

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4298794号
(P4298794)

(45) 発行日 平成21年7月22日(2009.7.22)

(24) 登録日 平成21年4月24日(2009.4.24)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 4/64 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)C08F 4/64
C08F 10/00

請求項の数 7 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平10-528865
 (86) (22) 出願日 平成9年12月18日(1997.12.18)
 (65) 公表番号 特表2001-507069(P2001-507069A)
 (43) 公表日 平成13年5月29日(2001.5.29)
 (86) 國際出願番号 PCT/US1997/022981
 (87) 國際公開番号 WO1998/028350
 (87) 國際公開日 平成10年7月2日(1998.7.2)
 審査請求日 平成16年12月14日(2004.12.14)
 (31) 優先権主張番号 60/033,687
 (32) 優先日 平成8年12月20日(1996.12.20)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者
 ユニベーション・テクノロジーズ・エルエルシー
 アメリカ合衆国 77056 テキサス州ヒューストン、スイート1950、サンフエリーベ5555
 (74) 代理人
 弁理士 山崎 行造
 (74) 代理人
 弁理士 前直美
 (72) 発明者
 ミュール、マイケル・イー
 アメリカ合衆国、テキサス州 77345
 、キングウッド、リーフィ・アスペン・コート 5902

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高活性メタロセン重合法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

気相又はスラリー重合条件下に、

a) エチレン

b) 1種以上のコモノマー、及び

c) タルク、無機酸化物、無機塩化物、及び樹脂状支持体からなる群より選択する支持体物質と、第4族の未架橋のビスシクロペンタジエニルメタロセンを活性化することによって形成された触媒錯体を含むメタロセン触媒系であって、前記未架橋のビスシクロペンタジエニルメタロセンが未置換のインデニル配位子及び未置換の单環式シクロペンタジエニル配位子を有するメタロセン触媒系、

を接触させることを含む重合方法。

【請求項2】

エチレン、1種以上のコモノマー、及び前記メタロセン触媒系を接触させることを含む請求項1の方法であって、前記方法が、コモノマーのエチレンに対する比率を調節して約0.925g/ccより高い密度を有するポリマーを製造することを更に含む、方法。

【請求項3】

エチレン、1種以上のコモノマー、及び前記メタロセン触媒系を接触させることを含む請求項1の方法であって、前記方法が、コモノマーのエチレンに対する比率を調節して約0.865乃至約0.925g/ccの範囲内の密度を有するポリマーを製造することをさらに含む、方法。

【請求項 4】

前記重合条件が気相条件である、請求項 2 の方法。

【請求項 5】

前記重合条件がスラリー条件である、請求項 2 の方法。

【請求項 6】

コモノマーを前記エチレン及び前記メタロセン触媒系と接触させない、請求項 1 の方法。

【請求項 7】

前記 1 種以上のコモノマーが オレフィンを含む、請求項 1 の方法。

【発明の詳細な説明】**発明の分野**

10

本発明は、特定の担持されたビスシクロペンタジエニルメタロセンを使用するエチレンポリマーの重合方法に関する。

発明の背景

メタロセン触媒による重合方法は本技術分野においてよく知られている。そのような方法は、オレフィン性不飽和オレフィンの重合のためにメタロセン化合物を使用する触媒系を使用する。メタロセン化合物は、遷移金属のシクロペンタジエニル誘導体として得られる有機金属配位化合物として定義される。単一の重合反応器内で複数のメタロセンを使用する方法も知られている。架橋及び未架橋のビスシクロペンタジエニル第 4 族金属化合物は特に代表的であり、担持された触媒の使用が典型的である気相重合又はスラリー重合用に多くのものが有用であると言われている。

20

例えば、米国特許第 4,808,561 号には、メタロセン触媒の存在下の、エチレン及びその他のオレフィンの重合方法、そして特にエチレンのホモポリマー及びエチレンとより高級なアルファ - オレフィン及び / 又はジオレフィン及び / 又は環式オレフィンのコポリマーの重合方法が記載されている。

欧洲特許第 0 659773 号には、少なくとも 1 種の架橋したメタロセン触媒、及び所望により 1 種以上の第 2 の触媒（これは未架橋のメタロセン触媒でもよい）を使用するポリエチレンの気相製造方法が記載されている。実施例 6 ° 及び 7 ° においては、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドを使用して、それぞれ 0.928 及び 0.920 の密度、それぞれ 47 及び 37 の MFR を有するポリマーを製造した。

30

米国特許第 5,324,801 号には、中心の金属原子と共にサンドウィッチ型化合物を形成することができる单核又は多核炭化水素基を有する特定のメタロセンを使用する環式オレフィンコポリマーの調製方法が記載されている。单核又は多核炭化水素基は、單一原子又は多原子架橋基によって結合される。

欧洲特許第 0 619325 号には、特に、同じ遷移金属を含み、遷移金属のモノ、ジ、及びトリ - シクロペンタジエニル及び置換シクロペンタジエニルから選択される少なくとも 2 種類のメタロセンを含む触媒系（ここでメタロセンの少なくとも 1 つは架橋されており、少なくとも 1 つは未架橋である）を使用してマルチモーダル（multimodal）又は少なくともバイモーダル（bimodal）な分子量分布を有するポリオレフィンの調製が記載されている。未架橋のメタロセンがビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドであるのが好ましい。第 1 表には、38 より大きい HLM_1 / M_1^2 比率と 0.9408 乃至 0.9521 の範囲内の密度を有するエチレンポリマーが報告されている。662 乃至 1126 g / g · h の範囲内の活性が報告されている。

40

米国特許第 5,405,922 号には、凝縮モード（condensed mode）で運転される気相流動床重合反応器中においてメタロセンを使用するオレフィンの重合のための気相重合方法が記載されている。第 1 ~ 4 表には、0.9168 乃至 0.9222 g / cc の範囲内の密度を有するエチレンポリマーが報告されている。

PCT 国際公開パンフレット WO 95/12622 号は、実施例 1 ~ 7 及び第 1 表中において、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド又はビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドを使用する触媒に関して重合の結果を報告している。

50

メタロセン触媒を使用するエチレン重合方法は本技術分野においてよく知られているが、これらの方針については特定の問題が残っている。メタロセンは、遷移金属ハロゲン化物重合触媒と比較して、高価な材料である。メタロセン触媒の生産性が低すぎる場合、その方法は経済的ではないだろう。メタロセン触媒を使用する方法が中密度エチレン / - オレフィンコポリマー (M D P E) 、又は高密度エチレン / - オレフィンコポリマー及びホモポリマー (H D P E) のような比較的高密度のエチレンポリマーを製造するために使用されるとき、この問題はさらに悪化する。なぜならば、メタロセン触媒は、他の触媒と同様に、低密度条件と比較して H D P E 又は M D P E 重合条件下においては一般に比較的低い触媒の生産性を示すからである。M D P E 又は H D P E 重合条件下における活性損失の大きさは、従来的チーグラー - ナッタ触媒と比較して、メタロセン触媒のほうがさらに厳しい。

さらに、低い生産性のメタロセンプロセスは、他の低い生産性のプロセスと同様に、低い操作性の問題にも悩んでいる可能性がある。気相及びスラリー相法のような粒子形態の重合方法においては、比較的低い触媒の生産性は一般に低減された平均粒度 (A P S) と比較的高い微粉濃度をもたらす。微粉は流動床気相反応器の循環ガスのループ中に容易に運び込まれ、その場合微粉は循環ガス冷却器及び反応器のディストリビュータープレートを汚して、それによって有効な反応器の冷却と床の流動化を抑制する可能性がある。微粉の濃度が過度になった場合、反応器は操作不能になり停止と清浄化を必要とし、それによって生産性の損失とコストの上昇をもたらす可能性がある。

気相法を使用して H D P E を製造するとき、高い微粉濃度は特に問題である。触媒の生産性がより低密度のプロセスにおける生産性に匹敵する場合でさえ、H D P E は、より低密度のポリマーと比較して、一般により多くの微粉を含む。H D P E を製造するために使用される触媒が、H D P E 条件下において低い生産性を示す場合、この問題は悪化する。従って、簡単で安価なメタロセンを使用し、比較的高い生産性で運転される（特に、H D P E の生産中に比較的高い生産性で運転される）メタロセン触媒を使用するエチレン重合方法に対する要望が依然として存在する。

さらに、特定の密度のエチレン / - オレフィンコポリマーを製造するためにスラリー法及び気相法を使用する場合、優れた - オレフィンの組込みを示す触媒を使用するのが望ましい。優れた - オレフィンの組込みを示す触媒は、エチレンの与えられた反応器濃度に対して、特定のポリマー密度を達成するためにプロセス中に存在することが必要とされる - オレフィンの量が比較的少ないと必要とする。例えば、組み込みの高い触媒は、 - オレフィン / エチレン反応体の低い比率で低密度のポリエチレンを製造することができる。これは有利である。なぜならば、より高い濃度の - オレフィンはポリマー粒子中に溶解したより高い濃度の - オレフィンを生じさせ、これは粒子を粘着性にし、凝集、チャンク (chunk) の形成、及び汚れを起こりやすくするからである。約 0.915 g / c c より低い密度を有するポリマーが製造されるとき、この問題は特に深刻になる。例えば米国特許第 5,462,999 号及び第 5,405,922 号に記載されているような、凝縮モードで運転される気相法については、特定のポリマー密度を達成するために必要な - オレフィンの濃度を最小化することが特に望ましい。より少ない - オレフィンを使用する能力は凝縮モードの運転において使用されるべき凝縮された液体のより高い濃度を可能にし、このことは次により高い生産速度を可能にする。従って、できるだけ低濃度の - オレフィンコモノマーを使用して特定密度のポリマーを製造するメタロセン触媒によるエチレン重合方法に対する要望が依然として存在する。

最後に、上述の要望を満足させ、同時に、メタロセン触媒によって製造された生成物に期待される有利な特性、特に、H L M I / M I の低い比率によって示される狭い分子量分布を有する生成物を提供する、メタロセン触媒によるエチレン重合方法を有することは非常に望ましいであろう。

発明の概要

本発明は、気相又はスラリー重合条件下に、エチレン；所望により、1種以上のコモノマー；及びメタロセン又はモノ - メタロセン触媒系を接触させることを含む重合方法であつ

10

20

30

40

50

て、当該触媒系が支持体物質及び第3、4、5、又は6族ビスシクロペンタジエニルメタロセンを活性化することによって形成された触媒錯体を含み、前記ビスシクロペンタジエニルメタロセンが1つの縮合環シクロペンタジエニル配位子、好ましくはインデニル、及びモノ-シクロペンタジエニル配位子を有する方法を含む。好ましい態様において、ビスシクロペンタジエニルメタロセンは架橋されていない。工業的な実施に対する利点は、ビスシクロペンタジエニルメタロセン化合物の製造の容易さと低いコスト、及び驚くべきことにそれに関する安定な、汚れの無い反応器条件中における商業的に可能性のある重合活性水準の両方である。さらに、本発明の方法のポリマーは、MIRの低い値によって示される狭い分子量分布を有する。好ましい態様においては、本発明の方法は、約0.925g/ccより高い密度を有するポリマーを製造するために重合プロセス中においてコモノマーのエチレンに対する比率を調節することをさらに含む。

発明の詳細な説明

本特許の明細書中において、元素の族に対する言及は、Chemical and Engineering News, 63(5)27, (1985)に記載されているような、元素の周期表の新しいIUPAC命名法に従って行われる。この申し合わせの下では、族は1乃至18の番号が付けられている。

本発明によれば、特にMDPE及びHDPE重合条件下に、予想外に高い触媒の生産性を示し、そして予想外に良好なコモノマーの組込みを示し、かつ同時に狭い分子量分布を有する生成物を提供するエチレンの重合又は共重合方法が提供される。

1つの態様において、本発明の方法は、気相又はスラリー重合条件下にa)エチレン；b)所望により、1種以上のコモノマー；及びc)i)支持体物質及びii)第3、4、5、又は6族ビスシクロペンタジエニルメタロセンを活性化することによって形成された触媒錯体を含むメタロセン触媒系であって、前記ビスシクロペンタジエニルメタロセンが未置換の又は置換された縮合環シクロペンタジエニル配位子及び未置換の又は置換された単環式シクロペンタジエニル配位子を有するメタロセン触媒系、を接触させることを含む。

もう1つの態様において、本発明の方法は、気相又はスラリー重合条件下に、a)エチレン；b)所望により、1種以上のコモノマー；及びc)i)支持体物質及びii)第3、4、5、又は6族ビスシクロペンタジエニルメタロセンを活性化することによって形成された触媒錯体を含むモノ-メタロセン触媒系であって、前記ビスシクロペンタジエニルメタロセンが未置換の又は置換された縮合環シクロペンタジエニル配位子及び未置換の又は置換された単環式シクロペンタジエニル配位子を有するモノ-メタロセン触媒系、を接触させることを含む。

その他の態様においては、本発明の方法は、共重合に関し、そしてエチレン、1種以上のコモノマー、及びメタロセン又はモノ-メタロセン触媒を接触させることを含む。もう1つの態様においては、重合条件は気相条件である。さらに別の態様においては、重合条件はスラリー条件である。さらに別の態様においては、ビスシクロペンタジエニルメタロセンは、未置換の又は置換された縮合環シクロペンタジエニル配位子及び未置換の又は置換された単環式シクロペンタジエニル配位子を有する第4族メタロセンである。好ましい態様においては、ビスシクロペンタジエニルメタロセンは、未置換の又は置換されたインデニル基及び未置換の又は置換されたシクロペンタジエニル基を有する第4族メタロセンである。

本明細書中において定義される「モノ-メタロセン触媒系」は、「メタロセン触媒系」とは区別され、重合プロセス中に存在する触媒錯体の全てが1種以上の活性剤と実質的に单一のメタロセンとの反応によって形成されたものである触媒系を意味する。「実質的に单一のメタロセン」という用語は、メタロセンが100%純粋であることを必要としないことを意味し、15モル%までの1種以上の異なるメタロセンを含んでもよく、1種以上の異なるメタロセンは別個に合成され添加されたものでよく、又は使用された合成機構の副生成物として形成されてもよい。本明細書中において、同じ実験式を有する異性体であるメタロセンは同じメタロセンであると考える。モノ-メタロセン触媒系は、任意の数と量で、その他の非メタロセン種又は、例えば、静電防止剤又はその他の改質剤のような、補助剤を含むことができる。

10

20

30

40

50

本明細書中において使用される「メタロセン触媒系」という用語は、メタロセンの数と量に関して制限なしに、1種以上のメタロセンによって形成された触媒錯体を含むことができる触媒系を意味する。

本発明の方法の第3、4、5、又は6族メタロセンは、シクロペントジエニル含有配位子として、いずれも中心の第3、4、5、又は6族金属にパイ結合した、1)未置換の又は置換された単環式シクロペントジエニル配位子、及び2)未置換の又は置換された縮合環シクロペントジエニル配位子を有するビスシクロペントジエニルメタロセンのクラスを構成する。「縮合環シクロペントジエニル配位子」という用語は、複数の環を含む縮合環系であって、それらの環の少なくとも1つがシクロペントジエニル環に結合した少なくとも1つのその他の環を有するシクロペントジエニル環であるものを意味する。本明細書中において「縮合」という用語は、ある1つの環が少なくとも1つのその他の環と1つ以上の辺を共有していることを示すために使用される。その他の環(1つ又は複数)は多くの様式でシクロペントジエニル環に縮合することができる。最も一般的には、その他の環はオルト縮合様式(ortho-fused mode)でシクロペントジエニル環に結合し、その場合シクロペントジエニル環の2つの隣接する炭素原子はその他の環の員である原子に各々結合している。その他の環は単一の環又は複数の環を含むことができ、それらの環は全て独立して本質的に脂肪族又は芳香族でよい。本明細書及び添付の請求の範囲中において、「シクロペントジエニル環」という用語は、5個の炭素原子を有する5員環、又は1つ以上の炭素原子を置換する1つ以上の第14及び15族からの非炭素原子を含み、残りが炭素である5員環を含む。同様に、非炭素ヘテロ原子は、シクロペントジエニル配位子を含む縮合環系のシクロペントジエニル環に縮合したか又は結合した任意の環において1つ以上の炭素原子を置換することができる。

「単環式シクロペントジエニル配位子」という用語は、単一の環のみを有する置換されたか又は未置換のシクロペントジエニル配位子、即ち、縮合したその他の環を有していない5員環のシクロペントジエニル環そのものを意味し、そして1つ以上の第14及び15族からの非炭素原子が5員環中の1つ以上の炭素原子を置換している5員環も含むものと理解される。

本発明のメタロセンは、架橋されていても架橋されていなくてもよい。未架橋のメタロセンは、2つのパイ結合したシクロペントジエニル含有配位子が架橋基によって結合されていないものであり、各々のパイ結合したシクロペントジエニル環は、金属原子から切り離されると、別々の異なる分子になるか又は別々の異なる分子中に含まれることになるだろう。逆に、架橋されたメタロセンは、2つのパイ結合したシクロペントジエニル含有配位子が架橋基によって結合されているものであり、各々のパイ結合したシクロペントジエニル環は、金属原子から切り離されると、单一の分子中に含まれるだろう。本明細書及び添付の請求の範囲中において、本発明の方法の架橋されていないメタロセンは、特に、「未架橋の」ビスシクロペントジエニルメタロセンとして識別される。本発明の方法のメタロセンが、本明細書及び添付の請求の範囲中において、架橋基の存在又は不存在に言及すること無く「ビスシクロペントジエニルメタロセン」と呼ばれた場合、そのようなメタロセンは本明細書中で定義した架橋されたメタロセンと未架橋のメタロセンの両方を含むものとして理解されるだろう。

本発明の架橋されたメタロセンの架橋基は、上述のパイ結合したシクロペントジエニル含有配位子を結合するように働く原子又は分子の任意の基でよい。本技術分野において一般的に使用されているものは満足のいくものであり、例えば、ジアルキル、アルキルアリール、又はジアリール珪素基又はジアルキル、アルキルアリール、又はジアリールゲルマニウム基、アルキル及び/又はアリールホスフィン基又はアルキル及び/又はアリールアミン基；又はメチレン、エチレン、プロピリデンなどのような置換又は未置換のヒドロカルビル基を含み、これらも1乃至20個の炭素原子を有するアルキル及びアリール基、及びシリル基から選択される置換基で置換されてもよい。本明細書中において、パイ結合したシクロペントジエニル含有配位子を結合する基は架橋基であり、架橋されたメタロセン中の架橋基は置換基と見なされず、以下で定義するような「置換された」配位子を生じない

10

20

30

40

50

。従って、架橋基はシクロペニタジエニル含有配位子上の水素基の置換を必要とするかもしれないが、架橋されたメタロセンは未置換でもあり得る。

本明細書中及び請求の範囲中において使用される「置換された」という用語は、シクロペニタジエニル含有配位子のいずれかの環の上の1つ以上の水素基が1つ以上の非水素基で、非水素基は側鎖状の環を有することができるが、非水素基が環を形成しないように置換されることを意味する。例えば、テトラヒドロインデニルを形成するようなシクロペニタジエニド基上の2つの水素基の4炭素の2価の基 - (CH₂ - CH₂ - CH₂ - CH₂) - による置換は、本明細書中において定義される置換された配位子を生じず、その代わりに未置換の縮合環シクロペニタジエニル配位子を形成する。一方、シクロペニタジエニド基上の1つ以上の水素基のシクロヘキシル基による置換は置換された配位子を生じる。「1つ以上の水素基の置換」という用語が、シクロペニタジエニル含有配位子上の水素基の直接的な置換（そのように行われるかもしれないが）を必要としないことは、当業者には理解されるだろう。例えば、置換された縮合環シクロペニタジエニル及び単環式シクロペニタジエニル配位子を調製するために使用される出発材料は、水素基の直接的な置換によって、又はそれら自身も置換された出発材料から調製されることによって、非水素基で既に置換されていてもよい。

置換基は、独立に、そしてシクロペニタジエニル含有配位子上の置換可能な水素の数によって課される制限を除いて数に関するいかなる制限も伴わずに、選択される。本発明の配位子用の適する置換基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルのようなC₁ - C₂₀線状及び枝分れアルキル基、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニルシクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロデシル、シクロドデシル、イソプロピルドデシル、アダマンチル、ノルボルニル、トリシクロ[5.2.1.0]デシルのようなC₁ - C₂₀ヒドロカルビル置換及び未置換の環式脂肪族及び多環式脂肪族基を含むC₁ - C₂₀ヒドロカルビル基；フェニル、メチルフェニル、トリメチルフェニル、シクロヘキシルフェニル、ナフチル、ブチルフェニル、ブチルジメチルフェニルを含むC₁ - C₂₀ヒドロカルビル置換及び未置換のアリール基；ベンジル、N,N-ジメチルアミノベンジル、N,N-ジメチルアミノメチル、メトキシメチル、ジフェニルホスフィノメチル、フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、フルオロメチル、シアノエチルを含むC₁ - C₂₀置換ヒドロカルビル基；トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、ペルフルオロフェニル、クロロジフルオロメチル、クロロテトラフルオロフェニル、ブロモテトラフルオロフェニル、ヨードテトラフルオロフェニルを含むC₁ - C₂₀線状及び枝分れハロカルビル基；メチルテトラフルオロフェニル、N,N-ジメチルジフルオロメチル、メトキシペルフルオロエチルのようなC₁ - C₂₀置換ハロカルビル基；トリメチルシリル、トリメチルゲルミル、トリフェニルシリル、トリフェニルゲルミルを含むC₁ - C₂₀ヒドロカルビル置換有機メタロイド基；トリス(トリフルオロメチル)シリル、トリス(トリフルオロメチル)ゲルミル、トリス(ペルフルオロフェニル)シリル、トリス(ペルフルオロフェニル)ゲルミルを含むC₁ - C₂₀ハロカルビル置換有機メタロイド基；ジメチルボラニル、ジフェニルボラニルを含むC₁ - C₂₀ヒドロカルビル置換硼素基；N,N-ジメチルアミノ、ジフェニルアミノ、ジフェニルホスフィノ、ジメチルホスフィノを含むC₁ - C₂₀ヒドロカルビル置換ブニクトゲン基；メトキシ、エトキシ、ブトキシ、フェノキシ、メチルチオ、エチルチオ、フェニルチオを含むC₁ - C₂₀ヒドロカルビル置換カルコゲン基、及びフルオロ、クロロ、ブロモ、及びヨードを含むハロゲン基である。

シクロペニタジエニル含有配位子ではない本発明のメタロセンの配位子は、独立して選択され、そして遷移金属原子と錯体を形成することが本技術分野において知られている任意のものでよい。それらは單原子又は多原子、又はその両方でよく、例えば、ヒドリド又はハリド、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルのようなC₁ - C₂₀線状及び枝分れアルキル基、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペニチル、シクロヘキシル、フェニルシクロヘキシル、メチルシクロヘ

10

20

30

40

50

キシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロデシル、シクロドデシル、イソプロピルドデシル、アダマンチル、ノルボルニル、トリシクロ[5.2.1.0]デシルのようなC₁ - C₂₀ヒドロカルビル置換及び未置換の環式脂肪族及び多環式脂肪族基、フェニル、メチルフェニル、トリメチルフェニル、シクロヘキシルフェニル、ブチルフェニル、ブチルジメチルフェニルを含むC₁ - C₂₀ヒドロカルビル置換及び未置換のアリール基を含むC₁ - C₂₀ヒドロカルビル基；ベンジル、N,N-ジメチルアミノベンジル、N,N-ジメチルアミノメチル、メトキシヘキシル、ジフェニルホスフィノデシル、フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、フルオロメチルを含むC₁ - C₂₀置換ヒドロカルビル基；トリメチルシリル、トリメチルゲルミル、トリフェニルシリル、トリフェニルゲルミルを含むC₁ - C₂₀ヒドロカルビル置換有機メタロイド基；トリス(トリフルオロメチル)シリル、トリス(トリフルオロメチル)ゲルミル、トリス(ペルフルオロフェニル)シリル、トリス(ペルフルオロフェニル)ゲルミルを含むC₁ - C₂₀ハロカルビル置換有機メタロイド基などのような1価のアニオン性配位子を含む。

本発明の方法のメタロセンは、本技術分野においてよく知られている合成方法と縮合環及び単環式シクロペンタジエニル配位子を使用して製造することができる。例えば、置換された又は未置換のシクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、及びフルオレニル配位子、及びそれらの各々の製造方法は公知である。好ましい縮合環シクロペンタジエニル配位子は、インデニル及びフルオレニルである。好ましい単環式シクロペンタジエニル配位子は、シクロペンタジエニド基そのものである。シクロペンタジエニル含有配位子をメタロセンに組み入れる方法も本技術分野においてよく知られており、例えば、シクロペンタジエニル含有配位子をアルカリ金属アルキルと反応させてそのアルカリ金属錯体を形成させ、その後アルカリ金属錯体を遷移金属化合物と反応させて1つ以上のシクロペンタジエニル含有基を遷移金属に移すことを含む。

本発明のビスシクロペンタジエニルメタロセンの非限定的な例は、以下のものを含む：

(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、
(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジプロミド、
(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジヨージド、
(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジメチル、
(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジエチル、
(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジプロピル、
(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジブチル、
(シクロペンタジエニル)(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
(シクロペンタジエニル)(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジプロミド、
(シクロペンタジエニル)(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジヨージド、
(シクロペンタジエニル)(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、
(シクロペンタジエニル)(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジエチル、
(シクロペンタジエニル)(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジプロピル、
(シクロペンタジエニル)(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジブチル、
(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジプロミド、
(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジヨージド、
(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、
(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジエチル、
(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジプロピル、
(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジブチル、
(n-ブチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、
(n-ブチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジプロミド、
(n-ブチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジヨージド、
(n-ブチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジメチル、
(n-ブチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジエチル、

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

(ペントメチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ハフニウムジエチル、
 (ペントメチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ハフニウムジプロピル、
 (ペントメチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ハフニウムジブチル、
 (ペントメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジヨージド、
 (ペントメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジメチル、
 (ペントメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジエチル、
 (ペントメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジブチル、
 ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジプロミド、
 ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジヨージド、
 ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジメチル、
 ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジエチル、
 ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジプロピル、
 ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジブチル、
 ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (テトラヒドロインデニル) ジルコニウム
 ジクロリド、
 ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジプロミド、
 ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (テトラヒドロインデニル) ジルコニウム
 ジヨージド、
 ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (テトラヒドロインデニル) ジルコニウム
 ジメチル、
 ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (テトラヒドロインデニル) ジルコニウム
 ジエチル、
 ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (テトラヒドロインデニル) ジルコニウム
 ジブチル、
 イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジ
 ブチル、
 イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
 イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジプロミド、
 イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジヨージド、
 イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジメチル、
 イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジエチル、
 イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジブチル、
 イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジプロピル、
 及び
 イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジブチル。
 特に好ましい態様において、本発明の方法は、気相又はスラリー重合条件下に、a) エチ
 レン；b) 所望により、1種以上のコモノマー；及びc) i) 支持体物質及びii) 第3、4
 、5、又は6族の未架橋のビスシクロペンタジエニルメタロセンを活性化することによ
 って形成された触媒錯体を含むメタロセン触媒系であって、前記未架橋のビスシクロペ
 イルメタロセンが未置換の又は置換された縮合環シクロペンタジエニル配位子及び未
 置換の又は置換された単環式シクロペンタジエニル配位子を有するメタロセン触媒系、を
 接触させることを含む。未架橋のビスシクロペンタジエニルメタロセンは、第4族の未架
 橋のビスシクロペンタジエニルメタロセンであるのが好ましい。メタロセンが第4族の未
 架橋のビスシクロペンタジエニルメタロセンであり、未置換の又は置換された縮合環シ
 クロペンタジエニル配位子が未置換の又は置換されたインデニル又はフルオレニルであり、
 そして未置換の又は置換された単環式シクロペンタジエニル配位子が未置換の又は置換さ
 れたシクロペンタジエニルであるのがより好ましい。未架橋のビスシクロペンタジエニル
 メタロセンが、置換された又は未置換のインデニル基と未置換の又は置換された単環式シ
 クロペンタジエニル配位子を含む第4族の未架橋のビスシクロペンタジエニルメタロセン
 10
 20
 30
 40
 50

であるのがさらに好ましい。未架橋の第4族ビスシクロペンタジエニルメタロセンが、(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(インデニル)チタニウムジクロリド、又は(シクロペンタジエニル)(インデニル)ハフニウムジクロリドであるのがさらに好ましい。未架橋の第4族ビスシクロペンタジエニルメタロセンが、(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリドであるのが最も好ましい。

本発明の方法は、第3、4、5、又は6族のビスシクロペンタジエニルメタロセンを活性化することによって形成された触媒錯体を使用する。本明細書中において使用されるとき、「触媒錯体」という用語は、オレフィンを重合することができる任意の種を意味する。

「活性化」は、触媒錯体が形成されるようにメタロセンと活性剤を接触させるプロセス又は作用を意味する。本発明の第3、4、5、又は6族のビスシクロペンタジエニルメタロセンは、従来的な活性化方法を使用して活性化することができ、そのような活性化方法は、具体的には、活性剤としてのアルキルアルモキサン化合物、及び、窒素含有塩、カルベニウム、シリリウム、又はホスホニウム塩、金属塩及び中性ルイス酸化合物のようなアリール置換硼素化合物によって代表されるもののようなイオン化活性剤の使用を含む。各々の方法は、メタロセンの技術分野において多くの文献中に記載されている。イオン化活性剤化合物による活性化の前の、メタロセンハリド化合物をヒドリド又はアルキル基含有化合物へ転化するためのアルキルアルミニウム又はその他のアルキル金属アルキル化剤の使用のような関連する活性化方法は、本発明に従って適しているだろう。例えば、イオン化活性剤化合物を、イオン化活性剤に対して反応性の配位子を含まないメタロセンハリドと共に使用する場合、そのようなメタロセンをアルキル化剤で処理してイオン化活性剤に対して反応性の配位子を組み入れることができること、及びこの工程はこれらの環境中でイオン性活性化によって触媒錯体を形成するのに必要な工程の1つであることは、当業者には理解されるだろう。

1つの態様において、本発明のメタロセン触媒系は、改善された加工及び特性を可能にする広げられたか、バイモーダルであるか、又はマルチモーダルなMWDのポリマーを達成するために、1種以上の追加の異なるメタロセン、又はその他のクラスのオレフィン重合触媒、例えば、遷移金属ハロゲン化物に基づく公知のチーグラー-ナッタ触媒を含むことができる。また、本発明のメタロセンと狭いMWDと低いMIRは可能であるが比較的低いコモノマー組み込み能力を有するその他のメタロセンとの併用は狭いMWDと広げられた組成分布 (composition distribution) (CD) を有するポリマーを生成する。従って、1つの態様において、本発明の方法のメタロセン触媒系は、2つのメタロセンから誘導された触媒錯体を含むことができる。好ましいそのような態様において、本発明の方法のメタロセン触媒系は、一般式：



のメタロセンを活性化することによって形成された触媒錯体をさらに含み、式中：

Mは第4族金属であり；

(C₅H_{5-x}R_x)及び(C₅H_{5-y}R_y)は、独立して、5個の炭素原子を含み0乃至5個のR基で置換されたシクロペンタジエニル環であり；

xは置換の程度を表し、0乃至5であり、yは置換の程度を表し、0乃至5であり、そしてx+yは4、5、6、7、又は8に等しく；

各々のR置換基は、独立して、C₁-C₂₀ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロカルビル、又は置換ハロカルビル、ヒドロカルビル置換有機メタロイド、ハロカルビル置換有機メタロイド基、二置換硼素、二置換ブニクトゲン、置換カルコゲン、又はハロゲンである基であるか、或いは2つの隣接するR基は一緒になってC₄乃至C₃₀の環を形成して飽和又は不飽和の多環式シクロペンタジエニル配位子を与え；及び

Qは、独立して、ヒドリド基、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、ハロカルビル基、置換ハロカルビル基、及びヒドロカルビル-及びハロカルビル-置換有機メタロイド基、アニオン性1価配位子、ハロゲン、アルコキシド基、アリールオキシド基、アミド基、ホスフィド基、又はそれらの組み合わせであり、或いは2つのQは一緒になって金属原

10

20

30

40

50

子に結合して、約3乃至約20個の炭素原子を含む金属含有環(metallacycle)を形成するか又はアルキリデンを形成する。

直ぐ上に記載した様に従う2つのメタロセンから誘導された触媒錯体を含む好ましいメタロセン触媒系は、(シクロペンタジエニル)(インデニル)ZrCl₂と組み合わされた(Me₅Cp)(n-PrCp)ZrCl₂又はビス(1,3-メチル-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドの使用を含む。

本発明による触媒は、不均一触媒が典型的に使用される公知の気相又はスラリー共重合法において使用するのに特に適している。本発明の不均一触媒は典型的には不活性支持体粒子上に担持され、これらは、無機塩化物又は無機耐火性酸化物のような無機固体材料又はポリマー材料から形成することができ、その後気相法又は液相法において使用され、そこで1種以上のモノマーが担持触媒と接触させられる。背景的技術の教示及び説明は米国特許のプラクティスの目的のために引用によって組み入れられ、本発明のメタロセン又はモノ-メタロセン触媒系に関して有用なプロセス条件及び反応体に特有のものである。

本発明の不均一プロセスにおける掃去剤化合物としての有機金属化合物の使用も適している。トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、メチルアルモキサン、及びイソブチルアルモキサンのようなアルキルアルミニウム化合物は本技術分野においてよく知られている。掃去剤の量が存在する外来の不純物の量を超える場合の活性の低下、起り得る連鎖移動機構、及び有害な汚れを防ぐために、条件が許すならば、掃去剤の使用は最小化されるかまたは全く避けられるべきである。

適する気相法は、米国特許第4,543,399号、第4,588,790号、第5,028,670号、第5,352,749号、第5,382,638号、第5,405,922号、第5,422,999号、第5,436,304号、第5,453,471号、及び第5,463,999号、及び国際出願WO 94/28032、WO 95/07942、及びWO 96/00245に説明されている。各々が米国特許のプラクティスの目的のために引用によって組み入れられている。典型的には、これらの方法は、約100乃至150、好ましくは約40乃至120の温度、約7000kPaまで、典型的には約690kPa乃至2415kPaの圧力で行われる。流動床又は攪拌床及び流動化媒体としての再循環流れを使用する連続式プロセスが好ましい。

本発明のモノ-メタロセン触媒系の不動化されたメタロセンを使用することができるスラリー重合法は、典型的には、重合媒体がプロピレンのような液体モノマーであるか又は炭化水素溶媒又は希釀剤、好適には、プロパン、ブタン、イソブタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、その他のような脂肪族パラフィン、又はトルエンのような芳香族でよいものとして記載される。重合温度は低いと考えられる温度、例えば、50未満、好ましくは0~30でよく、或いは約150まで、好ましくは50乃至約120までのようなより高い範囲でもよく、或いは示される終点の間の任意の範囲でよい。圧力は約100から約700psi(0.76~4.8MPa)まで変化することができる。追加の説明は、米国特許第5,274,056号及び第4,182,810号、及びWO 94/21962に与えられており、これらは米国特許のプラクティスの目的のために引用によって組み入れられている。

本発明の重合方法は、所望により1種以上のコモノマーを使用してコポリマーを形成することができる。コモノマーは重合プロセスに供給され、従って、成長中のポリマー鎖中に組み入れられてエチレンの結晶性を混乱させ、それによってポリマーの特性を改質する。よく知られているように、コモノマーがプロセスに供給されるとき、コモノマーのエチレンに対する比率が確立され、そしてエチレンに対してより多くのコモノマーが供給されると、この比率はより高くなり、より多くのコモノマーがポリマー中に組み入れられ、その結果、ポリマーの結晶度と密度が低下する。ポリマーの密度はポリマーの結晶度の直接的な目安であり、本技術分野において公知の標準化された方法を使用して測定することができる。従って、重合プロセスに供給されるコモノマーとエチレンの相対量を制御することによって、製造されるポリマーの密度を所望の水準に調節することができる。

本発明の方法において、供給されたコモノマーは、ポリマーの密度を、コモノマーの不存

10

20

30

40

50

在下に調製された対応するエチレンホモポリマーにおいて観察される密度より低く下げる働きをする。コモノマーのエチレンに対する比率が高ければ高いほどより低い密度のポリマーが製造され、当業者は所定の密度を達成するために必要なコモノマーのエチレンに対する比率を容易に決定することができる。例えば、連続式又は半連続式のエチレン重合操作の間に、典型的には、製造されるポリマーがプロセスから取り出される時にポリマーのサンプルを採取し、必要であればサンプルを乾燥させ、そして例えばASTM D1505に記載されている方法のような公知の方法に従ってサンプルの密度を測定することによって、製造中のポリマーの密度は規則的に測定される。経時的なポリマーサンプルの密度の傾向に注目することによって、より多いか又は少ないコモノマーをプロセスに供給することができ、それによって、所望の密度を有するポリマーを製造するためにプロセス中のコモノマーのエチレンに対する比率を調節することができる。同様な方法は回分式重合プロセスにおいても使用され、その場合、コモノマーのエチレンに対する様々な異なる比率が重合試験の始まり付近においてプロセス中で典型的に確立され、そして、必要であれば、得られた密度の結果に従って次の試験において上向き又は下向きに調節される。コモノマーのエチレンに対する比率は、本技術分野においてよく知られている技術と装置、例えば、オンラインガスクロマトグラフィーを使用して測定することができる。

本発明の方法に適するコモノマーはオレフィン性不飽和化合物であり、これらは、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンのような C_1 ~ C_{20} オレフィン；及び3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペ

ンテン、及び4-メチル-スチレン-1-ペンテンのような枝分れ1-オレフィン、及び250個までの炭素原子又はそれ以上の炭素原子を有するもののようなビニル末端ポリマー及びオリゴマーを含む。環式オレフィンも適しており、特に、シクロペンテン、ノルボルネン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、及びシクロドデセンを含む C_5 ~ C_2 環式オレフィンが適している。ビニル芳香族、例えば、スチレン及びアルキル置換スチレンも適している。

本発明に従う方法は、高密度及び中密度のエチレンポリマーを製造するのに特に有用である。中密度ポリエチレン(MDPE)として知られている中密度のエチレンポリマーは、本明細書中において、0.925以上で0.940g/cc未満の密度を有するエチレンポリマーとして定義される。従来的に高密度ポリエチレン(HDPE)として知られている高密度のエチレンポリマーは、本明細書中において、密度が0.940g/cc以上であるグレードのエチレンポリマーを含むとして定義される。本発明の方法によって製造されたMDPEポリマーは、好ましくは0.925g/cc以上で0.940未満、より好ましくは約0.930以上で0.940g/cc未満、そしてさらに好ましくは約0.935以上で0.940g/cc未満の密度を有する。本発明の方法によって製造されるHDPEポリマーは、好ましくは0.940g/cc以上、より好ましくは約0.945g/cc以上、そして最も好ましくは約0.950g/cc以上の密度を有する。本明細書中でポリマーに関して使用されるとき、「約」は±0.002g/ccの範囲内を意味する。

従って、好ましい態様において、本発明の方法は、約0.925g/ccより高い密度、好ましくは約0.930g/ccより高い密度、より好ましくは約0.935g/ccより高い密度、さらに好ましくは約0.940g/ccより高い密度、さらに好ましくは約0.945g/ccより高い密度、そして最も好ましくは約0.950g/cc以上の密度を有するポリマーを製造するために、プロセス中のコモノマーのエチレンに対する比率を調節することをさらに含む。本発明のもう1つの態様は、コモノマーをエチレン及びメタロセン又はモノ-メタロセン触媒系と接触させない、上で定義した方法である。この態様においては、コモノマーをプロセスに導入しないという選択に応じてホモポリマーが製造されることは理解されるだろう。

本発明の方法はプラストマー及びLLDPEとして知られているポリマーを製造するにも有用であり、これらのポリマーは、プラストマーの場合約0.865乃至約0.915g/ccの範囲内の密度を有し、そしてLLDPEの場合約0.915乃至約0.925

10

20

30

40

50

g / c c の範囲内の密度を有する。従って、さらに別の態様においては、本発明の方法は、約 0 . 8 6 5 乃至約 0 . 9 2 5 g / c c の範囲内の密度を有するポリマーを製造するために、プロセス中のコモノマーのエチレンに対する比率を調節することをさらに含む。本発明の方法は、狭い分子量分布の生成物を製造する。本技術分野においてよく知られているように、分子量分布の有用な指数は、押出しプラスチックメーター (extrusion plastometer) 中 190 で測定された 2 つのメルトマスフローレートの比率であり、一方は高荷重条件下に測定されそしてもう一方は低荷重条件下に測定される。この目的のために様々な荷重条件が使用されてきたが、しばしば、21.6 kg の荷重が高荷重条件下において使用され、2.16 kg が低荷重条件下において使用される。これらの条件は、それぞれ、ASTM D 1238 条件 F 及び E に相当する。ASTM D 1238 の最も新しい様式である ASTM D 1238 - 95 は現在これらの条件をそれぞれ "Condition 190/21.6" 及び "Condition 190/2.16" と命名している。21.6 kg と 2.16 kg の荷重下に測定されたメルトマスフローレートは、本技術分野においてそれぞれ H L M I (高荷重メルトイント指数) 又は I_{21} 、及び M I (メルトイント指数) 又は I_2 として知られてきた。本明細書中において、 I_2 はメルトイント指数を意味し、これは「M I」と略されることもある。ASTM D 1238 - 95 に従う「H L M I」の新しい好ましい名称は「F R - 190 / 21.6」であるが、本明細書中においては「H L M I」という用語を使用する。H L M I / M I 又は I_{21} / I_2 の比率は、しばしば「M I R」又は「M F R」と呼ばれ、これらはそれぞれ「メルトイント指数比 (melt index ratio)」及び「メルトフロー比 (melt flow ratio)」を意味する。この文脈において、「M F R」は、ASTM D 1238 - 95 条件 230 / 2.16 において測定されたポリプロピレンのメルトマスフローレート (これもまたポリプロピレンの分野においては一般に「M F R」と呼ばれてきた) と混同してはならない。本明細書中においては、H L M I / M I の比率を表すために「M I R」を使用する。より低い M I R はより狭い分子量分布を示す。従って、もう 1 つの態様において、本発明の方法は、35 未満、好ましくは 30 未満、より好ましくは 25 未満、そしてさらに好ましくは 20 未満の M I R を有するポリマーを回収することをさらに含む。
10

本発明の方法のメタロセン及びモノ - メタロセン触媒系は支持体を含む。配位触媒系を担持させる任意の有効な方法を使用して支持体を組み入れることができ、有効なとは、そのようにして調製された触媒系が気相又はスラリー重合法においてポリマーを製造するのに使用できることを意味する。本明細書中において、「担体」又は「支持体」は互換的であり、任意の支持体物質を意味し、好ましくは、10 μm より大きい平均粒度を有する、例えば、タルク、無機酸化物、無機塩化物 (例えば、塩化マグネシウム)、樹脂状支持体 (ポリスチレン、ポリオレフィン、又はポリマー性化合物のようなもの)、又は他の有機支持体材料などのような多孔質支持体物質である。
30

好ましい支持体物質は無機酸化物物質であり、元素の周期表の第 2、3、4、5、13、又は 14 族の金属酸化物からのものを含む。好ましい態様において、触媒支持体物質は、シリカ、アルミナ、シリカ - アルミナ、及びそれらの混合物を含む。単独で又はシリカ、アルミナ、又はシリカ - アルミナと組合せて使用することができる他の無機酸化物は、マグネシア、チタニア、ジルコニアなどである。
40

本発明の触媒の担体が、約 10 乃至約 700 m^2 / g の範囲内の表面積、約 0 . 1 乃至約 4 . 0 c c / g の範囲内の細孔容積 (pore volume)、及び約 10 乃至約 500 μm の範囲内の平均粒度を有するのが好ましい。表面積が約 50 至約 500 m^2 / g の範囲内であり、細孔容積が約 0 . 5 乃至約 3 . 5 c c / g の範囲内であり、そして平均粒度が約 20 乃至約 200 μm の範囲内であるのがより好ましい。表面積が約 100 至約 400 m^2 / g の範囲内であり、細孔容積が約 0 . 8 乃至約 3 . 0 c c / g の範囲内であり、そして平均粒度が約 30 乃至約 100 μm の範囲内であるのが最も好ましい。本発明の担体の細孔サイズは典型的には 10 乃至 1000 の範囲内であり、好ましくは 50 乃至約 500 の範囲内であり、そして最も好ましくは 75 乃至約 350 の範囲内である。
50

本発明の担持されたメタロセン又はモノ - メタロセン触媒系は様々な異なる方法で製造す

ることができる。本明細書及び添付の請求の範囲中において、「溶液」という用語は、懸濁液、スラリー、又は乾燥固体混合物を含む。本発明の少なくとも1種のメタロセン触媒成分及び/又は少なくとも1種の活性剤と共に溶液又は類似物を形成することができる任意の相溶性溶媒又はその他の液体を使用することができる。溶媒の非限定的な例は、脂肪族、芳香族及び飽和炭化水素及び環式炭化水素のものであり、例えば、イソペンタン、ヘプタン、トルエンなどである。より好ましい溶媒は環式脂肪族及び芳香族炭化水素であり、その中で最も好ましいのはトルエンである。

アルモキサンによって活性化される本発明の触媒、並びにイオン化活性剤によって活性化される本発明の触媒は、担持することができる。PCT国際公開パンフレットWO 94/03506、WO 93/11172、及びWO 96/04319は、イオン化活性剤が使用される場合の本発明の触媒の好ましい担持方法を記載しており、これら3件の引例は全て、イオン化活性剤によって活性化された触媒の担持方法についてのそれらの各々の教示に関して、米国特許のプラクティスの目的のために引用によって本明細書中に組み入れられている。

1つの態様において、メタロセン触媒成分は典型的にはメタロセン溶液を形成するために溶媒と混合され、そして活性剤と溶媒を含む別の溶液が形成される。メタロセン溶液と活性剤溶液がその後多孔質支持体に添加されるか、又はその逆であるか、又はそれらの任意の組み合わせの態様で添加される。好ましい態様においては、メタロセン溶液と活性剤溶液が一緒にされ、その後多孔質支持体に添加される。

もう1つの態様において、メタロセン溶液は、活性剤溶液の添加の前に、初めに多孔質支持体に添加される。さらに別の態様において、メタロセン溶液の添加の前に、活性剤溶液が初めに多孔質支持体に添加されるか、又は多孔質支持体が活性剤溶液に添加される。さらに別の態様において、メタロセン溶液の一部又は全部が多孔質支持体に添加されるか、又は多孔質支持体がメタロセン溶液の一部又は全部に添加され、それに続いて活性剤溶液の一部又は全部が添加される。一部が使用される場合、各々の溶液の残りの部分は任意の順序で多孔質支持体に添加することができる。

さらに、本発明の1つの態様において、メタロセン溶液と活性剤溶液の合計体積又はメタロセンと活性剤の溶液の合計体積は、多孔質支持体の細孔容積の4倍よりも小さく、好ましくは3倍よりも小さい。メタロセン溶液と活性剤溶液の合計体積又はメタロセンと活性剤の溶液の合計体積が、多孔質支持体の全細孔容積の1倍と3倍の間であるのが最も好ましい。

一般に、2つの相が観察可能であり、その内の一方が支持体物質の全て又はほとんどを含むとき、スラリーが形成される。この段階に達するのに必要な溶液の体積はとりわけ支持体物質の種類及び触媒系の成分の種類によって異なる。スラリーが形成される時点の直前は、本明細書中において「泥」段階として定義される段階である。泥段階においては、溶液の体積は、2つの相は見えないが、支持体物質は飽和され、支持体粒子が一緒に堅く詰め込まれているような量である。泥段階の前、溶液の体積は、支持体物質の外観が、乾燥してさらさらの状態（支持体は細孔容積の1倍に近い量の溶液を含んでいるかもしれないが）から、様々な程度で濡れている砂の外観のように、乾燥しているがわずかに粘着性乃至様々な程度に湿った塊の状態までとなるような量である。

1つの態様において、支持体物質に適用される溶液の体積は、細孔容積の1倍より大きくスラリーを形成するのに必要な体積までの範囲内であり、好ましくは細孔容積の1倍より大きく泥段階に達するのに必要な体積までの範囲内である。泥段階において形成された触媒系は混合するのがより難しく、より少ない溶液を使用して調製されたものと比較してより長い乾燥時間を必要とすることは認識されなければならない。細孔容積の1倍よりも少ないとき、支持体物質を触媒系の成分で均一に覆うのが難しいかもしれない。これは汚れに通じる可能性がある。

本発明のメタロセン及びモノ-メタロセン触媒系はスラリー形態で使用することができ、又はさらさらの粉末まで乾燥することができる。本発明の触媒系のさらさらの粉末は、しかしながら、支持体の細孔中に例えばトルエンのような溶媒をある程度の量で依然として

10

20

30

40

50

含んでいる可能性があるので、実質的に全ての溶媒が除去されるのが好ましい。本明細書及び添付の請求の範囲において、「実質的に全ての溶媒が除去される」という用語は、全ての溶媒の約90%より多くが乾燥時に担持触媒系から除去されることを意味する。

もう1つの態様において、乾燥された担持触媒系は、弱く会合している触媒成分を除去するため、洗浄されるか又は別の方法で処理される。触媒系を洗浄するために任意の炭化水素を使用することができるが、炭化水素は触媒成分を溶解することができるものでなければならず、そして支持体からの乾燥が容易でなければならない。トルエンとヘキサンが好ましい。

少なくとも1種のメタロセンを一方の多孔質支持体上に担持させ、それとは別に少なくとも1種の活性剤をもう一方の多孔質支持体に担持させ、第1の多孔質支持体上のメタロセン溶液の全体積と活性剤溶液の全体積が上述した通りであるのは、本発明の範囲内である。
10

多孔質支持体の全細孔容積を測定する方法は本時術分野においてよく知られている。これらの方法の1つの詳細が、Volume 1, Experimental Methods in Catalytic Research (Academic Press, 1968) (特に、67~96頁を参照のこと)において議論されている。この好ましい方法は、窒素吸収用の伝統的なBET装置の使用を含む。本技術分野においてよく知られているもう1つの方法が、Innes, Total porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration, Vol. 28, No. 3, Analytical Chemistry 332-334 (March, 1956) に記載されている。

本発明のもう1つの態様において、活性剤成分の金属のメタロセン成分の遷移金属に対するモル比は、0.3:1乃至1000:1の範囲内であり、好ましくは20:1乃至800:1の範囲内であり、そして最も好ましくは50:1乃至500:1の範囲内である。活性剤が前述のイオン化活性剤であるもう1つの態様において、活性剤成分の金属の遷移金属成分に対するモル比は、0.3:1乃至3:1の間の範囲内である。
20

本発明の担持されたメタロセン又はモノ-メタロセン触媒系は、米国特許出願番号08/322,675 (引用によって完全に組み入れられている) に記載されているもののような表面改質剤、及び/又は静電防止剤、例えば、米国特許第5,283,278号 (引用によって完全に組み入れられている) に記載されているものを含んでもよい。静電防止剤の非限定的な例は、アルコール、チオール、シラノール、ジオール、エステル、ケトン、アルデヒド、酸、アミン、及びエーテル化合物を含む。第三アミン化合物が好ましい。静電防止剤は、本発明の担持されたメタロセン又はモノ-メタロセン触媒系の形成のどの段階においても添加することができるが、本発明の担持触媒系がスラリー又は乾燥状態で形成された後添加するのが好ましい。本発明のもう1つの態様において、本発明の担持されたメタロセン又はモノ-メタロセン触媒系は、ポリオレフィンワックス又は粘着付与剤又は類似物を含む。
30

実施例

本発明のより良好な理解を提供するために、以下の実施例を提供する。

触媒の調製の全てにおいて、使用された全ての材料は無水状態であり酸素を含まず、空気又は水分が系中に入るのを防ぐための予防措置が取られていた。

実施例1~3における触媒の調製

メタロセンの調製方法

インデニルリチウムをインデンとブチルリチウムから調製し、そしてCpZrCl₃をStrøm Chemicalsから購入した。セライトを約110gで減圧下に乾燥した。窒素の充填されたグローブボックス中において、磁気攪拌棒を備えた2リットルの丸底フラスコに、25.27g (0.0962モル) のCpZrCl₃及び約800ミリリットルのジエチルエーテルを入れた。10分間に渡って11.75g (0.0962モル) のインデニルリチウムを添加し、混合物を一晩攪拌した。減圧下に溶媒を除去した後、残差を約400ミリリットルのトルエンで抽出し、セライトを通して濾過し、トルエンで洗浄し、そして一緒にした濾液を蒸発乾固して6.91g (21%の収率) の黄色のCpIndZrCl₂を得た。濾床を塩化メチレンで濾液が無色になるまで洗浄し、溶媒を減圧下に除去して22g
40
50

. 88 g (69 % の収率) の C p I n d Z r C l₂を得た。この部分を使用して担持触媒を調製した。

担持触媒の調製方法

触媒の調製は、加熱 / 冷却ジャケット及び中心のオーガー型軸 (a central auger-type shaft) を有するヘリカルリボンブレンダー (helical ribbon blender) を備えた 2 ガロンのガラスで壁を覆われた反応容器を使用した。反応器を 75 °Fまで暖め、アルモキサンの 30 重量 % トルエン溶液の 1140 ミリリットル (約 0.93 g / ミリリットル、 5.48 モル) を反応器に添加し、それに続いて 1700 ミリリットルのトルエンを添加した。490 ミリリットルのトルエン中の 15.58 g のシクロペンタジエニルインデニルジルコニウムジクロリド (C p I n d Z r C l₂) の懸濁液をカニューレを通して反応器に移した。次に、146 ミリリットルのトルエンを前記懸濁液の入っていたフラスコに添加し、残っていた固体を全てトルエンと供に反応器に洗い流し込んだ。この先駆体溶液を 1 時間攪拌した後、混合物を反応器から大きなガラスフラスコに移し、850 g のシリカ (MS 948, 1.65 c c / g の細孔容積、Davison Chemical Co. 製、600 で脱水されたもの) を反応器に添加した。先駆体溶液を反応器に戻し、20 分後さらに 350 ミリリットルのトルエンを添加した。次に、約 60 ミリリットルのトルエン中の 6.09 g の表面改質剤 A S - 990 (A S - 990 は市販のキシロイド化合物であり、これは 90 % N, N - ピス (2 - ヒドロキシエチル) オクタデシルアミンである) を添加し、攪拌をさらに 30 分間続けた。その後、攪拌しながら反応器の底に N₂ の流れを供給することによって乾燥を開始させ、温度を 110 °Fまで上げた。約 18 時間後、N₂ 壓力下に 1094 g のさらさらの乾燥物質を反応器から取り出した。

流動床重合

実施例 1 ~ 3 の担持触媒を、16.5 インチの内径を有する呼称 18 インチ、スケジュール 60 反応器 (a nominal 18 inch, schedule 60 reactor) を含む連続式気相流動床反応器中で試験した。流動床はポリマー粒子から成る。エチレンと水素のガス状供給物流れは液体コモノマーと共に混合 T 字配列において一緒に混合され、反応器床の下において再循環気体ラインに導入された。コモノマーが使用される場合、ヘキセンをコモノマーとして使用した。比較例 C 6においては、トリエチルアルミニウム (T E A L) をイソペンタンキャリヤー溶媒中の 1 重量 % 溶液としてコモノマー流れと混合した。エチレン、水素、及びコモノマーの個々の流れの速度を制御して固定された組成目標を維持した。エチレン濃度を調節して一定のエチレン分圧を維持した。水素を制御して一定の水素のエチレンに対するモル比を維持した。再循環ガス流れ中の比較的一定の組成を確実にするために、全ての気体の濃度をオンラインガスクロマトグラフィーによって測定した。

キャリヤーとして精製された窒素を使用して固体触媒を流動床中に直接注入した。その速度を調節して一定の生産速度を維持した。成長するポリマー粒子の反応床は、反応領域を通しての補給供給物と再循環ガスの連続流れによって流動状態に維持される。これを達成するために 1 ~ 3 フィート / 秒の気体空塔速度を使用した。反応器は 300 p s i g の全圧で運転した。一定の反応器温度を維持するために、重合による熱の発生の速度の変化に適応するように再循環ガスの温度を連続的に上下に調節する。粒状生成物の形成の速度に等しい速度で床の一部を引き出すことによって流動床を一定の高さで維持した。一連のバルブを通して生成物を固定体積チャンバーに半連続的に取り出し、これは同時に排気され反応器に戻された。これは生成物の非常に効率的な除去を可能にし、同時に未反応のガスの大部分の反応器への再循環を可能にする。この生成物をバージして一緒に運ばれた炭化水素を除去し、湿り窒素の少量の蒸気で処理して微量の残留触媒を失活させる。ポリマーの特性を以下の試験方法によって測定した。

メルトイインデックス : A S T M D - 1238 - 条件 E

密度 : A S T M D - 1505

嵩密度 : 樹脂を 7 / 8 インチの直径のロートを通して 400 c c の固定容積のシリンダーに注ぎ込む。嵩密度は、g / c c 単位の値を与るために、400 c c で割られた樹脂の重量として測定される。

10

20

30

40

50

粒度：粒度は、一連の米国標準篩上で回収された材料の重量を決定し、使用された篩のシリーズに基づいて重量平均粒度を決定することによって測定した。

微粉は、120 メッシュ標準篩を通過するものの全体のパーセンテージとして定義される。これは、120 ミクロンに相当する粒度を有する。微粉は重要である。なぜならば、高水準になると反応サイクルガス系のシーティング (sheeting) 及び汚れをもたらす可能性があるからである。これは、反応器の停止と清浄化を必要とする熱交換器ディストリビュータープレートの汚れをもたらす。

重合条件と結果を表 1 に示す。

表 1

10

実施例	1	2	3
温度 (°C)	79.4	79.4	79.4
圧力 (バール)	21.7	21.7	21.7
エチレン (モル%)	70.0	50.0	60.1
水素 (モル ppm)	400	500	177
ヘキセン	0.00	0.55	0.85
床重量 (Kg)	108.9	96.3	112.2
生産速度(Kg/Hr)	27.6	31.0	36.3
触媒生産性(Kg/Kg)	5201	9455	6829
残留 Zr(ppm)	0.65	0.43	0.46
残留灰分(ppm)	189	107	141
メルトイインデックス-MI(dg/min)	23.8	23.2	1.32
MIR(I21/I2)	17.2	19.4	19.4
密度(g/cc)	0.9611	0.9293	0.9165
嵩密度(g/cc)	0.358	0.334	0.399
平均粒度(ミクロン)	624	840	1106
微粉(120 ミクロン未満のものの%)	3.51	0.763	0.165

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 ヴォーン、ジョージ・アラン

アメリカ合衆国、テキサス州 77025、ヒューストン、ダーヒル・ストリート 3606

審査官 村上 騎見高

(56)参考文献 特開平08-073479 (JP, A)

特開平07-258324 (JP, A)

特開平08-176220 (JP, A)

特開平06-025348 (JP, A)

Journal of Organometallic Chemistry, 1996年 5月17日, 514/1-2,45-49

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/64 - 4/6592

CAPLUS(STN)