

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5898200号
(P5898200)

(45) 発行日 平成28年4月6日(2016.4.6)

(24) 登録日 平成28年3月11日(2016.3.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 4/654 (2006.01)

C O 8 F 10/00 (2006.01)

C O 8 F 4/654

C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-525232 (P2013-525232)	(73) 特許権者	513076604
(86) (22) 出願日	平成23年8月10日 (2011.8.10)		バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
(65) 公表番号	特表2013-536290 (P2013-536290A)		チエタ・ア・レスポンサビタ・リミター
(43) 公表日	平成25年9月19日 (2013.9.19)		タ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/063730		イタリア、1-20127 ミラノ、ヴィ
(87) 国際公開番号	W02012/025379		ア ソペルガ 14/A
(87) 国際公開日	平成24年3月1日 (2012.3.1)	(74) 代理人	100100354
審査請求日	平成26年8月8日 (2014.8.8)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	10175027.1	(72) 発明者	ペーター, ヨッヘム テー. エム.
(32) 優先日	平成22年9月2日 (2010.9.2)		イタリア、1-44020、フェラーラ、
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ヴィア、デラ、ジネストラ、168-11
(31) 優先権主張番号	12/806,892	(72) 発明者	リグオリ, ダリオ
(32) 優先日	平成22年8月24日 (2010.8.24)		イタリア、1-44122、フェラーラ、
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ヴィア、ダルセナ、54

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒成分

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

M g、T i、ハロゲン元素、及び3～6個の炭素原子を有する環状エーテルに属する電子供与体化合物 (I D) を含むオレフィン重合用の固体触媒成分であって、

モル比 M g / T i が5より大きく、モル比 M g / I D が3より小さく、

X線回折スペクトルにおける回折角 2θ が $5^{\circ} \sim 20^{\circ}$ の範囲において、3個以上のメイン回折ピークが回折角 $2\theta = 7.2 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $11.5 \pm 0.2^{\circ}$ 、及び $14.5 \pm 0.2^{\circ}$ に存在し、

上記 $2\theta = 7.2 \pm 0.2^{\circ}$ におけるピークが、最も強い強度のピークであり、

$11.5 \pm 0.2^{\circ}$ におけるピークが、上記最も強い強度のピークに対して0.9倍未満の強度であることを特徴とする固体触媒成分。

10

【請求項 2】

I D 化合物が、テトラヒドロフランである請求項 1 に記載の固体触媒成分。

【請求項 3】

モル比 M g / I D が、2.9未満である請求項 1 に記載の固体触媒成分

【請求項 4】

請求項 1～3のいずれか1項に記載の固体触媒成分を製造する方法であって、

(a) 二塩化マグネシウムに担持されるチタン化合物を含有する中間生成物を製造するために、チタンテトラハロゲン又は式 $TiX_n(OR^1)_{4-n}$ (ただし、nは0～3であり、Xはハロゲン元素であり、 R^1 は $C_1 - C_{10}$ の炭化水素基である) のチタン

20

化合物を $MgX_2(R''OH)_m$ 付加物（ただし、 R'' は $C_1 - C_{20}$ の炭化水素基であり、 m は $0.5 \sim 3$ であり、 X はハロゲン元素である）に接触させる工程、

（b）3～6個の炭素原子を有する環状エーテルから選択される内部供与体化合物（ID）を、得られる固体のモル比 Mg/ID が3より小さいという条件下において工程（a）より得られた中間生成物に接触させる工程、

及び（c）工程（b）で得られた固体触媒成分を、 $70 \sim 150$ の温度範囲で熱処理する工程、

を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項5】

A 請求項1～3の何れか1項に記載の固体触媒成分、

B 一以上のアルキルアルミニウム化合物、及び

C 任意に、外部電子供与体化合物、

を接触させて得られる生成物を含むオレフィン重合用触媒。

【請求項6】

活性増強剤としてハロゲン化合物（D）を更に含む請求項5に記載の触媒。

【請求項7】

オレフィン $CH_2=CHR$ の（共）重合方法であって、

R が、水素又は1～12個の炭素原子を有する炭化水素基であり、

請求項5又は6に記載の触媒の存在下で行う重合方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン $CH_2=CHR$ の重合用触媒成分であって、式中、R は水素または1～12個の炭素原子を有する炭化水素基である触媒成分に関する。特に、本発明は、特定のモル比で Mg 、 Ti 、ハロゲン元素、及び電子供与体化合物を含む触媒成分に関する。

【背景技術】

【0002】

これらの触媒成分から変換される触媒においては、
- オレフィンがポリマー鎖に沿って及び種々のポリマー鎖の間に均一に分布されるので、
- オレフィンとエチレンのコポリマーの製造に特に好適なものとなる。従って、本発明の他の目的は、上記触媒を、エチレン/
- オレフィンコポリマーを生成するためにオレフィンを共重合させるプロセスにおいて使用することである。

【0003】

直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）は、ポリオレフィンにおける分野の製品の最も重要な種類の一つである。この直鎖状低密度ポリエチレンには、生成物が $0.88 \sim 0.925$ の範囲の密度を有するように、
- オレフィン誘導体単位を有するエチレン/
- オレフィンコポリマーが含まれる。

【0004】

その特性のために、これらのコポリマーは、商品のラッピングやパッキングの分野に応用されており、例えば、LLDPEに基づく伸縮性フィルムの利用は、商業的に重要な用途である。LLDPEは、液相プロセス（溶液またはスラリー）またはより経済的な気相プロセスによって商業的に製造される。両プロセスでは、チーグラー・ナッタ $MgCl_2$ 担持触媒が広く使用されている。チーグラー・ナッタ $MgCl_2$ 担持触媒は、一般に、チタン化合物をハロゲン化マグネシウム上に担持させた固体触媒成分を、適当な活性化剤（通常、アルキルアルミニウム化合物）を添加して反応させることによって形成される。

【0005】

LLDPEの製造に関するものである限り、上記触媒には、好適に高い収率に加えて、良好なモノマー分布を示すことが要求される。ポリマー鎖内及びポリマー鎖の間においてモノマーが均一に分布（
- オレフィン）することは非常に重要である。実際には、

モノマーがランダムに又は選択的にポリマー鎖に沿って分布すると、モノマーの平均含有量に近いポリマー画分（分布の狭い組成物）を有することとなり、高品質のエチレンコポリマーの高品質化が実現する。これと同様に、HDPEについては密度が低くなり、炭化水素溶媒に溶解しているヘキサンまたはキシレン等の、コポリマーの性質に悪影響を与え得るポリマー画分の濃度が低くなる。

【0006】

LLDPEフィルムにおける他の望ましい特性は、ゲル欠陥の最大量が低いことである。ゲルは、複数の生成源により生じる。この生成源は、重合の際の架橋反応、不十分な混合、溶融混合の際の均質化、並びにフィルム押出の際の均一化及び架橋である。一般に、ゲルは、性能や外観に悪影響を与えるため望ましくない。例えば、高ゲルは、フィルム製造ラインで、またはその後のコンバータによる延伸時に当該フィルムを破損させる可能性がある。

10

【0007】

以上の事情に鑑みて、LLDPEの製造に使用される触媒にとって、特に気相において、上述したようにモノマーが均一な分布を示すことで、ゲル欠陥の濃度の低下がみられることが非常に重要であろう。

【0008】

エチレンコポリマーを製造する際において、モノマーが均一に分布されるようにチーグラー・ナッタ触媒の能力を向上させるためには、通常、固体触媒成分を製造する際に、相当量の内部電子供与体が使用される。この内部電子供与体は、特にテトラヒドロフラン

20

【0009】

例えば、特許文献1においては、気相重合条件下でエチレンコポリマーを製造するための触媒成分が開示されている。この触媒成分は、一般式 $Mg_m Ti(OR)_n X_p ED_q$ の前駆体を含む。ここで、式中、 m は0.1～56、 n は0、1、または2、 p は2～116、及び q は2～85である。好ましくは、 m は、1.5～5であり、 q は4～11であり、及びEDは、好ましくはエステル、エーテル、及びケトンの中から選択されるが、中でも、テトラヒドロフランが好ましい。活性は特に高くはないが、要求されるモルフォロジカル特性を気相で扱われる触媒に課すために、シリカによる担持が必要とされる。

【0010】

30

特許文献2には、オレフィン重合用の触媒成分、特にLLDPEの製造に用いられる触媒成分が開示されている。この触媒成分は、 Mg 、 Ti 、ハロゲン元素、並びにエーテル、エステル、アミン、ケトン、又はニトリルに属する電子供与体化合物(ED)を含む。なお、モル比 Mg/Ti は、5より大きく、及びモル比 ED/Ti は、3～5よりも大きい。好ましい内部供与体は、テトラヒドロフラン、及び酢酸エチルである。 THF を含む触媒成分は、共触媒としてのトリメチルアルミニウム及び外部供与体としての THF を組み合わせるのみで、及び/又は多量のトリエチル/ジエチルアルミニウムクロリド混合物の存在下において、モノマーを均一に分散させる作用を示す。後者の場合、触媒が予備重合される場合であっても、触媒の形状安定性が低いということが示されているので、ポリマーのかさ密度はかなり低くなる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】EP-A-004647

【特許文献2】WO2004/055065

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

したがって、外部供与体無しで高価なトリメチルアルミニウムを用いることなく、エチレンポリマーにおけるモノマーの均一分布、ゲル形成率の低下、及び気相重合における

50

モルフォロジカル安定性に伴う高い重合安定性を得る作用を示す触媒が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本出願人は、オレフィン重合用、特にLLDPEの製造用固体触媒成分を発見した。この固体触媒成分は、Mg、Ti、ハロゲン元素、及び3～6個の炭素原子を有する環状エーテルに属する電子供与体化合物(ID)を含み、モル比Mg/Tiが5より大きく、モル比Mg/IDが3より小さく、回折角 2θ が $5^\circ \sim 20^\circ$ の範囲におけるX線回折スペクトルにおいて、メインの回折ピークが $2\theta = 7.2 \pm 0.2^\circ$ 、 $11.5 \pm 0.2^\circ$ 、及び $14.5 \pm 0.2^\circ$ の部分に存在し、上記 $2\theta = 7.2 \pm 0.2^\circ$ の部分のピークが最も強い強度のピークであり、 $11.5 \pm 0.2^\circ$ の部分のピークが、上記最も強い強度のピークに対して0.9倍未満の強度であることを特徴とする。

10

【0014】

好ましくは、X線回折スペクトルにおいて、 11.5° におけるピークの強度が、回折角 $2\theta = 7.2 \pm 0.2^\circ$ におけるピーク強度の0.8倍未満である。

【0015】

好ましくは、 $14.5 \pm 0.2^\circ$ におけるピークの強度が、回折角 $2\theta = 7.2 \pm 0.2^\circ$ におけるピーク強度に対して0.5倍未満、最も好ましくは0.4倍未満の強度を有する。

【0016】

好ましい実施の形態においては、 $2\theta = 8.2 \pm 0.2^\circ$ の部分において、他の回折ピークが存在し、この回折ピークは、好ましくは回折角 $2\theta = 7.2 \pm 0.2^\circ$ におけるピークの強度以下の強度を有している。好ましくは $2\theta = 8.2 \pm 0.2^\circ$ の部分におけるピークの強度は、回折角 $2\theta = 7.2 \pm 0.2^\circ$ におけるピークの強度に対して0.9倍未満、好ましくは0.5倍未満の強度を有する。

20

【0017】

場合により、他に回折角 $2\theta = 18.2 \pm 0.2^\circ$ におけるピークが存在しても良い。このピークは、回折角 $2\theta = 7.2 \pm 0.2^\circ$ におけるピークの強度に対して0.5倍未満の強度を有する。

【0018】

好ましくは、ID化合物が、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルテトラヒドロフラン等の3～5個の炭素原子を有する環状エーテルの中から選択される。テトラヒドロフランが最も好ましい。モル比Mg/IDは2.9未満であることが好ましく、より好ましくは2.6未満であり、特に2.1未満である。特に好ましい実施形態では、モル比Mg/IDが2未満である。

30

【0019】

モル比Mg/IDは、好ましくは7～50であり、特に10～25である。本発明の特定の実施形態においては、触媒成分は、電子供与体化合物(ID)に加えて、Ti化合物及び二ハロゲン化マグネシウムを上述のモル比を満たすように含む。好ましいチタン化合物は、四ハロゲン化物又は式 $TiX_n(OR^1)_{4-n}$ の化合物である。なお、ここで、nは、0～3であり、Xはハロゲン元素、好ましくは塩素であり、 R^1 は $C_1 \sim C_10$ の炭化水素基である。四塩化チタンが好ましい化合物である。

40

【0020】

二ハロゲン化マグネシウムは、好ましくは活性型の $MgCl_2$ であり、これはチーグラ-ナッタ触媒の担持体として特許文献により広く知られている。

【0021】

特許USP4298718号及びUSP4495338号は、チーグラ-ナッタ触媒について、これらの化合物の使用することを最初に記載したものである。これら文献により、担体又は共担体として、オレフィン重合用の触媒の成分内において使用される活性型の二ハロゲン化マグネシウムにおいては、X線回折スペクトルで最も強い回折線が、非活

50

性型のハロゲン元素のスペクトルのASTMカードにおいて生じ、その強度及び幅が減少する。

【0022】

好ましい活性型の二ハロゲン化マグネシウムのX線回折スペクトルでは、上記最も強度の強いラインはその強度が減少し、最大強度が、当該最も強度の強いラインに対してより低い角度側に変位するハロゲン元素で置換される。

【0023】

本発明の触媒成分は、いくつかの方法に従って製造することができる。一つの好ましい方法は、以下のステップ：(a)二塩化マグネシウム上に担持されるチタン化合物を含む中間生成物を製造するために、チタントetraハロゲンまたは式 $TiX_n(OR^1)_{4-n}$ (ただし、 n は0 \leq n \leq 3であり、 X はハロゲン元素であり、 R^1 は $C_1 - C_{10}$ の炭化水素基である)のチタン化合物を $MgX_2(R''OH)_m$ 付加物(ただし、 R'' は $C_1 - C_{20}$ の炭化水素基であり、 X はハロゲン元素である)に接触させる工程、(b)3~6個の炭素原子を有する環状エステルから選択される内部供与体化合物(ID)を、得られる固体のモル比 Mg/ID が3より小さいという条件下で生じた上記中間生成物に接触させる工程、及び(c)工程(b)で得られた固体触媒成分を、70~150°の温度範囲で熱処理する工程を含む。

【0024】

好ましい出発 $MgX_2(R''OH)_m$ 付加物は、 R'' は $C_1 - C_{10}$ の炭化水素基であり、 X が塩素であり、 m は0.5~3で、より好ましくは0.5~2であるものである。この種の付加物は、一般的に、不混和性の炭化水素の存在下で、アルコールと塩化マグネシウムを、付加物の融点(100~130°)において攪拌して混合することにより得られる。従って、エマルジョンが急速にクエンチされ、これにより、付加物が球状粒子に固化する。この球状付加物の代表的な製造方法は、例えば、USP4469648、USP4399054、及びWO98/44009で報告されている。球状化を行うための他の有用な方法は、USP5100849及び4829034に記載されている噴霧冷却である。

【0025】

特に興味深いのは、 $MgCl_2(EtOH)_m$ 付加物である。この $MgCl_2(EtOH)_m$ 付加物において、 m は0.15~1.5であり、その粒径が10~100 μm であり、高いアルコール含有量の付加物を脱熱アルコール処理することにより得られる。この処理は、50~150°の温度範囲で窒素流内においてアルコール含有量が上述の値に減少するまで行われる。この種の方法は、EP395083に記載されている。

【0026】

また、脱アルコールは、アルコール基と反応可能な化合物と付加物を接触させることによって化学的に行うことができる。一般的に、これらの脱アルコール付加物は、最大1 μm の径の孔を、0.15~2.5 cm^3/g 、好ましくは0.25~1.5 cm^3/g の範囲で有する多孔性(水銀法により測定される)であることを特徴とする。

【0027】

本発明の固体触媒成分を製造するための好ましい方法における工程(a)では、好ましい脱アルコール化付加物は、好ましくは四塩化チタンである $TiX_n(OR^1)_{4-n}$ 化合物(またはこれらの可能な混合物)と反応させる。

【0028】

Ti 化合物との反応は、 $TiCl_4$ (一般には冷却されている)中に付加物を懸濁させることにより行われる。その後、混合物は80~130°の温度まで加熱され、0.5~2時間の間この温度に保たれる。チタン化合物による処理は、1回以上行うことができる。好ましくは2回行われる。プロセスの最後には、中間固体を従来の方法を用いた懸濁液の分離(例えば、濾過や遠心分離等の液体の沈降や除去)によって回収され、溶媒を用いて洗浄される。洗浄は、通常、不活性炭化水素の液体を用いて行われているが、ハロゲン化炭化水素等のより極性の強い極性溶媒(例えば、高い誘電率を有するもの)を用いて行

10

20

30

40

50

うこともできる。

【 0 0 2 9 】

上述のように、モル比 Mg / ID が上述の範囲内となるように多数の供与体が中間固体に固定されている条件下で、中間固体を、工程 (b) において ID 化合物と接触させる。好ましくは、 ID が単体で反応混合物に添加されるか、或いはモル量において主成分である他の化合物との混合物中として添加される条件下で、反応を実行する。厳しい条件は要求されないが、上記接触は、通常、液体炭化水素のような液体媒体中で実行する。接触が行われる温度は、試薬の性質に応じて変えることができる。この温度は、一般的には $-10 \sim 150$ 、好ましくは $0 \sim 120$ である。任意の特定の試薬の分解又は劣化させる温度は、当該温度が一般的に適切な範囲内に収まる場合であっても避けるべきであることは明らかである。また処理時間は、例えば試薬の性質、温度、濃度等の他の条件に応じて変えることができる。一般的な指標としては、上記接触工程は、 10 分 ~ 10 時間、より多くの場合には $0.5 \sim 5$ 時間続けることがある。所望により、最終的な供与体含有量をさらに増加させるために、このステップを 1 回以上繰り返すことができる。この工程の終了時において、固体は、従来する方法 (例えば、液体の沈降や除去、濾過、遠心分離) を用いた懸濁液の分離によって回収され、これを溶媒で洗浄することができる。当該洗浄は、通常、不活性炭化水素の液体を用いて行われているが、より高い極性のハロゲン化炭化水素又は酸素等の極性溶媒 (例えば、より高い誘電率を有する) を使用することも可能である。

10

【 0 0 3 0 】

本方法の工程 (c) において、工程 (b) で回収された固体生成物を、 $70 \sim 150$ 、好ましくは $80 \sim 130$ 、より好ましくは $85 \sim 100$ の範囲で熱処理する。

20

【 0 0 3 1 】

熱処理は、いくつかの方法で行うことができる。それら方法の内の一つとして、生成物の攪拌状態を維持しつつ、工程 (b) からの固体を炭化水素等の不活性希釈剤中に懸濁し、その後加熱する。

【 0 0 3 2 】

他の技術では、固体をジャケット付き加熱壁部を有する装置内に挿入することにより、乾燥状態で加熱することができる。攪拌を上記装置内に配置された機械攪拌機を用いて行うこともできるが、回転装置を用いて行うことが好ましい。

30

【 0 0 3 3 】

他の実施形態において、(b) で得られる固体は、高温の窒素等の不活性ガスの流れにさらすことで加熱される。好ましくは固体を流動状態に維持する。

【 0 0 3 4 】

加熱時間は固定されず、最高到達温度などの他の条件にも依存応じて変化し得る。加熱時間は、一般的に $0.1 \sim 10$ 時間、特に $0.5 \sim 6$ 時間である。通常、温度を高くすれば加熱時間を短くすることができ、反対に、温度を低くすれば、長い加熱時間が必要となる。

【 0 0 3 5 】

上述の工程 (b) \sim (c) はそれぞれ、その前工程から得られた固体生成物を単離することなく、当該前工程の後に即座に実行することができる。しかしながら、所望により、一の工程から得られる固体生成物を分離し、次の工程の前に洗浄することもできる。

40

【 0 0 3 6 】

一般に、固体成分の粒子は、ほぼ球状の形態を有し、及び平均径が $5 \sim 150 \mu m$ の間、好ましくは $10 \sim 100 \mu m$ の間となる。粒子は、ほぼ球形の形態を有するので、これはつまり、長軸と短軸の比が等しいか或いは、 1.5 未満、好ましくは 1.3 未満であることを意味する。

【 0 0 3 7 】

一般に、上述の方法にしたがい得られる固体触媒成分は、 $10 \sim 200 m^2 / g$ 、好ましくは $20 \sim 80 m^2 / g$ の比表面積 (BET 法により測定) を示し、全孔隙率 (BET

50

法により測定)が $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ を超える、好ましくは $0.2 \sim 0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ を示す。 10000 以下の径を有する孔による孔隙率(水銀法)は、一般的に $0.25 \sim 1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.35 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。

【0038】

このようにして得られた触媒成分はそのまま使用することができるか、またはこれに特定の性質を与えるために適した特有の化合物を用いた後処理を行うことができる。例として、固体中に含まれるチタン化合物の酸化状態を下げるために、 Al -アルキル化合物等の還元剤を用いて処理がある。

【0039】

中間体において実行し得る他の処理の例は、予備重合工程である。予備重合は、任意のオレフィン $\text{CH}_2=\text{CHR}$ を用いて実行することができる。ここで、 R は、 H または $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ の炭化水素基である、特に、エチレン若しくはプロピレンまたはこれらと一種以上の α -オレフィンの混合物を予備重合させることが好ましい。なお、これらと一種以上の α -オレフィンの混合物では、 α -オレフィンのモル濃度が 20% 以下であり、固体中間体 1g あたり約 $0.1 \sim 1000\text{g}$ 、好ましくは約 $0.5 \sim 500\text{g}$ のポリマーが形成される。予備重合工程は、液体又は気相中で、 $5 \sim 70^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度で実行することができる。中間体 1g あたり $0.5 \sim 20\text{g}$ の範囲の多量のポリマーを製造するために、中間体をエチレン又はプロピレンと予備重合させることが特に好ましい。予備重合は、好適な助触媒を用いて実行することができる。好適な助触媒は、例えば、以下で詳細に説明される一以上の外部供与体と組み合わせて使用することができる有機アルミニウム化合物である。

【0040】

得られる全ての触媒は、一般に、エチレン α -オレフィン共重合体(20% 以下の α -オレフィンを含む)を製造するためのエチレンの単独重合及びエチレンの $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ の α -オレフィンを用いた共重合において、特に良好な性質を示す。

【0041】

好適な $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ α -オレフィンとしては、プロピレン、 1 -ブテン、 1 -ヘキセン、 1 -オクテン等、およびこれらの混合物類が挙げられる。使用される α -オレフィンの量は、所望する LLDPE の密度に依存する。好ましくは、 α -オレフィンは、 $5 \sim 10\%$ 質量%の範囲のエチレン量で使用される。 LLDPE の密度は、好ましくは $0.88 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ の範囲であり、より好ましくは $0.910 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ の範囲であり、最も好ましくは $0.915 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ の範囲である。 LLDPE は、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ dg/min}$ の範囲、より好ましくは $0.5 \sim 8 \text{ dg/min}$ の範囲のメルトインデックス MI_2 を有する。

【0042】

本発明の触媒では、 LLDPE の気相における製造に特に好適であることがわかった。なお、 LLDPE の気相においては、キシレン可溶部(XS)の率とコモノマーの重量百分率との比が低いことから明らかなように、コモノマーが均一に分布している。このような良好なコモノマー分布は、良好なかさ密度の値により得られ、外部供与体が存在しないことが興味深い。

【0043】

キシレン可溶部とヘキサン抽出物は直接的に、 LLDPE フィルムの性質及び LLDPE から製造された他の製品の性質に影響を与える。例えば、 LLDPE フィルムによるブロッキングの性質は、キシレン可溶部又はヘキサン抽出部に依る。一般的には、キシレン可溶部又はヘキサン抽出部が増加すると、フィルムのブロッキング効果が向上する。ブロッキングは、当該フィルムの相互の切離方向に対抗して接着させる性質を示す。キシレン可溶部又はヘキサン抽出部が低量であると、ブロッキング効果が低くなり、すべての汎用フィルムに対して望むべきものとなる。

【0044】

特に好ましい LLDPE 樹脂は、エチレンと 1 -ブテンのコポリマーで、 1 -ブテン含

10

20

30

40

50

量が5～10質量%の範囲にあるものである。このエチレン-1-ブテンコポリマーの密度は、好ましくは0.912～0.925 g/cm³であり、より好ましくは0.915～0.920 g/cm³である。このエチレン-1-ブテンコポリマーのMI₂は、好ましくは0.5～15 dg/分の範囲であり、より好ましくは1～10 dg/分である。密度とMI₂は、それぞれASTM-D1505とD1238(条件190/2.16)により測定する。

【0045】

本発明の触媒を使用すると、キシレン及びヘキサン抽出物を少量にすることができる。これに加えて、25 ppm以下、好ましくは20 ppm以下のゲル欠陥領域を示すLLDPEを得ることが可能であることがわかった。この知見は、米国特許出願第12/806893号にも記載されている。

10

【0046】

本発明のLLDPEは、フィルム、パイプ、容器、接着剤、ワイヤー及びケーブル、並びに成形部品を含む多くの用途で使用する事ができる。キシレン抽出物、ヘキサン抽出物、及びゲル量が少量であるLLDPEは、特に汎用のフィルム用途に有用である。特に、ゲル量が少量であることにより、フィルムを破断せずに薄く引き伸ばすことができる。より具体的には、ゲルが少量であるLLDPEは、ストレッチラップ、パン袋等の透明フィルム、及び収縮フィルム用途に適しており、ゲル粒子は、フィルムの外観、加工、及び物理的特性に大きな影響を与える。

【0047】

20

本発明に係る固体触媒成分は、当該固体触媒成分が公知の方法にしたがい有機アルミニウム化合物と反応されることで、オレフィンの重合用の触媒に変換される。

【0048】

特に、本発明では、オレフィン $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (ここで、Rは水素又は1～12個の炭素原子を有する炭化水素基である)の重合用の触媒であって、

A. 上述の固体触媒成分、

B. アルキルアルミニウム化合物、及び

C. 任意に、外部電子供与体化合物(ED)

を相互に反応させてなる生成物を含む触媒を提供することを目的とする。

【0049】

30

アルキルアルミニウム化合物は、好ましく、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリエチルアルミニウム(TEAL)、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム化合物から選択することができる。また、ハロゲン化アルキルアルミニウム、特にジエチルアルミニウムクロリド(DEAC)、ジイソブチルアルミニウムクロリド、アルミニウムセスキクロリド、及びジメチルアルミニウムクロリド等のアルキルアルミニウムクロリドで(DMAC)を用いることができる。

【0050】

また、アルキルアルミニウムハロゲン化物とトリアルキルアルミニウムとの混合物を使用することも可能であり、これを特定の場合に使用することが好ましい。上記各混合物の中では、TEALとDEACの混合物が特に好ましい。TIBAを使用する場合は、単独で使用するか又は混合物で使用することが好ましい。

40

【0051】

外部電子供与体化合物は、固体触媒成分に使用されるEDと同一であっても異なっても良い。外部電子供与体化合物は、好ましくは、エーテル、エステル、アミン、ケトン、ニトリル、シランおよびこれらの混合物から成る群から選択される。特に、C₂-C₂脂肪族エーテル、特に炭素原子数が3～5の環状エーテルを有する環状エーテル(テトラヒドロフラン、ジオキサン等)から有利に選択することができる。

【0052】

アルキルアルミニウム助触媒(B)及び外部電子供与体(ED)(C)に加えて、ハロ

50

ゲン化合物 (D) は、活性増強剤として使用することができる。好ましくは、活性増強剤はモノハロゲン化又はジハロゲン化炭化水素である。より好ましくは、ハロゲン元素が第2級炭素原子に結合したモノハロゲン化炭化水素の中から選択される。ハロゲン元素は、好ましくは、塩素及び臭素から選択される。

【0053】

化合物 (D) は、例えば、プロピルクロリド、i - プロピルクロリド、ブチルクロリド、s - ブチルクロリド、t - ブチルクロリド、2 - クロロブタン、シクロペンチルクロリド、シクロヘキシルクロリド、1, 2 - ジクロロエタン、1, 6 - ジクロロヘキサン、プロピルプロミド及びi - プロピルプロミド、ブチルプロミド、s - ブチルプロミド、t - ブチルプロミド、i - ブチルプロミド、i - ペンチルプロミド、t - ペンチルプロミドであるが、これらに限定されるものではない。特に好ましくは、i - プロピルクロリド、2 - クロロブタン、シクロペンチルクロリド、シクロヘキシルクロリド、1, 4 - ジクロロブテン、及び2 - プロモプロパンである。

10

【0054】

活性増強剤は、モル比 (B) / (D) が3より大きくなる量で使用することができる。好ましくは、モル比 (B) / (D) は、5 ~ 50 の範囲、より好ましくは10 ~ 40 の範囲となる。

【0055】

上述した成分 (A) ~ (D) は、重合条件下においてそれらの活性が有効利用されるように、別々に反応器に供給しても良い。一方で、1分 ~ 10時間、好ましくは2 ~ 7時間の間、任意に少量のオレフィンの存在下で、上記の成分を予備接触させる有利な実施形態もある。予備接触は、液体希釈剤中において、0 ~ 90 の範囲、好ましくは20 ~ 70 の範囲で行うことができる

20

【0056】

従って、一以上のアルキルアルミニウム化合物又はこれらの混合物を上記予備接触において使用することができる。複数種のアルキルアルミニウム化合物を予備接触において使用する場合、これらアルキルアルミニウム化合物を一緒に使用するか、或いは予備接触タンクに順番に添加することができる。予備接触が行われる場合であっても、この段階では、アルミニウムアルキル化合物の全量を添加する必要はない。一定量のアルミニウムアルキル化合物の残りを反応器に供給することができる一方で、予備接触においてアルミニウムアルキル化合物の一部を添加することができる。更に、複数種のアルミニウムアルキル化合物が使用される場合には、予備接触において一以上のアルミニウムアルキル化合物を使用して、他を反応器に供給することも可能である。

30

【0057】

好ましい実施の形態の一つにおいては、予備接触が、初めに触媒成分をトリ - n - ヘキシルアルミニウム (THA) 等のアルミニウムトリアルキルに接触させることによって行われ、その後、他のアルミニウムアルキル化合物 (好ましくはジエチルアルミニウムクロリド) を混合物に添加する。そして最後に、第三成分として他のトリアルキルアルミニウム (好ましくはトリエチルアルミニウム) を予備接触混合物に添加する。この方法の変形例では、最後のトリアルキルアルミニウムを重合反応器に添加する。

40

【0058】

使用されるアルキルアルミニウム化合物の全量は広範囲で変化させることができるが、当該変化量は、固体触媒成分中において、内部供与体1モルあたり2 ~ 10モルの範囲であることが好ましい。米国特許出願12/806894号の開示によれば、触媒成分における環状エーテルの量に対して使用されるアルキルアルミニウムの総量は、触媒活性、並びにキシレン可溶物及びヘキサン抽出物の量の双方に影響を及ぼすことが見出された。特に、アルミニウム/ドナーの比がより高くなると、触媒活性、並びにキシレン可溶物及びヘキサン抽出物の量の双方が増加する傾向にある。なお、特定の比率を選択して特性を所望のバランスとすることは、当業者の通常の活動の範囲内である。

【0059】

50

先に説明したように、形成された触媒組成物は、直接的に主となる重合プロセス、またはこれに代えてそれ以前の予備重合に使用することができる。

【0060】

このようにして得られた触媒成分は、任意のタイプの重合プロセスにおいて使用することができるが、気相重合に使用することが特に好ましい。この触媒成分は、流動又は機械攪拌床等の任意の気相反応器において機能する。

【0061】

これら触媒成分は、高速流動条件下で作動する気相反応器で使用することもできる。本発明の触媒を使用することが可能である気相プロセスの例は、WO 92 / 21706、USP 5733987、及びWO 93 / 03078に記載されている。気相プロセスは、これら文献に記載されたものに限られない。

【0062】

重合温度範囲は、50 ~ 120、好ましくは60 ~ 100の範囲であり、動作圧力は、0.5 ~ 10 MPa、好ましくは2.0 ~ 6 MPaである。

【0063】

上述のように、本発明の触媒は、特に、直鎖状低密度ポリエチレン (0.940 g/cm^3 より低い密度を有するLLDPE)、及び極めて低密度の及び超低密度ポリエチレン (0.920 g/cm^3 より小さく 0.880 g/cm^3 以上の密度を有するVLDPE及びULDPE)を製造するのに適している。なお、これらポリエチレンは、エチレンと一以上のアルファオレフィン (3 ~ 12個の炭素原子を有する) とのコモノマーから成り、当該コモノマーは、モル濃度が80%を超えるエチレン誘導体単位を含む。下記の実施例で示されるように、上記コポリマーは一般に、コモノマーの組み込み及びその密度の範囲に関しては、キシレン可溶画分が低量であることを特徴とする。多くの場合、特に外部供与体が使用される場合、コモノマーが、キシレン可溶画分の率とコモノマーの質量の率との比が低いこととわかるように、鎖の中及び間に良好に分布する

【0064】

また、上記触媒は、より広い範囲のポリオレフィン生成物を製造するために使用される。このポリオレフィン生成物は、例えば、高密度エチレンポリマー (0.940 g/cm^3 より高い密度を有するHDPE)を含む。また、当該高密度エチレンポリマーは、エチレンホモポリマー及び、エチレンと炭素数が3 ~ 12個のアルファオレフィンとのコポリマーを含む。エチレンとアルファオレフィンとのコポリマーは、エチレンとプロピレンのエラストマーコポリマー、及びエチレンとプロピレンのエラストマータポリマーである。これらコポリマーは、約30 ~ 70質量%の濃度のエチレンから得られた誘導体を有するジエンを低い比率で含む。

【発明を実施するための形態】

【0065】

以下の実施例は、本発明のさらに詳細に説明するものであるが、本発明は当該実施例に限定されるものではない。

特性

特性は以下の方法に従って測定される。

メルトインデックス

ASTM D - 1238の条件「E」(2.16 Kgの荷重)及び「F」(21.6 Kgの荷重)にしたがい190で測定した。

【0066】

キシレンにおける可溶画分

25におけるキシレンの溶解度は、下記の方法により測定した。すなわち、約2.5 gのポリマー及び250 mLのo-キシレンを、冷却器及び還流冷却器を備えて窒素雰囲気下にさらされた丸底フラスコに投入した。得られた混合物を135に加熱し、当該温度を維持して約60分間攪拌した。最終溶液を攪拌しつつ25まで冷却して、濾過した。その後、ろ液を窒素流中において140で気化させて一定重量とした。上記キシレン

可溶画分の濃度は、元の 2.5 g に対する百分率で表した。

コモノマー含有量

1 - ブテンを、赤外線分光法によって測定した。

有効密度 : ASTM - D 1505

X線測定 :

X線回折スペクトルは、Bruker D8 advance 粉末回折計を用いて収集した。スペクトルは、2θ を 5° ~ 60° の範囲で 0.2° ずつ増加させて 12 秒の収集時間で測定した。X線回折パターンの取得中に、サンプルを、サイズのフィットした気密性のサンプルホルダー内に封入し、N₂ 雰囲気中にその粉末を維持することができるようにした。

10

Mg、Ti の測定 : 誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP) を用いて実行した。

塩素の測定 : 電位差滴定を用いて実行した。

ID の測定 : ガスクロマトグラフィー分析を用いた。

付加物及び触媒の平均粒子サイズ

装置 (Malvern Instr. 2600) を用いて、単色レーザ光の光回折の原理に基づく方法によって測定した。平均サイズは、P50 として与えられる。

【0067】

窒素を用いた孔隙率と表面積の測定 : B.E.T. 法 (使用される装置は、Carlo Erba による SORPTOMATIC (1990) である) に従って測定した。

- 水銀を用いた孔隙率と表面積の測定 :

20

測定値は、Carlo Erba による「Porosimeter 2000 series」を用いて行われる。

【0068】

孔隙率を、圧力下における水銀の吸収によって測定した。この測定のために、目盛付き膨張計 (直径 3 mm) CD₃ (Carlo Erba) を使用した。この膨張計は、水銀リザーバ及び高真空ポンプ (1 ~ 10⁻² ミリバール) に接続されている。サンプルの重量を、膨張計に置いた。その後、装置を高真空 (0.1 mmHg より低い) とし、この状態を 20 分間維持した。そして、膨張計を水銀リザーバに接続し、水銀を膨張計に表示されている 10 cm の高さレベルに達するまでゆっくりと流した。真空ポンプに膨張計を接続しているバルブを閉じ、その後、窒素を 140 kg / cm² にしつつ、水銀圧力を徐々に増加させた。圧力の影響下では、水銀が孔部に侵入し、高さレベルは、材料の孔隙率に応じて減少した。

30

【0069】

全での孔及び最大 1 μm 以下の孔の双方の孔隙率 (cm³ / g)、孔の分布曲線、及び平均孔径を、孔の分布曲線を積分して直接的に計算した。孔の分布曲線は、水銀の体積減少値及び適用される圧力値の関数である。圧力値 (すべてのこれらのデータは Carlo Erba によるプログラム (MILESTONE 200 / 2.04) を具備したポロシメータ補助コンピュータによって提供され、精緻化される。

【0070】

ゲルの欠陥領域

40

フィルム中のゲルは、ブローフィルム製造ラインの平坦化装置とフィルムワインダーの間に直接設けられた走査型光学カメラシステムで測定する。ゲル測定期間中は、膜厚を 50 ミクロン (2 mil) に設定し、光学走査は、平坦化したチューブに対して、合計で 100 ミクロン (4 mil) となる二層のフィルムを効果的に走査して行われる。用いるゲル計測システムは、ハードウェアとソフトウェア共に、OCS 社から販売されているシステムである「光学的制御システム」フィルム走査システム FS-5 である。FS-5 は、特別な高速でデジタルのエリアセンサーと、別に設けられた保護用容器内に収められた光照射ユニットからなる。透明材料を検査には透過光を使用し、互に反対側に設けられたエリアセンサーと光照射ユニットにより、その内側を通るフィルムを検査する。このシステムで、フィルム中のゲルを光学認識可能な欠陥として検出することが容易となる。ゲルは

50

、予め定められた範囲の大きさに分類される。次いで、これらの欠陥をストリップの各部分に帰属させる。OCSゲル分析ソフトウェア用のソフトウェア設定は次の通りである。

【 0 0 7 1 】

カメラ：ピクセル／ライン：4 0 9 6、ライン／フレーム：2 5 6、分解能：X 軸 = 5 9 μ m、Y 軸 = 6 3 μ m、オフセット：左 = 4 1 6 ピクセル、右 = 4 6 4 ピクセル、走査距離：距離 [ピクセル] = 5、最大ピクセル = 0

レベル

1 . レベル n e g . : 5 0

2 . レベル n e g . : 5

10

欠陥の種類：2 レベルの汚染

形状係数

カウント：3

形状係数 1 : 1 . 5

形状係数 2 : 2 . 5

サイズの等級

カウント：5

等級 1 : 1 0 0

等級 2 : 2 0 0

等級 3 : 4 0 0

20

等級 4 : 8 0 0

等級 5 : 1 6 0 0

画像取り込み

シェーディング補正 モード：自動 インターバル [m m] : 1 0 0 0

輝度：自動 バッファースイズ：3 2

グレイ値： 1 7 0

マトリックスサイズ X 軸 [ピクセル] : 1 1

Y 軸 [ピクセル] : 1 1

フィルター

パーセル長 [m m] : 9 6 . 7 6 8

30

平均フィルターサイズ：5 0

レーン

カウント：1 0

極限值

極限值モード：クラシカル

クラシカル極限值 最小レベル：レベル 0

レベル 1 / レベル 0 比：0 . 5

カウンターモード

面積 [m ²] : 2 8 . 0

開始遅延 [s] : 0

40

特別な欠陥

カウント：1

【 0 0 7 2 】

OCSゲル分析の標準的な報告書には、上記「欠陥サイズの等級」の各ゲルサイズでの、単位面積当りのゲルまたは欠陥の数が含まれる。例えば表 1 において、ゲルサイズの等級は、< 1 0 0 ミクロンと、1 0 0 ~ 2 0 0、2 0 0 ~ 4 0 0、4 0 0 ~ 8 0 0、8 0 0 ~ 1 6 0 0 ミクロンである。このソフトウェアで、全てのゲルの断面積の総計を試験フィルムの表面積で割ったものを計算し、「ゲル欠陥面積」（無次元の比率、単位：p p m）として与えた。本明細書では、この「ゲル欠陥面積」をフィルム中のゲルの定量的な尺度として用いている。

50

【実施例】

【0073】

球状付加物の $MgCl_2 \cdot EtOH$ の製造のための一般的プロセス

WO 98 / 44009 の実施例 2 に記載の方法（ただしより大きな規模）で、初期量の微小球状 $MgCl_2 \cdot 2.8 C_2H_5OH$ を製造した。所望の平均粒度が得られるように製造時の攪拌条件を調整した。この微小球状の $MgCl_2 - EtOH$ 付加物を、窒素流下で $50 \sim 150$ の温度範囲で熱処理にかけ、そのアルコール含量を減少させた。この方法を用いて以下の固体担持材料を得た。

【0074】

付加物 A - 28.5 質量%の $EtOH$ を含み、平均粒度は 23 ミクロンである。

10

【0075】

付加物 B - 24.5 質量%の $EtOH$ を含み、平均粒度は 63 ミクロンである。

【0076】

エチレンとブテンの気相共重合のための一般的プロセス

エチレンとブテンの気相共重合を、自動化された圧力及び温度制御機能を備えた小規模な流動床反応器で行った。

【0077】

まず、固体触媒を、ヘキサンスラリー中において室温で 15 分間、トリヘキシルアルミニウム (THA) に予備接触させた。なお、モル比 $THA / THF = 0.19$ であった。続いて、ヘキサン中において、ジエチルアルミニウムクロリド ($DEAC$) 溶液を、規定のモル比 Al 全量 / THF を満たすように、触媒 / THA スラリーに添加した。 TEA の添加の直後に、予備接触スラリーを、予め所望の条件で調製した気相反応器に排出する。

20

【0078】

気相反応器を 86 の温度及び 2.1 バールの圧力に制御した。気相はエチレン、水素、ブテン、及びプロパンから構成される。種々の試験における正確な組成を表 2 に示した。反応器（元々はポリマー床を含まない）中に予備接触触媒を投入した後に、重合試験の間において反応器内を一定の圧力と組成を維持するために、エチレン / ブテン混合物 ($91 / 9$ wt / wt) を連続的に反応器に供給した。2 時間後、モノマー供給を停止して、重合の実行中に形成されたポリマー層を、脱ガス容器に排出した。ポリマーを回収し、更に真空下で脱気した。

30

【0079】

(実施例 1)

固体中間体成分の製造

500 ml の 4 つ口丸底フラスコを窒素パージし、 0 で 250 ml の $TiCl_4$ を投入し、次いで攪拌下で 10 g の上記球状付加物 A を添加した。温度を 130 に上げ、その温度で 2 時間維持した。攪拌を停止し、固体生成物を沈降させ、上澄み液をサイホンで除いた。残る量の $TiCl_4$ をフラスコに加えて初期の液体体積とした。温度を 110 で 1 時間維持した。もう一度固体を沈降させて液体をサイホンで除いた。次に、この固体を無水ヘキサンを用いて 60 で 3 回（それぞれ 100 ml）、 40 で 2 回洗浄する。最後にこの固体中間体成分を真空乾燥させ分析した。これは、 4.2 質量%の Ti と 20.5 質量%の Mg を含んでいる。

40

【0080】

ID との接触

機械攪拌器を備えた 500 ml の 4 つ口丸底フラスコを窒素パージし、室温で 300 ml の無水ヘキサンと 21 g の上記固体中間体を投入した。同じ温度の下において攪拌下で、モル比 Mg / THF が 1.4 となる量で THF を滴下した。温度を 50 に上げ、混合物を 2 時間攪拌する。その後、攪拌を停止し、固体生成物を沈降させ、上澄み液をサイホンで除いた。

【0081】

この固体を、 40 で 2 回、無水ヘキサン（それぞれ 100 ml）で洗浄し、真空下で

50

乾燥させた。

【 0 0 8 2 】

焼きなまし

350 cm³ の 4 つ口丸底フラスコを窒素パージし、25 で 280 cm³ のヘプタンと 19.8 g の上述の工程で得られた固体を投入した。攪拌下で温度を約 30 分間で 95 に上げ、2 時間維持した。次に、温度を 80 に下げ、攪拌を停止し、この固体生成物を 30 分間沈降させ、上澄み液をサイホンで除いた。

【 0 0 8 3 】

この固体の X 線スペクトルは、回折角 2θ が 5° ~ 20° の範囲で示されており、回折角 2θ が 7.2° (100) に主たる回折ラインを持ち、11.5° (60) にサイドピークを持ち、14.5° (15) に他のサイドピーク、更には 18° (25) にもう一つのサイドピークをもつ。なお、カッコ内の数字は最大強度ラインに対する強度比 I/I_0 である。

10

【 0 0 8 4 】

エチレンとブテンの気相共重合における触媒の作用を表 2 に示す一方で、その組成の結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 5 】

(実施例 2)

実施例 1 に使用されるプロセスを、ID を付加する工程の間に THF がモル比 $Mg/THF = 1.15$ となるような量でスラリーに添加する点のみを変更して繰り返した。

20

【 0 0 8 6 】

固体の X 線スペクトルは、8.2° (40) において追加のサイドピークが存在したという点を除いて、実施例 1 の触媒と同様であった。なお、カッコ内の数字は最大強度ラインに対する強度比 I/I_0 である。

【 0 0 8 7 】

エチレンとブテンの気相共重合における触媒の作用を表 2 に示す一方で、その組成の結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 8 】

(実施例 3)

実施例 1 に使用されるプロセスを、ID を付加する工程の間に THF がモル比 $Mg/THF = 1.25$ となるような量でスラリーに添加する点のみを変更して繰り返した。

30

【 0 0 8 9 】

固体の X 線スペクトルは、実施例 2 の触媒と同様であった。

【 0 0 9 0 】

エチレンとブテンの気相共重合における触媒の作用を表 2 に示す一方で、その組成の結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 1 】

(実施例 4)

実施例 3 に使用されるプロセスについて、付加物を付加物 B に変更して繰り返した。

【 0 0 9 2 】

固体の X 線スペクトルは、実施例 2 の触媒と同様であった。

40

【 0 0 9 3 】

エチレンとブテンの気相共重合における触媒の作用を表 2 に示す一方で、その組成の結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 4 】

(実施例 5)

固体中間体成分の製造

実施例 1 で記載した固体中間体成分の製造法を行った。

【 0 0 9 5 】

ID との接触及び焼きなまし

50

500 ml の 4 つ口丸底フラスコを窒素パージし、0 で 280 ml の無水ヘプタンを投入し、次いで攪拌下で 21 g の上記固体中間体成分を添加した。ヘプタン中において 10 ml のシクロヘキシルクロリド (CHC) を滴下し、モル比 Mg / CHC を 3.2 とした。次に、ヘプタン中において 10 ml の THF 溶液を滴下により添加し、モル比 Mg / THF を 1.1 とした。

【0096】

上記添加の後、温度を約 95 に上げ、2 時間維持した。次に、攪拌を停止し、固体を沈降させた。上澄み液を 95 でサイホンで除き、得られた固体を 50 で、ヘキサンを用いて 2 回洗浄した。得られた固体を真空下で乾燥し、分析した。

【0097】

エチレンとブテンの気相共重合における触媒の作用を表 2 に示す一方で、その組成の結果を表 1 に示す。

【0098】

(比較例 1)

実施例 3 の記載に従って触媒成分を製造したが、焼きなまし工程を省略した。

【0099】

X 線パターンでは 7.2° において主ピークが存在し、11.5° 及び 14.5° においては主ピークが無かった。エチレンとブテンの気相共重合における触媒の作用を表 2 に示す一方で、その組成の結果を表 1 に示す。

【0100】

(実施例 6)

気相重合プロセスで LLDPE (エチレン - 1 - ブテンコポリマー) を製造した。この方法には、単一のガス循環圧縮機を備えた流動床反応器を使用した。反応器内の重合床が流動条件下に維持されるような速度で反応器の気相を循環させた。この気相は、エチレンと 1 - ブテン、水素、窒素、イソペンタンを含む。エチレン濃度を、ポリマー形状を維持しながら (微粉形成、層形成、塊成形など)、高重合速度を示すように調整し、約 30 モル% に維持した。1 - ブテン / エチレン比率は、生成ポリマーの密度が目標値となるように制御した。水素 / エチレン比率は、生成ポリマーの分子量または $M I_2$ が目標値となるように制御した。

【0101】

実施例 3 に従って製造された触媒成分を予備活性部に連続的に供給した。この予備活性部において、触媒を、トリヘキシルアルミニウム及びジエチルアルミニウムクロリドに接触させた。予備活性部から、触媒を連続的に上記気相反応器に供給した。予備活性化触媒とは別に、トリエチルアルミニウムを連続的に重合反応器システムに供給した。反応器内における重合温度を 86 となるように制御しつつ、反応器内の圧力を約 22 パールに維持した。LLDPE ポリマーを反応器床から取出し、脱気した。得られた LLDPE は、 $M i_2$ が 0.87 であり、ベース樹脂密度が 0.918 であり、ゲル欠陥領域が 15 ppm であり、%XS が 9.1 であった。

【0102】

10

20

30

【表 1】

【表1】

実施例及び比較例の固体の組成

例	触媒製造	触媒組成				
		Mg 質量%	Ti 質量%	ID 質量%	Mg/ID m.r	Mg/Ti m.r
1	付加物A- Mg/THF=1 .4	16.1	2.0	26.3	1.81	15.6
2	付加物A- Mg/THF=1 .15	14.8	1.7	33.6	1.31	17.0
3	付加物A- Mg/THF=1 .25	15.7	1.6	31.1	1.49	19.1
4	付加物B- Mg/THF=1 .25	15.7	2.3	30.2	1.54	13.4
5	付加物A- CHC 及び THF を 共 に付加	14.9	2.4	31.8	1.39	12.2
C1	実施例3と 同様、但 し、焼きな ましは無し	13.9	2.6	31.4	1.31	10.5

【 0 1 0 3 】

【表 2】

【表2】

気相重合における触媒特性

触媒	重合条件 ※	効率	MIE	C ₄	密度	キシレン可 溶部	かさ密度
		Kg/g	g/10 ³	質量%	g/mL	質量%	g/mL
Ex.1	A	9.7	0.56	7.5	0.919	7.9	0.428
Ex.2	A	7.7	0.82	6.7	0.920	5.4	0.427
Ex.3	B	12	0.8	6.9	0.919	7.3	0.393
Ex.4	A	3.9	1.7	9.7	0.916	15.4	0.395
Ex.5	B	13.9	0.94	7.3	0.918	7.5	0.37
C1	B	14.8	0.71	6.6	0.922	7.4	0.358
C2	B	触媒活性無し					

【 0 1 0 4 】

上述の重合条件は。下記の詳細にしたがう。

条件 A : 86 、モル比 A1 全量 / THF = 4 . 8 、エチレンが 25 モル %、H₂ / C₂ が 0 . 18、C₄ / C₂ が 0 . 35 である。

条件 B : 86 、モル比 A1 全量 / THF = 5 . 5、エチレンが 30 モル %、H₂ / C₂

が 0.22 、 C_4 / C_2 が 0.37 である。

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴィターレ, ジアンニ
イタリア、I - 4 4 1 2 1、フェラーラ、ヴィア、フルヴィオ、テストイ、2 2
- (72)発明者 コリーナ, ジアンニ
イタリア、I - 4 4 0 4 4、フェラーラ、ヴィア、XXI、アブリレ、1 9 4 5、n ° 3
- (72)発明者 ブリタ, ディエゴ
イタリア、I - 4 4 1 2 3、フェラーラ、ヴィア、エリジオ、マリ、6 1 / ビ
- (72)発明者 ダロッコ, ティツィアーノ
イタリア、I - 4 4 1 2 1、フェラーラ、ヴィア、エ.、ファロルフィ、3
- (72)発明者 モリーニ, ジャンピエロ
イタリア、I - 4 4 1 2 2、フェラーラ、ピ.レ、ドネガニ、1 2、ケアノオブ パーゼル・ポリ
オレフィン・イタリア・ソシエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ

審査官 藤本 保

- (56)参考文献 特表2 0 0 6 - 5 2 8 2 7 1 (J P , A)
特表2 0 0 6 - 5 1 0 7 5 1 (J P , A)
特表2 0 1 0 - 5 0 1 6 8 0 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
C 0 8 F 4 / 6 0 - 4 / 7 0