1) 5.2 g とを、温度計、還流冷却器、棒状攪拌機及び温度制御装置を備えた 350 ml 容量のガラス製反応器に導入した。MAO (支持体のグラム当たり Al 157 mg) の 1 M トルエン溶液 30 ml を、-5 の一定温度で攪拌を続けながら混合物中に 40 分間で加えた。反応を -5 の温度で 1 時間行い、次いで 0 の温度で 1 時間、30 で 1 時間、次いで 80 の温度で 4 時間行った。25 に冷却後、固形残留物を濾取し、トルエン 100 ml で洗浄し、トルエン 100 ml に再分散させた。次いで 0 に冷却し、ラク/メソ-エチレン-ビス(4,7-ジメチル-インデニル)ジルコニウムジクロリド (B1) (支持体のグラム当たり Zr 8.3 mg) を 55 分間で加えた。温度を 30 にして、混合物を更に 2 時間攪拌した。これは、析出物とサイホンによって除去される無色溶液とを与える沈降させた赤茶色の懸濁液を与えた。析出物を繰り返し無水トルエンで洗浄し、次いで真空で乾燥した。次の成分: Al 9.6 重量%、Cl 0.7 重量%、Zr 0.44 重量% を有する微小のほぼ球状の形態の生成物 7.0 g を回収した。

【0067】

(b) 重合

磁気駆動棒状攪拌機、圧力計、温度表示計、触媒供給装置、モノマー供給ライン及びサーモスタットジャケットを備えた 2.5 リットル容量のスチール製オートクレーブを、70 でプロパンで洗浄することにより清浄した。室温で、ヘキサン 5 ml 中の TIBAL 5 ミリモル、プロパン 1260 ml、及び表 1 に示されるエチレン、1-ブテン及び水素の量を導入し、反応器を 45 に加熱した。

触媒懸濁液を、底部に排水コックを有するシュレンク (Schlenck) 型試験管で製造した。ヘキサン 5 ml 中の TIBAL 5 ミリモル、次いで (a) で得られた支持触媒 92 mg を、25 の温度で連続的に導入した。

【0068】

試薬を 5 分間、接触させ、次いで懸濁液を過剰のエチレン圧によりオートクレーブ中に導入した。

次いで温度を 50 にして、重合の期間、一定に維持した。全圧を、1.8 に等しいモル比のエチレン/1-ブテン混合物を供給することにより一定に保持した。重合を、30 に冷却後、オートクレーブ中に CO 0.6 リットル (STP) を導入することにより停止

10

20

30

40

50

させた。

反応器をゆっくり脱気させ、得られたポリマーを真空中、60℃で乾燥した。

重合条件を表1に示し、一方ポリマーに関するデータを表2に示す。

【0069】

実施例2

(a) 支持触媒の製造

トルエン300mlと支持体(A2)30.2gとを、棒状攪拌機、温度計、還流冷却器及び温度制御装置を備えた750ml容量のジャケット付反応器に導入した。

懸濁液を、温度制御装置で-10℃制御し、MAO(支持体のグラム当たりAl160mg)の0.9M溶液200mlを、70分間で加えた。混合物を-10℃で60分間保持し、0℃で60分間、30℃で60分間、及び80℃の温度で240分間保持した。懸濁液を50℃で濾過し、無水トルエン200mlで2回洗浄に供し、終わりに真空中で乾燥した。Al7.5重量%及び溶媒27.0重量%を含むほぼ球状の(spheroidal)粒子66.8gを回収した。

【0070】

無水トルエン100mlと得られたほぼ球状の粒子4.9gとを、棒状攪拌機、温度計、還流冷却器及び温度制御装置を備えた350ml容量のジャケット付反応器に導入した。

懸濁液を0℃に冷却し、ラクノメソエチレン-ビス(4,7-ジメチル-インデニル)ジルコニウムジクロリド(B1)(支持体のグラム当たりZr6.1mg)の混合物0.1gを含むトルエン溶液30mlを30分間で加えた。

赤橙色の懸濁液を、30℃で更に3時間攪拌した。固体からデカンテーションした後、液体を濾過し、残留物をトルエン100mlで2回洗浄し、ヘキサン100mlで2回洗浄し、最後に真空中25℃で乾燥した。次の成分：Al8.7重量%、Cl10.98重量%、Zr0.36重量%を有する微小のほぼ球状の形態の生成物3.6gを回収した。

【0071】

(b) 重合

(a)で得られた支持触媒105mgを用いて、実施例1の(b)に記載された方法に従った。

重合条件を表1に示し、一方ポリマーに関するデータを表2に示す。

【0072】

実施例3

(a) 支持触媒の製造

支持体のグラム当たりZr9.6mgを用いて、実施例2の(a)に記載された方法(a)に従った。次の成分：Al8.6重量%、Cl11.05重量%、Zr0.44重量%を有する微小のほぼ球状の形態の生成物3.6gを回収した。

(b) 重合

(c)で得られた支持触媒106mgを用いて、実施例1の(b)に記載された方法に従った。

重合条件を表1に示し、一方ポリマーに関するデータを表2に示す。TREF分析の結果を図1に示す。

【0073】

実施例4

(a) 支持触媒の製造

混合物(B1)の代わりに、ラクノメソエチレン-ビス(4,7-ジメチル-インデニル)ジルコニウムジクロリドの混合物(B2)(支持体のグラム当たりZr7.8mg)を用いて、実施例2の(a)に記載された方法に従った。次の成分：Al8.1重量%、Cl11.09重量%、Zr0.44重量%を有する微小のほぼ球状の形態の生成物3.6gを回収した。

(b) 重合

10

20

30

40

50

(a) で得られた支持触媒 2 6 7 m g (a) を用いて、実施例 1 の (b) に記載された方法に従った。

重合条件を表 1 に示し、一方ポリマーに関するデータを表 2 に示す。

【 0 0 7 4 】

実施例 5

T I B A L の非存在下、M A O (A 1 4 . 2 ミリモル) と触媒製造のための混合物 (B 1) 0 . 5 m g を用いて、実施例 1 の (b) に記載された方法に従った。

重合条件を表 1 に示し、一方ポリマーに関するデータを表 2 に示す。

【 0 0 7 5 】

実施例 6

M A O 0 . 1 ミリモルを用い、オートクレーブに T I B A L 5 ミリモルを添加して、前回の実施例の方法に従った。

重合条件を表 1 に示し、一方ポリマーに関するデータを表 2 に示す。

【 0 0 7 6 】

実施例 7 ~ 8 (比較例)

方法は、M A O の非存在下、T I B A L 2 . 1 ミリモル及びメタロセン (B 3) 1 . 0 m g を用いて、実施例 5 に従った。次いで H₂O 1 . 0 5 ミリモルをオートクレーブに加えた。

重合条件を表 1 に示し、一方ポリマーに関するデータを表 2 に示す。

【 0 0 7 7 】

実施例 9 (比較例)

方法は、M A O 4 . 7 ミリモルを用い、混合物 (B 1) の代わりにエチレン - ビス (イソブチル) ハフニウムジクロリド 9 6 % とエチレン - ビス (イソブチル) ジルコニウムジクロリド 4 % とを含む混合物 1 . 0 m g を用いて、実施例 5 に従った。

重合条件を表 1 に示し、一方ポリマーに関するデータを表 2 に示す。T R E F 分析の結果を図 2 に示す。

【 0 0 7 8 】

実施例 1 0

7 0 の温度で重合反応を行い、プロパンの代わりに無水ヘキサン 0 . 9 5 リットル、及び実施例 3 の (a) で得られた支持触媒 4 2 m g を用いて、実施例 1 の (b) に記載された方法に従った。

重合条件を表 1 に示し、一方ポリマーに関するデータを表 2 に示す。

【 0 0 7 9 】

実施例 1 1

8 0 の温度で重合反応を行い支持触媒 1 6 . 4 m g を用いて、前回の実施例の方法に従った。

重合条件を表 1 に示し、一方ポリマーに関するデータを表 2 に示す。

【 0 0 8 0 】

実施例 1 2

(a) 支持触媒の製造

混合物 (B 1) の代わりに、ラクノメソエチレン - ビス (4 , 7 - ジメチル - イソブチル) ジルコニウムジクロリドの混合物 (B 2) (支持体のグラム当たり Z r 7 . 8 m g) を用いて、実施例 2 の (a) に記載された方法に従った。次の成分：A 1 8 . 1 重量%、C 1 1 . 0 9 重量%、Z r 0 . 4 4 重量%を有する微小のほぼ球状の形態の生成物 3 . 6 g を回収した。

【 0 0 8 1 】

(b) 重合

磁気駆動棒状攪拌機、圧力計、温度表示計、触媒供給装置、モノマー供給ライン及びサーモスタットジャケットを備えた 2 . 5 リットル容量のスチール製オートクレーブを、7 0 でプロパンで洗浄することにより清浄した。

10

20

30

40

50

室温で、無水 1 - ヘキサン (LiAlH₄ を用いて蒸留) 280 ml、ヘキサン 5 ml 中の TIBAL5 ミリモル、プロパン 640 ml、及び表 1 に示されるモノマー量を導入し、次いで反応器を 55 に加熱した。

触媒懸濁液を、底部排出を有するバイアル中に、ヘキサン 5 ml 中の TIBAL5 ミリモル、及び (a) で得られた支持触媒 190 mg を 25 の温度で個別に添加することにより作った。

【0082】

成分を過剰のエチレン圧によりオートクレーブ中に導入する前に、成分を室温で 5 分間、接触させた。

温度を 60 に上げ、重合試験中、一定に保持した。全圧を、連続的にエチレンを供給することにより、試験中、一定に維持した。 10

重合を、オートクレーブ中に COO . 6 リットル (STP) を導入することにより停止させ、次いで 30 に急冷した。反応器をゆっくり脱気させ、得られたポリマーを真空中、60 で乾燥した。

重合条件を表 1 に示し、一方ポリマーに関するデータを表 2 に示す。TREF 分析の結果を図 3 に示す。

【0083】

実施例 13

(a) 支持触媒の製造

方法は、支持体のグラム当たり Zr 12 . 2 mg を用いて、実施例 12 の (a) に記載されたようにした。 20

次の成分：Al 9 . 3 重量%、Cl 1 . 03 重量%、Zr 0 . 51 重量% を有する微小のほぼ球状の形態の生成物 5 . 6 g を回収した。

(b) 重合

(a) で得られた支持触媒 132 mg を用いて、実施例 12 の (b) に記載された方法に従った。

重合条件を表 1 に示し、一方ポリマーに関するデータを表 2 に示す。

【0084】

実施例 14

磁気駆動棒状攪拌機、圧力計、温度表示計、触媒供給装置、モノマー供給ライン及びサーモスタットジャケットを備えた 2 . 5 リットル容量のスチール製オートクレーブを、70 でプロパンで洗浄することにより清浄した。70 に加熱し、エチレン 16 . 8 パールで加圧した後、ヘキサン 1070 ml 中の TIBAL5 ミリモルをオートクレーブに室温で導入し、水素 1 . 73 パールを導入した。次いでオートクレーブを 65 に冷却した。 30

【0085】

触媒懸濁液を、底部に排水コックを有するシュレンク型試験管で製造した。25 の温度で、ヘキサン 5 ml 中の TIBAL5 ミリモル、次いで実施例 13 の (a) で得られた支持触媒 500 mg を、次々と導入した。成分を 5 分間、接触させ、次いで懸濁液を過剰のエチレン圧によりオートクレーブ中に導入した。 40

温度を 70 に上げ、全圧を、連続的にエチレンを供給することにより、一定に保持した。100 分後、重合を、30 に冷却し、COO . 6 リットル (STP) を導入することにより停止させた。

【0086】

ポリマー懸濁液を濾過し、得られたポリマーを真空中、60 のオーブンで乾燥した。これは、以下の特性を有する微小のほぼ球状の形態の生成物 440 g を与えた。

$$MIE(I) = 0.34$$

$$MFR = 84$$

$$\text{絶対密度} = 0.9623 \text{ g/ml}$$

$$ABD = 0.35 \text{ g/ml}$$

T m = 1 3 4

【 0 0 8 7 】

【 表 1 】

| 実施例 | 1-ブテン (mℓ) | エチレン (バール) | H ₂ (バール) | 時間 (分) | 収率 (g) | 活性 (kg/g _{zr} /時) |
|-------|---------------|---------------|-------------------------|-----------|-----------|-------------------------------|
| 1 | 285 | 16.5 | 0.05 | 154 | 136 | 131.0 |
| 2 | 165 | 15.9 | 0.11 | 120 | 132 | 125.7 |
| 3 | 164 | 15.9 | 0.11 | 120 | 252 | 237.7 |
| 4 | 170 | 16.4 | 0.55 | 166 | 604 | 186.0 |
| 5 | 363 | 16.7 | 0.3 | 120 | 130 | 676.2 |
| 6 | 164 | 16.0 | 0.1 | 120 | 46 | 239.3 |
| 7 比較例 | 370 | 16.8 | 0.38 | 120 | 350 | 910.3 |
| 8 比較例 | 500 | 10.6 | 0.31 | 120 | 127 | 330.3 |
| 9 比較例 | 117 | 17.6 | 0.2 | 120 | 63 | 90.7 |
| 10 | 204 | 31.1 | 0.13 | 120 | 200 | 538.5 |
| 11 | 210 | 33.5 | 0.11 | 120 | 68 | 471.1 |
| 12 | 280* | 14.5 | 0.37 | 120 | 629 | 371.5 |
| 13 | 280* | 14.6 | 0.56 | 240 | 335 | 86.3 |

* 1-ヘキセン

【 0 0 8 8 】

10

20

30

40

50

【表 2】

| 実施例 | [η] (dl/g) | マルチインデックス | | | I-ブテン (重量%) | 密度 (g/ml) | DSC | | Mw/Mn | TREF (Δ°C/ 90%ポリマー) | XSRT (重量%) |
|-------|---------------|---------------------------|----------------------------|-----|----------------|--------------|----------------|--------------|-------|---------------------------|---------------|
| | | I ₂ (g/10') | I ₂₁ (g/10') | MFR | | | Tm(II) (°C) | ΔHf (J/g) | | | |
| 1 | 1.9 | n.d. | 3.37 | - | 11.5 | 0.9062 | 98 | 71 | 5.8 | 40 | 1.8 |
| 2 | 1.53 | 0.1 | 18.8 | 145 | 9.0 | 0.9158 | 105 | 105 | 8.1 | n.d. | 1.6 |
| 3 | 1.49 | 0.2 | 30.1 | 188 | 9.8 | 0.9145 | 102 | 106 | 6.4 | 35 | 4.4 |
| 4 | 1.40 | 0.4 | 60.8 | 169 | 9.0 | 0.9177 | 107 | 80 | 6.9 | n.d. | 3.4 |
| 5 | 2.11 | 0.4 | 32.1 | 73 | 10.7 | 0.9140 | 96 | 94 | 4.2 | 45 | 5.4 |
| 6 | 2.01 | 0.77 | 44.3 | 58 | 8.2 | 0.9210 | 110 | 111 | 4.9 | 40 | 1.4 |
| 7 比較例 | 1.46 | 0.4 | 16.8 | 40 | 9.2 | 0.9112 | 104 | 87 | 2.9 | 30 | 1.1 |
| 8 比較例 | 1.25 | 4.0 | 83.5 | 21 | 11.5 | 0.9055 | 100 | 74 | 2.3 | 40 | 3.8 |
| 9 比較例 | 1.40 | 2.82 | 113.9 | 40 | 13.1 | 0.9125 | 84/109 | 69 | 7.9 | 60 | 15.9 |
| 10 | 1.5 | 0.34 | 20.4 | 60 | 6.1 | 0.9225 | 115 | 127 | 3.7 | n.d. | 1.0 |
| 11 | 1.5 | 0.8 | 58.8 | 73 | 5.4 | 0.9276 | 118 | 138 | 4.3 | n.d. | 0.6 |
| 12 | 1.44 | 0.19 | 24.4 | 128 | 11.5* | 0.9165 | 107 | 88 | 5.4 | 30 | 2.2 |
| 13 | 1.24 | 1.07 | 86.6 | 81 | 11.0 | 0.9195 | 108 | 115 | 6.9 | n.d. | n.d. |

n. d. = 測定できず

* 1-ヘキセン

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

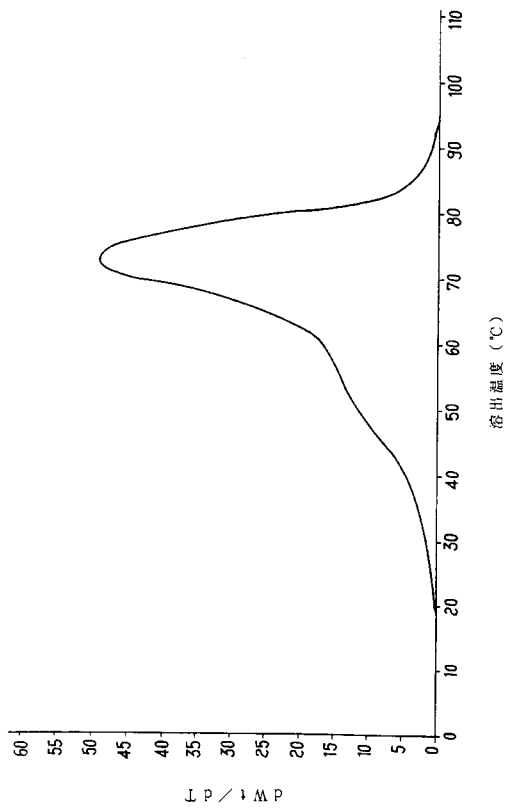
【0089】

【図1】この発明によるエチレン/1-ブテンコポリマーのTREF分析の結果を示している。

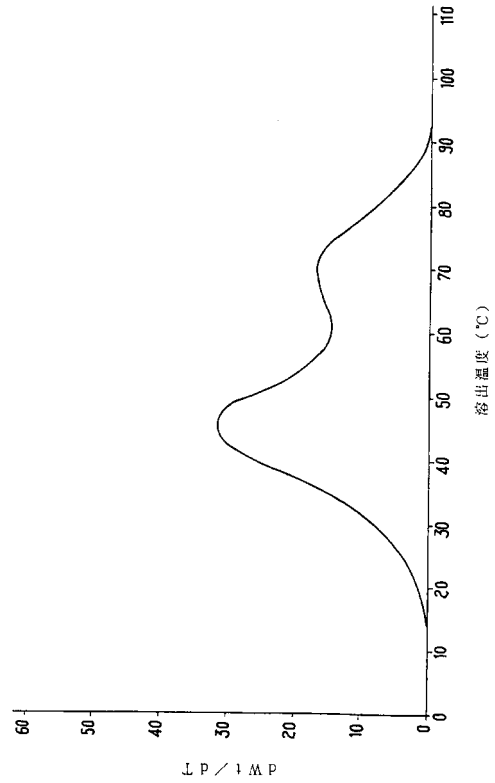
【図2】上記で引用した文献でケイ・ハイランド及びダブリュ・カミンスキーにより記載された方法により製造されたエチレン/1-ブテンコポリマーのTREF分析の結果を示している。

【図3】この発明によるエチレン/1-ヘキセンコポリマーのTREF分析の結果を示している。

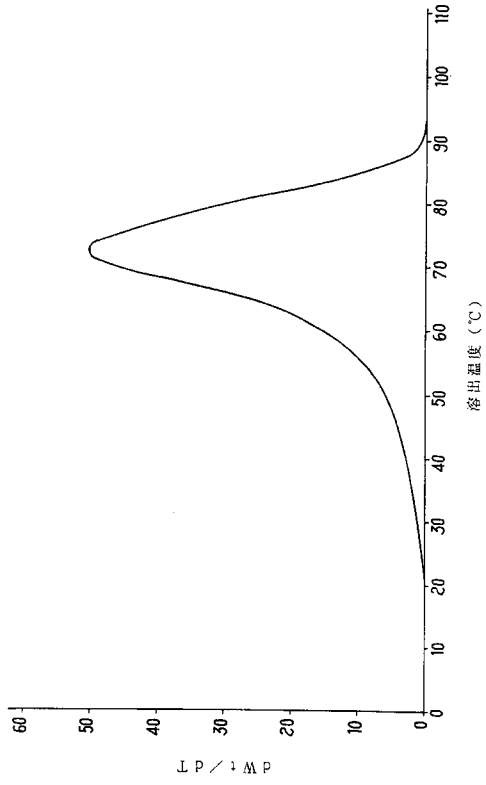
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 バルボンティン、ジウリオ
イタリア国、フェラーラ アイ - 4 4 1 0 0 ヴィア ウゴ バッシ 1 7

(72)発明者 アルビッツァティ、エンリコ
イタリア国、アロナ アイ - 2 8 0 4 1、ヴィア ローマ 6 4

Fターム(参考) 4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA07Q AA15Q AA16Q AA17Q AA19Q AA21Q AR04Q
AR05Q AS02Q AS03Q AS11Q CA04 DA04 DA09 DA14 DA19 DA24
DA40 DA42 DA43