

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4732444号  
(P4732444)

(45) 発行日 平成23年7月27日(2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年4月28日(2011.4.28)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 4/69 (2006.01)  
C O 8 F 10/00 (2006.01)C O 8 F 4/69  
C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 29 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2007-509478 (P2007-509478)  
 (86) (22) 出願日 平成17年3月24日(2005.3.24)  
 (65) 公表番号 特表2007-533822 (P2007-533822A)  
 (43) 公表日 平成19年11月22日(2007.11.22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/009669  
 (87) 国際公開番号 W02005/108439  
 (87) 国際公開日 平成17年11月17日(2005.11.17)  
 審査請求日 平成19年10月9日(2007.10.9)  
 (31) 優先権主張番号 10/829,550  
 (32) 優先日 平成16年4月22日(2004.4.22)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 10/829,842  
 (32) 優先日 平成16年4月22日(2004.4.22)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 502303175  
 シェブロン フィリップス ケミカル カ  
 ンパニー エルピー  
 アメリカ合衆国、テキサス、ザ ウッドラ  
 ンズ、 シックス パインズ ドライブ  
 1 0 0 0 1  
 (74) 代理人 100066692  
 弁理士 浅村 皓  
 (74) 代理人 100072040  
 弁理士 浅村 肇  
 (74) 代理人 100107504  
 弁理士 安藤 克則  
 (74) 代理人 100102897  
 弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 広い分子量分布を有する重合体を生成する触媒系およびそれらと同じものを作成する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 担体上に担持され、酸素を含む環境で焼かれたクロム触媒；および  
 b) リチウム、ナトリウム、マグネシウム、又はアルミニウムの、シクロペンタジエニル化合物、フルオレニル化合物、若しくはインデニル化合物又はそれらの組合せから選ばれる非遷移金属 C p 化合物を含んでいる共触媒；  
 を含んでいる オレフィン重合用触媒系。

【請求項 2】

当該非遷移金属 C p 化合物はシクロペンタジエニルリチウム、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム、リチウムアルミニウムシクロペンタジエニルトリアルキル、またはそれらの組合せを含む、請求項 1 の触媒系。

【請求項 3】

当該触媒はシリカ、アルミナ、アルミノリン酸塩、チタニア、ジルコニア、アルミナ、ボリア、トリア、マグネシアまたはそれらの組合せを含む、請求項 1 の触媒系。

【請求項 4】

当該触媒は酸素を含む大気環境中にて 4 0 0 から 9 0 0 の範囲の温度で活性化し、そののち一酸化炭素中で 2 0 0 から 8 0 0 の範囲の温度にて還元する、請求項 3 の触媒系。

【請求項 5】

当該非遷移金属 C p 化合物のクロムとのモル比が 0 . 0 0 1 から 1 0 の範囲である、請

10

20

求項 1 の触媒系。

【請求項 6】

当該非遷移金属 C p 化合物は 1 種類以上の置換基を含む、請求項 1 の触媒系。

【請求項 7】

当該 1 種類以上の置換基はアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルシリル基またはそれらの組合せを含む、請求項 6 の触媒系。

【請求項 8】

クロムおよびリチウム、ナトリウム、マグネシウム、又はアルミニウムの、シクロペンタジエニル化合物、フルオレニル化合物、若しくはインデニル化合物又はそれらの組合せから選ばれる非遷移金属 C p 化合物を担体と接触させることを含む担体上に担持され、酸素を含む環境で焼かれたオレフィン重合用クロム触媒の調製法。

10

【請求項 9】

当該担体の非遷移金属 C p 化合物との前記接触は当該非遷移金属 C p 化合物を含んでいる溶液に当該担体を浸漬することを含む、請求項 8 の方法。

【請求項 10】

当該担体の非遷移金属 C p 化合物との前記接触は当該非遷移金属 C p 化合物およびクロムを含んでいる担体を別々に反応装置に導入することを含む、請求項 8 の方法。

【請求項 11】

当該非遷移金属 C p 化合物およびクロムを含んでいる支持体を反応装置に入れる前に連続して 1 分から 2 時間の間接触させる、請求項 8 の方法。

20

【請求項 12】

当該非遷移金属 C p 化合物はシクロペンタジエニルリチウム、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム、リチウムアルミニウムシクロペンタジエニルトリアルキル、またはそれらの組合せを含む、請求項 8 の方法。

【請求項 13】

当該非遷移金属 C p 化合物は 1 種類以上の置換基を含む、請求項 8 の方法。

【請求項 14】

当該 1 種以上の置換基はアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルシリル基またはそれらの組み合わせを含む、請求項 13 の方法。

30

【請求項 15】

当該支持体はシリカ、アルミナ、アルミノリン酸塩、チタニア、ジルコニア、アルミナ、ボリア、トリア、マグネシアまたはそれらの組合せを含む、請求項 8 の方法。

【請求項 16】

更に当該触媒を 400 から 1,000 の範囲の温度で焼することで活性化することを含む、請求項 8 の方法。

【請求項 17】

当該触媒を 200 から 800 の範囲の温度で還元することを含んでいる、請求項 8 の方法。

40

【請求項 18】

当該触媒は一酸化炭素の存在下で還元する、請求項 17 の方法。

【請求項 19】

当該非遷移金属 C p 化合物の当該触媒中におけるクロムに対するモル比が 0.003 から 20 の範囲である、請求項 8 の方法。

【請求項 20】

少なくとも 1 種類のオレフィンと、担体上に担持され、酸素を含む環境で焼かれたクロム触媒およびリチウム、ナトリウム、マグネシウム、又はアルミニウムの、シクロペンタジエニル化合物、フルオレニル化合物、若しくはインデニル化合物又はそれらの組合せから選ばれる非遷移金属 C p 化合物を含んでいる共触媒との接触を含んでいる、少なくと

50

も 1 種類のオレフィンを重合する方法。

【請求項 2 1】

当該接触は水素の存在下で実施する、請求項 2 0 の方法。

【請求項 2 2】

当該接触の前に当該重合が行われる液体中に当該触媒、当該共触媒または両方を導入することを含むが、当該液体中には 0 . 0 1 p p m から 5 0 p p m の範囲の非遷移金属 C p 化合物量が存在する、請求項 2 0 の方法。

【請求項 2 3】

当該液体中に存在する非遷移金属 C p 化合物の量は 0 . 0 1 p p m から 5 0 p p m である、請求項 2 2 の方法。

【請求項 2 4】

当該共触媒が、同じ触媒と同じ反応装置条件下であるが当該共触媒なしで製造した重合体と比較して、重合で製造される重合体の M I を 5 0 % 以上増加させる、請求項 2 1 の方法。

【請求項 2 5】

当該共触媒が、同じ触媒と同じ反応装置条件下であるが当該共触媒なしで製造した重合体と比較して、当該重合で製造される重合体の H L M I を 5 0 % 以上増加させる、請求項 2 1 の方法。

【請求項 2 6】

当該共触媒が、同じ触媒と同じ反応装置条件下であるが当該共触媒なしで製造した重合体と比較して、当該重合で製造される重合体の M<sub>w</sub> を 2 5 % 以上増加させる、請求項 2 1 の方法。

【請求項 2 7】

当該共触媒が、同じ触媒と同じ反応装置条件下であるが当該共触媒なしで製造した重合体と比較して、当該重合で製造される重合体の M<sub>N</sub> を 2 0 % 以上減少させる、請求項 2 1 の方法。

【請求項 2 8】

当該共触媒が、同じ触媒と同じ反応装置条件下であるが当該共触媒なしで製造した重合体と比較して、当該重合で製造される重合体の M<sub>w</sub> を 2 5 % 以上増加させ、当該重合体の M<sub>N</sub> を 2 0 % 以上減少させる、請求項 2 1 の方法。

【請求項 2 9】

請求項 2 0 から 2 8 のいずれかの方法で製造される重合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

( 関連出願の相互参照 )

本出願は、両方とも 2 0 0 4 年 4 月 2 2 日に出願し、両方ともその全体は参照することにより本明細書に組み入れられている “ クロム触媒および非遷移金属シクロペンタジエニル共触媒を含んでいる触媒系 ” という表題の米国特許出願番号第 1 0 / 8 2 9 , 5 5 0 号および “ 広い分子量分布を有する重合体とそれを作成する方法 ” という表題の米国特許出願番号第 1 0 / 8 2 9 , 8 4 2 号につき優先権を主張する。

【0 0 0 2】

( 本発明の分野 )

本発明は広くオレフィン類を重合する触媒群に関し、より詳しくはクロムに基づく触媒および非遷移金属シクロペンタジエニル共触媒を含んでいる触媒系に関する。本発明は広くは更に重合体類に関し、より詳しくは比較的広い分子量分布を有する重合体およびクロムに基づく触媒と非遷移金属シクロペンタジエニル共触媒を用いてそれを作成する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

(本発明の背景)

クロムに基づく触媒群を用いるポリオレフィン類の製造は当技術分野では良く知られている。種々の担体が当該クロムに基づく触媒群用に利用されてきた。シリカ担体はそれらが高活性の重合化触媒類を形成する性能によって主に使用されてきた。当該クロムに基づく触媒群に対して用いられた担体の他の例には、アルミナおよびアルミノリン酸塩が含まれる。担持されたクロムに基づく触媒群は当初溶液重合方法で使用された。しかしながら、当該触媒群を用いた多くのポリオレフィン類の市販等級についてのより経済的な手段としてスラリー重合が直ぐに知られるようになった。

【0004】

ポリオレフィンはその分子量分布(MWD)で極めて影響を受ける物理的、特に機械的 10  
特性を示す。当該分子量分布はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により得られる曲線  
で測定できる。これは多分散性指数(PDI)として知られているパラメータで説明でき、それは分子量分布の幅を示し、重合体の数平均分子量で重量平均分子量を割ったものに一致する(即ち、 $M_w / M_n$ )。ポリオレフィンの分子量分布が広がると、高速度のせん断速度で処理を受ける場合にて当該ポリオレフィンの流れを改善する傾向がある。

【0005】

クロムに基づく触媒群を用いたオレフィン類の重合化はしばしば水素の存在下で実施され、比較的分子量を有するポリオレフィン類を生産する。水素は当該分子量を調整する際に使用できるが、ポリオレフィンの分子量分布の幅は触媒の選択で制限される傾向がある。そこでより幅広い分子量分布を有するポリオレフィン類を製造する際に使用できるであろう触媒系を開発する必要性がある。またクロムに基づく触媒群を用いて製造するポリ 20  
オレフィン類の分子量分布を広げる必要性も存在する。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0006】

(本発明の説明)

本発明の実施形態では、クロムおよび共触媒を含んでいる触媒が含まれる触媒系が良い形で提供される。当該共触媒には置換された、または無置換の非遷移金属シクロペンタジエニル化合物(Cp)が含まれる。当該非遷移金属Cp化合物は第I族金属Cp化合物、第II族金属Cp化合物、第III族金属Cp化合物またはそれらの組合せを含む。当該 30  
共触媒のCp群はシクロペンタジエニル群、フルオレニル群、インデニル群またはそれらの組合せを含む。当該触媒には更に無機酸化物担体のようなクロム用の担体も含む。

【0007】

少なくとも1種のオレフィン重合用の触媒を調製する方法が本発明の実施形態として提供される。当該触媒の調製法には担体とクロムおよび非遷移金属Cp化合物との接触が含まれる。詳しくは、クロムと担体を含有する触媒を酸化雰囲気中でか焼し、その後場合により還元雰囲気中で少なくとも部分的に還元することで活性化する。当該触媒はその後非遷移金属Cp化合物と接触させる。1つの実施形態では、当該担体は反応域に入れる前に当該非遷移金属Cp化合物を含んでいる溶液と接触させることができる。他の実施形態では、当該活性化触媒および非遷移金属Cp化合物は反応域に別々に加えることができる。 40

【0008】

少なくとも1種のオレフィンの重合方法が本発明の実施形態で良い形で提供される。少なくとも1種のオレフィンの重合方法には、当該オレフィンとクロムを含む触媒および非遷移金属シクロペンタジエニル(Cp)化合物を含む共触媒との接触が含まれる。当該重合は水素の存在下で実施することができる。当該触媒と組合せて共触媒を使用すると、この重合法により製造される重合体の高荷重メルトインデックス(HLMI)、MWおよびMNのような幾つかの特性を高める。

【0009】

本発明の更なる実施形態として、重合体組成が良い形で提供される。本明細書に記述された方法で製造された重合体組成物群は種々の独特な特性を有する。1つの実施形態では 50

、当該重合体組成物は600,000g/モルより大きなMwおよび0.01g/10分から10g/10分の範囲のHLMIを有する。他の実施形態では、当該重合体組成物群は400,000g/モルより大きなMwおよび $10^8$ Pa・s未満のゼロせん断粘度( $E_0$ )を有する。更に他の実施形態では、当該重合体組成物は0.15より大きなレオロジカルな幅パラメータおよび30より大きなPDIを有する。更なる実施形態には他の特性を有する重合体組成物および前述の重合体組成物から作成した製品または最終製品が含まれる。

#### 【0010】

本発明の実施形態として、オレフィン類を重合させるのに使用するのに適した触媒系を良い形で提供する。当該触媒系には少なくとも1種類のクロムに基づく触媒および少なくとも1種類の非遷移金属シクロペンタジエニル(Cp)化合物が共触媒として含まれる。当該触媒系における非遷移金属Cp化合物のクロムに対するモル比は0.001から20;或いは0.001から10;或いは0.003から20;或いは0.01から3または0.02から2の範囲に及ぶことができる。当該非遷移金属Cp化合物は典型的には当該反応域内容物の重量の0.01から50ppm;或いは0.1から20ppmまたは反応域の内容物の重量の0.1から10ppmを構成し、その中で当該触媒系は重合に使用される。

#### 【0011】

当該非遷移金属Cp共触媒はCp基に結合した非遷移金属を含有している。適切な非遷移金属類の例にはリチウム(Li)およびナトリウム(Na)のような第I族の金属、マグネシウム(Mg)のような第II族金属およびアルミニウムのような第III族が含まれる。適切なCp基群の例には、シクロペンタジエニル基、フルオレニル基またはインデニル基が含まれる。当該Cp基は置換されていることも、置換されていないこともありうる。例えば、当該Cp基はアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルシリル基またはそれらの組合せで置換されることがありうる。実施形態では、当該金属Cp共触媒はシクロペンタジエニルリチウム(CpLi)、シクロペンタジエニルマグネシウム(CpMg)、リチウムアルミニウムシクロペンタジエニルトリアルキルまたはそれらの組合せである。当該金属が二価または三価の金属であれば、他のアニオン類は塩化物類、アルコキシド類または有機ラジカル類のようにCp基を伴うことができる。例えば、当該金属Cp共触媒はシクロペンタジエニルマグネシウムエトキシド(CpMgOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、インデニルアルミニウムジブチル(IndAl(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>)またはフルオレニルエチルボロクロライド(FluBClC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)でもありうる。当該金属Cp共触媒はリチウムアルミニウムシクロペンタジエニルトリエチル(LiAlCp(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)のような2種類の金属類の錯塩でもありうる。

#### 【0012】

クロムに基づく触媒には、当該クロムの担体の役目をする支持体に担持したクロムが含まれる。当該支持体には主にシリカ、アルミナ、アルミノリン酸塩類およびそれらの混合物が含まれる。実施形態では、当該支持体は支持体の重量で50パーセント(%)より多いシリカ、或いは80%より多いシリカを含有する。当該支持体は更にチタニア、ジルコニア、アルミナ、ボリア、トリア、マグネシアおよびそれらの混合物のような触媒系に悪影響を及ぼさない追加の成分が含まれる。当該支持体は活性触媒を供するのに効果的な比表面積および比細孔容積を有する。Quantachrome Corporation of Syosset, New Yorkから市販され入手できるQuantachrome Autosorb-6 Nitrogen Pore Size Distribution Instrumentは、当該担体の比表面積(この後“表面積”)および比細孔容積(この後“細孔容積”)を測定するのに使用できる。当該支持体の表面積はグラム当たり100平方メートルから1,000m<sup>2</sup>/g;或いは200m<sup>2</sup>/gから800m<sup>2</sup>/g;或いは250m<sup>2</sup>/gから700m<sup>2</sup>/gの範囲である。更に、当該支持体の細孔容量、即ちそれが吸着できる液体量の指標はグラム当たり0.5立方センチメートル(cc/g)から3.5cc/g;或いは0.8cc/gから3cc/gの範囲であ

10

20

30

40

50

りうる。

【0013】

当技術分野で知られているいずれの方法を用いても当該支持体に当該クロムを担持させることができる。1つの実施形態では、クロムおよび1種類以上の支持体成分の共沈させた共ゲルが作られる。本明細書で使用する時、共ゲルは2種類以上の成分のゲル化から生じる生成物を称する。他の実施形態では、当該支持体は水溶性クロム化合物を含有する水溶液に浸漬する。水溶性クロム化合物群の例には酸化クロム、三酸化クロム、酢酸クロム、硝酸クロムまたはそれらの組合せが含まれる。更に他の実施形態では、当該支持体を例えばそれを噴霧乾燥または共沸乾燥により担体から水を除去した後に、クロム化合物が溶けている炭化水素溶液に浸漬する。炭化水素溶解性クロム化合物の例には、クロム酸三級ブチル、ジアレーンクロム化合物、ビスシクロペンタジエニルクロム(II)、アセチルアセトン酸クロムまたはそれらの組合せが含まれる。次の触媒中に存在するクロムの量は当該触媒の重量で0.01%から10%;或いは0.2%から5%;或いは0.5%から2%の範囲でありうる。

10

【0014】

実施形態では、クロムに基づく触媒の等級963、964、969またはそれらの組合せはGrace Davison division of W.R. Grace & Company of Columbia, Marylandのような市販元から入手できる。特に適しているのは、どちらもその全体を参照することで本明細書に組み込まれている米国特許第3,887,494号および第4,119,569号に記載されているような高空隙率シリカ-チタニアで担持された酸化クロムを含んでいる触媒群である。例として、当該支持体はシリカ、チタニアおよびクロミアの同時ゲル化で製造できる。当該ゲル化はケイ酸ナトリウムのようなケイ酸アルカリ金属塩を、クロムを含有する硫酸チタニル硫酸溶液のようなチタン塩を含有する酸溶液と接触させ、それによりヒドロゲルとしても知られている共ゲルを形成させる。ゲル化後、当該共ゲルは7から8のpHにて80で数時間熟成することができる。そののちそれはヘキサノールのような有機溶媒中で共沸乾燥でき、キセロゲルを形成させる。この支持体のチタン含量は当該触媒の重量で1%から10%の範囲でありうる。この支持体の表面積は典型的には550m<sup>2</sup>/gであり、当該担体の細孔容積は典型的には2.2cc/gから2.5cc/gの範囲である。

20

【0015】

シリカ/チタニアで担持されたクロムに基づく触媒群に関する更なる開示は以下の特許群で見ることができる;熟成方法に関する米国特許第4,405,501号および第4,436,886号;N<sub>2</sub>が焼に関する米国特許第4,436,883号および第4,392,990号;ヘキサノールを用いる共沸乾燥に関する米国特許第4,081,407号および第4,152,503号;米国特許第4,981,831号;米国特許第4,294,724号、第4,382,022号、第4,402,862号および第4,405,768号;チタン酸塩化に関する米国特許第4,424,320号;そしてシリカ-チタニアに関する米国特許第2,825,721号、第4,382,022号、第4,402,864号、第4,405,768号、第3,622,521号、第3,625,864号で、前述特許の全てはその全体を参照することで本明細書に組み込まれている。アルミニウムリン酸塩担持触媒群は米国特許第4,364,842号、第4,444,965号、第4,364,855号、第4,504,638号、第4,364,854号、第4,444,964号、第4,444,962号中に記述されており、それぞれはその全体を参照することで本明細書中に組み込まれている。リン酸化アルミナ担持触媒群は米国特許第4,444,966号、第4,397,765号および第4,900,704号に記述されており、それぞれはその全体が参照することで本明細書中に組み込まれている。

30

40

【0016】

当該クロムに基づく触媒は当該支持体にクロムを導入した後にいずれかの既知の手法を用いて活性化できる。1つの実施形態では、当該触媒を酸化雰囲気中で加熱してか焼することで活性化される。例えば、当該支持体は空気の存在下で400 から1,000、

50

或いは600 から900 の範囲の温度で加熱することができる。場合により、当該カ焼はその後に還元処理を行うことができる。当該還元処理は、例えば一酸化炭素(CO)の存在下で200 から800 の範囲の温度で支持体を加熱して実施できる。他の実施形態では、当該触媒は還元および再酸化処理により活性化される。適切な還元および再酸化処理は、米国特許第4,151,122号、第4,177,162号、第4,247,421号、第4,248,735号、第4,297,460号、第4,397,769号、第4,460,756号、第4,182,815号、第4,277,587号で開示されており、それぞれはその全体を暗礁することで本明細書に組み込まれている。

#### 【0017】

実施形態では、当該非遷移金属Cp共触媒はクロムに基づく触媒と共に担持されている。当該金属Cp共触媒は活性化した後の支持体に負荷する。当該Cp共触媒は、例えば既に活性化したクロムに基づく触媒は当該金属Cp共触媒を含んでいる有機(好ましくは炭化水素)溶液で浸漬させることで当該支持体に結合させることができる。得られたCr/金属Cp触媒はそののち重合反応装置に供給できる。他の実施形態では、当該活性化クロムに基づく触媒および当該非遷移金属Cpを重合域に別々に供給する。更に他の実施形態では、当該Cr触媒およびCp化合物を両方とも連続的に接触容器に供給でき、そこではそれらを1分から10時間の間で反応し、そこから当該接触させた成分を当該重合域に供給する。当該2種類の供給物は当該重合化の間はこうして的確に、そして連続的に調節できて正確なCp/Crモル比を確定し、それで重合体の特性を調整する。当該重合体を製造するときにこうした触媒 共触媒処方調整が可能である。

#### 【0018】

重合体組成物類はクロムに基づく触媒および非遷移金属Cp共触媒を含んでいる前述触媒系の存在下で少なくとも1種類のモノマーを重合して形成できる。適しているモノマー群の例には、エチレン、プロピレン、1ブテン、1ペンテン、1ヘキセン、3メチル1ブテン、4メチル1ペンテン、1ヘプテン、1オクテン、1ノネン、1デセンおよびそれらの混合物のような2から20個の炭素原子を有する不飽和炭化水素が含まれる。当該クロムに基づく触媒はポリエチレンホモポリマー類およびエチレンモノマーと1ヘキセンのコモノマーのコポリマーを製造するのに特に適している。当該コポリマー類の重合体濃度は、反応装置中のコモノマーのモノマーとの比を変化させて調節できる。

#### 【0019】

溶液重合、スラリー重合および気相重合など当技術分野で知られているいずれの適した重合方法が使用できる。本明細書で説明したオレフィンモノマー類を重合してホモポリマー類またはコポリマー類を製造することができる当技術分野で知られているいずれの重合反応装置も使用可能である。当該反応装置類はスラリー反応装置類、気相反応装置類、溶液反応装置類またはそれらのいずれかの組合せを含むことができる。気相反応装置類は流動層反応装置類または管型反応装置類を含むことができる。スラリー反応装置類は縦環状または水平環状を含むことができる。溶液反応装置類は攪拌タンクまたはオートクレーブ反応装置類を含むことができる。当該反応装置類は並行または直列で操作する複数反応装置系に組合わせることができる。

#### 【0020】

当技術分野で知られているいずれのやり方も当該モノマーと当該触媒を反応域中で接触させる際に使用できる。前に述べたように、当該共触媒は当該触媒と共に担持ができるが、またはそれに代わるやり方では反応域に別々に導入することもできる。適切な接触方法には、流動床、重力式床および固定床の方法が含まれる。1つの実施形態では、当該触媒および当該共触媒の流れは両者とも重合反応器に当該混合物を加える前に連続的に前接触反応域に供給される。この前接触反応域では、当該2種類の成分は-10 から100 の範囲の温度で、典型的には1分から2時間の範囲の滞留時間でお互いに反応する。当該2成分が特定の期間互いに接触し、そののち当該組合物は連続的に重合反応装置へ供給される。

## 【 0 0 2 1 】

1つの実施形態では、当該重合は直列、並列またはその組合せのいずれかにした複数の攪拌している槽反応装置を用いて実施される。異なる反応条件が異なる反応装置で利用できる。他の実施形態では、当該重合はスラリー重合を用いた環状反応装置で行われる。適した環状反応器は米国特許第3,248,179号、第5,565,175号および第6,239,235号で開示され、その全体は参照することで本明細書に組み込まれている。当該環状反応装置内では、当該触媒および当該共触媒は不活性希釈剤中に懸濁され、当該重合処理を通して懸濁状態を保つために攪拌を行う。当該希釈剤は、その中で生成した重合体が容易には溶解しない媒質である。実施形態では、当該希釈剤はイソブタンで、当該重合体は他の希釈剤より膨潤する程度が少ない。当技術分野の当事者が適していると判断すれば、他の希釈剤類も使用できることは理解されるであろう。エチレンが当該環状反応装置で重合する実施形態では、存在するエチレンの量は当該希釈剤の重量で1%から20%、或いは3%から8%の範囲である。1ブテンまたは1ヘキセンのようなモノマーを使用するとき、望ましい密度を有する重合体を生じるのに十分な量、通常0.92から0.96 g / c c の範囲で当該反応装置に添加する。環状反応装置では、この量は典型的に当該希釈剤の重量で0.1%から20%の範囲である。

10

## 【 0 0 2 2 】

スラリー重合条件は、当該重合体が一定の望ましい特性を有し、固体粒子の形状で製造されることを確実にするように選ばれる。当該重合は望ましくは当該重合体が膨潤または溶解する温度未満で実施される。例えば、当該重合温度は110未満、或いは50から110の範囲でありうる。当該触媒系は少なくとも1種のモノマーと、当該希釈剤および少なくともモノマーの一部が液相であることを維持するのに十分な圧力で接触させる。即ち、当該環状反応器内の圧力は110 psi (758 kPa) から700 psi (4826 kPa) より高い範囲に保たれる。適しているスラリー重合方法は米国特許第4,424,341号、第4,501,855号および第4,613,484号、第4,589,957号、第4,737,280号、第5,597,892号および第5,575,979号で公開され、それぞれはその全体を参照することで本明細書に組み込まれている。当該触媒系の活性および生産性は比較的高い。本明細書で使用するとき、当該活性とは1時間当たり充填固体触媒グラム当たりの製造される重合体のグラム数を称し、当該生産性は充填された固体触媒グラムあたりの製造された重合体のグラム数を称する。

20

30

## 【 0 0 2 3 】

クロムに基づく触媒群および/またはスラリー重合方法に関する更なる詳細なことは米国特許第3,887,494号、第3,900,457号、第3,947,433号、第4,053,436号、第4,081,407号、第4,151,122号、第4,294,724号、第4,296,001号、第4,345,055号、第4,364,839号、第4,364,841号、第4,364,842号、第4,364,854号、第4,364,855号、第4,392,990号、第4,397,765号、第4,402,864号および第4,405,501号に見出され、それぞれはその全体を参照することで本明細書に組み込まれている。

## 【 0 0 2 4 】

実施形態によれば、水素 ( $H_2$ ) を分子量の調節を行うために重合反応域に導入することができる。当該  $H_2$  は環状反応装置中の希釈剤の全モル数に基づいて3モル%以下の濃度、或いは0.1モル%から2モル%を用いることができる。当該共触媒および水素の存在下でオレフィンを重合すると、当該重合体の分子量分布を広げ、当該重合体の特性を一般的には改善する。例えば、水素と当該共触媒を組合せての使用は製造された重合体のメルトインデックス (MI) および高荷重メルトインデックス (HLM I) を増加させ、一方で当該共触媒を水素存在なしで使用すると当該重合体のMIおよびHLM Iは低下する。理論で制限される積りはなしで、当該共触媒の存在で通常低分子量重合体を製造する当該触媒上の部位を例えばヘキセンのようなモノマーを受けつけず、 $H_2$  への感受性が強くなるクロモセニル部位に転換させると考えられる。

40

50



## 【 0 0 2 5 】

水素の存在下の当該反応装置に添加した当該触媒系に当該金属 C p 共触媒が含まれると、そこで生成した重合体は同じ量の水素の存在で同じ反応装置条件下にて金属 C p 共触媒なしの同じ触媒系を使用するのと比較して、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が増加する一方で数平均分子量 ( $M_n$ ) が減少する。一般的に当該  $M_w$  は 25 % 以上、或いは 50 % 以上、或いは 80 % 以上増加しうる。触媒型および水素量および使用する金属 C p 触媒により 100 % 以上の増加も起こりうる。更に、当該  $M_n$  は 20 % 以上、或いは 40 % 以上、或いは 50 % 以上、或いは場合により 60 % 以上減少もありうる。

## 【 0 0 2 6 】

同じように、当該反応装置に当該金属 C p 共触媒を添加し、そこに水素も添加したときに製造された重合体の M I および H L M I は、同じ触媒と同じ反応装置条件下であるが金属 C p 共触媒なしで製造した重合体と比較して増加する。当該 M I または H L M I は一般的には 50 % 以上、或いは 100 % 以上、或いは 500 % 以上に増加する。それらは更に触媒型、使用する金属 C p 共触媒の量、および使用する水素の量によって 10 倍以上まで増加する。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の実施形態では、非遷移金属 C p 共触媒と組合せたクロムに基づく触媒を用いて製造した独特の特性を有する重合体類または樹脂類が良い形で提供される。当該重合体類の例にはポリエチレンホモポリマー類およびエチレンモノマーと 1 ヘキセンモノマーのコポリマー類が含まれる。例えば、当該重合体類の組成物は 100,000 g / モルより大きな重量平均分子量を有する。或いは当該  $M_w$  は 250,000 g / モル；或いは 400,000 g / モル；或いは 500,000 g / モル；或いは 600,000 g / モルになりうる。同様に当該重合体組成物類は多分散性係数 (PDI) 値が 2.0 より大で示されるように広い MWD 組成を有する。幾つかの実施形態では、当該組成物群は 3.0 より大；或いは 4.0 より大；或いは 5.0 より大；或いは 7.0 より大または 9.0 より大の PDI 値を有する。

## 【 0 0 2 8 】

当該重合体組成物類の分子量および分子量分布は、Waters 150 CV ゲル浸透クロマトグラフにて溶媒としてトリクロロベンゼン (TCB) を 1 mL / 分の流速で温度 140 °C にて用いると得られる。当該 TCB は濃度 1.0 g / L の 2,6 ジブチル 4 メチルフェノール (BHT) を用いて安定化する。名目重合体濃度 0.3 g / L につき 220 マイクロリットルの注入量を室温で使用した。当該重合体試料は安定化した TCB 中でときどき穏かに振盪しながら 160 から 170 °C にて 20 時間加熱して溶解する。当該ゲル浸透クロマトグラフには 2 本の Waters HT 6E カラム (7.8 mm x 300 mm) が含まれる。当該カラムは分子量測定済の幅広い直線的ポリエチレン標準品 (Chevron Phillips Chemical Company Marlex (登録商標) BHB 5003 樹脂) で校正する。

## 【 0 0 2 9 】

レオロジカルな幅は、重合体についてのニュートニアンと指数法則型せん断速度の間にある移行領域の幅、または当該重合体の粘度の周波数特性を称する。レオロジカルな幅は重合体の緩和時間分布の関数で、それは即ち樹脂の分子構造または骨格の関数である。Cox Merz 法則を前提とすると、当該レオロジカルな幅は線形粘弾性動的発振周波数掃引実験で生じた流れ曲線を以下の式で表される修正 Carreau Yasuda (CY) モデルに当てはめて計算できる：

## 【 0 0 3 0 】

## 【 数 1 】

$$E = E_0 \left[ 1 + (T_e \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}}$$

10

20

30

40

式中

$E$  = 粘度 (  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  )

【数 2】

$\dot{\gamma}$  = せん断速度 (  $1/\text{s}$  )

“  $a$  ” = レオロジカルな幅パラメータ

$T$  = 緩和時間 (  $\text{s}$  ) [ 遷移領域の場合における位置を表す ]

$E_0$  = ゼロせん断粘度 (  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  ) [ ニュートニアン平坦部を定める ]

$n$  = 指数法則定数 [ 高せん断速度領域の最終勾配を定める ]

モデルの当てはめを容易にするために、指数法則定数は一定とする。当該 C Y モデルの意義と解釈の詳細および誘導されたパラメータ類は以下に見られる：C . A . Hieber and H . H . Chiang , Rheol . Acta , 28 , 321 ( 1989 ) ; C . A . Hieber and H . H . Chiang , Polym . Eng . Sci . 32 , 931 ( 1992 ) ; and R . B . Bird , R . C . Armstrong and O . Hassager , Dynamics of Polymeric Liquids , Volume 1 , Fluid Mechanics , 2nd Edition , John Wiley & Sons ( 1987 ) , それぞれはその全体を参照することで本明細書に組み込まれている。当該重合体組成物類はレオロジカルな幅パラメータ、即ち “  $a$  ” パラメータは 190 で測定するとき、0 . 15 より大である。或いは、当該 “  $a$  ” パラメータは 0 . 18 より大きく、或いは 0 . 19 より大きく、または 0 . 20 より大きい。

【 0031 】

加えて、当該重合体組成物類のゼロせん断粘度 (  $E_0$  ) 値は 108  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  未満である。1つの実施形態では、当該  $E_0$  値は 105  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  より大きく、108  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  未満である。更に他の実施形態では、当該  $E_0$  値は 105  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  より大きく、 $5 \times 10^7$   $\text{Pa} \cdot \text{s}$  未満である。更に他の実施形態では、当該  $E_0$  値は 105  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  より大きく、 $10^7$   $\text{Pa} \cdot \text{s}$  未満である。他の実施形態では、当該  $E_0$  値は 105  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  より大きく、 $5 \times 10^6$   $\text{Pa} \cdot \text{s}$  未満である。

【 0032 】

前述した特性を有する重合体組成物類は、押出成形、吹込成形、射出成形、紡糸、熱成形、注型またはそれらの組合せのような当技術分野で知られている技法を用いて製品または最終製品に形成することができる。例えば、重合体樹脂はシートに押出しでき、それはそののち容器、カップ、トレイ、パレット、玩具または他の製品の部品のような最終製品に熱成形される。当該重合体樹脂を成形できる他の最終製品の例にはパイプ類、ドラム類、フィルム類、ボトル類、繊維類などが含まれる。更なる最終用途製品は当技術分野の当事者には明らかなはずである。

【 0033 】

実施形態では、パイプ類は前述重合体組成物類から、例えば押出しを用いて形成される。当該重合体パイプ類の密度は 0 . 92  $\text{g/cc}$  から 0 . 97  $\text{g/cc}$  の範囲である。或いは当該密度は 0 . 93  $\text{g/cc}$  から 0 . 965  $\text{g/cc}$  ; 或いは 0 . 94  $\text{g/cc}$  から 0 . 96  $\text{g/cc}$  、或いは 0 . 945  $\text{g/cc}$  から 0 . 955  $\text{g/cc}$  の範囲である。重合体密度は、ASTM D1505 および ASTM D1928 の手順 C に従って 1 時間当たり 15 で冷却し、室温で 40 時間調整した圧縮成形試料について立方センチメートル当たりのグラムで測定する。

【 0034 】

重合体樹脂のメルトインデックスは、190 にて 2 , 160 グラムの圧力を加えて 0 . 0825 インチ ( 0 . 20955  $\text{cm}$  ) 直径のオリフィスを通過する溶融樹脂の流量を表す。更に、重合体樹脂の高荷重メルトインデックスは、190 にて 21 , 600 グラ

10

20

30

40

50

ムの圧力を加えて0.0825インチ(0.20955cm)直径のオリフィスを通して  
る熔融樹脂の流量を表す。当該重合体パイプ類のM I 値は0.01g/10分から10g  
/10分、或いは0.1から10g/10分の範囲である。或いは、当該重合体のパイプ  
類は0.05g/10分から5g/10分；或いは0.1g/10分から1.0g/10  
分；或いは0.2g/10分から0.5g/10分の範囲のM I 値を有することができる  
。当該M I 値はA T S M D 1 2 3 8に従って測定される。当該重合体パイプ類は0.1  
から100g/10分；或いは1から10g/10分；或いは1から50g/10分；或  
いは2から20g/10分；或いは4から15g/10分の範囲のH L M I 値を有してい  
る。当該H L M I 値はA Y S M D 1 2 3 8 条件Eに従って測定される。加えて、当該  
重合体パイプ類のせん断比(H L M I / M I) 値は80より大；或いは100より大；或  
いは150より大；或いは200より大である。

10

#### 【0035】

シャルピー衝撃試験はパイプ類の低温における急激な亀裂成長への抵抗力を示す一つの  
方法である。この方法では、圧縮成形プラスチック棒を種々な温度に冷却し、衝撃試験に  
かける。棒の亀裂が延性から脆性破損へ転移する温度と共に当該棒を破壊するのに必要と  
される各温度における全エネルギーを記録する。当該試験の詳細はA S T M F 2 2 3 1  
にて見ることができる。結果は通常1) 延性から脆性への転移温度 $T_{db}$  (即ち、シャル  
ピー臨界温度)、および2) 一定の基準温度、通常0 における破損の比エネルギー (即  
ち、シャルピー衝撃エネルギー) として報告される。当該 $T_{db}$  がより低く、当該衝撃エ  
ネルギーは高くなれば、急激な亀裂成長への樹脂の抵抗性が良くなる。本明細書に記述し  
た樹脂パイプ類は0 より低い $T_{db}$  と50J/mより大きなシャルピー衝撃エネルギー  
を有する。或いは、当該 $T_{db}$  は-5 未満；或いは-10 未満；或いは-20 未満  
である。或いは、当該シャルピー衝撃エネルギーは75J/mより大；或いは100J/  
mより大；或いは125J/mより大である。

20

#### 【0036】

徐々なる亀裂成長に対するパイプの抵抗性は刻み目をつけたパイプの部分に圧力をかけ  
て測定する(A T S M F 1 4 7 4 ; I S O 1 3 4 7 9)。徐々なる亀裂成長へのパイ  
プ材料の抵抗性はよく研究され、文献化されている。一般的にはパイプの徐々なる亀裂成  
長への抵抗性は分子量の増大、原料樹脂の結晶性(または密度)および分子量分布におけ  
る短鎖分岐の適当な配置により改善される。徐々なる亀裂成長へのパイプの固有抵抗性は  
圧縮成形標本を用い、ペンシルバニア式刻み目引張試験(P E N T ; A S T M F 1 4 7  
3)のような試験で測定される。試料棒は80 にて最終的に破損するまで一定の荷重を  
かける。本明細書で記述した重合体パイプ類は500時間より長い、或いは700時間よ  
り長い、或いは1,000時間より長いP e n t 値を示す。

30

#### 【0037】

他の実施形態では、前述した重合体組成物類を吹込成形でボトル類とする。当該吹込成  
形ボトル類のM I 値は0.01から10g/10分；或いは0.1から10g/10分の  
範囲である。或いは当該吹込成形したボトル類は0.1g/10分から1g/10分；或  
いは0.15g/10分から0.5g/10分；或いは0.18g/10分から0.4g  
/10分の範囲のM I 値を有することができる。当該吹込成形ボトル類は同様に1から1  
、000g/10分；或いは1から10g/10分；或いは5から100g/10分；或  
いは10から80g/10分；或いは15から50g/10分；或いは18から35g/  
10分の範囲のH L M I 値を有する。

40

#### 【0038】

環境応力亀裂抵抗性(E S C R)は重合体の薬品の腐蝕に対する抵抗性で、A T S M  
D 1 6 9 3、条件Aおよび条件Bを用いて測定できる。15から30g/10分の範囲の  
H L M I 値および0.952以上の密度を有する吹込み成形ボトル類については、それら  
のE S C R A 値およびそれらのE S C R B 値の両方とも250より大；或いは500  
より大；或いは800より大；或いは1,000より大である。

#### 【0039】

50

重合体はしばしば吹込み成形押出しの間に膨張する傾向がある。パーセント重量膨張は、当該溶融樹脂がダイを離れる直後に増大する量を測定する。これは重合体鎖が緩和し、重合体形状を変形しようとする当該重合体鎖の“記憶”の測定である。重量膨張は、一定のボトル重量を提供するのにダイの隙間をどの程度に調節しなければならないかを決定する際に重要なパラメータである。樹脂が大きな重量膨張を有していれば、必要とされる当該ダイの隙間は適切な成形品の重量とする際によりきつくなるであろう。その際、当該樹脂のダイ通過には、低い重量膨張樹脂より高い圧力が必要とされるであろう。重量膨張はダイの隙間と最終ボトル壁厚さとの比として定義される。本明細書に記述した当該重合体組成物類の重量膨張値は通常700未満；或いは500未満；或いは450未満；或いは400未満である。

10

#### 【0040】

押出しの間に重合体は増加するせん断速度に曝されるので、それは結局滑りまたはいわゆるメルトフラクチャーを経験する。実施形態では、当該吹込み成形重合体類に関するメルトフラクチャーの発生におけるせん断速度が22,000/秒より大きい。或いは、当該せん断速度は24,000/秒より大；或いは26,000/秒より大；或いは28,000/秒より大きい。

#### 【0041】

##### (実施例)

本発明を一般的に説明してきたが、以下の実施例では本発明の詳しい実施形態を示し、その実施および利点を表す。当該実施例群は例証として示すのであって、明細書または次なる請求項をいかなる仕方でも制限する意図がないことは理解すべきである。

20

#### 【実施例1】

#### 【0042】

W. R. Grace Company社から入手した等級963の酸化クロム/シリカチタニア触媒を800で空气中活性化した。当該触媒を活性化するために、底に焼結した石英円盤を嵌め込んだ1.75インチの石英管に10グラムを置いた。当該触媒を当該円盤上に置き、乾燥空気を1時間当たり1.6から1.8標準立方フィート(0.045から0.051立方メートル)の線速度で円盤を通して吹上げた。当該石英管の周りの電気炉のスイッチを入れ、温度を1時間当たり400の速度で上昇させて指示温度、たとえば800まで上昇させる。その温度で当該触媒は乾燥空气中で3時間流動させた。当該温度をそののち350まで低下させ、当該空気を窒素で追い出し、そののち当該触媒は一酸化炭素(CO)の存在下で30分間還元した。窒素でCOを最終的に追い出した後、当該触媒を集め、乾燥窒素下で保存し、試験で使用するまで大気から遮断した。大気へのいかなる曝露を行ってはならない。

30

#### 【0043】

当該触媒はエチレンを重合する4種の異なる実験で使用した。当該重合実験は、400rpmで動く海洋用攪拌機を備えた2.2リットルスチール鋼製反応装置中で行った。当該反応装置は沸騰メタノールを含有するスチール鋼製ジャケットで囲まれ、スチール鋼製冷却器が接続されていた。メタノールの沸点は冷却器とジャケットに適用する窒素圧を変化させて調節したが、それが電子調節器の補助により1の半分内で正確に温度を調節した。

40

#### 【0044】

別に規定しなければ、少量(通常0.01から0.10グラム)の触媒を最初に窒素下で乾燥反応装置に充填した。次に液体イソブタン0.6リットルを当該反応装置に加え、非遷移金属Cp共触媒を含有する溶液を加え、最後に別の液体イソブタン0.6リットルを加えた。そののち、当該反応装置を95まで加熱し、次いで30psig(207kPa)で水素ガス(H<sub>2</sub>)を添加した。最後にエチレンを550psig(3792kPa)の一定圧になるまで当該反応装置に加えた。当該反応混合物を1時間攪拌した。エチレンが消費されるのに従って、エチレンを更に当該反応装置に送り込み圧力を保った。当該活性は設定圧を維持するために反応装置に入れるエチレンの流量を記録して注意深く観

50

察した。

【 0 0 4 5 】

定めた時間の後、当該エチレン流を停止し、当該反応装置を段々と圧低下させ、開けて粒状重合体粉末を回収した。全ての場合において、当該反応容器はいかなる壁への薄片、被膜または他の付着物の形態も見られずにきれいであった。当該重合体粉末をそののち取除いて重量測定をした。当該活性を一時間当たりで充填した固形酸化物成分当たりの製造された重合体のグラム数として特定した。

【 0 0 4 6 】

実験 1 は共触媒無しで実施し、実験 2 および 3 では共触媒としてトリメチルシリルシクロペンタジエニルリチウム ( T M S C p L i ) の異なる量を用い、実験 4 では共触媒としてビスシクロペンタジエニルマグネシウム ( C p <sub>2</sub> M g ) を用いて実施した。以下の表 1 には各実験に関する詳細および各実験で製造した重合体樹脂の M I 、 H L M I 、 H L M I / M I 、 M <sub>N</sub> 、 M <sub>W</sub> および P D I 値を供した。当該値を測定するのに用いた方法は上で開示する。表 1 で示したように、M I および H L M I 値は H <sub>2</sub> と共に非遷移金属 C p 共触媒を用いると、大幅に増加した。H <sub>2</sub> なしで使用すると、当該メルトインデックスは実際低下するので、共触媒と H <sub>2</sub> を使用すれば当該触媒上にクロモセニル部位が形成するという理論を裏付けた。更に、M W D の幅、即ち P D I は H <sub>2</sub> と共に共触媒を使用すると増加した。

【 実施例 2 】

【 0 0 4 7 】

W . R . G r a c e から 9 6 9 M P I 等級 C r / シリカ チタニア触媒を入手し、6 5 0 で実施例 1 に記述したのと同じ仕方で活性化した。そののち当該触媒は一酸化炭素 ( C O ) の存在下 3 7 0 で還元した。当該触媒をそののち実施例 1 に記述したような 9 5 にてエチレン重合する数度の実験で使用した。全部ではないが多くの実験は H <sub>2</sub> の存在下で実施した。幾度の実験は共触媒無しで実施し、幾つかの実験では C p <sub>2</sub> M g 共触媒を用いて実施し、その一例では追加的にトリエチルアルミニウム ( T E A ) を使用した。他の実験では C p L i 共触媒を用いて実施した。以下の表 2 は各実験の詳細および各実験で製造した重合体樹脂の M I 、 H L M I 、 H L M I / M I 、 M <sub>N</sub> 、 M <sub>W</sub> および P D I 値を供した。当該値の測定に使用した方法は上に開示した。表 2 に示したように、当該 M I および H L M I 値は H <sub>2</sub> と共に非遷移金属 C p 共触媒を用いると、一般的に増加した。更に、当該 M W D の幅、即ち P D I は H <sub>2</sub> と共に共触媒を使用すると増加した。

【 実施例 3 】

【 0 0 4 8 】

W . R . G r a c e C o r p . 社から入手した等級 9 6 3 の C r / シリカ チタニア触媒を実施例 1 で上述したように 6 5 0 で空気中にてか焼した。それをそののち C O の存在下で 3 7 0 の温度で還元した。当該触媒は実施例 1 で記述したようにエチレンを重合する 2 種の異なる実験で使用した。1 つの実験では共触媒無しおよび H <sub>2</sub> 無しで実施した。他の実験では共触媒として C p <sub>2</sub> M g を用い、H <sub>2</sub> の存在下で実施した。以下の表 3 には各実験の詳細および各実験で製造した重合体樹脂の M I 、 H L M I 、 H L M I / M I 、 M <sub>N</sub> 、 M <sub>W</sub> および P D I 値を供した。当該値の測定に使用した方法は上に開示した。表 3 に示したように、当該 M I および H L M I 値は H <sub>2</sub> と共に C p <sub>2</sub> M g 共触媒を用いると、大幅に増加した。更に、当該 M W D の幅、即ち P D I は H <sub>2</sub> と共に共触媒を使用すると増加した。

【 実施例 4 】

【 0 0 4 9 】

W . R . G r a c e C o r p . 社から 9 6 9 M P I 等級 C r / シリカ チタニア触媒を入手し、実施例 1 に記述したように 6 5 0 でか焼した。当該触媒および添加したイソブタンの重量に基づいて 4 p p m の C p <sub>2</sub> M g 共触媒を、H <sub>2</sub> の存在下 9 5 で 3 0 p s i g ( 2 0 7 k P a ) にてエチレンを重合する 3 種の実験で使用した。当該触媒は当該 3 つの実験中 2 つの実験前に 3 7 1 の温度、C O 存在下で還元した。これらの実験の 1 つ

においては更にトリエチルアルミニウム共触媒を使用した。これらの異なる実験の間、管環状反応装置内のイソブタン希釈剤に当該触媒および共触媒（群）を懸濁させた。以下の表 4 には各実験に関する詳細および各実験で製造した重合体樹脂の M I、H L M I、H L M I / M I 値を供した。当該値の測定に使用した方法は上に開示する。T E A 共触媒を C p 2 M g 触媒の補助に使用すると、これらの値は改善した。当該触媒を事前に還元していなかった実験では、当該触媒は僅かな活性しか示さなかった。表 1 ~ 4 に関して、活性は 1 時間当たり、触媒のグラム当たりの製造された樹脂のグラム数で表現した。生産性は触媒グラム当たりの樹脂のグラム数で表した。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

表 1

実験番号	非遷移金属 Cp 処理	触媒充填量 (g)	収量 (g)	実験時間 (分)	生産性 (g/g)	活性 (g/g/時間)	MI (g/10 分)	HIMI (g/10 分)	HIMI/ MI	M <sub>N</sub> (kg/モル)	M <sub>w</sub> (kg/モル)	PDI
1	なし	0.0452	69.5	74.5	1538	1238	0.12	7.6	63	15.4	165.2	10.7
2	4ppm TMS-Cp-Li	0.1796	279	54	1553	1726	0.18	25.4	141	6.3	367.5	58.2
3	11.3ppm TMS-Cp-Li	0.1176	155	50	1318	1582	0.945	107.6	114	5.1	238.5	46.6
4	4ppm Cp <sub>2</sub> Mg	0.0891	74.5	77.1	836	651	1.58	224.3	142	4.3	255.0	59.3

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

実験 番号	非遷移金属 Cp 処理	H <sub>2</sub> psig on Rx	触媒充填量 (g)	収量 (g)	実験時間 (分)	生産性 (g/g)	活性 (g/g時間)	MI (g/10 分)	HIMI (g/10 分)	HIMI/ MI	M <sub>N</sub> (kg/モル)	M <sub>w</sub> (kg/モル)	PDI
5	なし	0	0.0536	133	62	2481	2401	0	0.4		32.8	724.4	22.0
6	なし	30	0.0848	267	68	2624	2315	0	0.81		33.4	641.0	19.2
7	1ppm Cp <sub>2</sub> Mg	30	0.1054	208	60	1973	1973	0	0.95		21.7	812.3	37.5
8	2ppm Cp <sub>2</sub> Mg	30	0.1045	143	70	1368	1173	0	2.05		15.6	851.2	54.7
9	4ppm Cp <sub>2</sub> Mg	30	0.0798	61	64	764	717	0	4.6		13.0	753.6	58.0
10	5.4ppm Cp <sub>2</sub> Mg	30	0.1042	50	60	480	480	0.017	6.92	407	10.2	574.9	56.4
11	4ppm Cp <sub>2</sub> Mg + 8 ppm TEA	30	0.0998	105	65	1052	971	0.033	8.7	263	10.4	554.5	53.2
12	6ppm Cp <sub>2</sub> Mg	0	0.0982	50	60	509	509	0	0				
13	1ppm CpLi	30	0.0942	61	68	648	571	0	1.52		20.2	675.4	33.5
14	4ppm CpLi	30	0.1014	27	63	266	254	0	2.84				

【 0 0 5 2 】

10

20

30

40



【表 3】

実験番号	非遷移金属 Cp処理	H <sub>2</sub> psig on Rx	触媒充填量 (g)	収量 (g)	実験時間 (分)	生産性 (g/g)	活性 (g/g時間)	MI (g/10 分)	HLM/MI (g/10 分)	HLM/MI	M <sub>w</sub> (kg/モル)	M <sub>n</sub> (kg/モル)	PDI
15	なし	0	0.0436	168	94	3853	2459	0	0.79		736.0	20.2	36.4
16	1ppm Cp <sub>2</sub> Mg	30	0.0566	70	60	1237	1237	0.0254	6.55	258	838.5	7.2	116.3

表 3

【表 4】

表 4

実験番号	CO還元	他の共触媒	触媒充填量 (g)	収量 (g)	実験時間 (分)	生産性 (g/g)	活性 (g/g/時間)	MI (g/10分)	HIMI (g/10分)	HIMI/MI
17	なし	なし	0.0873	2	53	23	26			
18	371C	なし	0.0798	61	64	764	717	0	4.6	
19	371C	8 ppm TEA	0.0998	105	65	1052	971	0.033	8.7	263

## 【実施例 5】

## 【0054】

963等級Cr/シリカチタニア触媒を、実施例1で記述したように空气中800でか焼し、COの存在下370で還元した。当該触媒はそののち、同様に実施例1で記述したようにH<sub>2</sub>存在下95、30psig(207kPa)でエチレンを重合する3種の実験に使用した。第1の実験では、共触媒としてTMS-Cp-Liを用いて行い、第2の実験では共触媒としてCp<sub>2</sub>Mgを用いて行い、そして第3の実験では共触媒無し

10

20

30

40

50

で行った。図1はこれらの実験で製造した重合体樹脂の分子量分布を図示する。非遷移金属Cp共触媒を用いて製造した重合体樹脂の分子量分布の幅は、当該共触媒無しで製造した重合体樹脂のそれより大きい。分子量分布の幅は左に移動し、それは当該Cp化合物の影響によるH<sub>2</sub>の増大した効果を示している。

【実施例6】

【0055】

969MPI Cr/シリカ チタニア触媒を実施例1で記述したように空气中、650 でか焼した。当該触媒はそののちCOの存在下、370 で還元した。当該触媒はそののち、同様に実施例1で記述したようにH<sub>2</sub>存在下、95 で30psig(207kPa)にてエチレンを重合する幾つかの実験で使用した。1つを除く全ての実験はCp<sub>2</sub>Mg共触媒を用いて行い、1つの追加実験はCp<sub>2</sub>Mg共触媒と共にTEA共触媒8ppmを用いて実施した。図2はこれらの実験で製造した重合体樹脂の分子量分布を図示する。同じように、非遷移金属Cp共触媒を用いて製造した重合体樹脂の分子量分布幅は当該共触媒無しで製造した重合体樹脂の分子量分布より大きかった。分子量分布は同様に左に移動し、H<sub>2</sub>の効果を示した。

【実施例7】

【0056】

969MPI等級Cr/シリカ チタニア触媒を実施例1で記述したように空气中、600 でか焼し、COの存在中370 の温度で還元した。当該触媒はそののち、実施例1で記述したようにH<sub>2</sub>の存在下、95 で30psigにてエチレンを重合する2種の実験で使用した。第1の実験は、共触媒としてCpLiを用いて行い、第2の実験では共触媒無しで実施した。図3はこれらの実験で製造した重合体樹脂の分子量分布を図示する。CpLi共触媒を用いて製造した重合体樹脂の分子量分布の幅は当該共触媒なしで製造した重合体樹脂のそれとは僅かであるが大きい。同じように分子量分布は左に移動し、共触媒によりH<sub>2</sub>の効果が拡大されたことを示している。

【実施例8】

【0057】

以下の手順に従いパイロットプラントにおいて重合体樹脂を製造した。前述した実施例におけるより大量の等級964Cr/シリカ チタニア触媒を23ガロン(87L)環状反応装置にて使用するために空气中、650 でか焼して活性化した。その後1.5ポンド(680グラム)の触媒を直径6インチ(15.24cm)のステンレス鋼炉に充填し、それを囲んだ電気加熱コイルで加熱した。乾燥空気を、焼結金属格子を通して1秒当たり0.12から0.20リニアフィート(0.036から0.06メートル)の速度で吹上げて当該触媒を流動化した。当該触媒を5時間の間、望ましい温度、例えば本例では650 まで加熱した。この温度を更に6時間維持した。当該触媒は加熱炉から取出す前に一酸化炭素(CO)中で最終処理を行い、窒素下で保存した。これは6価クロムを2価状態に還元するために行ったものである。この処理は当該触媒を乾燥空气中で流動化しながら、650 から370 まで冷却して終了した。当該空気はそののち窒素で10分間置換し、その後全ガス量にて10%のCOを加えた。このCO処理を1時間続け、そののち当該触媒は1時間窒素を吹きかけてきれいにし、室温まで冷却して使用するまで乾燥窒素下で保存した。充填した当該触媒の65%から85%が回収された。損失した重量は水および非常に細かい物質である。

【0058】

元来の6価触媒は通常橙色または黄色であるが、この還元された2価触媒は酸素に曝すと青色および化学発光で輝いて見えた。

【0059】

活性化した触媒は活性化アルミナ上で乾燥しておいたCp<sub>2</sub>Mg共触媒の異なる量と共にエチレンを重合する種々な実験で使用した。液体イソブタンは分別にて脱ガスを行っておき、アルミナ上で乾燥して希釈剤として使用した。

【0060】

10

20

30

40

50

当該反応装置は液体で満たされた直径15.2cmパイプ環で、23ガロン(87リットル)の容量であった。当該反応装置圧力は600psig(4137kPa)であった。当該反応基温度は88 から94 の範囲で変動した。当該反応装置は1.25時間の滞留時間であるように運転した。当該触媒は0.35ccの回転ボール逆止め供給口を通して添加した。定常状態ではイソブタン供給速度は46L/時間で、エチレン供給速度は301bs/時間(13.6kg/時間)であった。当該希釈剤中のエチレン濃度は8から12モル%であった。水素は当該希釈剤の全モル数に基づき、0.4から1.1モル%の範囲の濃度で加えた。当該Cp<sub>2</sub>Mg共触媒は当該希釈剤の重量で0.25から1.1ppmの範囲の濃度で加えた。当該Cp<sub>2</sub>Mg共触媒を炭化水素流として前接触容器に加え、その中に当該触媒も連続的に添加した。前接触容器を流通するイソブタンは当該触媒と共触媒の間の接触時間が平均で20分になるように調整した。その所要時間後、当該接触させた触媒および共触媒を反応装置中に供給した。当該反応装置中で帯電するのを防ぐために、Octel Corp.社から購入したSTADIS 450帯電防止剤の少量(希釈剤の5ppm未満)を通常は添加した。当該重合体を251b/時間(11.3kg/時間)の速度で当該反応装置から取出し、フラッシュ室に回収した。Vulcan乾燥機を用いて窒素下で60から80 にて乾燥した。

#### 【0061】

これらの実験で製造された重合体類は高密度処理ラインで1ミル(0.01インチ(25μm))厚さのフィルムに吹き込んだ。使用したラインは直径1.5インチ(3.81cm)で24:1のL/DであるDavis Standard押出機で、容器の温度210 から230 、スクリー速度30rpmおよび時間当たり17から18ポンド(7.72から8.17kg)の生産量であり、35ミル(890μm)空隙を有する2インチ(5.1cm)直径のSanoダイを送り込む。典型的な0.001~0.0005インチ(1から0.5ミル、25から12μm)厚さのフィルムを4:1のブロー比および65ft/時間(19.8m/時間)の生産速度でブローした。フロストライン高さは通常14インチ(35.6cm)であった。冷却後、当該フィルムはA フレームを通過させて、12.5インチの平らな幅とした。

#### 【0062】

Cp<sub>2</sub>Mg共触媒を用いて製造したフィルム類の様々な特性を試験し、Chevron Phillips Chemical Company LLC社およびその実施権者がTR 130樹脂として発売している市販の高密度フィルム樹脂から製造された1ミル(0.001インチ、25μm)厚さのフィルムの同じ特性と比較した。これらの試験の結果は下の表5に示す。特に、各フィルム樹脂の密度およびメルトインデックスは以前に記述した方法で測定した。各フィルムはASTM D 1709 75に従ってダート衝撃試験にかけた。当該ダート衝撃試験法はポリエチレンフィルムの耐衝撃性を測定する標準法である。これは自由落下ダートの衝撃で1ミリメートル厚さのフィルムを裂くのに必要なエネルギーである。本方法は、当該試料の50%が裂かれる際の26インチの高さから落下するダートの重量を定める。Cp<sub>2</sub>Mgで作成した膜の1つを除く全てがTR 130でできたフィルムと同等或いは同等以上のダート衝撃値を有した。フィルム強靱性の他の測定はSpencer Impact resistance(振り子式衝撃強度として知られている)である。各フィルムのSpencer Impact resistanceは同様にASTM D 3420に従って測定された。CP<sub>2</sub>Mgで作成したフィルム類のこれらの値はTR 130で作成したフィルムの値とは同等か或いは高かった。

#### 【0063】

各フィルムは更にASTM D 1922に従って引裂き抵抗試験を行った。この試験は重合体フィルムの伝播引裂き抵抗を測定する標準方法および紙に使われるElmendorf引裂き試験の改良法である。当該方法は表示に従って機械の押出し方向(MD)または横断方向(TD)での2.5インチ(6.4cm)のフィルムについて引裂きを伝播するのに必要な平均エネルギーをグラムで測定する。当該Cp<sub>2</sub>Mg製造フィルムのMDおよびTD引裂き抵抗性はTR 130製造フィルムの抵抗性より大幅に高い。

## 【0064】

表5は当該フィルムを処理している間に生じるモーター負荷を同じようにアンペアそしてダイ圧を  $\text{p s i g}$  で示す。これらは当該溶融重合体がスクリュウに与える抵抗の大きさを示す。金属  $\text{C p}$  共触媒にて製造される重合体類は、その多くが高溶融粘度値（より低いメルトインデックス値）を持ちながら対照重合体より一般的に容易に加工できる。当該加工の容易さは巻くが加工される速度、それゆえ膜ラインの能力を決定する。

## 【実施例9】

## 【0065】

表6で示すように、 $\text{W . R . G r a c e}$  社から入手した  $\text{C r / シリカ}$  チタニア触媒等級963および964は実施例8で上記したようにパイロットプラントにて重合体樹脂を製造するのに使用した。当該触媒群は600と650で活性化し、次いで多くの場合  $\text{C O}$  中、370で還元した。当該反応装置温度は82から91、当該エチレン濃度は当該希釈剤のモル数で10から14%および当該水素濃度は当該希釈剤のモルで0.3から0.4%であった。表6で示すように、 $\text{C p}_2\text{Mg}$  共触媒は多くの実験で、当該希釈剤の重量に基づき0.25から1  $\text{p p m}$  の範囲の濃度で使用した。しかしながら、1つの実験では触媒無しで、他の実験では共触媒として  $\text{T W B}$  で実施した。

## 【0066】

これらの実験で製造した重合体樹脂はパイプ類に押出した。当該パイプ押出しはポリエチレンベレット群を溶融し、輪状形態とし、冷却処理の間にその形状を固形化する。本研究で試験した全てのパイプ生成物は2インチ ( $5\text{ cm}$ ) の  $\text{D a v i s S t a n d a r d S i n g l e S c r e w E x t r u d e r}$  (滑腔) を用い、そして押出し機とダイの設定温度は220を用いて作成した。当該試料類は  $\text{B a r r i e r}$  スクリューを用いて150  $\text{l b / 時間}$  ( $68\text{ kg / 時間}$ ) で押出した。当該溶融温度は232から238の範囲であった。2インチ ( $5\text{ cm}$ ) ダイを使用した。当該パイプを冷却して望む寸法を“凍結”するには、冷却は幾つかの水タンクを用い、当該パイプ外側からパイプに水を散布して行った。こうして、当該パイプは外面から内面まで冷却した。  $\text{D 2 5 1 3 " S t a n d a r d S p e c i f i c a t i o n f o r T h e r m o p l a s t i c G a s P r e s s u r e P i p e , T u b i n g , a n d F i t t i n g s "}$  によって、最大壁厚さの偏心度は12%で、最大楕円率は5%である。金属  $\text{C p}$  共触媒を用いて製造した当該樹脂類はこれらの値内に入る。

## 【0067】

$\text{C h e v r o n P h i l i p s C h e m i c a l C o m p a n y}$  社が販売していて、クロムに基づく触媒で製造した  $\text{T R 4 8 0}$  パイプ樹脂を対照にして試験を行った。同様に、 $\text{C h e v r o n P h i l i p s C h e m i c a l C o m p a n y}$  社が販売している  $\text{H 5 1 6}$  ポリエチレン樹脂も対照として試験を行った。これはチーグラナー ナッタ触媒を用いて二峰性方法で作成した。第三の対照樹脂は同じ触媒ではあるが異なる共触媒、即ちトリエチルホウ素を用いて作成した。

## 【0068】

当該パイプ類の種々な特性を試験し、それらの試験の結果を表6に示す。各パイプの  $\text{H L M I}$ 、密度、 $\text{M W}$ 、 $\text{M N}$  および  $\text{P D I}$ 、そして各パイプのシャルピー臨界温度、シャルピーエネルギーおよび  $\text{P E N T}$  を前述した方法を用いて試験を行った。通常  $\text{P E N T}$  は当該樹脂の密度が減少するに従って増加する。しかしながら、本明細書に記載した重合体の幾つかはより大きな密度を有しながら、同時に二峰性で、作成およびパイプへの加工が困難である  $\text{H 5 1 6}$  樹脂と同等でさえある対照樹脂類より大きな  $\text{P E N T}$  値を有する。当該シャルピー臨界温度もまた本明細書に記述した重合体類について相当低く、これは急激な亀裂伝播に強い抵抗性を示す。当該吸収された全エネルギー (25 でのシャルピー衝撃) も当該対象樹脂類に比べて本明細書に記載した重合体類も全てが非常に高かった。

## 【0069】

これらの樹脂類について、標準  $\text{P E 1 0 0}$  選別用フープ応力試験も実施した。この試験では、2フィート長のパイプを指示圧力まで圧力をかけ、そののち指示温度の水浴装置

中に浸漬した。各パイプが持ち堪える時間（3つの平均）をそれから記録した。

#### 【実施例10】

##### 【0070】

W. R. Graceから入手した等級964のCr/シリカチタニア触媒を用いて実施例8で記述したようにパイロットプラント反応装置中で重合体樹脂を製造した。当該触媒は650で活性化し、COの存在下370の温度にて還元した。当該触媒は種々の実験において異なる量のCp<sub>2</sub>Mg共触媒と共に使用し、イソブタン希釈剤に基づき0.3から0.4モル%のH<sub>2</sub>存在下で94から102にてエチレンを重合した。当該反応装置におけるエチレン含有量はイソブタン希釈剤に基づき10モル%であった。得られた重合体類およびそれらの特性を表7に示す。

10

##### 【0071】

製造された重合体類は吹込み成形応用にて有用である。吹込み成形評価は、直径2.5インチのダイ、20度の末広ダイ、32%のアクキュムレーター位置、8.5秒のブロー時間、0.10秒のブロー遅延、0.75秒の前ブロー遅延および45°F(7)の成形温度を用いてUNILLOY 2016シングルヘッドブロー成形機(Uniloy Milacron Inc.販売)で1ガロン(3.8L)ボトルの吹込みで行った。往復スクリー速度45rpmを用い、ダイを通じて10,000/秒より大きなせん断速度でのパリソン押出しを行った。

##### 【0072】

吹出し成形を通じての重合体の加工し易さは既知の測定法を用いて測定した。表7で“生産量”として挙げた第1の測定は機械の成形時間およびボトルと成形パリの重量から計算した。この測定は1時間当たりの重合体のポンドでボトル生産量の速度を表し、そこでは問題の樹脂は正常運転においてボトルに吹込み成形され、これはボトル製造の商業的速度を表すであろう。第2の測定は成形時間、即ち当該ボトルを作るのに必要な時間および秒で測定される。加工の容易さの他の測定はヘッド圧で、当該ボトルの押出しの間におけるダイプレートでの最大圧力を測定する。言い換えれば、当該ボトル類が吹込まれるときのダイプレートにおける圧力である。

20

##### 【0073】

以前に検討した重合体に関し、吹込み成形における重量膨張値も表7に示すように測定した。当該膨張の他の測定はダイ膨張または直径膨張で、それはパリソン直径のダイ直径との比である。これらの数字はChevron Phillips Chemical Company社から入手したMARLEX(登録商標)5502BN樹脂として知られている標準の市販吹込み成形ポリエチレン樹脂と対比した。

30

##### 【0074】

同じUNILLOY機械においてダイ空隙を広げたり当該樹脂を押出したりすることで各樹脂のメルトフラクチャー発生を評価した。当該せん断速度はスクリーrpmを増加することで徐々に増加させた。始まりは、当該パリソンが鮫肌の外観または歪んだ表面のようなメルトフラクチャーの見える徴候を示すときのrpmであった。この速度はそののち表7に表示したせん断速度に変換した。高い値であれば当該重合体は高速でもメルトフラクチャーなしで加工ができることを示した。

40

##### 【0075】

環境応力亀裂抵抗性も上記のようにUNILLOY 2016機械で製造した10個の1ガロンボトルを用いて試験を行った。当該ボトル類は10%Orvus K界面活性剤溶液で満たし、蓋をし、149°F(60)の暑い室に置く。ボトルの破損について全てが壊れるまで毎日観察し、各群につき50%平均破損時間を算出した。

##### 【0076】

10個の1ガロンボトル群のボトル強靱性をIzod衝撃試験(Izod 衝撃, 切り欠け部(kj/m<sup>2</sup>): ASTM D256(a) 84)にて測定した。大きな値であればあるほど、強靱性が大である。落下衝撃試験も1ガロンのボトルを水で完全に満たし、そそのちスクリーキャップでボトルの蓋をし、ボトルの強靱性を測定して行った。こ

50

これらの液体を満たしたボトル群をそののち次第に高い位置から平らな平面に垂直位置で、最終12フィート(3.7m)の高さからまたは当該ボトルが衝撃で破裂するまで落下させた。各落下では新しいボトルを使用した。

【0077】

表7で示した結果に基づき、 $Cp_2Mg$  共触媒を用いて製造したボトル群(本明細書で開示した重合体類)の種々な特性は、Chevron Phillips Chemical Company 社が販売している標準MARLEX(登録商標)HHM 5502BNポリエチレン樹脂から製造したボトル群の同じ特性と比較して優れていることが判明した。35年間販売されている本樹脂はその優れた加工特徴から産業界での標準となっていた。しかしながら、表7の成形時間、生産速度、メルトフラクチャーせん断速度およびヘッド圧から分かるように、本明細書で開示された重合体類はより良い加工されることが分かる。また本明細書に開示された重合体類は優れたESCRおよび衝撃特性を有していることが分かるであろう。これらのESCR値はMARLEX(登録商標)HHM 5502BN樹脂に関する値の10倍より大であった。

【0078】

Equistar Chemicals, LPが販売していてALATHON(登録商標)L54400S二峰性樹脂として知られている市販で入手できる樹脂も比較した。この二峰性樹脂はその高いESCRにて知られている。以下の表7の結果は、当該金属Cp共触媒を用いて製造した重合体類も高いESCR値を表したことを示す。事実、ASTM ESCR値およびこれらの重合体のボトルESCRとも極めて驚かされるものであった。当該金属Cp共触媒を用いて製造した重合体のIzod衝撃およびボトル落下特性も対照樹脂と比較して非常に良好であった。

【0079】

10

20

【表 5】

表 5					
樹脂	1	2	3	4	5
MgCp <sub>2</sub> 添加 (ppm)	0.25	0.25	0.5	1.1	1.1
密度 (g/cc)	0.937	0.936	0.937	0.938	0.934
MI (g/10 分)	0.31	0.33	0.28	0.29	0.16
M <sub>N</sub> (kg/モル)	13.97	10.05	15.67	7.1	10.14
M <sub>w</sub> (kg/モル)	197.49	226.16	114.23	168.41	283.86
M <sub>w</sub> /M <sub>N</sub>	14.14	22.50	7.29	23.72	28.0
Eta(0) (Pa·s)	3.08E+05	5.13E+05	8.65E+05	1.36E+06	2.95E+06
Tau (s)	6.75E-01	1.34E+00	2.40E+00	8.07E+00	1.45E+01
CY-a" パラメータ	1.75E-01	0.1606	1.55E-01	1.57E-01	0.1473
ダート衝撃 (g)	83	80	90	50	113
スペンサー衝撃 (J)	0.45	0.63	0.48	0.51	0.91
MD 引裂き抵抗 (g)	63	100	59	89	70
TD 引裂き抵抗 (g)	704	712	843	781	918
圧力 (psig)	1600	1150	1150	1100	1250
モーター負荷 (amp)	5.7	5.1	5.1	4.1	5.6
					5.9

【 0 0 8 0 】

10

20

30

40



【表 6】

表 6													
試料	7	8	9	10	11	12	13	14					
触媒	964, 650°C CO 還元	963, 650°C CO 還元	964, 650°C CO 還元	964, 650°C CO 還元	964, 650°C CO 還元	963, 600°C	963, 600°C	H516					
添加した Cp <sub>2</sub> Mg	0.25 ppm	1 ppm	0.5 ppm	1 ppm	1 ppm	なし	5 ppm TEB	ZN 二峰性					
HLMI (g/10 分)	6.7	5.4	6.9	10	11	10	8.5	8					
密度 (g/cc)	0.9503	0.9502	0.9497	0.9490	0.9539	0.945	0.9503	0.95					
M <sub>w</sub> (kg/モル)	377.05	511.37	417.88	466.25	472.18	243.3	319.6	256.5					
M <sub>n</sub> (kg/モル)	14.06	10.14	11.42	8.57	7.96	22.5	8.72	20.1					
PDI	27	50	37	54	59	16.8	36.7	12.8					
Eta(D) (Pa·s)	4.08x10 <sup>-6</sup>	2.62x10 <sup>-7</sup>	5.78x10 <sup>-6</sup>	1.50x10 <sup>-7</sup>	2.49x10 <sup>-7</sup>	1.54x10 <sup>-6</sup>	4.6x10 <sup>-6</sup>	2.74x10 <sup>-5</sup>					
Tau (s)	26.8	48	53	269	537	5.2	55	1.9					
CY-a" パラメーター	0.1840	0.1965	0.1918	0.1889	0.1815	0.1629	0.205	0.3093					
シャルピーの臨界 温度 °C	-24.2	-24.3	-25.3	-3.0	-2.4	-3.4	-4.4	-22.0					
23°C における全 エネルギー (J/m)	128	144	144	98	86	36	69	129					
PENT (時間)	27 (D)	>750	84 (D)	>750	>750	13	456	>750					
フーズ応力													
20°C, 12.4 (Mpa)		30, 44, 67 (D)	35, 66, 92 (D)	63, 116, 157 (D)		1000	36	65					
80°C, 5.5 (Mpa)		25, 137, 163 (D)	130, 183, 197 (B)	2, 3, 8 (B)		200	22	932					

【 0 0 8 1 】

10

20

30

40

【表 7】

表 7											
樹脂識別	MARLEX HHM 5502BN	ALATHON 154400S	15	16	17	18	19	20	21	22	23
試料											
Cp/Mg	(ppm)				1.1	0.5	0.5	0.25	0.25	0.25	0.25
MI	(g/10分)		0.39	0.34	0.15	0.19	0.21	0.20	0.31	0.31	0.31
HM/MI	(g/10分)		34.98	33.08	22.56	18.81	21.10	16.63	21.44	21.00	19.54
HM/MI			89.7	97.3	150.4	99.0	100.5	83.2	69.2	67.7	63.0
密度	(g/cc)		0.9537	0.9545	0.9530	0.9499	0.9536	0.9535	0.9548	0.9540	0.9541
M <sub>w</sub>	(kg/モル)		168.52	191.55	413.7	329.0	340.6	337.7	253.0	230.4	258.2
M <sub>n</sub>	(kg/モル)		2143	1869	8788	6748	6617	7112	4233	2937	3783
PDI			8.042	10.475	37.148	24.745	25.730	21.119	14.939	13.993	15.341
E <sub>g</sub>	(Pa·s)		621600	1486000	14280000	1566000	1365000	717700	289400	325600	419000
T <sub>g</sub>	(°)		1.348	2.323	151.1	5.948	5.338	2.119	0.633	0.6893	0.9632
CY-“a”パラメータ	0.1432		0.1254	0.1348	0.1525	0.1539	0.1667	0.1754	0.1714	0.1689	0.1432
切り欠き Izod	(ft-lb/in)		2.295P	1.572P	1.609P	2.133P	2.237P	2.848P	2.775P	2.719P	2.524P
引張衝撃	(ft-lb/in <sup>2</sup> )		53.4	71.9	62.0	75.3	69.0	97.0	78.6	75.9	72.4
BSCR A, F50	(時間)		34	142	>1000	>1000	>1000	506	183	269	259
BSCR B, F50	(時間)		31	124	>1000	>1000	>1000	722	154	244	310
ボトルの BSCR, 10% Jny F50	(時間)		213	165	>1175	>1175	>1175	832	647	991	439
ボトル落下衝撃	(ft)		>12	10.5	10.7	11.5	>12	>12	>12	>12	>12
部品重量	(g)		168	161	179	157	153	160	164	157	158
成形時間	(s)		11.7	11.6	15.5	11.4	11.8	11.4	11.4	11.4	11.5
ダイ空隙	(in)		0.0159	0.0200	0.0120	0.0154	0.0151	0.0174	0.0166	0.0161	0.0166
重量膨張	(%)		450	320	676	433	429	378	414	408	396
直径膨張	(%)		33.6	32.4	39.0	36.0	41.6	47.7	48.5	47.7	46.7
溶解温度	(°F)		381	381	381	381	381	381	382	381	381
ヘッド圧	(psi)		5160	4650	5360	5730	5700	5570	5370	5440	5370
生産量	(lb/hr)		113.9	110.1	91.6	109.2	102.8	111.3	114.1	109.2	108.9
せん断速度	(1/s)		26274	15770	29298	23890	25863	20185	22308	23582	22731

【0082】

本発明の好ましい実施形態を示し、説明したが、当技術分野の当事者であれば本発明の精神および教示から外れることなくそれらの修正を行うことができる。本明細書で記述した実施形態は例示にすぎず、制限をする意図をもっていない。本明細書で開示した本発明

10

20

30

40

50

の多くの変更および修正は可能であり、本発明の範囲内である。請求項のいずれの要素に関する用語“場合により”の使用は、対象要素が必要であったり、或いは必要ではなかったりすることを意味する意図がある。両方の選択肢が本請求項の範囲内であることを意図する。

#### 【0083】

従って、保護の範囲は上で述べた説明で制限されるものではなく、当該請求項の主題の同等であるもの全てを含めて以下の請求項の範囲でのみ制限される。各々および全ての請求項は本発明の実施形態として明細書に組み込まれている。そこで、当該請求項は更なる説明であり、本発明の好ましい実施形態への追加である。本明細書の参照物の検討はそれを本発明の先行技術であることを認めるものではなく、特に本出願の優先日の後である刊

10

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0084】

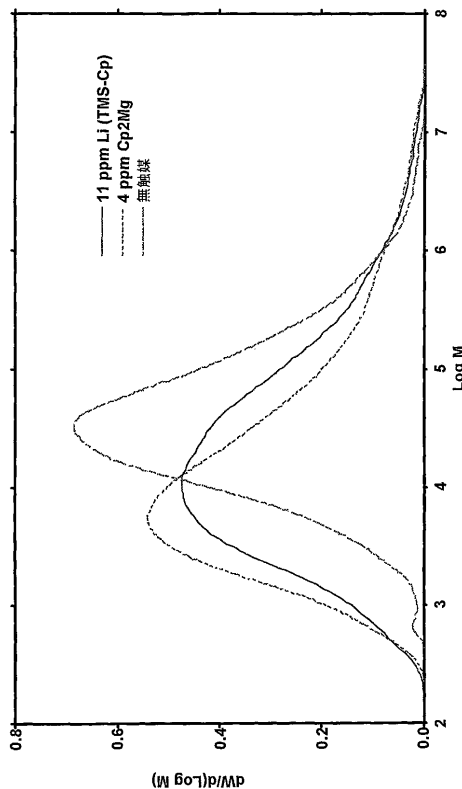
【図1】図1はクロムに基づく触媒および異なる非遷移金属シクロペンタジエニル共触媒群を用いて作成したポリエチレン樹脂群および共触媒がないクロムに基づく触媒を用いて作成したポリエチレン樹脂の分子量分布を明らかにした図を示す。

【図2】図2はクロムに基づく触媒およびジシクロペンタジエニルマグネシウム共触媒の異なる濃度を用いて作成したポリエチレン樹脂群およびクロムに基づく触媒およびトリエチルアルミニウム共触媒を用いて作成したポリエチレン樹脂の分子量分布を明らかにした図を示す。

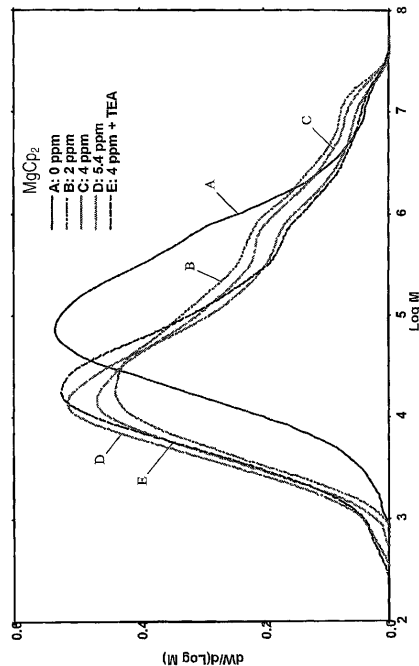
20

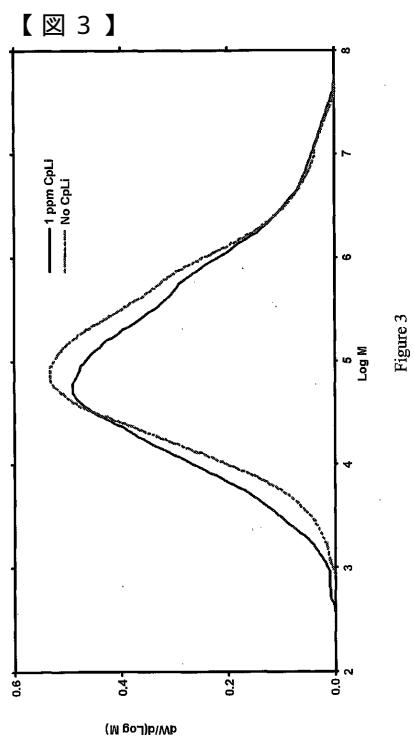
【図3】図3はクロムに基づく触媒を用いて作成した2種類のポリエチレン樹脂群の分子量分布を明らかにした図を示したが、1種はシクロペンタジエニルリチウム共触媒で作成し、1種は共触媒なしで作成したものである。

#### 【図1】



#### 【図2】





## フロントページの続き

- (72)発明者 マクダニエル、マックス、ピー．  
アメリカ合衆国、オクラホマ、パートルズビル、 メルマート ドライブ 1601
- (72)発明者 ベンハム、エリザベス、エー．  
アメリカ合衆国、テキサス、スプリング、 ケイティ グレイス サークル 9310
- (72)発明者 セコラ、スティーブン、ジェイ．  
アメリカ合衆国、オクラホマ、パートルズビル、 マーティン レーン 5932
- (72)発明者 ジェンセン、マイケル、ディー．  
アメリカ合衆国、オクラホマ、パートルズビル、 スカイライン ブレース 2008
- (72)発明者 コリンズ、キャシー、エス．  
アメリカ合衆国、オクラホマ、パートルズビル、 シルバー レイク ドライブ 3915

審査官 米村 耕一

- (56)参考文献 特開平11-228619(JP,A)  
特開平11-228623(JP,A)  
国際公開第96/023006(WO,A1)  
特開昭62-297305(JP,A)  
特開昭58-045207(JP,A)  
特開平09-100311(JP,A)  
特開2005-529996(JP,A)  
特開平10-120717(JP,A)  
特開2000-198811(JP,A)  
特開2000-086718(JP,A)  
Rojas R et al., Substituted cyclopentadienylchromium(III) complexes containing neutral donor ligands. Synthesis, crystal structures and reactivity in ethylene polymerization., Journal of Organometallic Chemistry, 2004年 1月15日, 689, 293-301  
Liang Y et al., Constrained Geometry Chromium Catalysts for Olefin Polymerization., Organometallics, 1996年 9月 9日, 15, 5284-5286

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