

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3920918号  
(P3920918)

(45) 発行日 平成19年5月30日(2007.5.30)

(24) 登録日 平成19年2月23日(2007.2.23)

(51) Int. Cl.	F I
<b>CO8F 210/16 (2006.01)</b>	CO8F 210/16
<b>CO8F 2/00 (2006.01)</b>	CO8F 2/00
<b>CO8F 4/6592 (2006.01)</b>	CO8F 4/6592

請求項の数 7 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-533030	(73) 特許権者	ボレアリス アクティーゼルスカブ
(86) (22) 出願日	平成8年4月30日(1996.4.30)		デンマーク国 ディーケー-2800 リ
(65) 公表番号	特表平11-504956		ングバイ リングバイ ホベジェード 9
(43) 公表日	平成11年5月11日(1999.5.11)		6
(86) 国際出願番号	PCT/FI1996/000240	(74) 代理人	弁理士 秋元 輝雄
(87) 国際公開番号	W01996/034895		ホッカネン, ハリ
(87) 国際公開日	平成8年11月7日(1996.11.7)	(72) 発明者	フィンランド国 エフアイエヌ-0071
審査請求日	平成15年4月2日(2003.4.2)		0 ヘルシンキ ケトキベンティエ 3
(31) 優先権主張番号	952098		エーエス, 5
(32) 優先日	平成7年5月2日(1995.5.2)	(72) 発明者	サルミネン, ハンヌ
(33) 優先権主張国	フィンランド(FI)		フィンランド国 エフアイエヌ-0640
			0 ボルボー ルオヒッコボルク 6 イ
			ー 9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 LLDPE ポリマー類の製造プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンおよび少量の  $C_3 - C_8$  アルファオレフィン類並びに所望により水素とをエチレン重合触媒のもとでループ・リアクター内でスラリー重合することにより、粒子状であって密度  $910 - 928 \text{ kg/m}^3$  のエチレン共重合体を製造するプロセスであり、前記重合を、反応温度は反応系の臨界温度を越え、かつ樹脂の軟化点温度より低い温度により、そして反応圧は反応系の臨界圧を越える圧力によりプロパン希釈剤中で行い、前記触媒は、アルモキサン化合物で活性化されたメタロセン触媒であることを特徴とするプロセス。

【請求項 2】

前記重合を少なくとも 1 基のループ・リアクター内で連続的に行うことを特徴とする請求項 1 によるプロセス。

【請求項 3】

前記触媒は、一般式  $(C_p)_m R_n M R' O X_p$  を有するメタロセン化合物からなり、この式において、 $C_p$  は置換又は無置換の及び/又は縮合したホモ又はヘテロシクロペンタジエニル基であり、 $R$  は 1 ~ 4 の原子をもち、二つの  $C_p$  環に橋架けした基であり、 $M$  はジルコニウム、ハフニウムまたはチタンのいずれかの金属であり、 $R'$  は  $C_1 - C_2$  ヒドロカルビル又はヒドロカルボキシ基であり、 $X$  はハロゲン原子であり、 $m$  は 1 ~ 3 であり、 $n$  は 0 又は 1 であり、 $o$  は 0 ~ 3 であり、 $p$  は 0 ~ 3 であり、 $n + o + p$  の和は遷移金属  $M$  の酸化状態の価数に一致するものであることを特徴とする請求項 1 乃至 2 によるプロセス。

## 【請求項 4】

前記メタロセン化合物は、ビス（ $n$ -ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウム二塩化物またはビス（インデニル）ジルコニウム二塩化物であることを特徴とする請求項 3 によるプロセス。

## 【請求項 5】

前記触媒が、一般式  $R-(Al(R)-O)_n-AlR_2$  または  $(-Al(R)-O)_m$  を有し、この式で、 $n$  は 1 ~ 40 であり、 $m$  は 3 ~ 40 であり、 $R$  は  $C_1 - C_8$  アルキル基であるアルモキサン化合物により活性化されることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項によるプロセス。

## 【請求項 6】

前記触媒は、多孔質の有機又は無機担体に担持されていることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項によるプロセス。 10

## 【請求項 7】

前記エチレン共重合体が 2 ~ 3 の  $M_w/M_n$  を有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項によるプロセス。

## 【発明の詳細な説明】

発明は、エチレン共重合体、特に、分子量分布が狭く、組成分布が狭い直鎖の低密度ポリエチレン重合体類の製造プロセスに関するものである。

従来の技術は、ポリエチレン製造のプロセスに種々のものを含んでいる。かくて、代表的なプロセスは、気相プロセスとスラリープロセスである。後者のプロセスにおいては、イソブタン、ペンタン、ヘキサン又はいくつかの飽和炭化水素により形成された反応媒体または反応ダイリュエントにおいて重合が行われるのが一般的である。該重合は、昇温された温度においてチーグラ-ナッタ触媒の存在のもとに行われることが多い。得られるポリマー類の分子量に影響を与えるために、該重合においては、モノマーに加えて、水素がモディファイヤーとして多用される。 20

スラリープロセスにおいては、チーグラ-ナッタ触媒で LLDPE マテリアルズを製造することは、代表的なチーグラ-ナッタ触媒により達成される分子量分布とコモノマー分布とが広いためにポリマーの溶解性が高過ぎて仕舞うから困難である。これにより、リアクター操作温度が局限され、さらに触媒の生産性もまた局限される。溶解度が制限されるために LLDPE マテリアルズは、気相リアクターおよび溶液プロセスにおいて商業的に製造されることが普通である。 30

オレフィン重合触媒の分野においての最近の発展には、メタロセン触媒が含まれており、これら触媒は、アルモキサン化合物と共に遷移金属のメタロセン化合物を含む。これらの触媒は、均質なシステム又は、例えば、無機酸化物担体類といった担体にデポジットされるものとして使用されることが示唆されている。このように、これらの触媒は、プロ触媒コンポーネントとしてメタロセン化合物、例えば、ビス（シクロペンタジエニル）チタン・ジアルキルまたはビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム・アルコニル又は、それらの塩化物を、そして、アルモキサンまたはイオン性アクチベーターが一般的であるアクチベーター・コンポーネントを含んでいる。

WO 94 / 21691 は、エチレンと  $C_3 - C_8$  アルファ-オレフィンにメタロセン触媒が存在するスラリー内で重合するプロセスを記載している。この重合は攪拌されたタンクリアクター内で、イソブタン、ペンタンまたは重質アルカンから選択されたアルカン溶媒中で行われるものである。該刊行物は、使用できる重合温度を 70 ~ 100 と述べているが、該刊行物の実施例は、70 の温度ですべて実施されている。 40

また、このプロセスは、バッチプロセスのみに言及するに留まっている。プロセスが連続プロセスとして実施できる記載は、皆無である。

メタロセン触媒は、分子量分布がより一層狭く、すべてのポリマー鎖が等量のコモノマーを有し、均質に分布されることを意味するコモノマー組織がより一層均質であるポリエチレンを製造できる特性を有することが判明している。したがって、これらスラリープロセスにおいて、分子量分布が比較的狭く、組成分布が狭い LLDPE ポリマー類を製造することに適用できると期待されるものである。 30

また、スタンダードのスラリープロセスにおいて、低密度製品を作るためには、ダイリュエントへのポリマーの溶解性のために、やや低い温度が必要であり、これによって、生産能力が低下し、トランジション期間が長くなって、コストがかかることも分かっている。また、スタンダードのスラリープロセスにおける操作により、リアクター温度が高くなると、メタロセン触媒のプロダクティビティが減少することが示されている。この発明によれば、前記温度がさらに高まると、触媒のプロダクティビティを改善できることになることが判明したことは驚くべきことである。

したがって、発明の目的は、エチレンと少量の $C_3-C_8$ アルファオレフィン類とをエチレン重合触媒のもとでスラリーリアクター内で粒子状態で重合することにより、中程度の分子量のポリマーで、直鎖の低密度ポリエチレンのようなエチレン共重合体を製造するプロセスである。この発明のプロセスは、前記重合を80以上の温度においてプロパンダイリュエント中で行い、前記触媒は、アルモキサン化合物で活性化されたメタロセン触媒であることを特徴とする。

より一層高いリアクター温度を使用することにより、前記モノマーの反応性を高め、かくて、リアクターにおけるモノマーの量を減らし、より低い温度における操作に比べてターゲットとする密度が得られるものである。

リアクター温度が高まると、作られたポリマーの分子量は、減少する。これは、リアクターにおけるエチレン濃度を一層濃くすることで補償することができるが、トラディショナルのスラリープロセスにおいては、リアクター内にバブルが発生し、キャビテーションが生ずる形のプロセス問題を惹起させてしまう。発明の好ましい実施例によれば、超臨界条件（ガスと液体との間に相分離が生じない）の使用で、作られる分子量をエチレン濃度によりコントロールする付加的利点を得られる。トラディショナルのスラリープロセスにおいても、リアクターにおけるエチレン濃度により分子量を或る程度コントロールすることができることが判明している。

特に超臨界条件において、ダイリュエントへのポリマーの低い溶解度と比較的低いダイリュエント密度をもつメタロセン触媒で作られた製品のすぐれたポリマー組織により、ポリマーは、極めて良好な沈澱（セツリング）特性を備え、リアクター操作が効率的になる（即ち、リアクターへのダイリュエントフローを最低なものにすることができる）。

重合温度を高くすることで、ダイリュエントへのポリマー溶解度を下げ、高いリアクター温度での低密度プロダクツの製造を可能にする。

上記した利点により、プロパンダイリュエントを使用してのリアクター操作により、操作効率をドラスティックに改善することができる。

重合は、80以上、好ましくは、85以上の温度で行われる。一つの実施例によれば、重合は、ある温度と、ある圧力とにおいて行われ、これらは、エチレン、モノマー、ダイリュエント及びオプションに水素により形成された混合体の相当する臨界温度及び圧力ポイント以上のものである。

発明によるプロセスは、反応媒体としてプロパンを用い、重合リアクターとしてループリアクターを用いる連続スラリープロセスにより実施される。触媒、プロパン、エチレン及びモノマー、さらにオプションに水素をリアクターへ連続供給する。反応混合体を絶えず攪拌するか、または、リアクター内に絶えず循環させ、これによりポリエチレンと炭化水素のスラリーを形成する。

発明の一つの実施例によれば、リアクション混合体の臨界温度以上であるが、該プロダクトの融点または軟化点以下に温度が選択される。したがって、温度は、95～110、好ましくは、96～105の間で選ばれる。

発明は、シングルリアクター操作に限定されるものではない。エチレン濃度によるポリマーの分子量調節は、広範なMWD/バイモダルポリマーの生産を目指す直列の2基または2基以上のリアクターを操作するとき最大限に利用できる。この特定の場合、リアクターの一方でエチレン濃度を極めて高くして高い分子量のフラクションを作り、他方のリアクターでエチレンの濃度を低くし、水素濃度を高くして低い分子量のフラクションを

10

20

30

40

50

作ることができる。

コモノマーを重合に添加して、ポリマー類の密度をコントロールする。発明により使用される適切なコモノマー類は、 $C_3-C_8$ オレフィン類、好ましくは、ブテン又は1-ヘキセンである。

触媒として、メタロセンタイプの触媒が使用される。メタロセン化合物としては、メタロセンであれば、どのような種類、タイプのものも使用できる。かくして、適切なメタロセン化合物は、一般式  $(Cp)_m R_n M R'{}_o X_p$  のものであって、この式において、Cpは、置換されていない又は置換された及び/又は連合融合されたホモ又はヘテロシクロペンタジエニル、Rは、1～4の原子をもち、二つのCpリングをブリッジした基、Mは、グループ4A, 5A又は6A(ハフバード)の遷移金属、R'は、 $C_1-C_2$ ヒドロカルビル又はヒドロカルボキシ基、Xは、ハロゲン原子であり、mは、1～3、nは、0又は1、oは、0～3、pは、0～3であり、 $n+o+p$ の和は、遷移金属Mの酸化状態に一致する。遷移金属は、ジルコニウム、ハフニウムまたはチタンが好ましく、最も好ましいものは、ジルコニウムである。適切なメタロセン化合物の例は、取り分け、ビス(n-ブチ-シクロペンタジエニル)ジルコニウム二塩化物及びビス(インデニル)ジルコニウム二塩化物である。

上記した触媒コンポーネントの重合アクティビティは、アルモキサン化合物のような既知のアクティベーター化合物により増進できる。一つの方法は、メタロセンを含む触媒コンパウンドにアルモキサンコンパウンドを添加することである。この場合、アルモキサンコンパウンドは、含浸方法により添加されることが好ましく、アルモキサンコンパウンドの溶液を触媒コンポーネントに含浸させる。この溶液の量は、メタロセン化合物をすでに含んでいる触媒コンパウンドのフリーのポアの全ヴォリュームを越えないことが好ましい。含浸の後、溶剤を例えば蒸発により除去する。アクティベーターコンパウンド類を施す他の方法は、該コンパウンドをメタロセン含有触媒コンポーネントと共に重合リアクターヘストレートに添加することである。

適切なアクティベーターは、例えば、一般式  $R-(Al(R)-O)_n-AlR_2$  または  $(-Al(R)-O-)_m$  を有し、この式で、nが1～40、mが3～40、Rが $C_1-C_8$ アルキル基であるアルモキサン化合物である。好ましくは、Rは、メチル基である。

発明による方法において使用される担持マテリアルまたはキャリアマテリアルは、無機酸化物又は無機塩のようなポーラスで、実質的に不活性の担持体である。実用される担持体は、周期率表(ハフバード)のグループ2(A)、3(B)又は4の元素の無機酸化物のような微粒子の無機酸化物が好ましく、最も好ましいものは、シリカ、アルミナ又は、これらの誘導体である。単独に、又は、シリカ、アルミナまたはシリカ-アルミナと共に使用できる他の無機酸化物は、酸化マグネシウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、燐酸アルミニウム等である。

本方法に用いられる担持体は、ドライのものが好ましい。一般的に言って、金属酸化物担持体は、メタロセン又はアルモキサンと反応する表面水酸基をも含んでいる。したがって、該担持体を使用の前に脱水化または脱ヒドロキシル化できる。このような処理は、熱処理又は担持体の表面水酸基と、これと接触の試薬との間の反応のいずれかでよい。

発明により使用される好ましい担持マテリアルは、ポーラスのシリカ又はアルミナキャリアである。ポアのヴォリュームは、クリティカルのもではなく、やや広い範囲限界内で変えることができるが、実用上の担持マテリアルにあっては、通常、ポアヴォリュームは、約0.9～3.5 ml/gであることが好ましい。

発明によるプロセスは、従来技術のスラリープロセスを越える幾つかの利点を有する。メタロセン触媒を使用することにより、より一層狭い分子量分布と、より一層均質なコモノマー分布が達成され、これは、LLDPEプロダクツに望ましいものである。プロパンダイリユーメント及び反応混合体のクリティカルポイントを越える重合温度と圧力を使用することによって、触媒の重合活性度は、著しく改善できる。バブル発生のようなプロセッシングプロブレムを起こさない、この発明における高エチレン濃度の使用により、高温度の理由による分子量の低下効果をなくすることができる。さらに分子量は、重合に添加する水素の量を変えることで調節できる。さらに、重合においてコモノマーの量を減らすこと

10

20

30

40

50

で所望の低密度が達成できる。

発明をさらに添付の実施例によりさらに示すもので、該実施例においては、サブクリティカル条件及びスーパークリティカル条件のもとでポリマーにメタロセン触媒が使用された。

#### 実施例 1

##### 触媒調製

4時間にわたり600℃で、か焼したシリカ26.78kgを効率の良い攪拌器を備えた150dm<sup>3</sup>のリアクター内に配置した。MAOとメタロセンとを含むコンプレックス溶液を以下のように調製した：295gのピス（n-ブチル-シクロペンタジエニル）ジルコニウム二塩化物を、乾燥され、脱酸素されたトルエン6.5kgに溶解した。このメタロセン溶液に、トルエン中において30重量%のMAO29.1kgを添加し、混合した。ついで、MAOとメタロセンとを含むこの溶液をシリカに加え、添加後、攪拌を2時間にわたり継続し、其の後、トルエンを蒸発させた。ファイナルの触媒のAlとZrのコンテンツは、それぞれ8.8及び0.12w-%であった。ファイナルの触媒のトルエンコンテンツは、2.4%であった。

10

##### 重合

パドル攪拌器を備えた2dm<sup>3</sup>のステンレススチールのリアクター内で重合を行った。最初に、乾燥し、脱酸素されたプロパン1dm<sup>3</sup>を室温で該リアクターへ導入した。触媒添加後、前記リアクターを所望の温度まで加熱した。ついで、エチレンとヘキセン及びオプショナルに水素を前記リアクターへ同時に供給した。前記リアクターへエチレンを継続供給することによりモノマーと水素の分圧を保った。1時間後、エチレンをベントオフすることで重合を即座に停止させ、前記リアクターを冷却した。

20

##### 実施例 1（比較）

上記した触媒105mgを重合に使用した。重合温度は、70℃、エチレン分圧は、10バールであった。60mlのヘキセンを重合に使用した。1時間後、147gのエチレン-ヘキセンコポリマーが得られた。該ポリマーの分子量は100,000であり、分子量2.65がGPCで測定された。コポリマーの密度は930.8kg/m<sup>3</sup>であった。ポリマーにおけるヘキセンコンテンツは、2.5w-%(FTIR)であった。

##### 実施例 2（比較）

触媒95mgを使用し、重合温度を80℃に上げた点を除き、実施例1におけると同様に重合を行った。88gのエチレン-ヘキセンコポリマーが得られた。ポリマーの密度は、927.7kg/m<sup>3</sup>であった。ポリマーにおけるヘキセンコンテンツは、FTIR測定で2.9w-%であった。

30

##### 実施例 3

触媒263mgを使用し、重合温度を85℃に上げた点を除き、実施例1と同様に重合を行った。エチレン分圧は、5バールであり、20mlのブテンが添加された。反応を52分にわたり進行させた後、MFR<sub>2</sub>1.7、密度926.4のポリマー312gを捕集した。該ポリマーのブテンコンテンツは、2.9w-%であると計測された。

##### 実施例 4

重合温度を90℃に上げた点を除き、実施例3と同様に重合を行った。エチレン分圧は、5バールであり、20mlのブテンが添加された。反応を40分にわたり進行させた後、MFR<sub>2</sub>1.5、密度922.7のポリマー326gを捕集した。該ポリマーのブテンコンテンツは、3.7w-%であると計測された。

40

##### 実施例 5

250mgの触媒を使用し、重合温度を96℃に上げ、エチレン分圧は、たったの5バール、30mlのブテンを添加した点を除き、実施例3と同様に重合を行った。分子量110,000で、MWDが2.50である379gのエチレン-ヘキセンコポリマーが得られた。このポリマーの密度は、925.1kg/m<sup>3</sup>であり、該ポリマーにおけるヘキセンコンテンツは、FTIRでの測定で3.5w-%であった。

前記実施例を下表に示す：

50

実施例	温度	C <sub>2</sub> -分圧	モノマー	活性度	MW	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	密度	モノマー-コンテンツ
	℃	bar	ml	kgPE/g/h	g/mol		kg/m <sup>3</sup>	w-%
1 比較	70	10	60 ヘキセン	1.40	100000	2.65	930.8	2.5
2	80	10	60	0.93	n.a	n.a	927.7	2.9
3	85	5	20 ブテン	1.40	n.a	n.a	926.4	2.9
4	90	5	20 ブテン	2.3	n.a	n.a	922.7	3.7
5	96	5	30 ヘキセン	1.85	110000	2.5	925.1	3.5

これらの実施例は、温度を80℃以上に上昇させると、触媒の活性度が良好になり、低密度になること、そして、重合におけるモノマー-コンテンツが低くてもプロダクトにおいて多いモノマーが達成されることを明白に示す。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 カリオ, カレ  
フィンランド国 エフアイエヌ - 0 7 7 4 0 バンハキラ エル 1 4 エー
- (72)発明者 クヌーティラ, ヒルカ  
フィンランド国 エフアイエヌ - 0 6 4 0 0 ポルボー トルッパリンティエ 4
- (72)発明者 バルモアース, アリ  
フィンランド国 エフアイエヌ - 0 4 2 3 0 ケラバ ハルティアクヤ 4 エフ 1 9

審査官 小出 直也

- (56)参考文献 特開平06 - 192340 (JP, A)  
特開昭63 - 227605 (JP, A)  
特表平06 - 511502 (JP, A)  
特表平05 - 504786 (JP, A)  
国際公開第94 / 021691 (WO, A1)

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