

(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2007-146084
(P2007-146084A)

(43) 公開日 平成19年6月14日(2007.6.14)

(51) Int. Cl.
C08F 10/00 (2006.01)

F I
C08F 10/00

テーマコード(参考)
4J100

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2005-345919 (P2005-345919)
(22) 出願日 平成17年11月30日(2005.11.30)

(71) 出願人 505443768
台湾塑膠工業股▲ふん▼有限公司
台湾台北市敦化北路201号
(74) 代理人 110000280
特許業務法人サンクレスト国際特許事務所
(72) 発明者 蕭 吉雄
台湾台北市敦化北路201号 台湾塑膠工業股▲ふん▼有限公司内
(72) 発明者 陳 武▲隆▼
台湾台北市敦化北路201号 台湾塑膠工業股▲ふん▼有限公司内
(72) 発明者 ▲呉▼ 政龍
台湾台北市敦化北路201号 台湾塑膠工業股▲ふん▼有限公司内

最終頁に続く

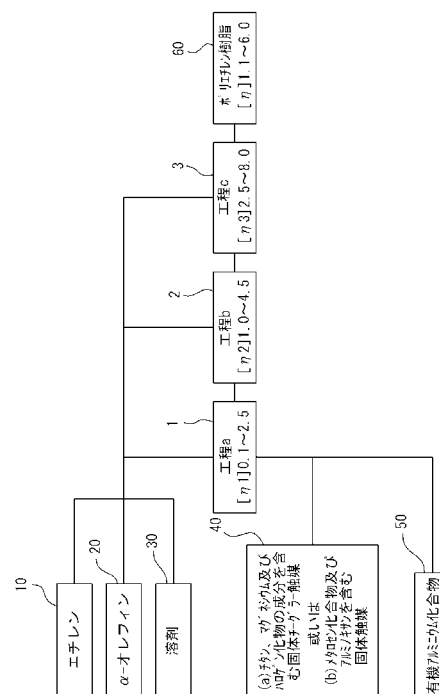
(54) 【発明の名称】 ポリエチレンの連続製造方法

(57) 【要約】

【課題】 広幅ないし2ピークの分子量分布(MWD)を有し、特に高分子量ポリエチレンフィルムの成形に好適に使用され、優れたESCR等の性能を有するポリエチレンの連続製造方法を提供する。

【解決手段】 直列した3個のリアクターを用い、その中の少なくとも1個のリアクターに、エチレン、 α -オレフィン、固体触媒及び有機アルミニウム化合物を供給して多段重合反応及び混合を行い、第1のリアクターで0.1~2.5、第2のリアクターで1.0~4.5、第3のリアクターで2.5~8.0の極限粘度のエチレン重合体をそれぞれ製造し、最後に得られたエチレン樹脂組成物の極限粘度が1.1~6.0、密度0.935~0.965 g/cm³の範囲にあるようにした。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原料であるモノマーを、直列に配列した 3 個のリアクターに導入して多段重合反応並びに混合を行わせることによって、ポリエチレンを連続製造する方法において、少なくとも 1 個のリアクターには、原料モノマーの外に、少なくとも (a) チタン、マグネシウム及びハロゲン化物の成分を含む固体触媒、及びメタロセン化合物とアルミノキサンを含む固体触媒のいずれか一種の固体触媒と、(b) 有機アルミニウム化合物と、の混合物を導入し、当該リアクターと、これに直列し同じ原料モノマーを導入した他のリアクターとによって多段連続重合反応並びに混合を行わせて、最終の樹脂混合物の極限粘度 [] が 1 . 1 ~ 6 . 0 の範囲、密度が 0 . 9 3 5 ~ 0 . 9 6 5 g / c m ³ の範囲にあるポリエチレンを製造する方法であって、前記 3 個のリアクターでそれぞれ行われる工程 a , b , c の制御条件が、

工程 a : 温度 7 0 ~ 1 0 0 において、極限粘度 [1] (d l / g) が 0 . 1 ~ 2 . 5 の範囲のエチレン重合体を製造し、

工程 b : 温度 6 0 ~ 9 0 において、極限粘度 [2] (d l / g) が 1 . 0 ~ 4 . 5 の範囲のエチレン重合体を製造し、

工程 c : 温度 6 0 ~ 9 0 において、極限粘度 [3] (d l / g) が 2 . 5 ~ 8 . 0 の範囲のエチレン重合体を製造すると共に、

(1) 工程 a、工程 b 及び工程 c によって製造されたエチレン重合体の含有量が、それぞれ重合組成物の総重量に対して 1 5 ~ 6 0 w t % を占め、

(2) (工程 a による重合組成物の量 + 工程 b による重合組成物の量) : (工程 c による重合組成物の量) = 4 / 5 ~ 4 / 1 の範囲にあるように調整し、かつ、

(3) 工程 b で得た樹脂成分の分子量が、工程 a 及び工程 c でそれぞれ得た樹脂成分の分子量の間にあるようにしたことを特徴とするポリエチレンの連続製造方法。

【請求項 2】

前記工程 a、工程 b 及び工程 c が、前記制御条件の下で、各リアクターの配置は不変で、工程の配列順序を任意に変更して前記重合反応を行うことができる請求項 1 に記載のポリエチレンの連続製造方法。

【請求項 3】

前記エチレン重合体が、エチレン単独重合体又はエチレン共重合体である請求項 1 又は 2 に記載のポリエチレンの連続製造方法。

【請求項 4】

前記エチレン共重合体が、 α -オレフィンの含有量が 1 0 w t % 以下のエチレン共重合体である請求項 3 に記載のポリエチレンの連続製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエチレンの連続製造方法に関し、特にポリエチレン樹脂組成物の多段重合製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、新技術及び新製品の目覚ましい開発及び市場に現れることに伴い、加工業者及び消費者の高性能ポリエチレン樹脂に対する市場の要望が、日増しに高まってきた。従って、高性能ポリエチレンの開発、改質研究及び効率的な生産は、当業者にとって常に関心を怠ることのできない競合の焦点となってきた。ところが、これに伴い、ポリエチレンの加工性能、例えば、材料の強度、耐環境応力亀裂性 (E S C R)、耐衝撃度、剛性に対する要求も段々厳しくなってきた。これらの性能は、分子量を高く引き上げることにより、例えば、相対分子量が 2 5 万以上の高分子量高密度ポリエチレン (H M W - H D P E) を製造することによって改良できることが知られている。しかしながら、ポリエチレンの分子量を増やすと、押出し成形、圧縮成形、吹込み成形、熱成形ないしロータリ成形の

加工性能が悪くなる。ところが、比較的広い幅又は2ピークの分子量分布(MWD)を有するポリエチレンなら、これらの欠点をかなり有効的に解消することができる。これは、ポリマーに存在する長鎖が機械強度を提供し、短鎖が潤滑作用を提供する効果があることによるものであると思われる。さらに、共重合モノマーの分布を制御することも非常に重要である。言い換えれば、共重合単体が相対高分子量の連鎖に対する結合性は良くなくてはならないが、相対低分子量の連鎖に対してはその逆である。要するに、分子量分布は耐環境応力亀裂性に影響を及ぼす重大な要因の一つである。というのは、分子量分布は直接ポリマーの大分子及び小分子の含有量を反映するものであり、大分子の含有量が多ければ、コア間の連結分子数が多くなり、ESCR性能が向上する。一方、密度及び結晶度がESCRに及ぼす影響はもっと複雑である。即ち、密度が高ければ、結晶度も高くなり、コア間の連結分子数が少なくなるので、ESCR性能の低下につながる。ポリエチレンの密度が低い場合、あるいは比較的高い極限粘度を有する場合は、ポリマーに比較的良いESCR性能をもたらすが、ポリマーの密度が低くなると、樹脂組成物の機械強度及び剛性も低下することが知られている。ポリエチレンの極限粘度又は分子量があまり高くなると、樹脂の流動性が悪くなり、成形加工に支障をきたす問題が起こる。従って、ポリエチレンの密度を制御した条件において、ポリエチレン樹脂のESCR性能を改善することと、剛性を向上させることは、互いに牽制し合う問題であり、両者間の釣合いを適宜に取らなくてはならない。

10

【0003】

周知の如く、スラリープロセスはブロー成形による広い分子量分布状ポリエチレンを製造する方法の一つである。この方面では、触媒によるチーグラー法によって広い分子量分布のポリエチレンを製造する種々な方法が提案されている。例えば、非特許文献1及び2には2個直列したリアクターによって高分子量ないし低分子量のポリエチレンを製造する方法が開示され、また、2ピーク形分布のポリエチレンの製造ならびに多段重合に関する技術も開示されている。また、非特許文献3にはHMW-HDPEフィルムの性能及び製法が開示されている。概して言えば、2段重合方法によって得られたポリエチレン樹脂は、1段重合方法によって得られたものよりも良いESCR性能及び剛性の総合性能が得られることが知られている。特許文献1、2及び3には α -オレフィンの共重合によってポリエチレンの剛性を調整又は制御する方法が提案されている。また、ESCR及び剛性の総合性能も α -オレフィンをポリマーに混合することによって著しく改善することができるが開示されている。この方法によれば、高い分子量のセクションのポリマーに含まれる α -オレフィンの量は低い分子量のセクションのポリマーに含まれる α -オレフィンの量よりも多いことが容易に解る。しかしながら、このような2段重合法によって得たポリマーを使用してブロー成形したブロー成形品は、ピンチオフの部分の溶着強度が弱く、膨脹比(ダイスウェル)も低く、また、押出し量も十分に満足できない課題がある。

20

30

【0004】

前記課題を解決するため、特許文献4~12では3段重合法によって改質したポリエチレンの製造方法が提案され、3種の異なる分子量のポリエチレン共重合体を連続製造する技術が開示されている。しかし、特許文献5及び6に記載されているように、ポリエチレンの膨脹比が改善されたにも拘わらず、剛性とESCRの総合性能が期待に適うような改善が得られない。また、前記従来技術による3段重合法では、通常、一般の2段重合法によって低分子量及び高分子量の組成成分を製造できる外、少量の超高分子量の重合体成分も産出するのが実情である。

40

【0005】

低密度の物性がフィルムに与える優れた引裂き性の特徴を生かして、低密度ポリエチレン樹脂(LLDPE及びLDPE)がブローフィルム加工に使用されている。例えば、特許文献12では、2段重合法による高分子量中密度ポリエチレンの製造方法が提案されている。この方法では、第1段の重合工程で、密度が $0.904 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ の範囲にある低分子量の組成成分を製造し、これを脱気、圧力を解放した後、密度が $0.900 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ の範囲にある高分子量の組成成分を重合調整した第2段の重合工

50

程に導入混和させ、最後に、密度が $0.930 \sim 0.944 \text{ g/cm}^3$ の高分子量の中密度ポリエチレン (HMW-MDPE) を得るようにしたものである。また、高分子量の組成成分をより多く得るため、酸素の濃度 5% 及び押出し成形機の温度が $200 \sim 300$ の条件で混和造粒することも提案されている。

【0006】

特許文献 13 では、3 段重合法によるポリエチレン樹脂混和物の製法が提案されている。この方法において、3 種の非超高分子量組成成分を有するポリマー (A、B 及び C) をそれぞれ製造し、さらに、各ポリマー (例えば B、C) の組成成分の極限粘度 (分子量の大きさに相当) を限定することによって、ポリマーの各組成成分の相溶性 (混和性) を接近するようにし、結果として、得られた樹脂混和物の質が非常に均一であり、ゲル、又はフィッシュアイが発生することがほとんどないことを見出したと述べている。さらに、当該文献の実施例では、このような混和物の製造において、第 2 段と第 3 段で得た各ポリマーの量及び分子量を近づけるため、ステップ (a)、(b)、(c) あるいはステップ (b)、(a)、(c) の順序で連続製造 (重合) することが好ましいとされ、かつ、後段の水素の濃度が前段の水素の濃度よりも低いため、製造過程において、水素ガスのパーズが必要である。要するに、この製造法によれば、ステップの順序が上記のいずれにしても、前記組成成分 (A) 及び組成成分 (B) の極限粘度の差が余り大きくなるようにするため、ステップ毎に脱気槽 (フラッシュタンク) による圧力解放、及び温度を一旦下げた後再度上昇させる工程を行う必要がある上、ステップ (c) の組成成分に多量の α -オレフィンを含ませるために、ステップ (c) の α -オレフィンの添加量をステップ (a) 及びステップ (b) の α -オレフィンの添加量よりも多くすることが必要である。

【0007】

【非特許文献 1】Macromolecular Symp., 163, 135-143 (2001).

【非特許文献 2】Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, 25(8), 368-372 (1996)

【非特許文献 3】合成樹脂及び塑性材料, 第 1 期, 42-45 (2001)

【特許文献 1】特開平 2-155906 号公報

【特許文献 2】特開昭 64-1709 号公報

【特許文献 3】特開昭 64-79204 号公報

【特許文献 4】特開昭 58-138719 号公報

【特許文献 5】特公昭 59-227913 号公報

【特許文献 6】特開昭 61-207404 号公報

【特許文献 7】特公昭 62-61057 号公報

【特許文献 8】特開昭 64-79204 号公報

【特許文献 9】特公平 3-29805 号公報

【特許文献 10】特公平 4-14686 号公報

【特許文献 11】特開昭 62-25105 号公報

【特許文献 12】中国特願 CN 1449414 A 号公報

【特許文献 13】中国特願 CN 1405224 A 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献 4 ~ 11 の 3 段重合法では、高分子量及び低分子量の組成成分の他、少量の超高分子量のポリマー成分も産出するため、これがフィッシュアイ又はゲル発生の原因となり、特に高速化、精密化、形態の複雑化、大型化を目指す近年のプロロー成形加工技術の発展に不利な影響を来す。

また、特許文献 12 では、高密度及び低密度ポリエチレンのブレンドによって得られた樹脂組成物の融和性が悪くなり、さらに、酸素ガスで高温下において架橋結合反応させる

10

20

30

40

50

ので、分子量が急激に上昇し、優れた引裂き性及び光学性が得られるものの、混和物の均一性が損なわれ、かつ、シャークスキン、ゲル又はフィッシュアイなどが発生し、フィルムの外観に悪影響をきたす課題がある。また、密度が比較的低位のため、このようなHMW-MDPEによってブロー成形して得たフィルムは、一般のHDPEのフィルムよりも柔軟かつ良い風合いが得られるものの、高押し量のフィルムの生産において、フィルムバブルの安定性が悪くなる傾向があり、加工業者の高速化及び大型化生産に不利をきたす結果となる。

また、特許文献13では、製造において、ステップ(a, b, c)の順序のいずれを採用しても、前記組成成分(A)及び組成成分(B)の極限粘度の差が余り大きくならないようにするため、各ステップでは、脱気槽(フラッシュタンク)による圧力解放及び温度を一旦下げた後、再度温度を上げる工程を行う必要がある、その上、ステップ(c)の組成成分に多量の α -オレフィンを含ませるため、ステップ(c)の α -オレフィンの添加量をステップ(a)及びステップ(b)の α -オレフィンの添加量よりも多くすることが必要であるので、生産において、工程上の不便及びコスト高になる欠点があり、連続一貫の工業化生産に不利を来たす課題がある。

10

【0009】

本発明はかかる課題に鑑みてなされたものであり、樹脂成分が広い幅ないし2ピークの分子量分布(MWD)の特性を有し、かつ、低分子量及び高分子量の組成成分を含み、分子量及び分子量分布が任意に調整可能であると共に、溶解流動性が良好で、耐環境応力亀裂性(ESCR)、耐衝撃強度及び剛性が高く、ブロー成形後にフィッシュアイ、ゲルが形成し難く、かつ、成形加工時の押し量を高く上げることができ、バブル安定性が極めて高い性能を有する、特に高分子量ポリエチレンフィルムの成形に使用されるポリエチレンの多段連続製造方法を提供することを目的としている。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、原料であるモノマーを、直列に配列した3個のリアクターに導入して多段重合反応並びに混合を行わせることによって、ポリエチレンを連続製造する方法において、少なくとも1個のリアクターには、原料モノマーの外に、少なくとも(a)チタン、マグネシウム及びハロゲン化合物の成分を含む固体触媒、及びメタロセン化合物とアルミノキサンを含む固体触媒のいずれか一種の固体触媒と、(b)有機アルミニウム化合物と、の混合物を導入し、当該リアクターと、これに直列し同じ原料モノマーを導入した他のリアクターとによって多段連続重合反応並びに混合を行わせて、最終の樹脂混合物の極限粘度[]が1.1~6.0の範囲、密度が0.935~0.965 g/cm³の範囲にあるポリエチレンを製造する方法であって、前記3個のリアクターでそれぞれ行われる工程a, b, cの制御条件が、工程a:温度70~100において、極限粘度[1] (dl/g)が0.1~2.5の範囲のエチレン重合体を製造し、工程b:温度60~90において、極限粘度[2] (dl/g)が1.0~4.5の範囲のエチレン重合体を製造し、工程c:温度60~90において、極限粘度[3] (dl/g)が2.5~8.0の範囲のエチレン重合体を製造すると共に、(1)工程a、工程b及び工程cによって製造されたエチレン重合体の含有量が、それぞれ重合組成物の総重量に対して15~60wt%を占め、(2)(工程aによる重合組成物の量+工程bによる重合組成物の量):(工程cによる重合組成物の量)=4/5~4/1の範囲にあるように調整し、かつ、(3)工程bで得た樹脂成分の分子量が、工程a及び工程cでそれぞれ得た樹脂成分の分子量の間にあるようにしたことを特徴としている。

30

40

【0011】

請求項1に記載の発明によれば、樹脂成分が広い幅ないし2ピークの分子量分布(MWD)の特性を有し、かつ、低分子量及び高分子量の組成成分を含み、分子量及び分子量分布が任意に調整可能であると共に、溶解流動性が良好で、耐環境応力亀裂性(ESCR)、耐衝撃強度及び剛性が高く、ブロー成形後にフィッシュアイ、ゲルが形成し難く、かつ、

50

成形加工時の押出し量を高く上げることができ、バブル安定性が極めて高い性能を有する、特に高分子量ポリエチレンフィルムの成形に使用されるポリエチレンを製造することができる。

【0012】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の方法において、前記工程a、工程b及び工程cが、前記制御条件の下で、各リアクターの配置は不変で、工程の配列順序を任意に変更して前記重合反応を行うことができるようにしたものである。

請求項2に記載の発明によれば、リアクターの配置を変更せずに、工程の順序を任意に変更して行うことができる。

【0013】

請求項3に記載の発明は、請求項1又は2に記載の方法において、前記エチレン重合体が、エチレン単独重合体又はエチレン共重合体であるものである。

請求項3に記載の発明によれば、エチレン単独重合体及び/又はエチレン共重合体を得ることができる。

【0014】

請求項4に記載の発明は、請求項3に記載の方法において、前記エチレン共重合体が、
- オレフィンの含有量が10wt%以下のエチレン共重合体であるものである。

請求項4に記載の発明によれば、ヘキサン抽出物の発生を抑えることができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明は、高分子量ポリエチレン樹脂組成物の連続製造方法を提供し、この方法で製造した樹脂組成物は、高分子量組成分と、これに対し相対的低分子量組成分を含む幅広い2ピークの分子量分布(MWD)を有する樹脂組成物であり、この最高なMWDが樹脂加工業者及びエンドユーザーの要望に応える重要なポイントとなり、これによって、側鎖が多い高分子量組成分が樹脂の強度に寄与し、かつ、側鎖が少ない低分子量組成分が良い加工性に寄与することができる。

例えば、後述する実施例2の樹脂組成物を、PLACOブロー成形装置を使用して幅260mm×長さ380mm×厚さ6μm又は8μmの超薄ロールバッグを成形した場合、良いバブルの安定性が得られた。また、電動機の負荷が低減したため、押出し量が5%増加し、析出物も30%以上減少したため、薄いフィルム及び軽質成形品の生産が可能となり、原料の低減及び製品の減薄の目的を達成することができた。また、大型吹込み成形で折り径1.8m以上のフィルムを成形した場合、バブル安定性が非常に良く、安定かつスムーズな加工生産状態を維持し、異常操作の発生を低減することができる。

従って、成形加工において優れた表面特性、バブル安定性及びその他の物理特性を発揮し、下記効果の少なくとも(1)ないし(5)の加工特性を具備するHMW-HDPE樹脂組成物を提供することができる。

- (1) 良好な表面状態及び外観。
- (2) 優れた成形加工性。
- (3) 優れた機械加工性。
- (4) 優れた耐環境応力亀裂性(ESCR)。
- (5) 優れた耐衝撃強度。
- (6) 樹脂加工時の押出し量を高めることができる。
- (7) 樹脂の析出物を改善することができる。
- (8) フィルムの厚さを薄くすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

図1は、この発明のポリエチレンの連続製造方法を示すブロック図である。図において、本発明のポリエチレンの連続製造方法は、3段式重合による方法である。この方法を実施するための装置は、直列に配置され、それぞれ異なる温度の条件下で極限粘度が異なるエチレン単独重合体又は - オレフィンの含有量が所定範囲にあるエチレン共重合体を製

10

20

30

40

50

造する3個のリアクター(1, 2, 3)より構成される。リアクター(1, 2, 3)は、好ましくは内部に攪拌機を具備する高圧釜を使用する。原料は、エチレンモノマー(10)、 α -オレフィンモノマー(20)及び溶剤(30)の他、さらに触媒(40)及び有機アルミニウム化合物(50)を含む。これら原料は従来の方法でリアクター(1, 2, 3)に供給され、予め設定された条件の制御の下で重合反応を起こさせて、極限粘度[]がそれぞれ異なるポリエチレンを段階的に製造し、最後にこれらをブレンドしたポリエチレン樹脂を得ることができる。これによって得たポリエチレン樹脂は、エチレン単重合体もしくはエチレン共重合体であっても良い。各リアクター(1, 2, 3)において行われる工程を、リアクター(1, 2, 3)の順序に工程(a, b, c)とする。工程aから工程cまでが直列に配列され、上流から下流に向かって流れる連続一貫作業であるので、工程aで重合した重合物が工程bに送り込まれ、工程bで重合された重合物と混合反応し、さらに工程cで工程cの重合物と混合して、最終製品のポリエチレン樹脂(60)が製造されるのである。

10

【0017】

触媒(40)及び有機アルミニウム化合物(50)は、図1に示すように、通常第1番目のリアクター(1)すなわち工程(a)のみに供給される。但し、必要に応じて、第2番目のリアクター(2)及び/又は第3番目のリアクター(3)に供給することもできる。触媒(40)は、主にチタン、マグネシウム及びハロゲン化物の組成成分を含む固体チーグラ触媒、又はメタロセン化合物及びアルミノキサンを含む固体触媒を使用する。いずれも市販品又は自家調製品を使用すればよい。

20

【0018】

具体的に言うと、本発明はポリエチレンの3段連続製造方法において、少なくとも1個のリアクター(1)には、原料であるエチレン(10)及び/又は α -オレフィンモノマー(20)及び溶剤(30)のほか、少なくとも(A)チタン、マグネシウム及びハロゲン化物の成分を含む固体触媒、及びメタロセン化合物とアルミノキサンを含む固体触媒の中のいずれか一種の固体触媒(40)と、(B)有機アルミニウム化合物(50)との混合物を供給し、当該リアクター(1)と、原料モノマー、溶剤のみ供給した他のリアクター(2, 3)とにより、多段連続重合反応及び混合させることによって、最終製品の樹脂混合物の極限粘度[]が1.1~6.0の範囲、密度が0.935~0.965 g/cm³の範囲にあるポリエチレン樹脂(60)を連続製造する。

30

【0019】

なお、各リアクターにおける工程a, b, cの操作の順序は、任意に変更可能であり、下記制御条件の下で操作が行われる。

工程a：温度70~100において、極限粘度[1](dl/g)が0.1~2.5の範囲のエチレン単重合体又は α -オレフィン含有量が10wt%以下のエチレン共重合体を製造し、

工程b：温度60~90において、極限粘度[2](dl/g)が1.0~4.5の範囲のエチレン単重合体又は α -オレフィン含有量が10wt%以下のエチレン共重合体を製造し、

工程c：温度60~90において、極限粘度[3](dl/g)が2.5~8.0の範囲のエチレン単重合体又は α -オレフィン含有量が0.1~10wt%のエチレン共重合体を製造する。

40

【0020】

上記固体触媒(40)及び有機アルミニウム化合物(50)を使用して多段連続重合を行うことにより、上記工程a、工程b及び工程cによって製造されたエチレン単重合体又はその共重合体の含有量を、それぞれ重合組成物の総重量に対して15~60wt%、好ましくは、20~55wt%、さらに好ましくは、25~50wt%を占めるように制御し、(工程aによる重合組成物の量+工程bによる重合組成物の量)：(工程cによる重合組成物の量)=4/5~4/1の範囲、好ましくは、5/4~2/1の範囲にあるように調整すると、極限粘度[]が1.1~6.0、密度が0.935~0.965 g/

50

cm^3 の範囲にある広い幅ないし 2 ピークの分子量分布の樹脂組成物が得られる。各工程で得た重合物の総重量は、製品の特性及びユーザーの要望に応じて自由に調整又はポリマーデザインをすることが可能であり、順応性があり、かつ重合反応の遅滞時間が長くなり、触媒の活性が大幅に向上し、生産率が高くなると共に、コストも安くなる利点がある。

【0021】

本発明において、原料の単体として、エチレン単体の他、 α -オレフィンを共重合用単体として使用することが好ましい。この場合、 α -オレフィンは、好ましくは 3 ~ 20 個の炭素を含む α -オレフィン、例えばプロピレン、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、1-ドデセン、及び 1-エイコセンの中のいずれか 1 種又はそれ以上を選択して使用する。その中で、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン又は 1-オクテンが好適に使用できる。スラリー法重合において使用する溶剤として、脂肪族のプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ドデカン、シクロペンタン、メチルシクロヘキサン、又は、芳香族のベンゼンあるいはキシレンがあり、その中でも、ヘキサン及びヘプタンが最適である。

10

【0022】

本発明の多段連続重合によってポリエチレン樹脂混合物を製造する工程 a, b, c の流れの順序は、必要に応じて任意に変更することができる。工程 a でのモノマーの重合反応は 70 ~ 100 °C、好ましくは、75 ~ 95 °C、さらに好ましくは、75 ~ 85 °C の温度制御の下で行われる。重合温度が 100 °C を超えた場合、重合物の一部分が溶解し、団塊を形成し易く、その後の継続運転に支障を来す原因となる。ところが、重合温度が 70 °C 未満の場合は、重合反応が鈍くなり、触媒の活性が低くなって、効率が低下し、コストが高くなる欠点がある。そして、この工程 a で極限粘度 [η_{sp}/c] が 0.1 ~ 2.5 の範囲のエチレン単独重合体又は α -オレフィンの含有量が 10 wt% 以下のエチレン共重合体を製造するのであるが、好ましくは、極限粘度が 0.3 ~ 1.5 の範囲のエチレン単独重合体又は α -オレフィンの含有量が 0.1 ~ 1.0 wt% のエチレン共重合体を製造する。 α -オレフィンの含有量が 10 wt% を超えると、重合反応の温度を下げる必要があり、生産率が低下すると共に、樹脂組成物の流動性が悪くなり、ESCR 及び剛性も低下し、かつ、共重合体の溶剤可溶成分が増加する。極限粘度が 0.1 未満の場合は、ブロー成形品のピンチオフ部の溶着強度が足りなくなる恐れがある。しかし、極限粘度が 2.5 を上回ると、樹脂組成物の ESCR 及び剛性がまた悪くなる傾向がある。

20

30

【0023】

次に、工程 b の段階で温度 60 ~ 90 °C、好ましくは、65 ~ 85 °C、さらに好ましくは、70 ~ 80 °C の下で重合反応を行う。重合温度が 90 °C を超えると、重合物の一部分が溶解し、団塊を形成し易く、その後の継続運転に支障を来す原因となる。ところが、温度が 60 °C 未満になると、重合反応が鈍くなり、触媒の活性が低下し、効率が低減して、コストが高くなる欠点がある。そして、この工程 b で極限粘度 [η_{sp}/c] が 1.0 ~ 4.5 の範囲のエチレン単独重合体又は α -オレフィンの含有量が 10 wt% 以下のエチレン共重合体を製造するのであるが、好ましくは、極限粘度が 1.5 ~ 3.5 の範囲のエチレン単独重合体又は α -オレフィンの含有量が 0.1 ~ 1.0 wt% のエチレン共重合体を製造する。 α -オレフィンの含有量が 10 wt% を超えると、重合反応の温度を下げる必要があり、生産率が低下すると共に、樹脂組成物の流動性が悪くなり、ESCR 及び剛性も低下し、かつ、共重合体の溶剤可溶成分が増加する。極限粘度が 1.0 未満である場合は、樹脂組成物の耐衝撃強度が低下し、極限粘度が 4.5 を超えた場合は、樹脂組成物の流動性が悪くなり、ブロー成形によるフィルムや中空成形品にフィッシュアイやゲルが発生し易い。

40

【0024】

最後に工程 c に入り、ここで温度 60 ~ 90 °C、好ましくは、65 ~ 85 °C、さらに好ましくは、70 ~ 80 °C の下で重合反応を行う。重合温度が 90 °C を超えると、重合物の一部分が溶解し、団塊を形成し易く、その後の継続運転に支障を来し、生産率が悪くなると共に、極限粘度の制御が難しくなる。ところが、温度が 60 °C 未満になると、重合反

50

応が鈍くなり、触媒の活性が著しく低下し、効率が低減して、コストが高くなる欠点がある。この工程 c で極限粘度 [3] が 2.5 ~ 8.0 の範囲のエチレン単独重合体又は - オレフィンの含有量が 0.1 ~ 10 wt % のエチレン共重合体を製造するのであるが、好ましくは、極限粘度が 3.0 ~ 6.5 の範囲のエチレン単独重合体又は - オレフィンの含有量が 0.5 ~ 1.5 wt % のエチレン共重合体を製造する。 - オレフィンの含有量が 10 wt % を超えると、重合反応の温度を下げる必要があり、生産率が低下すると共に、樹脂組成物の流動性が悪くなり、E S C R 及び剛性も低下する。 - オレフィンの含有量が 0.1 wt % 未満である場合は、樹脂組成物の産量が低減する。極限粘度が 2.5 未満の場合は、樹脂組成物の耐衝撃強度が低下し、極限粘度が 8.0 を超えると、樹脂組成物の流動性が悪くなり、ブロー成形によるフィルムや中空成形品にフィッシュアイやゲルが発生し易い。 10

【 0 0 2 5 】

工程 a、工程 b 及び工程 c によって製造されたエチレン単独重合体又はエチレン共重合体の含有量は、それぞれ重合組成物の総重量に対して 15 ~ 60 wt %、好ましくは、20 ~ 55 wt %、さらに好ましくは、25 ~ 50 wt % を占めるように制御し、かつ、(工程 a による重合組成物の量 + 工程 b による重合組成物の量) : (工程 c による重合組成物の量) = 4 / 5 ~ 4 / 1 の範囲、好ましくは、5 / 4 ~ 2 / 1 の範囲にあるように調整する。工程 a の重合組成物の量が 15 wt % 未満になると、樹脂組成物の流動性が悪くなり、フィルム又は中空成形品のブロー成形時の成形性が悪くなる。ところが、重合組成物の量が 60 wt % を超えると、フィッシュアイやゲルが発生し易くなる。工程 b の重合組成物の量が前記よりも低すぎると、樹脂組成物の E S C R が悪くなり、高すぎると、樹脂組成物の剛性が低下する。また、工程 c の重合組成物の量が 15 wt % 未満であると、樹脂組成物の耐衝撃強度が悪くなり、60 wt % よりも高くなると、フィッシュアイやゲルの発生が増える。 20

【 0 0 2 6 】

この発明において、各工程における極限粘度の制限範囲から、工程 a で低分子量組成成分が、工程 b 及び工程 c で高分子量組成成分の樹脂組成物が製造され、かつ、工程 b で得られた樹脂組成物の分子量が、工程 a で得られたものの分子量と、工程 c で得られたものの分子量との間にあることが解る。本発明の製造過程において、リアクター (1 , 2 , 3) の配置位置を変えずに、任意に工程の順序を変えて実施することができる。すなわち、リアクターの配置を変えないで、単にリアクターの内部で行う工程のみ置き換えて実施することができる。工程順は工程 a b c の順序が好ましいが、工程 a c b、工程 b a c、工程 b c a、工程 c b a の順序のいずれにしても良い。従って、製造工程に融通性又は順応性が利き、所定製品の特性及びユーザーの要望に応じて調整及びポリマーデザインをすることができる。また、重合反応の遅滞時間が長くなり、触媒の活性が大幅に向上するので、生産率が増加し、コストも安くなる。本発明の製造方法によって得られたエチレン樹脂組成物を、フィルムのブロー成形に用いると、成形加工時の押出し量が増加し、かつ、触媒作用の活性が活発になり、ヘキサン抽出物が減少するので、工業化生産のブロー成形台の巻取りローラの析出物を大幅に減少することができる。 30

本発明の樹脂組成物であるエチレン共重合体を連続製造するには、特に共重合用モノマーとして - オレフィンを使用して高分子量組成成分のポリマーを得るのであるが、触媒によって最適な共重合反応作用及び能力を促進し、及び / 又は有利な重合条件の下で共重合反応をさせることが必須である。この目的に使用される触媒は、主にチタン、マグネシウム及びハロゲン化物の組成成分を含む固体の高活性チーグラ触媒を使用すれば良い。高活性チーグラ触媒としては、例えば、特公昭 50 - 32270 号、特公昭 52 - 13232 号、特公昭 52 - 36790 号、特公昭 52 - 36915 号、特公昭 53 - 6019 号、特公昭 54 - 25517 号、特公昭 56 - 5403 号、特公昭 62 - 54326 号、特開昭 50 - 31835 号、特開昭 50 - 95384 号、特開昭 53 - 40696 号、特開昭 54 - 161091 号、特開昭 54 - 41985 号、特開昭 55 - 729 号、特開昭 55 - 149307 号、特開昭 57 - 12006 号などの公報に開示された触媒又はその製 40 50

造法があり、好適に使用できる。また、メタロセン化合物及びアルミノキサンを含む固体触媒も使用できる。この場合は、例えば、特開平 8 - 208717号、特開平 10 - 255194号、特開平 10 - 296535号などの公報に提案された触媒の製造方法で製造した触媒を好適に使用できる。

【実施例】

【0027】

以下、本発明の好適な実施例について説明する。下記実施例は、本発明の製法の実態を容易に理解できるように説明したものであり、本発明を限定するものでない。全ての実施例の重合反応操作は、特に指定がない限り、窒素の雰囲気の下で実施した。

【0028】

本発明の樹脂組成物に関連する物性のパラメータの試験又は測定方法は下記要項に準ずる。

- 1) 極限粘度 [] (dl / g) : 135 のナフタレン溶液中で測定する。
- 2) 密度 (g / cm³) : ASTM D1505の方法に基づいて測定する。
- 3) ESCR (hr) : ASTM D1693の方法に基づいて測定する。
- 4) メルトインデックス Mi (g / 10 min) : ASTM D1238に基づいて測定する。
- 5) アイゾッド衝撃強度 (kg - cm / cm ノッチ) : ASTM D256の方法に基づいて測定する。
- 6) ブロー成形の条件 :
 - a. ブロー成形機 : 日本 PLACO 株式会社製造のフィルム専用押しブロー成形装置

b. 成形加工温度 : C1 / C2 / AD / D = 190 / 205 / 205 / 205

c. ダイスの直径 : 40 mm

d. 押し出し量 : 25 kg / hr

e. 白化高 : 450 ± 10 mm

f. 折り径 : 320 ± 5 mm

g. ブローアップ比 (BUR) : 5 . 1

h. 押し出し量の測定 : 巻き取り速度が 40 ± 1 m / min 及び成形幕の高さが 2170 ± 50 mm の条件において行う。

7) フィルムバブルの安定性の測定 :

a. 前記条件の下で膜厚が 6 ~ 8 μm のフィルムを吹き込み成形し、成形過程におけるフィルムバブルの振動 (横振り) 状態を目視で観察し、バブルが安定した無振動状態を、評価「 」で表し、振動がある状態を評価「 」で表す。

b. 大型工業用ブロー成形機で膜厚が 50 ~ 60 μm、折り径 1 . 8 m 以上の工業用ポリ袋を製造し、フィルムバブルの振動状態を目視で観察し、バブルが安定した無振動状態を、評価「 」で表し、振動がある状態を評価「 」で表す。

8) フィッシュアイの検査 (単位 : 個数)

前記 7) の a) によって製造された膜厚 6 ~ 8 μm のエチレンフィルムを長さ 1 m で裁断し、面積がいずれも 10 cm × 5 cm (即ち 50 cm²) である任意の 3 箇所を標示して、白昼光ランプの下で目視で検査して、200 μm 以上のフィッシュアイを「大アイ」とし、200 μm 未満のフィッシュアイを「小アイ」とする。

そして、上記 3 箇所、すなわち、3 個のサンプルのフィッシュアイの平均発生個数を下式より求める。

$$\text{フィッシュアイの平均発生個数} = \{ \text{大アイ} + (\text{小アイ} / 2) \} \div 3$$

9) ヘキサン抽出物の含有量 (wt %)

重量 W1 g のポリエチレン樹脂粉末のサンプルに、ヘキサン 100 ml を添加し、ソックスレー抽出器によって、70 の下で 4 時間抽出し、ろ過後、70 で 2 時間乾燥し、室温までに冷却した後、その重量 W2 g を計り、ヘキサン抽出物の含有量を下式より求める。

10

20

30

40

50

ヘキサン抽出物の含有量 (wt%) = (W1 - W2) / W1 × 100%

【0029】

[実施例1]

まず、触媒は、特公昭62-54326号公報に提案された方法によって製造したものを使用した。リアクター(1, 2, 3)としては、窒素ガスでパージし、エチレンガスで置き換えた容量800リットルの攪拌機付オートクレーブを使用した。第1リアクターに、ヘキサン245リットル、トリエチルアルミニウム(TEAL)240mM及び前記の触媒5.8gを順番に導入し、重合温度を80に保持した状態で、エチレン、1-ブテン及び水素ガスを連続導入し、総圧力を0.95Me b(メガパール)(表圧)に保持し、重合反応時間を4.5時間に設定した状態にて、水素及びエチレンの気相組成成分のモル比が7.6、かつ、ブテン及びエチレンの気相組成成分のモル比が0.018になるように制御して工程aの重合反応を行う。次に、第2リアクターに移入し、工程bの重合反応を行うのである。ここで、前記原料を、重合温度78、総圧力0.82Me b(表圧)、重合反応時間2.7時間の下で、水素及びエチレンの気相組成成分のモル比が3.1、かつ、ブテン及びエチレンの気相組成成分のモル比が0.025になるように制御して重合反応を行う。続いて、エチレン、1-ブテン及び水素ガスでパージした後、第3リアクターの工程cの重合反応を行う

ここで、温度75、総圧力0.32Me b(表圧)に保持した状態で、エチレン、水素ガス及び1-ブテンを導入し、重合時間1.5時間を経て、水素及びエチレンの気相組成成分のモル比が0.075、かつ、ブテン及びエチレンの気相組成成分のモル比が0.012になるように制御して最後の重合反応を行う。

重合反応が終了した後、圧力を解放し、置換、冷却、乾燥を経て、エチレン共重合体の樹脂組成物が得られた。この樹脂組成物を、活性、分子量及びヘキサン抽出物含有量の分析を行った。さらに、上記粉末状の樹脂組成物に安定剤(B201=1400ppm, Ca-St=1600ppm)をブレンドして、2スクリュウ式押出し機で造粒し、Miが0.048g/10minの粒子が得られた。これをブロー成形によって膜厚15µmのフィルムに形成した。得られたフィルムは、厚さと表面が均一であり、押出し量が21.9kg/hrにおいても、バブルの移行が安定し、振動が見られない。また、フィルムの厚さ60µm、折り径1.8m以上の工業用ポリ袋をブロー成形しても、バブルは安定し、振動が見られない。試験の結果は表1及び表2に示す通りである。

【0030】

[実施例2]

表1及び表2に示す如く、この実施例2においては、操作、制御及び分析の条件は実施例1と同じであるが、各段階の工程(a, b, c)における重合量のみを変えただけである。これによって得られたエチレン共重合体である樹脂組成物のヘキサン抽出物は、0.96wt%であり、実施例1とほぼ同じである。この樹脂組成物に安定剤を混合して造粒し、Miが0.071g/10minのペレットが得られた。これをブロー成形して得たフィルムは実施例1と同じように均一であり、押出し量も21.8kg/hrに達し、バブルの安定性も実施例1と同じである。

【0031】

[実施例3]

実施例1と同じ方法で重合反応を行った。しかし、工程b及び工程cに1-ブテンの代わりに4-メチル-1-ペンテンを導入使用した。結果は表1及び表2の通りである。

【0032】

[比較例1]

実施例1において、工程a及び工程bのみの2段階重合反応を行った。工程aでは重合温度を80に、工程bでは重合温度を75にそれぞれ保持し、さらに、工程a及び工程bにおける水素とエチレンの気相組成成分のモル比がそれぞれ5.5及び0.10に、かつ、ブテンとエチレンの気相組成成分のモル比が0.012及び0.016になるように制御して、分子量及び密度が実施例1のそれとほぼ近いエチレン重合体の樹脂組成物を得た

。この樹脂組成物のESCRは実施例1の結果に比べて、非常に低いことが分かる。また、活性も実施例1と比較して非常に悪い上、分析によるヘキサン抽出物含有量も1.51wt%に達し、かなり高い。造粒した後、Miが0.049g/10minのプラスチック粒子を得た。ブロー成形により得たフィルムは均一であるが、押出し量は20.4kg/hrであり、実施例1、2に比べて7%位落ちた。膜厚60μm、折り径1.8m以上の工業用ポリ袋を成形した際、バブルが振動して操作し難い。結果は表1及び表2に示す通りである。

【0033】

[比較例2]

比較例1において、工程aで低分子量組成成分を製造し、工程bで高分子量組成成分を製造し、各工程におけるエチレンと水素、及びブテンとエチレンとのそれぞれの気相組成成分のモル比を制御することによって、組成成分の重合量及び密度を調整する。結果として、分析により、ヘキサンの抽出物含有量が1.48wt%、造粒後、Miが0.07g/10minの樹脂粒子を得た。ブロー成形したフィルムは均一であるが、押出し量は20.5kg/hrであり、実施例2に比べて約6%落ちた。膜厚60μm、折り径1.8m以上の工業用ポリ袋を成形したが、成形中、バブルが振動して操作し難い。結果は表1及び表2に示す通りである。

10

【0034】

[比較例3]

比較例2において、工程a及び工程bの各重合量のみを変更しただけである。これによって得られた最終の樹脂組成物の分子量及び密度は、基本的には実施例2と同様であるが、成形で得られたフィルムは均一でない上、フィルム全体に亘ってフィッシュアイが発生すると共に、触媒の活性及び押出し量も実施例1及び実施例2に比べて悪く、バブルの安定性も比較例2とほぼ同じである。結果は表1及び表2に示す通りである。

20

【0035】

【表 1】

実験例	工程a		工程b		工程c		ポリ共重合体の樹脂組成物				
	α -オレフィン	重合量 (wt%)	α -オレフィン	重合量 (wt%)	α -オレフィン	重合量 (wt%)	粘度 [η] (dl/g)	密度 (g/cm ³)	Mi (g/10min)	ハキソ 抽出物 (wt%)	活性 (kgPE/gTi)
実施例1	1-ブテン	32	—	28	1-ブテン	40	2.98	0.950	0.048	0.95	600
実施例2	1-ブテン	28	—	30	1-ブテン	42	2.85	0.949	0.071	0.96	698
実施例3	—	32	4-MP-1	28	4-MP-1	40	2.96	0.950	0.049	1.01	612
比較例1	1-ブテン	50	—	50	—	—	2.96	0.949	0.049	1.51	298
比較例2	1-ブテン	49.5	—	50.5	—	—	2.89	0.950	0.070	1.48	287
比較例3	1-ブテン	55	—	45	—	—	2.81	0.951	0.050	1.46	254

【表 2】

実験例	重合工程 の順序	ESCR (hr)	アイザット 衝撃強度 (kg-cm/cm ノッチ)	押出し量 (kg/hr)	フィッシュアイ (個数/50cm ²)	バッグル安定性	
						膜厚6μmの 極薄ポリ袋	折り径1.8m以上 の工業用ポリ袋
実施例1	a+b+c	>1000	>50	21.9	3	○	○
実施例2	a+b+c	>1000	>50	21.8	3	○	○
実施例3	a+b+c	>1000	>50	21.8	3	○	○
比較例1	a+b	600	30	20.4	4	○	△
比較例2	a+b	600	30	20.5	5	○	△
比較例3	a+b	600	30	19.8	全面	○	△

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

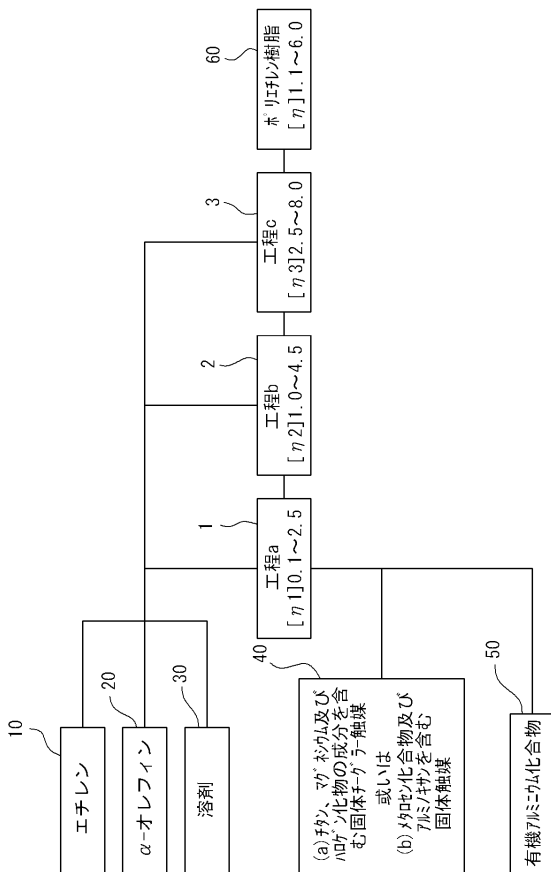
【 図 1 】 本発明のポリエチレンの連続製造方法のフローチャートである。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 8 】

- 1, 2, 3 リアクター
- 10 エチレン
- 20 α-オレフィン
- 30 溶剤
- 40 (a) チタン、マグネシウム及びハロゲン化合物の成分を含む固体チタン触媒
 或いは
 (b) メタロセン化合物及びアルミキソンを含む固体触媒
- 50 有機アルミニウム化合物
- 60 ポリエチレン樹脂

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 吳 東昆
台湾台北市敦化北路201号 台湾塑膠工業股 ぶん 有限公司内
- (72)発明者 陳 芳余
台湾台北市敦化北路201号 台湾塑膠工業股 ぶん 有限公司内
- (72)発明者 宋 雲盛
台湾台北市敦化北路201号 台湾塑膠工業股 ぶん 有限公司内
- (72)発明者 林 貴斌
台湾台北市敦化北路201号 台湾塑膠工業股 ぶん 有限公司内
- (72)発明者 王 瑞棠
台湾台北市敦化北路201号 台湾塑膠工業股 ぶん 有限公司内
- Fターム(参考) 4J100 AA01Q AA02P CA01 DA01 DA09 DA14 DA15 FA10 FA22 FA28
FA34 FA41 FA47