

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6571768号
(P6571768)

(45) 発行日 令和1年9月4日(2019.9.4)

(24) 登録日 令和1年8月16日(2019.8.16)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8F 4/6592 (2006.01)		CO8F	4/6592
CO8F 210/16 (2006.01)		CO8F	210/16
CO8F 4/655 (2006.01)		CO8F	4/655
CO8F 4/654 (2006.01)		CO8F	4/654

請求項の数 25 (全 78 頁)

(21) 出願番号	特願2017-521499 (P2017-521499)	(73) 特許権者	513269848
(86) (22) 出願日	平成27年10月9日 (2015.10.9)		ノヴァ ケミカルズ (アンテルナショナル)
(65) 公表番号	特表2017-535636 (P2017-535636A)) ソシエテ アノニム
(43) 公表日	平成29年11月30日 (2017.11.30)		スイス国、ツェーハー - 1700 フ
(86) 国際出願番号	PCT/IB2015/057749		リブール、アブニュ デ ラ ガール 1
(87) 国際公開番号	W02016/063164		4
(87) 国際公開日	平成28年4月28日 (2016.4.28)	(74) 代理人	110000855
審査請求日	平成30年4月25日 (2018.4.25)		特許業務法人浅村特許事務所
(31) 優先権主張番号	2868640	(72) 発明者	シブタン、ファズル
(32) 優先日	平成26年10月21日 (2014.10.21)		カナダ国、アルバータ、カルガリー、マク
(33) 優先権主張国・地域又は機関	カナダ (CA)		イーワン パーク マナー エヌダブリュ
			24

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶液重合プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

連続溶液重合プロセスであって、

i) エチレン、プロセス溶媒、シングルサイト触媒配合物、任意選択で1種以上の - オレフィン、および任意選択で水素を、第1の反応器内に注入して、前記プロセス溶媒中に第1のエチレンインターポリマーを含有する第1の出力ストリームを生成することと、

ii) 前記第1の出力ストリームを第2の反応器内に通し、前記第2の反応器内に、エチレン、前記プロセス溶媒、第1の不均一触媒配合物、任意選択で1種以上の - オレフィン、および任意選択で水素を注入して、前記プロセス溶媒中に第2のエチレンインターポリマー、および前記第1のエチレンインターポリマーを含有する第2の出力ストリームを生成することと、

iii) 前記第2の出力ストリームを第3の反応器内に通し、任意選択で、前記第3の反応器内に、エチレン、プロセス溶媒、1種以上の - オレフィン、水素、および第2の不均一触媒配合物を注入して、前記プロセス溶媒中に任意選択の第3のエチレンインターポリマー、前記第2のエチレンインターポリマー、および前記第1のエチレンインターポリマーを含有する第3の出力ストリームを生成することと、

iv) 前記第3の出力ストリームを相分離して、前記第1のエチレンインターポリマー、前記第2のエチレンインターポリマー、および前記任意選択の第3のエチレンインターポリマーを含むエチレンインターポリマー生成物を回収することとを含み、

生成率は、前記第1の不均一触媒配合物および前記任意選択の第2の不均一触媒配合物

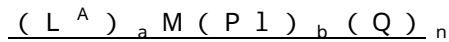
10

20

が前記シングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて少なくとも約9%増加し、生成率は、毎時生成される前記エチレンインターポリマー生成物のキログラムで測定され、

ここで、前記シングルサイト触媒配合物は、

a) 式：



(式中、 L^A は、非置換シクロペンタジエニル、置換シクロペンタジエニル、非置換インデニル、置換インデニル、非置換フルオレニル、および置換フルオレニルからなる群から選択され、

Mは、チタン、ハフニウム、およびジルコニウムから選択された金属であり、

P1は、ホスフィンイミン配位子であり、

Qは、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-10} ヒドロカルビルラジカル、 C_{1-10} アルコキシラジカル、および C_{5-10} アリールオキシドラジカルからなる群から独立して選択され、前記ヒドロカルビル、アルコキシ、およびアリールオキシドラジカルのそれぞれは、置換されていないか、あるいはハロゲン原子、 C_{1-18} アルキルラジカル、 C_{1-8} アルコキシラジカル、 C_{6-10} アリールもしくはアリールオキシラジカル、置換されていない、もしくは2つまでの C_{1-8} アルキルラジカルにより置換されるアミドラジカル、または置換されていない、もしくは2つまでの C_{1-8} アルキルラジカルにより置換されるホスフィドラジカルによりさらに置換されてもよく、

aは1であり、bは1であり、nは、1または2であり、(a+b+n)は、金属Mの価数と等しい)により定義される成分(i)と、

b) アルモキサン共触媒と、

c) ホウ素イオン性活性化剤と、

d) 任意選択で、ヒンダードフェノールとを含み、

ここで、前記第1の不均一触媒配合物および前記任意選択の第2の不均一触媒配合物は、式 $M(X)_n$ または $MO(X)_n$ によって定義される金属化合物を含み、式中、Mは、チタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選択され、Oは酸素を表し、Xはクロリドまたはプロミドを表し、nは、金属Mの酸化状態を満足する整数であり、そして

ここで、前記生成率は、プロセス溶媒としてメチルペンタンを用い、容積3.2ガロン(12L)の第1反応器、容積5.8ガロン(22L)の第2反応器、容積0.58ガロン(2.2L)の任意選択の第3反応器である管状反応器が直列に配置された反応器群を用い、1.4MPa~1.8MPaの第1反応器圧力、第1反応器圧力より低い第2反応器圧力を用い、61秒の第1反応器における溶媒の平均滞留時間、73秒の第2反応器における溶媒の平均滞留時間、7.3秒の任意選択の第3反応器における溶媒の平均滞留時間を用い、1のメルトインデックス(ASTM D1239、2.16kg負荷、190)および $0.917g/cm^3$ の密度(ASTM D792)を有するエチレンインターポリマー生成物を標的とした連続溶液重合プロセスを採用することで測定される、連続溶液重合プロセス。

【請求項2】

連続溶液重合プロセスであって、

i) エチレン、プロセス溶媒、シングルサイト触媒配合物、任意選択で1種以上の α -オレフィン、および任意選択で水素を、第1の反応器内に注入して、前記プロセス溶媒中に第1のエチレンインターポリマーを含有する第1の出力ストリームを生成することと、

ii) エチレン、前記プロセス溶媒、第1の不均一触媒配合物、任意選択で1種以上の α -オレフィン、および任意選択で水素を、第2の反応器内に注入して、前記プロセス溶媒中に第2のエチレンインターポリマーを含有する第2の出力ストリームを生成することと、

iii) 前記第1および前記第2の出力ストリームを組み合わせ、第3の出力ストリームを形成することと、

10

20

30

40

50

i v) 前記第3の出力ストリームを第3の反応器内に通し、任意選択で、前記第3の反応器内に、エチレン、前記プロセス溶媒、1種以上の α -オレフィン、水素、および第2の不均一触媒配合物を注入して、前記プロセス溶媒中に任意選択の第3のエチレンインターポリマー、前記第2のエチレンインターポリマー、および前記第1のエチレンインターポリマーを含有する第4の出力ストリームを生成することと、

v) 前記第4の出力ストリームを相分離して、前記第1のエチレンインターポリマー、前記第2のエチレンインターポリマー、および前記任意選択の第3のエチレンインターポリマーを含むエチレンインターポリマー生成物を回収することとを含み、

生成率は、前記第1の不均一触媒配合物および前記任意選択の第2の不均一触媒配合物が前記シングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて少なくとも約9%増加し、生成率は、毎時生成される前記エチレンインターポリマー生成物のキログラムで測定され、

ここで、前記シングルサイト触媒配合物は、

a) 式：



(式中、 L^A は、非置換シクロペンタジエニル、置換シクロペンタジエニル、非置換インデニル、置換インデニル、非置換フルオレニル、および置換フルオレニルからなる群から選択され、

Mは、チタン、ハフニウム、およびジルコニウムから選択された金属であり、

P1は、ホスフィンイミン配位子であり、

Qは、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-10} ヒドロカルビルラジカル、 C_{1-10} アルコキシラジカル、および C_{5-10} アリーロキシドラジカルからなる群から独立して選択され、前記ヒドロカルビル、アルコキシ、およびアリーロキシドラジカルのそれぞれは、置換されていないか、あるいはハロゲン原子、 C_{1-18} アルキルラジカル、 C_{1-8} アルコキシラジカル、 C_{6-10} アリーロもしくはアリーロキシラジカル、置換されていない、もしくは2つまでの C_{1-8} アルキルラジカルにより置換されるアミドラジカル、または置換されていない、もしくは2つまでの C_{1-8} アルキルラジカルにより置換されるホスフィドラジカルによりさらに置換されてもよく、

aは1であり、bは1であり、nは、1または2であり、(a + b + n)は、金属Mの価数と等しい)により定義される成分(i)と、

b) アルモキサン共触媒と、

c) ホウ素イオン性活性化剤と、

d) 任意選択で、ヒンダードフェノールとを含み、

ここで、前記第1の不均一触媒配合物および前記任意選択の第2の不均一触媒配合物は、式 $M(X)_n$ または $MO(X)_n$ によって定義される金属化合物を含み、式中、Mは、チタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選択され、Oは酸素を表し、Xはクロリドまたはブロミドを表し、nは、金属Mの酸化状態を満足する整数であり、そして

ここで、前記生成率は、プロセス溶媒としてメチルペンタンを用い、容積3.2ガロン(12L)の第1反応器、容積5.8ガロン(22L)の第2反応器、容積0.58ガロン(2.2L)の任意選択の第3反応器である管状反応器が直列に配置された反応器群を用い、1.4MPa~1.8MPaの第1反応器圧力、第1反応器圧力より低い第2反応器圧力を用い、61秒の第1反応器における溶媒の平均滞留時間、73秒の第2反応器における溶媒の平均滞留時間、7.3秒の任意選択の第3反応器における溶媒の平均滞留時間を用い、1のメルトインデックス(ASTM D1239、2.16kg負荷、190)および0.917g/cm³の密度(ASTM D792)を有するエチレンインターポリマー生成物を標的とした連続溶液重合プロセスを採用することで測定される、連続溶液重合プロセス。

【請求項3】

a) 任意選択で、前記第2の反応器の下流側で、前記第2の出力ストリームに触媒不活

10

20

30

40

50

性化剤 A を添加し、不活性化溶液 A を形成することと、

b) 前記第 3 の反応器の下流側で、前記第 3 の出力ストリームに触媒不活性化剤 B を添加し、不活性化溶液 B を形成すること(ただし、ステップ a)において前記触媒不活性化剤 A が添加される場合にはステップ b)は省略される)と、

c) 前記不活性化溶液 A または B を相分離して、前記エチレンインターポリマー生成物を回収することと、をさらに含み、

生成率は、前記第 1 の不均一触媒配合物および前記任意選択の第 2 の不均一触媒配合物が前記シングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて少なくとも約 9 % 増加する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

a) 任意選択で、前記第 1 および前記第 2 の反応器の下流側で、前記第 3 の出力ストリームに触媒不活性化剤 A を添加し、不活性化溶液 A を形成することと、

b) 前記第 3 の反応器の下流側で、前記第 4 の出力ストリームに触媒不活性化剤 B を添加し、不活性化溶液 B を形成すること(ただし、ステップ a)において前記触媒不活性化剤 A が添加される場合にはステップ b)は省略される)と、

c) 前記不活性化溶液 A または B を相分離して、前記エチレンインターポリマー生成物を回収することと、をさらに含み、

生成率は、前記第 1 の不均一触媒配合物および前記任意選択の第 2 の不均一触媒配合物が前記シングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて少なくとも約 9 % 増加する、請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 5】

a) 前記不活性化溶液 A または B に不動態化剤を添加して、不動態化溶液を形成することと、

b) 前記不動態化溶液を相分離して、前記エチレンインターポリマー生成物を回収することと、をさらに含み、

生成率は、前記第 1 の不均一触媒配合物および前記任意選択の第 2 の不均一触媒配合物が前記シングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて少なくとも約 9 % 増加する、請求項 3 または 4 に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記第 1 の反応器内の前記ホウ素イオン性活性化剤の前記成分 (i) に対するモル比が、約 0.1 : 1 ~ 約 10 : 1 であり、前記第 1 の反応器内の前記アルモキサン共触媒の前記成分 (i) に対するモル比が、約 1 : 1 ~ 約 1000 : 1 であり、前記第 1 の反応器内の前記任意選択のヒンダードフェノールの前記アルモキサン共触媒に対するモル比が、0.0 : 1 ~ 約 10 : 1 である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記アルモキサン共触媒が、メチルアルモキサン (MAO) である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記ホウ素イオン性活性化剤が、トリチルテトラキス (ペンタフルオロ - フェニル) ボレートである、請求項 1 または 2に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記第 1 および前記第 2 の不均一触媒配合物が、第 1 および第 2 のインライン式チーグラー - ナッタ触媒配合物である、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 10】

i) ストリーム S1 およびストリーム S2 を組み合わせることにより、第 1 の不均一触媒アセンブリにおいて第 1 の生成混合物を形成し、HUT - 1 秒間、前記第 1 の生成混合物を平衡化させることであって、ここで、前記ストリーム S1 は、前記プロセス溶媒中にマグネシウム化合物およびアルミニウムアルキルを含み、前記ストリーム S2 は、前記プロセス溶媒中にクロリド化合物を含むことと、

ii) 前記第 1 の生成混合物をストリーム S3 と組み合わせることにより、前記第 1 の

10

20

30

40

50

不均一触媒アセンブリにおいて第2の生成混合物を形成し、HUT - 2秒間、前記第2の生成混合物を平衡化させることであって、ここで、前記ストリームS3は、前記プロセス溶媒中に金属化合物を含むことと、

iii) 前記第2の生成混合物をストリームS4と組み合わせることにより、前記第1の不均一触媒アセンブリにおいて前記第1および前記第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物を形成し、前記第2の反応器内への注入および前記第3の反応器内への任意選択の注入前に、HUT - 3秒間、前記第1および前記第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物を平衡化させることであって、ここで、前記ストリームS4は、前記プロセス溶媒中にアルキルアルミニウム共触媒を含むことと、

iv) 任意選択で、ステップiii)が省略され、前記第1および前記第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物が、前記第2の反応器内、および任意選択で前記第3の反応器内で形成されることであって、ここで、前記第2の生成混合物は、さらにHUT - 3秒間平衡化され、前記第2の反応器内、および任意選択で前記第3の反応器内に注入され、前記ストリームS4は、前記第2の反応器内、および任意選択で前記第3の反応器内に独立して注入されることと、

v) 任意選択で、前記第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物が、ステップi)からステップiii)まで、および任意選択のステップiv)を行うことにより、前記第2の不均一触媒アセンブリにおいて形成され、ここで前記第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物が形成され、前記第3の反応器内に注入されることとを含む、インライン式プロセスにおいて、前記第1および第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物が形成される、請求項9に記載のプロセス。

【請求項11】

前記HUT - 1が、約5秒~約70秒であり、前記HUT - 2が、約2秒~約50秒であり、前記HUT - 3が、約0.5~約15秒である、請求項10に記載のプロセス。

【請求項12】

i) 前記マグネシウム化合物が、式 $Mg(R^1)_2$ により定義され、式中、 R^1 基は、同じまたは異なってよく、

ii) 前記アルミニウムアルキルが、式 $Al(R^3)_3$ により定義され、式中、 R^3 基は、同じまたは異なってよく、

iii) 前記クロリド化合物が、式 R^2Cl により定義され、

iv) 前記アルキルアルミニウム共触媒が、式 $Al(R^4)_p(OR^5)_q(X)_r$ により定義され、式中、 R^4 基は、同じまたは異なってよく、 OR^5 基は、同じまたは異なってよく、 $(p+q+r)=3$ であるが、但し、 p は、0よりも大きく、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 は、1~10個の炭素原子を有するヒドロカルビル基を表し、任意選択で、 R^2 は、水素原子であってもよい、請求項10に記載のプロセス。

【請求項13】

前記第2、および任意選択で、前記第3の反応器内の前記アルミニウムアルキルの前記マグネシウム化合物に対するモル比が、約3.0:1~約70:1であり、前記第2、および任意選択で、前記第3の反応器内の前記クロリド化合物の前記マグネシウム化合物に対するモル比が、約1.0:1~約4.0:1であり、前記第2、および任意選択で、前記第3の反応器内の前記アルキルアルミニウム共触媒の前記金属化合物に対するモル比が、約0:1~約10:1であり、前記第2、および任意選択で、前記第3の反応器内の前記アルミニウムアルキルの前記金属化合物に対するモル比が、約0.05:1~約2:1である、請求項10に記載のプロセス。

【請求項14】

前記第1および前記第2の不均一触媒配合物が、第1および第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物である、請求項1または2に記載のプロセス。

【請求項15】

i) ストリームS5およびストリームS4を組み合わせることにより、前記第1のバツ

10

20

30

40

50

チ式チーグラ－ナッタ触媒配合物を形成し、前記第1のバッチ式チーグラ－ナッタ触媒配合物を前記第2の反応器内に注入することであって、ここで、前記ストリームS4は、前記プロセス溶媒中にアルキルアルミニウム共触媒を含み、ストリームS5は、前記プロセス溶媒中に第1のバッチ式チーグラ－ナッタ前駆触媒を含むことと、

i i) 任意選択で、ストリームS6および前記ストリームS4を組み合わせることにより、前記第2のバッチ式チーグラ－ナッタ触媒配合物を形成し、任意選択で、前記第2のバッチ式チーグラ－ナッタ触媒配合物を前記第3の反応器内に注入することであって、ここで、前記ストリームS6は、前記プロセス溶媒中に第2のバッチ式チーグラ－ナッタ前駆触媒を含むことと、

i i i) 任意選択で、ステップi)およびi i)が省略され、前記第1のバッチ式チーグラ－ナッタ触媒配合物および前記任意選択の第2のバッチ式チーグラ－ナッタ触媒配合物が、前記反応器内に形成されることであって、ここで、前記ストリームS5は、前記第2の反応器内に注入され、任意選択で、前記ストリームS6は、前記第3の反応器内に注入され、前記ストリームS4は、前記第2の反応器内、および任意選択で前記第3の反応器内に独立して注入されることと、

i v) 任意選択で、前記第2のバッチ式チーグラ－ナッタ触媒配合物が、前記ストリームS5および前記ストリームS4と組み合わせることにより形成され、任意選択で、前記第2のバッチ式チーグラ－ナッタ触媒配合物を前記第3の反応器内に注入するか、または前記第2のバッチ式チーグラ－ナッタ触媒配合物が、前記ストリームS5および前記ストリームS4を前記第3の反応器内に独立して注入することにより、前記第3の反応器内に形成されることと

を含む、バッチ式プロセスにおいて、前記第1および前記第2のバッチ式チーグラ－ナッタ触媒配合物が形成される、請求項14に記載のプロセス。

【請求項16】

前記アルキルアルミニウム共触媒が、式 $Al(R^4)_p(OR^5)_q(X)_r$ により定義され、式中、 R^4 基は、同じまたは異なってもよく、 OR^5 基は、同じまたは異なってもよく、 $(p+q+r)=3$ であるが、但し、 p は、0よりも大きいものとし、 R^4 および R^5 は、1~10個の炭素原子を有するヒドロカルビル基を表す、請求項15に記載のプロセス。

【請求項17】

前記第1および前記第2のバッチ式チーグラ－ナッタ前駆触媒が、

i) 式 $Mg(R^1)_2$ (式中、 R^1 基は、同じまたは異なってもよい)により定義されるマグネシウム化合物と、

i i) 式 R^2Cl により定義されるクロリド化合物と、

i i i) 式 $(R^6)_vAlX_3-v$ (式中、 R^6 基は、同じまたは異なってもよく、 X は、クロリドまたはブロミドを表し、 v は、1または2である)により定義されるアルミニウムアルキルハライドとを含み、

R^1 、 R^2 、および R^6 は、1~10個の炭素原子を有するヒドロカルビル基を表し、任意選択で、 R^2 は、水素原子であってもよい、請求項15に記載のプロセス。

【請求項18】

前記バッチ式チーグラ－ナッタ前駆触媒中の前記クロリド化合物の前記マグネシウム化合物に対するモル比が、約2:1~約3:1であり、前記前駆触媒中の前記マグネシウム化合物の前記金属化合物に対するモル比が、5:1~約10:1であり、前記前駆触媒中の前記アルミニウムアルキルハライドの前記マグネシウム化合物に対するモル比が、約0:1~約0.5:1であり、前記前駆触媒中の前記アルキルアルミニウム共触媒の前記金属化合物に対するモル比が、約0.5:1~約10:1である、請求項17に記載のプロセス。

【請求項19】

前記プロセス溶媒が、1種以上の C_5 ~ C_{12} アルカンである、請求項1または2に記載のプロセス。

10

20

30

40

50

【請求項 20】

前記第 1、第 2、および第 3 の反応器が、約 80 ～約 300 の温度および約 3 MPa g ～約 45 MPa g の圧力で操作される、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 21】

前記第 1、第 2、および第 3 の反応器が、約 100 ～約 280 の温度および約 5 MPa g ～約 30 MPa g の圧力で操作される、請求項 20 に記載のプロセス。

【請求項 22】

前記第 1 の反応器内の前記プロセス溶媒が、約 10 秒～約 600 秒の平均反応器滞留時間を有し、前記第 2 の反応器内の前記プロセス溶媒が、約 10 秒～約 720 秒の平均反応器滞留時間を有する、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

10

【請求項 23】

反応器温度差 ($T^{R2} - T^{R1}$) が、約 1 ～約 120 の範囲であり、 T^{R2} は、前記第 2 の反応器内の溶液の温度であり、 T^{R1} は、前記第 1 の反応器内の溶液の温度である、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 24】

前記任意選択の 1 種以上の α -オレフィンが、 $C_3 \sim C_{10}$ -オレフィンである、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 25】

前記任意選択の α -オレフィンが、1-ヘキセン、1-オクテン、または 1-ヘキセンおよび 1-オクテンの混合物である、請求項 24 に記載のプロセス。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

技術分野

本開示は、少なくとも 2 つの反応器、少なくとも 1 種のシングルサイト触媒配合物、および少なくとも 1 種の不均一触媒配合物を利用する重合プロセスを開示する。このプロセスを使用することにより、製造品において有用なポリマー生成物が生成される。

【背景技術】

【0002】

背景技術

溶液重合プロセスは、典型的には、エチレンホモポリマーまたはコポリマー生成物の融点を超える温度で行われる。典型的な溶液重合プロセスにおいて、触媒成分、溶媒、モノマーおよび水素が、加圧下で 1 つ以上の反応器に供給される。

30

【0003】

エチレン重合、またはエチレン共重合の場合、反応器温度は、約 80 ～約 300 の範囲であってもよく、一方圧力は、一般に約 3 MPa g ～約 45 MPa g の範囲である。生成されたエチレンホモポリマーまたはコポリマーは、反応器条件下で溶媒中に溶解したままである。反応器内の溶媒の滞留時間は比較的短く、例えば約 1 秒から約 20 分である。溶液プロセスは、様々なエチレンポリマーの生成を可能にする広範囲のプロセス条件下で操作され得る。反応器の後、重合反応は、さらなる重合を防止するために触媒不活性化剤の添加によりクエンチされ、酸除去剤の添加により不動態化される。いったん不動態化されたら、ポリマー溶液はポリマー回収操作に送られ、そこでエチレンホモポリマーまたはコポリマーが、プロセス溶媒、未反応の残留したエチレン、および未反応の任意選択の α -オレフィン（複数種可）から分離される。

40

【0004】

例えば、生成率（毎時生成されるエチレンホモポリマーまたはコポリマーのキログラム）を増加させるために、ならびに消費エネルギーおよび温室効果ガスの排出の量を減少させることによってエネルギー効率を改善するために、連続溶液重合プロセスを改善する必要がある。

【発明の概要】

50

【課題を解決するための手段】

【0005】

発明の開示

連続溶液重合プロセスの一実施形態において、第1および第2の反応器は直列モード（すなわち、第1の反応器からの流出物が第2の反応器内に流入する）で操作され、均一触媒配合物は第1の反応器内で使用され、第1の不均一触媒配合物は第2の反応器内で使用され、任意選択で、第2の不均一触媒配合物は任意選択の第3の反応器内で使用される。連続溶液重合プロセスのこの実施形態は、i) エチレン、プロセス溶媒、シングルサイト触媒配合物、任意選択で、1種以上の - オレフィン、および任意選択で、水素を、第1の反応器内に注入して、プロセス溶媒中に第1のエチレンインターポリマーを含有する第1の出力ストリームを生成することと、ii) 第1の出力ストリームを第2の反応器内に通し、第2の反応器内に、エチレン、プロセス溶媒、第1の不均一触媒配合物、任意選択で1種以上の - オレフィン、および任意選択で水素を注入して、プロセス溶媒中に第2のエチレンインターポリマーおよび第1のエチレンインターポリマーを含有する第2の出力ストリームを生成することと、iii) 第2の出力ストリームを第3の反応器内に通し、任意選択で、第3の反応器内に、エチレン、プロセス溶媒、1種以上の - オレフィン、水素、および第2の不均一触媒配合物を注入して、プロセス溶媒中に任意選択の第3のエチレンインターポリマー、第2のエチレンインターポリマー、および第1のエチレンインターポリマーを含有する第3の出力ストリームを生成することと、iv) 第3の出力ストリームを相分離して、第1のエチレンインターポリマー、第2のエチレンインターポリマー、および任意選択の第3のエチレンインターポリマーを含むエチレンインターポリマー生成物を回収することを含む。連続溶液プロセスの生成率は、第1の不均一触媒配合物および任意選択の第2の不均一触媒配合物がシングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて、少なくとも約9%（毎時生成されるエチレンインターポリマー生成物のキログラムで測定される）増加する。

10

20

【0006】

連続溶液重合プロセスの別の実施形態において、第1および第2の反応器は直列モードで操作され、均一触媒配合物は第1の反応器内で使用され、第1のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物は第2の反応器内で使用され、任意選択の第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物は任意選択の第3の反応器内で使用される。連続溶液プロセスのこの実施形態の生成率は、第1のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物および任意選択の第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物がシングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて、少なくとも約9%増加する。i) ストリームS1およびストリームS2を組み合わせることにより、第1の不均一触媒アセンブリ中に第1の生成混合物を形成し、HUT-1秒間、第1の生成混合物を平衡化させることであって、ここで、ストリームS1は、プロセス溶媒中にマグネシウム化合物およびアルミニウムアルキルを含み、ストリームS2は、プロセス溶媒中にクロリド化合物を含むことと、ii) 第1の生成混合物をストリームS3と組み合わせることにより、第1の不均一触媒アセンブリ中に第2の生成混合物を形成し、HUT-2秒間、第2の生成混合物を平衡化させることであって、ここで、ストリームS3は、プロセス溶媒中に金属化合物を含むことと、iii) 第2の生成混合物をストリームS4と組み合わせることにより、第1の不均一触媒アセンブリ中に第1および第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物を形成し、第2の反応器内への注入および第3の反応器内への任意選択の注入前に、HUT-3秒間、第1および第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物を平衡化させることであって、ここで、ストリームS4は、プロセス溶媒中にアルキルアルミニウム共触媒を含むことと、iv) 任意選択で、ステップiii)が省略され、第1および第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物が、第2の反応器内、および任意選択で第3の反応器内に形成されることであって、ここで、第2の生成混合物は、さらにHUT-3秒間平衡化され、第2の反応器内、および任意選択で第3の反応器内に注入され、ストリームS4は、第2の反応器内、および任意選択で第3の反応器内に独立して注入さ

30

40

50

れることとを含む、インライン式プロセスにおいて、第1および第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物が形成される。任意選択で、第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物は第2の不均一触媒アセンブリ中に形成されてもよく、すなわち、ステップ i) からステップ i i i)、および任意選択のステップ i v) は第2の不均一触媒アセンブリ中で行われ、第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物は、第3の反応器内に注入される。

【 0 0 0 7 】

連続溶液重合プロセスのさらなる実施形態において、第1および第2の反応器は、直列モードで操作され、均一触媒配合物は、第1の反応器内で使用され、第1のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物は、第2の反応器内で使用され、任意選択で第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物は、任意選択の第3の反応器内で使用される。i) ストリーム S 5 およびストリーム S 4 を組み合わせることにより、第1のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物を形成し、第1のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物を第2の反応器内に注入することであって、ここで、ストリーム S 4 は、プロセス溶媒中にアルキルアルミニウム共触媒を含み、ストリーム S 5 は、プロセス溶媒中に第1のバッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒を含むことと、i i) 任意選択で、ストリーム S 6 およびストリーム S 4 を組み合わせることにより、第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物を形成し、任意選択で、第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物を第3の反応器内に注入することであって、ここで、ストリーム S 6 は、第2のバッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒を含むことと、i i i) 任意選択で、ステップ i) および i i) が省略され、第1のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物および任意選択の第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物が、反応器内に形成されることであって、ここで、ストリーム S 5 は、第2の反応器内に注入され、任意選択で、ストリーム S 6 は、第3の反応器内に注入され、ストリーム S 4 は、第2の反応器内、および任意選択で第3の反応器内に独立して注入されることと、i v) 任意選択で、該第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物が、ストリーム S 5 およびストリーム S 4 を組み合わせることにより形成され、任意選択で、該第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物を該第3の反応器内に注入するか、または該第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物が、ストリーム S 5 およびストリーム S 4 を該第3の反応器内に独立して注入することにより、該第3の反応器内に形成されることとを含む、バッチ式プロセスが、第1のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物および任意選択で第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物を合成するために使用される。この実施形態において、連続溶液プロセスの生成率は、第1のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物および任意選択の第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物がシングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて、少なくとも約9%増加する。

【 0 0 0 8 】

連続溶液重合プロセスの別の実施形態において、第1および第2の反応器は直列モードで操作され、均一触媒配合物は第1の反応器内で使用され、第1の不均一触媒配合物は第2の反応器内で使用され、任意選択で、第2の不均一触媒配合物は任意選択の第3の反応器内で使用され、触媒は不活性化される。触媒不活性化は、a) 任意選択で、第2の反応器の下流側で、第2の出力ストリームに触媒不活性化剤 A を添加し、不活性化溶液 A を形成することと、b) 第3の反応器の下流側で、第3の出力ストリームに触媒不活性化剤 B を添加し、不活性化溶液 B を形成すること(ただし、ステップ a) において触媒不活性化剤 A が添加される場合にはステップ b) は省略される)と、c) 不活性化溶液 A または B を相分離して、エチレンインターポリマー生成物を回収することとを含むプロセスにおいて達成され、ここで、このプロセスの生成率は、該第1の不均一触媒配合物および任意選択の第2の不均一触媒配合物がシングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて、少なくとも約9%増加する。

【 0 0 0 9 】

連続溶液重合プロセスのさらに別の実施形態において、第1および第2の反応器は、並

10

20

30

40

50

列モードで操作される、すなわち、第1の出力ストリーム（第1の反応器を出る）が第2の反応器を迂回し、第2の反応器の下流側で、第1の出力ストリームが第2の出力ストリーム（第2の反応器を出る）と組み合わせられる。連続溶液重合プロセスのこの実施形態は、i) エチレン、プロセス溶媒、シングルサイト触媒配合物、任意選択で1種以上の - オレフィン、および任意選択で水素を、第1の反応器内に注入して、プロセス溶媒中に第1のエチレンインターポリマーを含有する第1の出力ストリームを生成することと、ii) エチレン、プロセス溶媒、第1の不均一触媒配合物、任意選択で1種以上の - オレフィン、および任意選択で水素を、第2の反応器内に注入して、プロセス溶媒中に第2のエチレンインターポリマーを含有する第2の出力ストリームを生成することと、iii) 第1および第2の出力ストリームを組み合わせ、第3の出力ストリームを形成することと、iv) 第3の出力ストリームを第3の反応器に通し、任意選択で、第3の反応器内に、エチレン、プロセス溶媒、1種以上の - オレフィン、水素、および第2の不均一触媒配合物を注入して、該プロセス溶媒中に任意選択の第3のエチレンインターポリマー、第2のエチレンインターポリマー、および第1のエチレンインターポリマーを含有する第4の出力ストリームを生成することと、v) 第4の出力ストリームを相分離して、第1のエチレンインターポリマー、第2のエチレンインターポリマー、および任意選択で第3のエチレンインターポリマーを含むエチレンインターポリマー生成物を回収することとを含み、ここで、このプロセスの生成率は、第1の不均一触媒配合物および任意選択の第2の不均一触媒配合物がシングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて、少なくとも約9%増加する。

10

20

【0010】

連続溶液重合プロセスの別の実施形態において、第1および第2の反応器は並列モードで操作され、均一触媒配合物は第1の反応器内で使用され、第1のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物は第2の反応器内で使用され、任意選択の第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物は任意選択で第3の反応器内で使用される。第1および第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物は、第1の不均一触媒アセンブリ内に形成され、それぞれ、第2の反応器および任意選択で第3の反応器内に注入され得るか、または任意選択で、第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物は、第2の不均一触媒アセンブリ内に形成され、任意選択で第3の反応器内に注入され得る。これらの実施形態において、連続溶液プロセスの生成率は、第1のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物および任意選択の第2のインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物がシングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて、少なくとも約9%増加する。

30

【0011】

連続溶液重合プロセスの別の実施形態において、第1および第2の反応器は並列モードで操作され、均一触媒配合物は第1の反応器内で使用され、第1のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物は第2の反応器内で使用され、任意選択で第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物は任意選択の第3の反応器内で使用される。この実施形態において、連続溶液プロセスの生成率は、第1のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物および任意選択の第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物がシングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて、少なくとも約9%増加する。

40

【0012】

連続溶液重合プロセスのさらなる実施形態において、第1および第2の反応器は並列モードで操作され、均一触媒配合物は第1の反応器内で使用され、第1の不均一触媒配合物は第2の反応器内で使用され、任意選択で第2の不均一触媒配合物は任意選択の第3の反応器内で使用され、触媒は不活性化される。触媒不活性化は、a) 任意選択で、第2の反応器の下流側で、第3の出力ストリームに触媒不活性化剤Aを添加し、不活性化溶液Aを形成することと、b) 第3の反応器の下流側で、第4の出力ストリームに触媒不活性化剤Bを添加し、不活性化溶液Bを形成すること（ただし、ステップa)において触媒不活性化剤Aが添加される場合にはステップb)は省略される）と、c) 不活性化溶液Aまたは

50

Bを相分離して、エチレンインターポリマー生成物を回収することを含むプロセスにおいて達成され、ここで、このプロセスの生成率は、第1の不均一触媒配合物および任意選択の第2の不均一触媒配合物がシングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて、少なくとも約9%増加する。

【0013】

連続溶液重合プロセスのさらに別の実施形態において、第1および第2の反応器は並列または直列モードで操作され、均一触媒配合物は第1の反応器内で使用され、第1の不均一触媒配合物は第2の反応器内で使用され、任意選択で第2の不均一触媒配合物は任意選択の第3の反応器内で使用され、不活性化溶液AまたはBは不動態化される。不動態化プロセスは、a)不活性化溶液AまたはBに不動態化剤を添加して、不動態化溶液を形成することと、b)不動態化溶液を相分離して、エチレンインターポリマー生成物を回収することとを含み、ここで、このプロセスの生成率は、第1の不均一触媒配合物および任意選択で第2の不均一触媒配合物がシングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて、少なくとも約9%増加する。

10

【0014】

いくつかの実施形態では、エチレンインターポリマー生成物の生成率を少なくとも約9%増加させるための手段は、触媒配合物を適切に選択することを伴う。具体的には、1種以上のシングルサイト触媒配合物を利用するマルチ反応器連続溶液重合プロセスと比べて、エチレンインターポリマー生成物の生成率は、シングルサイト触媒配合物のうちの1種が不均一触媒配合物に置き換えられる場合に、少なくとも約9%増加し得る。この実施形態において、エチレンインターポリマー生成物は、(i)約0.01g/10分~約200g/10分のメルトインデックスおよび約0.855g/cm³~約0.975g/cm³の密度を有する、約15重量パーセント~約60重量パーセントの第1のエチレンインターポリマーと、(ii)約0.3g/10分~約1000g/10分のメルトインデックスおよび約0.89g/cm³~約0.975g/cm³の密度を有する、約30重量パーセント~約85重量パーセントの第2のエチレンインターポリマーと、(iii)任意選択で、約0.5g/10分~約2000g/10分のメルトインデックスおよび約0.89g/cm³~約0.975g/cm³の密度を有する、約0重量パーセント~約30重量パーセントの第3のエチレンインターポリマーと、(iv)エチレンインターポリマー生成物の生成率を少なくとも約9%増加させるための手段とを含む、連続溶液重合プロセスを使用して生成され、エチレンインターポリマー生成物は、約0.3g/10分~約500g/10分のメルトインデックス、約0.869g/cm³~約0.975g/cm³の密度、約2~約25のM_w/M_n、および約20%~約97%のCDBI₅₀を有することを特徴とする。

20

30

【0015】

本開示のさらなる実施形態は、製造フィルムが、比較エチレンインターポリマーから形成された比較フィルムと比べて、加工性、45°光沢、ヘーズ、落槍衝撃強度、縦方向引裂度、横方向引裂度、縦方向割線係数(1%および/または2%)、横断方向割線係数(1%および/または2%)、縦方向穿刺伝播引裂抵抗、および横断方向穿刺伝播引裂抵抗の諸特性のうち少なくとも1つにおいて改善を有する、フィルムに転化され得るエチレンインターポリマー生成物を提供する。

40

【0016】

図面の簡単な説明

以下の図は、本開示の選択された実施形態を例示することを目的として示されており、本開示における実施形態は、示される槽の正確な配置または数を限定しないことが理解される。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】インライン式不均一触媒配合物が使用され、エチレンインターポリマー生成物の生成率がプロセスAと比べて増加する連続溶液重合プロセスを図示する。

50

【図2】バッチ式不均一触媒配合物が使用され、エチレンインターポリマー生成物の生成率がプロセスAと比べて増加する連続溶液重合プロセスを図示する。

【図3】シングルサイト触媒配合物が使用される比較連続溶液重合プロセスである、プロセスAを図示する。

【発明を実施するための形態】

【0018】

発明を実施するための最良の形態

用語の定義

例以外において、または別段に指定されていない限り、本明細書および特許請求の範囲において使用される成分の量、押出し条件等に関するすべての数字または表現は、すべての場合において、「約」という用語により修飾されるものとして理解されるべきである。したがって、異なる意味が指定されない限り、以下の明細書および添付の特許請求の範囲に記載される数値パラメータは、様々な実施形態が得ようとする所望の特性に依存して変動し得る概数である。少なくとも、特許請求の範囲に対する均等論の適用を限定しようとすることなく、各数値パラメータは、少なくとも、報告される有効数字の数に照らして、および通常の丸め手法を適用することにより解釈されるべきである。具体例において記載される数値は、可能な限り正確に報告される。しかしながら、いかなる数値も、そのそれぞれの試験測定において見出される標準偏差から必然的にもたらされるある特定の誤差を本質的に含有する。

【0019】

本明細書において列挙される任意の数値範囲は、それに包含されるすべての部分範囲を含むことが意図される。例えば、「1から10」の範囲は、挙げられた最小値1および挙げられた最大値10を含むその間のすべての部分範囲、すなわち1以上の最小値および10以下の最大値を有するすべての部分範囲を含むことが意図される。開示された数値範囲は連続的であるため、それらは最小値と最大値との間のすべての値を含む。別段に明示的に指定されない限り、本明細書において指定される様々な数値範囲は、概数である。

【0020】

本明細書において表現されるすべての組成範囲は、実際に、全部で100パーセントに制限され、それを超えない（体積パーセントまたは重量パーセント）。組成物中の複数の成分が存在し得る場合、各成分の最大量の合計は100パーセントを超える可能性があるが、当業者には容易に理解されるように、実際に使用される成分の量は、100パーセントの最大値に適合することが理解される。

【0021】

本開示のより完全な理解を形成するために、以下の用語が定義され、添付の図および様々な実施形態の説明全体と共に使用されるべきである。

【0022】

本明細書において使用される場合、「モノマー」という用語は、それ自身または他のモノマーと化学的に反応して化学結合し、ポリマーを形成し得る小分子を指す。

【0023】

本明細書において使用される場合、「 α -オレフィン」という用語は、鎖の一方の端部において二重結合を有する3~20個の炭素原子を含有する直鎖炭化水素鎖を有するモノマーを説明するために使用され、同等の用語は「直鎖 α -オレフィン」である。

【0024】

本明細書において使用される場合、「エチレンポリマー」という用語は、エチレンポリマーを生成するために使用される特定の触媒または特定のプロセスとは無関係に、エチレンモノマーおよび任意選択で1種以上の追加のモノマーから生成された巨大分子を指す。ポリエチレン技術において、1種以上の追加のモノマーは、「コモノマー（複数種可）」と呼ばれ、しばしば α -オレフィンを含む。「ホモポリマー」という用語は、1種類のみモノマーを含有するポリマーを指す。一般的なエチレンポリマーは、高密度ポリエチレン(HDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、直鎖低密度ポリエチレン(LLDP

10

20

30

40

50

E)、極低密度ポリエチレン(VLDPE)、超低密度ポリエチレン(ULDPE)、プラスチックおよびエラストマーを含む。エチレンポリマーという用語はまた、高圧重合プロセスにおいて生成されたポリマーを含み、限定されない例は、低密度ポリエチレン(LDPE)、エチレン酢酸ビニルコポリマー(EVA)、エチレンアルキルアクリレートコポリマー、エチレンアクリル酸コポリマーおよびエチレンアクリル酸の金属塩(一般的にアイオノマーと呼ばれる)を含む。エチレンポリマーという用語はまた、2つから4つのモノマーを含んでもよいブロックコポリマーを含む。エチレンポリマーという用語はまた、上述のエチレンポリマーの組み合わせ、またはブレンドを含む。

【0025】

「エチレンインターポリマー」という用語は、高圧重合プロセスにおいて生成されたポリマーを除く「エチレンポリマー」のグループ内のポリマーの部分集合を指す。ここで、高圧プロセスにおいて生成されたポリマーの限定されない例は、LDPEおよびEVA(後者はエチレンおよび酢酸ビニルのコポリマーである)を含む。

10

【0026】

「不均一エチレンインターポリマー」という用語は、不均一触媒配合物を使用して生成されたエチレンインターポリマーのグループ内のポリマーの部分集合を指す。ここで、不均一触媒配合物の限定されない例は、チーグラ-ナッタ触媒またはクロム触媒を含む。

【0027】

「均一エチレンインターポリマー」という用語は、メタロセン触媒またはシングルサイト触媒を使用して生成されたエチレンインターポリマーのグループ内のポリマーの部分集合を指す。典型的には、均一エチレンインターポリマーは、狭い分子量分布、例えば2.8未満のゲル透過クロマトグラフィー(GPC) M_w / M_n 値を有し、 M_w および M_n は、それぞれ、重量平均分子量および数平均分子量を指す。一方、不均一エチレンインターポリマーの M_w / M_n は、典型的には、均一エチレンインターポリマーの M_w / M_n より大きい。一般に、均一エチレンインターポリマーはまた、狭いモノマー分布を有し、すなわち、分子量分布内の各巨大分子は、同様のモノマー含量を有する。多くの場合、モノマーがどのようにエチレンインターポリマー内に分布しているかを定量化するため、および異なる触媒またはプロセスで生成されたエチレンインターポリマーを区別するために、組成分布幅指数「CDBI」が使用される。「CDBI₅₀」は、その組成が中央モノマー組成(median comonomer composition)の50%以内であるエチレンインターポリマーのパーセントとして定義されるが、この定義は、Exxon Chemical Patents Inc. に譲渡された米国特許第5,206,075号に記載の定義と一致している。エチレンインターポリマーのCDBI₅₀ は、TREF曲線(昇温溶出分別)から計算することができるが、このTREF法は、Wild et al., J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., Vol. 20(3), pages 441-455に記載されている。典型的には、均一エチレンインターポリマーのCDBI₅₀ は、約70%超である。一方、 α -オレフィンを含有する不均一エチレンインターポリマーのCDBI₅₀ は、一般に、均一エチレンインターポリマーのCDBI₅₀ より低い。

20

30

【0028】

均一エチレンインターポリマーは、しばしば、「直鎖均一エチレンインターポリマー」および「実質的に直鎖の均一エチレンインターポリマー」にさらに細分化されることは、当業者に周知である。これらの2つの下位グループは、長鎖分岐の量が異なり、より具体的には、直鎖均一エチレンインターポリマーは、1000個の炭素原子当たり約0.01未満の長鎖分岐を有し、一方実質的に直鎖のエチレンインターポリマーは、1000個の炭素原子当たり約0.01超から約3.0までの長鎖分岐を有する。長鎖分岐は、事実上巨大分子であり、すなわち、長鎖分岐が結合する巨大分子と長さが類似している。以降、本開示において、「均一エチレンインターポリマー」という用語は、直鎖均一エチレンインターポリマーおよび実質的に直鎖の均一エチレンインターポリマーの両方を指す。

40

【0029】

50

本明細書において、「ポリオレフィン」という用語は、エチレンポリマーおよびプロピレンポリマーを含み、プロピレンポリマーの限定されない例は、アイソタクチック、シンジオタクチックおよびアタクチックプロピレンホモポリマー、少なくとも1つのモノマーを含有するランダムプロピレンコポリマー、ならびに耐衝撃ポリプロピレンコポリマーまたはヘテロ相ポリプロピレンコポリマーを含む。

【0030】

「熱可塑性」という用語は、加熱されると液体となり、圧力下で流動し、冷却されると固化するポリマーを指す。熱可塑性ポリマーは、エチレンポリマーおよびプラスチック産業において使用される他のポリマーを含み、フィルム用途において一般的に使用される他のポリマーの限定されない例は、バリア樹脂(EVOH)、結合樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアミド等を含む。

10

【0031】

本明細書において使用される場合、「単層フィルム」という用語は、1種以上の熱可塑性物質の単一層を含有するフィルムを指す。

【0032】

本明細書において使用される場合、「ヒドロカルビル」、「ヒドロカルビルラジカル」または「ヒドロカルビル基」という用語は、水素および炭素を含み、1個の水素が不足した直鎖または環式、脂肪族、オレフィン、アセチレンおよびアリール(芳香族)ラジカルを指す。

【0033】

本明細書において使用される場合、「アルキルラジカル」は、1個の水素ラジカルが不足した直鎖、分岐および環式パラフィンラジカルを含み、限定されない例は、メチル(-CH₃)およびエチル(-CH₂CH₃)ラジカルを含む。「アルケニルラジカル」という用語は、1個の水素ラジカルが不足した少なくとも1つの炭素間二重結合を含有する直鎖、分岐および環式炭化水素を指す。

20

【0034】

本明細書において使用される場合、「アリール」基という用語は、フェニル、ナフチル、ピリジル、および分子が芳香環構造を有する他のラジカルを含み、限定されない例は、ナフチレン、フェナントレンおよびアントラセンを含む。「アリールアルキル」基は、垂下したアリール基を有するアルキル基であり、限定されない例は、ベンジル、フェネチルおよびトリルメチルを含み、「アルキルアリール」は、垂下した1つ以上のアルキル基を有するアリール基であり、限定されない例は、トリル、キシリル、メシチルおよびクミルを含む。

30

【0035】

本明細書において使用される場合、「ヘテロ原子」という語句は、炭素および炭素に結合し得る水素以外のいかなる原子も含む。「ヘテロ原子含有基」は、ヘテロ原子を含有する炭化水素ラジカルであり、同じまたは異なるヘテロ原子の1つ以上を含有してもよい。一実施形態において、ヘテロ原子含有基は、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、窒素、リン、酸素および硫黄からなる群から選択される1から3個の原子を含有するヒドロカルビル基である。ヘテロ原子含有基の限定されない例は、イミン、アミン、オキシド、ホスフィン、エーテル、ケトン、オキサゾリンヘテロ環式化合物、オキサゾリン、チオエーテル等のラジカルを含む。「ヘテロ環式」という用語は、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、窒素、リン、酸素および硫黄からなる群から選択される1から3個の原子を含む炭素骨格を有する環系(ring systems)を指す。

40

【0036】

本明細書において使用される場合、「非置換」という用語は、非置換という用語に続く分子基に水素ラジカルが結合していることを意味する。「置換」という用語は、この用語に続く基が、基内の任意の位置における1つ以上の水素ラジカルに置き換わった1つ以上の部分(moieties)を有することを意味し、部分の限定されない例は、ハロゲンラジカル(F、Cl、Br)、ヒドロキシル基、カルボニル基、カルボキシル基、アミン

50

基、ホスフィン基、アルコキシ基、フェニル基、ナフチル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、およびそれらの組み合わせを含む。置換アルキルおよびアリーの限定されない例は、アシルラジカル、アルキルアミノラジカル、アルコキシラジカル、アリーロキシラジカル、アルキルチオラジカル、ジアルキルアミノラジカル、アルコキシカルボニルラジカル、アリーロキシカルボニルラジカル、カルボモイルラジカル、アルキル - およびジアルキル - カルボモイルラジカル、アシルオキシラジカル、アシルアミノラジカル、アリールアミノラジカルならびにそれらの組み合わせを含む。

【0037】

本明細書において、「R1」という用語およびその上付き文字の形態「 R^1 」は、連続溶液重合プロセスにおける第1の反応器を指し、R1は、記号 R^1 とは明確に異なることが理解されるが、後者は、化学式中で使用され、例えばヒドロカルビル基を表す。同様に、「R2」という用語およびその上付き文字の形態「 R^2 」は、第2の反応器を指し、「R3」という用語およびその上付き文字の形態「 R^3 」は、第3の反応器を指す。

10

【0038】

本明細書において使用される場合、「オリゴマー」という用語は、低分子量のエチレンポリマー、例えば約2000から3000ダルトンの重量平均分子量(Mw)を有するエチレンポリマーを指す。オリゴマーに対して他に一般的に使用される用語は、「ワックス」または「グリース」を含む。本明細書において使用される場合、「軽質留分不純物」という用語は、連続溶液重合プロセス内の様々な槽およびプロセスストリームに存在し得る比較的低い沸点を有する化学化合物を指し、限定されない例は、メタン、エタン、プロパン、ブタン、窒素、 CO_2 、クロロエタン、HCl等を含む。

20

【0039】

触媒

オレフィンの重合において効率的な有機金属触媒配合物は、当技術分野において周知である。本明細書において開示された実施形態では、連続溶液重合プロセスにおいて少なくとも2種の触媒配合物を使用される。触媒配合物の1つは、均一な第1のエチレンインターポリマーを生成する少なくとも1種のシングルサイト触媒配合物を含む。他の触媒配合物は、不均一な第2のエチレンインターポリマーを生成する少なくとも1種の不均一触媒配合物を含む。任意選択で、第2のエチレンインターポリマーを生成するために使用された不均一触媒配合物を使用して、第3のエチレンインターポリマーが生成されてもよく、または、異なる不均一触媒配合物を使用して、第3のエチレンインターポリマーが生成されてもよい。連続溶液プロセスにおいて、少なくとも1種の均一エチレンインターポリマーおよび少なくとも1種の不均一エチレンインターポリマーが溶液ブレンドされ、エチレンインターポリマー生成物が生成される。

30

【0040】

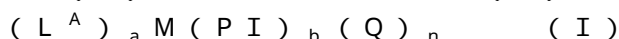
シングルサイト触媒配合物

シングルサイト触媒配合物を構成する触媒成分は、特に限定されず、すなわち多様な触媒成分が使用され得る。シングルサイト触媒配合物の1つの限定されない実施形態は、以下の3つまたは4つの成分を含む：かさ高い配位子 - 金属錯体；アルモキサン共触媒；イオン性活性化剤および任意選択でヒンダードフェノール。本開示において、例えば表1A~4Cにおいて、「成分(i)」という用語は、かさ高い配位子 - 金属錯体を指し、「成分(ii)」という用語は、アルモキサン共触媒を指し、「成分(iii)」という用語は、イオン性活性化剤を指し、「成分(iv)」という用語は、任意選択のヒンダードフェノールを指す。

40

【0041】

成分(i)の限定されない例は、式(I)で表される：



式中、 (L^A) は、かさ高い配位子を表し、Mは、金属原子を表し、PIは、ホスフィンイミン配位子を表し、Qは、脱離基を表し、aは、0または1であり、bは、1または2であり、 $(a + b) = 2$ であり、nは、1または2であり、 $(a + b + n)$ の合計は、金

50

属Mの価数に等しい。

【0042】

式(I)中のかさ高い配位子 L^A の限定されない例は、非置換または置換シクロペンタジエニル配位子またはシクロペンタジエニル型配位子、ヘテロ原子置換および/もしくはヘテロ原子含有シクロペンタジエニル型配位子を含む。追加的な限定されない例は、シクロペンタフェナントレニル配位子、非置換または置換インデニル配位子、ベンズインデニル配位子、非置換または置換フルオレニル配位子、オクタヒドロフルオレニル配位子、シクロオクタテトラエンジイル配位子、シクロペンタシクロドデセン配位子、アゼニル配位子、アズレン配位子、ペンタレン配位子、ホスホイル配位子、ホスフィンイミン、ピロリル配位子、ピロゾリル配位子、カルバゾリル配位子、ボラベンゼン配位子等(それらの水素化型、例えばテトラヒドロインデニル配位子を含む)を含む。他の実施形態において、 L^A は、金属Mへの結合が可能な任意の他の配位子構造であってもよく、そのような実施形態は、金属Mへの³結合および⁵結合の両方を含む。他の実施形態において、 L^A は、炭素原子と併せて1つ以上のヘテロ原子、例えば、窒素、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウム、硫黄、およびリンを含み、開環、非環式、または縮合環もしくは環系、例えばヘテロシクロペンタジエニル補助配位子を形成してもよい。 L^A の他の限定されない実施形態は、かさ高いアミド、ホスフィド、アルコキシド、アリールオキシド、イミド、カルボリド、ポロリド、ポルフィリン、フタロシアニン、コリン、および他のポリアゾ大環状化合物を含む。

10

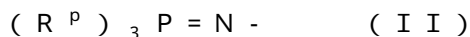
【0043】

式(I)中の金属Mの限定されない例は、4族金属、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムを含む。

20

【0044】

ホスフィンイミン配位子PIは、式(II)により定義される：



式中、 R^P 基は、水素原子；ハロゲン原子；置換されていない、または1つ以上のハロゲン原子(複数可)で置換された C_{1-20} ヒドロカルビルラジカル； C_{1-8} アルコキシラジカル； C_{6-10} アリールラジカル； C_{6-10} アリールオキシラジカル；アミドラジカル；式-Si(R^S)₃(式中、 R^S 基は、水素原子、 C_{1-8} アルキルもしくはアルコキシラジカル、 C_{6-10} アリールラジカル、 C_{6-10} アリールオキシラジカルから独立して選択される)のシリルラジカル、あるいは、式-Ge(R^G)₃(式中、 R^G 基は、本段落において R^S が定義されているのと同様に定義される)のゲルマニルラジカルから独立して選択される。

30

【0045】

脱離基Qは、式(I)から取り出されて1種以上のオレフィンを重ねさせることができる触媒種を形成することが可能ないずれかの配位子である。Qに対する同等の用語は、「活性化可能な配位子」であり、すなわち「脱離基」という用語と同等である。いくつかの実施形態において、Qは、Mへのシグマ結合を有するモノアニオン性不安定配位子である。金属の酸化状態により、nについての値は、式(I)が中性のかさ高い配位子-金属錯体を表すように、1または2である。Q配位子の限定されない例は、水素原子、ハロゲン、 C_{1-20} ヒドロカルビルラジカル、 C_{1-20} アルコキシラジカル、 C_{5-10} アリールオキシドラジカルを含み、これらのラジカルは、直鎖、分岐もしくは環式であってもよく、またはハロゲン原子、 C_{1-10} アルキルラジカル、 C_{1-10} アルコキシラジカル、 C_{6-10} アリールもしくはアリールオキシラジカルによりさらに置換されていてもよい。Q配位子のさらなる限定されない例は、アミン等の弱塩基、ホスフィン、エーテル、カルボキシレート、ジエン、1から20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルを含む。別の実施形態において、2つのQ配位子が縮合環または環系の一部を形成してもよい。

40

【0046】

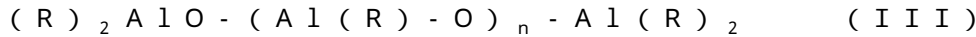
シングルサイト触媒配合物の成分(i)のさらなる実施形態は、上記式(I)において

50

説明されたかさ高い配位子 - 金属錯体の構造異性体、光学異性体または鏡像異性体（メソおよびラセミ異性体）ならびにそれらの混合物を含む。

【 0 0 4 7 】

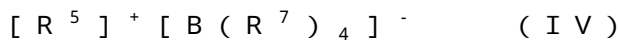
第2のシングルサイト触媒成分である成分 (i i) は、成分 (i) をカチオン錯体に活性化するアルモキサン共触媒である。「アルモキサン」に対する同等の用語は、「アルミノキサン」であるが、この共触媒の厳密な構造は明らかでなく、本主題に関する専門家は、一般に、それが一般式 (I I I) の反復単位を含有するオリゴマー種であることを認めている：



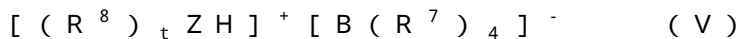
式中、R基は、1から20個の炭素原子を含有する同じまたは異なる直鎖、分岐または環式ヒドロカルビルラジカルであってもよく、nは、0から約50である。アルモキサンの限定されない例は、メチルアルミノキサン（またはMAO）であり、式 (I I I) 中の各R基は、メチルラジカルである。

【 0 0 4 8 】

シングルサイト触媒形成の第3の触媒成分 (i i i) は、イオン性活性化剤である。一般に、イオン性活性化剤は、カチオンおよびかさ高いアニオンを含み、後者は、実質的に非配位である。イオン性活性化剤の限定されない例は、ホウ素原子に結合した4つの配位子を有する4配位のホウ素イオン性活性化剤である。ホウ素イオン性活性化剤の限定されない例は、以下に示される下記式 (I V) および (V) を含む：



（式中、Bは、ホウ素原子を表し、R⁵は、芳香族ヒドロカルビル（例えばトリフェニルメチルカチオン）であり、各R⁷は、置換されていないフェニルラジカル、またはフッ素原子、置換されていない、もしくはフッ素原子により置換されたC₁₋₄アルキルもしくはアルコキシラジカルから選択される3～5個の置換基で置換されたフェニルラジカル；および式 - Si(R⁹)₃（式中、各R⁹は、水素原子およびC₁₋₄アルキルラジカルから独立して選択される）のシリルラジカルから独立して選択される）；ならびに式 (V) の化合物：



（式中、Bは、ホウ素原子であり、Hは、水素原子であり、Zは、窒素またはリン原子であり、tは、2または3であり、R⁸は、C₁₋₈アルキルラジカル、置換されていない、もしくは3つまでのC₁₋₄アルキルラジカルにより置換されたフェニルラジカルから選択されるか、または、1つのR⁸が、窒素原子と一緒にアニリニウムラジカルを形成してもよく、R⁷は、上記式 (I V) において定義された通りである）。

【 0 0 4 9 】

式 (I V) および (V) の両方において、R⁷の限定されない例は、ペンタフルオロフェニルラジカルである。一般に、ホウ素イオン性活性化剤は、テトラ（ペルフルオロフェニル）ホウ素の塩として説明され得、限定されない例は、アニリニウムおよびトリチル（またはトリフェニルメチリウム）によるテトラ（ペルフルオロフェニル）ホウ素のアニリニウム、カルボニウム、オキシニウム、ホスホニウムおよびスルホニウム塩を含む。イオン性活性化剤の追加の限定されない例は、トリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（m, m-ジメチルフェニル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、N, N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）n-ブチルホウ素、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルア

ニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、ジ-(イソプロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリフェニルホスホニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トロピリウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、トリフェニルメチリウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキスペンタフルオロフェニルボレート、トロピリウムテトラキス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチリウムテトラキス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ボレート、ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート、トロピリウムテトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート、トロピリウムテトラキス(1, 2, 2-トリフルオロエテニル)ボレート、トリフェニルメチリウムテトラキス(1, 2, 2-トリフルオロエテニル)ボレート、ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(1, 2, 2-トリフルオロエテニル)ボレート、トロピリウムテトラキス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチリウムテトラキス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボレート、およびベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボレーとを含む。容易に入手可能な市販のイオン性活性化剤は、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレートおよびトリフェニルメチリウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレーとを含む。

10

20

【0050】

シングルサイト触媒形成の任意選択の第4の触媒成分は、ヒンダードフェノールである成分(i v)である。ヒンダードフェノールの限定されない例は、ブチル化フェノール酸化防止剤、ブチル化ヒドロキシトルエン、2, 4-ジ-tertブチル-6-エチルフェノール、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンおよびオクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネーとを含む。

【0051】

活性シングルサイト触媒配合物を生成するために、3つまたは4つの成分(i)から(i v)の量およびモル比が、以下に説明されるように最適化される。

30

【0052】

不均一触媒配合物

いくつかの不均一触媒配合物は、当業者に周知であり、限定されない例として、チーグラ-ナッタ触媒配合物およびクロム触媒配合物を含む。

【0053】

本開示において、インライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物およびバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物が使用される実施形態が記載される。「インライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物」という用語は、少量の活性チーグラ-ナッタ触媒の連続合成、およびこの触媒を少なくとも1つの連続操作反応器に即座に注入することを指し、ここで、触媒は、エチレンおよび1種以上の任意選択の-オレフィンを重合させてエチレンインターポリマーを形成する。「バッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物」または「バッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒」という用語は、連続操作溶液重合プロセスの外部の、またはそれとは隔離された1つ以上の混合槽内でのほるかにより大量の触媒または前駆触媒の合成を指す。いったん調製されたら、バッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物、またはバッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒は、触媒貯蔵タンクに移される。「前駆触媒」という用語は、不活性触媒配合物(エチレン重合に関して不活性)を指し、前駆触媒は、アルキルアルミニウム共触媒を添加することにより活性触媒に転化される。必要に応じて、前駆触媒は、貯蔵タンクから少なくとも1つの連続操作反応器にポンピングされ、ここで、活性触媒は、エチレンおよび1種以上の任意選択の-オレフィンを重合してエチレンインタ

40

50

ーポリマーを形成する。前駆触媒は、反応器内で、または反応器の外部で活性触媒に転化されてもよい。

【0054】

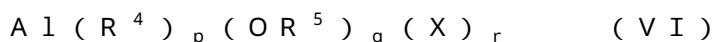
活性チーグラ-ナッタ触媒配合物を合成するために、多様な化学化合物が使用され得る。以下は、活性チーグラ-ナッタ触媒配合物を生成するために組み合わせることができる様々な化学化合物を説明している。本開示における実施形態は、開示された特定の化学化合物に限定されないことが、当業者に理解される。

【0055】

活性チーグラ-ナッタ触媒配合物は、マグネシウム化合物、クロリド化合物、金属化合物、アルキルアルミニウム共触媒およびアルミニウムアルキルから形成され得る。本開示において、例えば表1A~4Cにおいて、「成分(v)」という用語は、マグネシウム化合物に等しく、「成分(vi)」という用語は、クロリド化合物に等しく、「成分(vii)」という用語は、金属化合物に等しく、「成分(viii)」という用語は、アルキルアルミニウム共触媒に等しく、「成分(ix)」という用語は、アルミニウムアルキルに等しい。当業者に理解されるように、チーグラ-ナッタ触媒配合物は、追加の成分を含有してもよく、追加の成分の限定されない例は、電子供与体、例えばアミンまたはエーテルである。

【0056】

活性インライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物の限定されない例は、以下のように調製され得る。第1のステップにおいて、マグネシウム化合物(成分(v))の溶液を、クロリド化合物(成分(vi))の溶液と反応させて、溶液中に懸濁した塩化マグネシウム担体を形成する。マグネシウム化合物の限定されない例は、 $Mg(R^1)_2$ を含み、式中、 R^1 基は、1~10個の炭素原子を含有する、同じまたは異なる、直鎖、分岐、または環式ヒドロカルビルラジカルであってもよい。クロリド化合物の限定されない例は、 R^2Cl を含み、式中、 R^2 は、水素原子、または1~10個の炭素原子を含有する、直鎖、分岐、もしくは環式ヒドロカルビルラジカルを表す。第1のステップにおいて、マグネシウム化合物の溶液はまた、アルミニウムアルキル(成分(ix))を含有してもよい。アルミニウムアルキルの限定されない例は、 $Al(R^3)_3$ を含み、式中、 R^3 基は、1~10個の炭素原子を含有する、同じまたは異なる、直鎖、分岐、または環式ヒドロカルビルラジカルであってもよい。第2のステップにおいて、金属化合物(成分(vii))の溶液が塩化マグネシウムの溶液に添加され、金属化合物が塩化マグネシウム上に担持される。好適な金属化合物の限定されない例は、 $M(X)_n$ または $MO(X)_n$ を含み、式中、Mは、周期表の4族~8族から選択される金属、または4族~8族から選択される金属の混合物を表し、Oは、酸素を表し、Xは、クロリドまたはブロミドを表し、nは、金属の酸化状態を満足する3~6の整数である。好適な金属化合物の追加の限定されない例は、4族から8族金属アルキル、金属アルコキシド(金属アルキルをアルコールと反応させることにより調製され得る)、ならびにハライド、アルキルおよびアルコキシドリガンドの混合物を含有する混合配位子金属化合物を含む。第3のステップにおいて、アルキルアルミニウム共触媒(成分(viii))の溶液が、塩化マグネシウム上に担持された金属化合物に添加される。式(VI)により表されるような多様なアルキルアルミニウム共触媒が好適である：



式中、 R^4 基は、同じまたは異なる、1~10個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であってもよく、 OR^5 基は、同じまたは異なるアルコキシまたはアリーロキシ基であってもよく、 R^5 は、酸素に結合した1~10個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、Xは、クロリドまたはブロミドであり、 $(p+q+r)=3$ であるが、但しpは0より大きい。一般的に使用されるアルキルアルミニウム共触媒の限定されない例は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド、ジメチルアルミニウムクロリドまたはブロミド、ジエチルアルミニウムクロリドまたは

10

20

30

40

50

ブロミド、ジブチルアルミニウムクロリドまたはブロミド、およびエチルアルミニウムジクロリドまたはジブロミドを含む。

【0057】

活性インライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物を合成するための、上記段落において説明されたプロセスは、様々な溶媒中で行うことができ、溶媒の限定されない例は、直鎖もしくは分岐 $C_5 \sim C_{12}$ アルカンまたはそれらの混合物を含む。

【0058】

活性インライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物を生成するために、5つの成分(v)から(ix)の量およびモル比が、以下で説明されるように最適化される。

【0059】

不均一触媒配合物の追加の実施形態は、「金属化合物」がクロム化合物である配合物を含み、クロム化合物の限定されない例は、シリルクロメート、酸化クロムおよびクロモセンを含む。いくつかの実施形態において、クロム化合物は、シリカまたはアルミナ等の金属酸化物上に担持される。クロムを含有する不均一触媒配合物はまた、共触媒を含んでもよく、共触媒の限定されない例は、トリアルキルアルミニウム、アルキルアルミノキサンおよびジアルコキシアルキルアルミニウム化合物等を含む。

【0060】

溶液重合プロセス：インライン式不均一触媒配合物

増加した生成率を有する連続溶液重合プロセスの実施形態を図1および2に示す。図1および2は、単に例として意図され、限定するものとして解釈されるべきではない。比較連続溶液重合プロセスであるプロセスAを図3に示す。

【0061】

連続溶液重合プロセスの一実施形態において、プロセス溶媒、モノマー(複数種可)、および触媒配合物は、連続的に反応器に供給され、所望のエチレンインターポリマーが溶液中に形成される。図1において、プロセス溶媒1、エチレン2および任意選択の α -オレフィン3が組み合わされて反応器供給物ストリームRF1を生成し、これが反応器11aに流入する。図1において、任意選択のストリーム、または任意選択の実施形態が、点線で示されている。組み合わされた反応器供給物ストリームRF1が形成されることは特に重要ではなく、すなわち、反応器供給物ストリームは、すべての可能な組み合わせで組み合わされてもよく、ストリーム1から3が独立して反応器11aに注入される実施形態を含む。任意選択で、水素が、ストリーム4を介して反応器11aに注入されてもよく、水素は、一般に、反応器11a内で生成される第1のエチレンインターポリマーの分子量を制御するために添加される。反応器11aは、反応器の外部のモータおよび反応器内の攪拌器を含む攪拌アセンブリ11bにより連続的に攪拌される。当技術分野において、そのような反応器は、しばしばCSTR(連続攪拌槽反応器)と呼ばれる。

【0062】

シングルサイト触媒配合物は、ストリーム5eを介して反応器11aに注入される。シングルサイト触媒成分ストリーム5d、5c、5bおよび任意選択の5aは、それぞれ、イオン性活性化剤(成分(iii))、かさ高い配位子-金属錯体(成分(i))、アルモキサン共触媒(成分(ii))および任意選択のヒンダードフェノール(成分(iv))を指す。シングルサイト触媒成分ストリームは、すべての可能な構成で配置され得、ストリーム5aから5dが独立して反応器11aに注入される実施形態を含む。各シングルサイト触媒成分は、触媒成分溶媒中に溶解される。成分(i)から(iv)の触媒成分溶媒は、同じまたは異なってもよい。触媒成分溶媒は、触媒成分の組み合わせがいかなるプロセスストリーム中でも沈殿物を生成しないように、例えば、ストリーム5e中にシングルサイト触媒成分の沈殿物を生成しないように選択される。シングルサイト触媒配合物の最適化は、以下で説明される。

【0063】

反応器11aは、プロセス溶媒中に溶解した第1のエチレンインターポリマー、ならびに未反応のエチレン、未反応の α -オレフィン(存在する場合)、未反応の水素(存在す

10

20

30

40

50

る場合)、活性シングルサイト触媒、不活性化シングルサイト触媒、残留した触媒成分および他の不純物(存在する場合)を含有する、第1の出力ストリームであるストリーム11cを生成する。生成された第1のエチレンインターポリマーのメルトインデックス範囲および密度範囲は、以下で説明される。

【0064】

図1に示される連続溶液重合プロセスは、2つの実施形態を含み、反応器11aおよび12aは、直列または並列モードで操作され得る。直列モードでは、ストリーム11c(第1の出力ストリーム)の100%が流量コントローラ11dを通過してストリーム11eを形成し、これが反応器12aに入る。一方、並列モードでは、ストリーム11cの100%が流量コントローラ11fを通過し、ストリーム11gを形成する。ストリーム11gは、反応器12aを迂回し、ストリーム12c(第2の出力ストリーム)と組み合わせられて、ストリーム12d(第3の出力ストリーム)を形成する。

10

【0065】

新鮮な反応器供給物ストリームが反応器12aに注入され、プロセス溶媒6、エチレン7および任意選択の α -オレフィン8が組み合わせられて、反応器供給物ストリームRF2が生成される。ストリームRF2が形成されることは重要ではなく、すなわち、反応器供給物ストリームは、すべての可能な組み合わせで組み合わせられてもよく、各ストリームを反応器内に独立して注入することを含む。任意選択で、第2のエチレンインターポリマーの分子量を制御するために、水素がストリーム9を介して反応器12aに注入されてもよい。反応器12aは、反応器の外部のモータおよび反応器内の攪拌器を含む攪拌アセンブリ12bにより連続的に攪拌される。

20

【0066】

インライン式不均一触媒配合物は、ストリーム10fを介して反応器12aに注入され、第2のエチレンインターポリマーが反応器12a内で形成される。インライン式不均一触媒配合物を含む成分は、ストリーム10a、10b、10cおよび10dを介して導入される。ストリーム10a~10hに関連した導管および流量コントローラにより画定される第1の不均一触媒アセンブリは、以下で説明されるように操作される。チーグラ-ナッタ触媒の場合、第1の不均一触媒アセンブリは、(アルミニウムアルキル)/(マグネシウム化合物)または(i x)/(v);(クロリド化合物)/(マグネシウム化合物)または(v i)/(v);(アルキルアルミニウム共触媒)/(金属化合物)または(v i i i)/(v i i);および(アルミニウムアルキル)/(金属化合物)または(i x)/(v i i)のモル比、ならびにこれらの化合物が反応および平衡化するのに必要とされる時間を最適化することにより、効率的なインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物を生成する。

30

【0067】

ストリーム10a(請求項においてストリームS1)は、マグネシウム化合物である成分(v)およびアルミニウムアルキルである成分(i x)のプロセス溶媒中の二元ブレンドを含有する。ストリーム10a中の(アルミニウムアルキル)/(マグネシウム化合物)モル比の上限は、約70、いくつかの場合においては約50、他の場合においては約30であってもよい。(アルミニウムアルキル)/(マグネシウム化合物)モル比の下限は、約3.0、いくつかの場合においては約5.0、他の場合においては約10であってもよい。ストリーム10b(請求項においてストリームS2)は、クロリド化合物である成分(v i)のプロセス溶媒中の溶液を含有する。ストリーム10bは、ストリーム10aと組み合わせられ、ストリーム10aおよび10bを混合することにより、塩化マグネシウム触媒担体が生成される。効率的なインライン式チーグラ-ナッタ触媒(オレフィン重合において効率的)を生成するために、(クロリド化合物)/(マグネシウム化合物)モル比が最適化される。(クロリド化合物)/(マグネシウム化合物)モル比の上限は、約4、いくつかの場合においては約3.5、他の場合においては約3.0であってもよい。(クロリド化合物)/(マグネシウム化合物)モル比の下限は、約1.0、いくつかの場合においては約1.5、他の場合においては約1.9であってもよい。ストリーム10c

40

50

(請求項においてストリームS3)を介したクロリド化合物の添加と金属化合物(成分(vii))の添加との間の時間は制御されるが、これは以降HUT-1(第1の保持時間)と呼ばれる。HUT-1は、ストリーム10a(請求項においてストリームS1)および10b(請求項においてストリームS2)が平衡化し、塩化マグネシウム担体を形成するための時間である。HUT-1の上限は、約70秒、いくつかの場合においては約60秒、他の場合においては約50秒であってもよい。HUT-1の下限は、約5秒、いくつかの場合においては約10秒、他の場合においては約20秒であってもよい。HUT-1は、ストリーム10b注入ポートとストリーム10c注入ポートとの間の導管の長さの調節、ならびにストリーム10aおよび10bの流量の制御により制御される。ストリーム10d(請求項においてストリームS4)を介した成分(vii)の添加とアルキルアルミニウム共触媒である成分(viii)の添加との間の時間は制御されるが、これは以降HUT-2(第2の保持時間)と呼ばれる。HUT-2は、塩化マグネシウム担体およびストリーム10cが反応および平衡化するための時間である。HUT-2の上限は、約50秒、いくつかの場合においては約35秒、他の場合においては約25秒であってもよい。HUT-2の下限は、約2秒、いくつかの場合においては約6秒、他の場合においては約10秒であってもよい。HUT-2は、ストリーム10c注入ポートとストリーム10d注入ポートとの間の導管の長さの調節、ならびにストリーム10a、10bおよび10cの流量の制御により制御される。添加されるアルキルアルミニウム共触媒の量は、効率的な触媒を生成するように最適化されるが、これは、(アルキルアルミニウム共触媒)/(金属化合物)モル比、または(viii)/(vii)モル比を調節することにより達成される。(アルキルアルミニウム共触媒)/(金属化合物)モル比の上限は、約10、いくつかの場合においては約7.5、他の場合においては約6.0であってもよい。(アルキルアルミニウム共触媒)/(金属化合物)モル比の下限は、0、いくつかの場合においては約1.0、他の場合においては約2.0であってもよい。さらに、反応器12aへのアルキルアルミニウム共触媒(請求項においてストリームS4)の添加とインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物の注入との間の時間は制御されるが、これは以降HUT-3(第3の保持時間)と呼ばれる。HUT-3は、ストリーム10dが混合および平衡化し、インライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物を形成するための時間である。HUT-3の上限は、約15秒、いくつかの場合においては約10秒、他の場合においては約8秒であってもよい。HUT-3の下限は、約0.5秒、いくつかの場合においては約1秒、他の場合においては約2秒であってもよい。HUT-3は、反応器12aにおけるストリーム10d注入ポートと触媒注入ポートとの間の導管の長さの調節、ならびにストリーム10aから10dの流量の制御により制御される。図1に示されるように、任意選択で、ストリーム10dであるアルキルアルミニウム共触媒の100%が、ストリーム10hを介して反応器12aに直接注入されてもよい。任意選択で、ストリーム10dの一部は、ストリーム10hを介して反応器12aに直接注入されてもよく、ストリーム10dの残りの部分は、ストリーム10fを介して反応器12aに注入されてもよい。

【0068】

以前に示されたように、反応器12aの同等の用語は「R2」である。R2に添加されるインライン式不均一触媒配合物の量は、反応器溶液中の金属化合物(成分(vii))のパーセントミリオン(ppm)として表現され、以降「R2(vii)(ppm)」と呼ばれる。R2(vii)(ppm)の上限は、約10ppm、いくつかの場合においては約8ppm、他の場合においては約6ppmであってもよい。R2(vii)(ppm)の下限は、いくつかの場合においては約0.5ppm、他の場合においては約1ppm、さらに他の場合においては約2ppmであってもよい。反応器12a内の(アルミニウムアルキル)/(金属化合物)モル比、または(ix)/(vii)モル比もまた制御される。反応器内の(アルミニウムアルキル)/(金属化合物)モル比の上限は、約2、いくつかの場合においては約1.5、他の場合においては約1.0であってもよい。(アルミニウムアルキル)/(金属化合物)モル比の下限は、約0.05、いくつかの場合においては約0.075、他の場合においては約0.1であってもよい。

【 0 0 6 9 】

インライン式不均一触媒配合物を調製し、R 2 に送達するために使用されるストリーム、すなわちストリーム 1 0 a から 1 0 h (以下で議論されるストリーム 1 0 g (任意選択の R 3 送達)を含む)のいかなる組み合わせも、加熱または冷却されてもよく、ストリーム 1 0 a から 1 0 g の温度上限は、いくつかの場合においては約 9 0 °C、他の場合においては約 8 0 °C、さらに他の場合においては約 7 0 °C であってもよく、温度下限は、いくつかの場合においては約 2 0 °C、他の場合においては約 3 5 °C、さらに他の場合においては約 5 0 °C であってもよい。

【 0 0 7 0 】

反応器 1 2 a へのインライン式不均一触媒配合物の注入により、第 2 のエチレンインターポリマーおよび第 2 の出力ストリーム 1 2 c が生成される。

10

【 0 0 7 1 】

反応器 1 1 a および 1 2 a が直列モードで操作される場合、第 2 の出力ストリーム 1 2 c は、プロセス溶媒中に溶解した第 2 のエチレンインターポリマーおよび第 1 のエチレンインターポリマー、ならびに未反応のエチレン、未反応の α -オレフィン(存在する場合)、未反応の水素(存在する場合)、活性触媒、不活性化触媒、触媒成分および他の不純物(存在する場合)を含有する。任意選択で、第 2 の出力ストリーム 1 2 c は、触媒不活性化剤タンク 1 8 A から触媒不活性化剤 A を添加し、不活性化溶液 A であるストリーム 1 2 e を形成することにより不活性化され、この場合、図 1 は、二重反応器溶液プロセスの初期設定となる。第 2 の出力ストリーム 1 2 c が不活性化されない場合、第 2 の出力ストリームは管状反応器 1 7 に入る。触媒不活性化剤 A は、以下で議論される。

20

【 0 0 7 2 】

反応器 1 1 a および 1 2 a が並列モードで操作される場合、第 2 の出力ストリーム 1 2 c は、プロセス溶媒中に溶解した第 2 のエチレンインターポリマーを含有する。第 2 の出力ストリーム 1 2 c は、ストリーム 1 1 g と組み合わせられて第 3 の出力ストリーム 1 2 d を形成し、後者は、プロセス溶媒中に溶解した第 2 のエチレンインターポリマーおよび第 1 のエチレンインターポリマー、ならびに未反応のエチレン、未反応の α -オレフィン(存在する場合)、未反応の水素(存在する場合)、活性触媒、不活性化触媒、触媒成分および他の不純物(存在する場合)を含有する。任意選択で、第 3 の出力ストリーム 1 2 d は、触媒不活性化剤タンク 1 8 A から触媒不活性化剤 A を添加し、不活性化溶液 A であるストリーム 1 2 e を形成することにより不活性化され、この場合、図 1 は、二重反応器溶液プロセスの初期設定となる。第 3 の出力ストリーム 1 2 d が不活性化されない場合、第 3 の出力ストリーム 1 2 d は管状反応器 1 7 に入る。

30

【 0 0 7 3 】

「管状反応器」という用語は、その従来の意味を伝達するように、すなわち単純な管を意味し、長さ/直径(L/D)比は、少なくとも 1 0 / 1 である。任意選択で、プロセス溶媒 1 3、エチレン 1 4 および α -オレフィン 1 5 の反応器供給物ストリームの 1 つ以上が、管状反応器 1 7 に注入され得る。図 1 に示されるように、ストリーム 1 3、1 4 および 1 5 が組み合わせられて反応器供給物ストリーム R F 3 を形成してもよく、後者は、反応器 1 7 に注入される。ストリーム R F 3 が形成されることは特に重要ではなく、すなわち、反応器供給物ストリームは、すべての可能な組み合わせで組み合わせられてもよい。任意選択で、水素は、ストリーム 1 6 を介して反応器 1 7 に注入され得る。任意選択で、インライン式不均一触媒配合物は、触媒ストリーム 1 0 g を介して反応器 1 7 に注入されてもよく、すなわち、インライン式不均一触媒の一部は、ストリーム 1 0 f を介して反応器 1 2 a に入り、インライン式不均一触媒の残りの部分は、ストリーム 1 0 g を介して反応器 1 7 に入る。

40

【 0 0 7 4 】

図 1 は、第 2 の不均一触媒アセンブリにおいて生成された第 2 の不均一触媒配合物が反応器 1 7 に供給される追加の実施形態を示す。第 2 の不均一触媒アセンブリは、ストリーム 3 4 a ~ 3 4 e および 3 4 h を含む導管および流量コントローラの組み合わせを指す。

50

第1および第2の不均一触媒配合物の化学組成は、同じまたは異なってもよい。チーグラ- - ナッタ触媒の場合、第2の不均一触媒アセンブリは、第2のインライン式チーグラ- - ナッタ触媒配合物を生成する。例えば、触媒成分((v) から(i x))、モル比および保持時間は、第1および第2の不均一触媒アセンブリにおいて異なってもよい。第1の不均一触媒アセンブリと比べて、第2の不均一触媒アセンブリは、同様の様式で操作され、すなわち、第2の不均一触媒アセンブリは、保持時間、ならびに(アルミニウムアルキル) / (マグネシウム化合物)、(クロリド化合物) / (マグネシウム化合物)、(アルキルアルミニウム共触媒) / (金属化合物)、および(アルミニウムアルキル) / (金属化合物)のモル比を最適化することにより、効率的な触媒を生成する。明確に述べると、

ストリーム34aは、プロセス溶媒中のマグネシウム化合物(成分(v))およびアルミニウムアルキル(成分(ix))の二元ブレンドを含有し、ストリーム34bは、プロセス溶媒中のクロリド化合物(成分(vi))を含有し、ストリーム34cは、プロセス溶媒中の金属化合物(成分(vii))を含有し、ストリーム34dは、プロセス溶媒中のアルキルアルミニウム共触媒(成分(viii))を含有する。いったん調製されたら、インライン式チーグラ- - ナッタ触媒は、ストリーム34eを介して反応器17に注入され、任意選択で、追加のアルキルアルミニウム共触媒が、ストリーム34hを介して反応器17に注入される。図1に示されるように、任意選択で、ストリーム34dであるアルキルアルミニウム共触媒の100%が、ストリーム34hを介して反応器17に直接注入されてもよい。任意選択で、ストリーム34dの一部は、ストリーム34hを介して反応器17に直接注入されてもよく、ストリーム34dの残りの部分は、ストリーム34eを介して反応器17に注入されてもよい。図1において、第1または第2の不均一触媒アセンブリは、触媒の100%を反応器17に供給する。第2の不均一触媒アセンブリを含むストリーム、すなわちストリーム34a~34eおよび34hのいかなる組み合わせも、加熱または冷却されてもよく、ストリーム34a~34eおよび34hの温度上限は、いくつかの場合においては約90、他の場合においては約80、さらに他の場合においては約70であってもよく、温度下限は、いくつかの場合においては約20、他の場合においては約35、さらに他の場合においては約50であってもよい。

【0075】

反応器17において、第3のエチレンインターポリマーが形成されも、または形成されなくてもよい。第3のエチレンインターポリマーは、触媒不活性化剤タンク18Aを介して触媒不活性化剤Aが反応器17の上流側に添加された場合には形成されない。第3のエチレンインターポリマーは、触媒不活性化剤タンク18Bを介して触媒不活性化剤Bが反応器17の下流側に添加された場合に形成される。

【0076】

反応器17内で生成された任意選択の第3のエチレンインターポリマーは、様々な操作モードを使用して形成され得るが、但し、触媒不活性化剤Aは、反応器17の上流側に添加されない。操作モードの限定されない例は、以下を含む：(a)反応器17に入る残留したエチレン、残留した任意選択の - オレフィン、および残留した活性触媒が反応して、任意選択の第3のエチレンインターポリマーを形成するか、または(b)新鮮なプロセス溶媒13、新鮮なエチレン14、および任意選択で新鮮な - オレフィン15が反応器17に添加され、反応器17に入る残留した活性触媒が任意選択の第3のエチレンインターポリマーを形成するか、または(c)新鮮な第2のインライン式不均一触媒配合物がストリーム10gもしくはストリーム34eを介して反応器17に添加され、残留したエチレンおよび残留した任意選択の - オレフィンを重合して、任意選択の第3のエチレンインターポリマーを形成するか、または(d)新鮮なプロセス溶媒13、エチレン14、任意選択の - オレフィン15、および新鮮な第2のインライン式不均一触媒配合物(10gまたは34e)が反応器17に添加され、任意選択の第3のエチレンインターポリマーを形成する。任意選択で、アルキルアルミニウム共触媒の100%が、ストリーム34hを介して反応器17に添加されてもよく、または、アルキルアルミニウム共触媒の一部が、ストリーム10gまたは34hを介して反応器17に添加され、残りの部分がストリー

ム 3 4 h を介して添加されてもよい。任意選択の第 3 の任意選択のエチレンインターポリマーの分子量を低減するために、任意選択で、新鮮な水素 1 6 が添加されてもよい。

【 0 0 7 7 】

直列モードにおいて、反応器 1 7 は、第 1 のエチレンインターポリマー、第 2 のエチレンインターポリマーおよび任意選択で第 3 のエチレンインターポリマーを含有する第 3 の出力ストリーム 1 7 b を生成する。図 1 に示されるように、触媒不活性化剤 B は、触媒不活性化剤タンク 1 8 B を介して第 3 の出力ストリーム 1 7 b に添加され、不活性化溶液 B であるストリーム 1 9 を生成してもよいが、但し、触媒不活性化剤 A が反応器 1 7 の上流側に添加された場合、触媒不活性化剤 B は添加されない。不活性化溶液 B はまた、未反応のエチレン、未反応の任意選択の - オレフィン、未反応の任意選択の水素、および存在する場合には不純物を含有し得る。上述のように、触媒不活性化剤 A が添加される場合、不活性化溶液 A (ストリーム 1 2 e) は、図 1 に示されるように管状反応器 1 7 を出る。

10

【 0 0 7 8 】

並列モードにおいて、反応器 1 7 は、第 1 のエチレンインターポリマー、第 2 のエチレンインターポリマーおよび任意選択で第 3 のエチレンインターポリマーを含有する第 4 の出力ストリーム 1 7 b を生成する。上述のように、並列モードでは、ストリーム 1 2 d は第 3 の出力ストリームである。図 1 に示されるように、並列モードでは、触媒不活性化剤 B は、触媒不活性化剤タンク 1 8 B を介して第 4 の出力ストリーム 1 7 b に添加され、不活性化溶液 B であるストリーム 1 9 を生成するが、但し、触媒不活性化剤 A が反応器 1 7 の上流側に添加された場合、触媒不活性化剤 B は添加されない。

20

【 0 0 7 9 】

図 1 において、不活性化溶液 A (ストリーム 1 2 e) または B (ストリーム 1 9) は、減圧デバイス 2 0、熱交換器 2 1 を通過し、不動態化剤がタンク 2 2 を介して添加され、不動態化溶液 2 3 を形成するが、不動態化剤は以下で説明される。不動態化溶液は、減圧デバイス 2 4 を通過し、第 1 の蒸気 / 液体分離器 2 5 に入る。以降、「V / L」は、蒸気 / 液体と同等である。エチレンインターポリマーに富み、また残留したエチレン、残留した任意選択の - オレフィンおよび触媒残渣も含有する溶液を含む、第 1 の底部ストリーム 2 7、ならびに、エチレン、プロセス溶媒、任意選択の - オレフィン、任意選択の水素、オリゴマーおよび存在する場合には軽質留分不純物を含む、第 1 のガス状オーバーヘッドストリーム 2 6 の 2 つのストリームが、第 1 の V / L 分離器において形成される。

30

【 0 0 8 0 】

第 1 の底部ストリームは、第 2 の V / L 分離器 2 8 に入る。第 1 の底部ストリーム 2 7 と比較して、エチレンインターポリマーにより富み、プロセス溶媒がより薄い溶液を含む、第 2 の底部ストリーム 3 0、ならびに、プロセス溶媒、任意選択の - オレフィン、エチレン、オリゴマー、および存在する場合には軽質留分不純物を含む、第 2 のガス状オーバーヘッドストリーム 2 9 の 2 つのストリームが、第 2 の V / L 分離器において形成される。

【 0 0 8 1 】

第 2 の底部ストリーム 3 0 は、第 3 の V / L 分離器 3 1 に流入する。エチレンインターポリマー生成物、不活性化触媒残渣および 5 重量%未満の残留したプロセス溶媒を含む、生成物ストリーム 3 3、ならびに、プロセス溶媒、任意選択の - オレフィンおよび存在する場合には軽質留分不純物を本質的に含む、第 3 のガス状オーバーヘッドストリーム 3 2 の 2 つのストリームが、第 3 の V / L 分離器において形成される。

40

【 0 0 8 2 】

生成物ストリーム 3 3 は、ポリマー回収操作に進む。ポリマー回収操作の限定されない例は、ペレット化器を通して溶融エチレンインターポリマー生成物を押し出す 1 つ以上の歯車ポンプ、単軸押出機または二軸押出機を含む。存在する場合には、少量の残留したプロセス溶媒および任意選択の - オレフィンを除去するために、液化押出機が使用されてもよい。いったんペレット化されたら、固化したエチレンインターポリマー生成物は、典型的には乾燥され、生成物サイロに運搬される。

50

【 0 0 8 3 】

図 1 に示される第 1、第 2 および第 3 のガス状オーバーヘッドストリーム（それぞれストリーム 2 6、2 9 および 3 2）は、蒸留カラムに送られ、そこで溶媒、エチレンおよび任意選択の α -オレフィンがリサイクルのために分離されるか、または、第 1、第 2 および第 3 のガス状オーバーヘッドストリームは、反応器にリサイクルされるか、または、第 1、第 2 および第 3 のガス状オーバーヘッドストリームの一部が反応器にリサイクルされ、残りの部分が蒸留カラムに送られる。

【 0 0 8 4 】

溶液重合プロセス：バッチ式不均一触媒配合物

第 1 のバッチ式不均一触媒アセンブリ（槽およびストリーム 6 0 a ~ 6 0 h）、ならびに任意選択の第 2 のバッチ式不均一触媒アセンブリ（槽およびストリーム 9 0 a ~ 9 0 f）が使用される、連続溶液重合プロセスの追加の実施形態を図 2 に示す。明確性のために、およびいかなる混乱も回避するために、図 2 に示される槽およびストリームの多くは、図 1 中のそれぞれの槽およびストリームと同等であり、同等性は、一貫した槽またはストリームの標示、すなわち数字を使用することにより示される。誤解を避けるために、図 2 を参照すると、プロセス溶媒は、ストリーム 1、6 および 1 3 を介して、C S T R 反応器 1 1 a、C S T R 反応器 1 2 a および管状反応器 1 7 に注入される。エチレンは、ストリーム 2、7 および 1 4 を介して、反応器 1 1 a、1 2 a および 1 7 に注入される。任意選択の α -オレフィンは、ストリーム 3、8 および 1 5 を介して、反応器 1 1 a、1 2 a および 1 7 に注入される。任意選択の水素は、ストリーム 4、9 および 1 6 を介して、反応器 1 1 a、1 2 a および 1 7 に注入される。シングルサイト触媒配合物は、反応器 1 1 a に注入され、第 1 のエチレンインターポリマーを生成する。シングルサイト触媒成分ストリーム（5 a から 5 e）は、上で説明された。バッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物またはバッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒は、ストリーム 6 0 e を介して反応器 1 2 a に注入され、第 2 のエチレンインターポリマーが形成される。図 2 に示される反応器 1 1 a および 1 2 a は、上で図 1 において説明されたように、直列または並列モードで操作され得る。

【 0 0 8 5 】

バッチ式不均一前駆触媒およびバッチ内チーグラ-ナッタ前駆触媒を調製するためのプロセスは、当業者に周知である。連続溶液重合プロセスにおいて有用な限定されない配合物は、以下のように調製され得る。バッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒は、(a) マグネシウム化合物の溶液（マグネシウム化合物に対する同等の用語は「成分 (v)」である）、(b) クロリド化合物の溶液（クロリド化合物に対する同等の用語は「成分 (vi)」である）、(c) 任意選択でアルミニウムアルキルハライドの溶液、および (d) 金属化合物の溶液（金属化合物に対する同等の用語は「成分 (vii)」である）の諸成分を、攪拌混合槽に順次添加することにより調製され得る。アルミニウムアルキルハライドの好適な限定されない例は、式 $(R^6)_v Al X_3 - v$ により定義され、式中、 R^6 基は、1 ~ 10 個の炭素原子を有する同じまたは異なるヒドロカルビル基であってもよく、X は、クロリドまたはブロミドを表し、v は、1 または 2 である。マグネシウム化合物の好適な限定されない例は、クロリド化合物であり、金属化合物は、本開示において上で説明された。前駆触媒を調製するための好適な溶媒は、直鎖もしくは分岐 $C_5 \sim C_{12}$ アルカンまたはそれらの混合物を含む。個々の混合時間および混合温度が、ステップ (a) から (d) のそれぞれにおいて使用され得る。ステップ (a) ~ (d) の混合温度の上限は、いくつかの場合においては 160 °C、他の場合においては 130 °C、さらに他の場合においては 100 °C であってもよい。ステップ (a) ~ (d) の混合温度の下限は、いくつかの場合においては 10 °C、他の場合においては 20 °C、さらに他の場合においては 30 °C であってもよい。ステップ (a) ~ (d) の混合時間の上限は、いくつかの場合においては 6 時間、他の場合においては 3 時間、さらに他の場合においては 1 時間であってもよい。ステップ (a) から (d) の混合時間の下限は、いくつかの場合においては 1 分、他の場合においては 10 分、さらに他の場合においては 30 分であってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 6 】

バッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒は、様々な触媒成分モル比を有し得る。(クロリド化合物) / (マグネシウム化合物)モル比の上限は、いくつかの場合においては約3、他の場合においては約2.7、さらに他の場合においては約2.5であってもよく、下限は、いくつかの場合においては約2.0、他の場合においては約2.1、さらに他の場合においては約2.2であってもよい。(マグネシウム化合物) / (金属化合物)モル比の上限は、いくつかの場合においては約10、他の場合においては約9、さらに他の場合においては約8であってもよく、下限は、いくつかの場合においては約5、他の場合においては約6、さらに他の場合においては約7であってもよい。(アルミニウムアルキルハライド) / (マグネシウム化合物)モル比の上限は、いくつかの場合においては約0.5、他の場合においては約0.4、さらに他の場合においては約0.3であってもよく、下限は、いくつかの場合においては0、他の場合においては約0.1、さらに他の場合においては約0.2であってもよい。活性なバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物は、前駆触媒がアルキルアルミニウム共触媒と組み合わせられた場合に形成される。好適な共触媒は、本開示において上で説明された。前駆触媒は、反応器の外部で、または反応器内で活性化されてもよく、後者の場合、前駆触媒および適切な量のアルキルアルミニウム共触媒が、R2および任意選択でR3に独立して注入される。

10

【 0 0 8 7 】

いったん調製されたら、バッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒は、図2に示される前駆触媒貯蔵タンク60aにポンピングされる。タンク60aは、攪拌されても、または攪拌されなくてもよい。貯蔵タンク60cは、アルキルアルミニウム共触媒を含有し、好適なアルキルアルミニウム共触媒の限定されない例は、本開示において上で説明された。オレフィンをポリオレフィンに転化する上で効率的なバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物ストリーム60eは、バッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒ストリーム60b(請求項においてストリームS5)をアルキルアルミニウム共触媒ストリーム60d(請求項においてストリームS4)と組み合わせることにより形成される。ストリーム60eは、反応器12aに注入され、そこで第2のエチレンインターポリマーが形成される。操作上、以下の選択肢が使用され得る：(a)アルキルアルミニウム共触媒の100%が、ストリーム60gを介して反応器12aに注入され得る、すなわち、バッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒が、ストリーム60eを介して反応器12aに注入される、または、(b)アルキルアルミニウム共触媒の一部がストリーム60gを介して反応器12aに注入され、残りの部分がストリーム60dを介して送られ、それはストリーム60bと組み合わせられてバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物を形成し、これがストリーム60eを介して反応器12aに注入される。

20

30

【 0 0 8 8 】

バッチ式不均一触媒配合物が使用される追加の任意選択の実施形態を図2に示すが、ここでは、(a)バッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒が、ストリーム60fを介して管状反応器17に注入されるか、または、(b)バッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物が、ストリーム60fを介して管状反応器17に注入される。選択肢(a)の場合、アルキルアルミニウム共触媒の100%が、ストリーム60hを介して反応器17に直接注入される。アルキルアルミニウム共触媒の一部がストリーム60fを介して流動し、残りの部分がストリーム60hを介して流動する、追加の実施形態が存在する。タンクまたはストリーム60aから60hのいかなる組み合わせも、加熱または冷却されてもよい。

40

【 0 0 8 9 】

図2は、任意選択で第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物または第2のバッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒を反応器17に注入するために、槽およびストリーム90aから90fにより画定される第2のバッチ式不均一触媒アセンブリが使用され得る追加の実施形態を含む。いったん調製されたら、第2のバッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒は、図2に示される前駆触媒貯蔵タンク90aにポンピングされる。タンク90aは、攪拌されても、または攪拌されなくてもよい。貯蔵タンク90cは、アルキルアルミニウム

50

共触媒を含有する。オレフィンをポリオレフィンに転化する上で効率的なバッチ式チーグラナーナッタ触媒配合物ストリーム90eは、第2のバッチ式チーグラナーナッタ前駆触媒ストリーム90b（請求項においてストリームS6）をアルキルアルミニウム共触媒ストリーム90d（任意選択で請求項においてストリームS4）と組み合わせることにより形成される。ストリーム90eは、任意選択で反応器17に注入され、任意選択の第3のエチレンインターポリマーが形成され得る。図2は、（a）バッチ式チーグラナーナッタ前駆触媒が、ストリーム90eを介して反応器17に直接注入され、アルミニウム共触媒の100%をストリーム90fを介して反応器17に直接注入することにより、反応器17内で前駆触媒が活性化される、または、（b）アルミニウム共触媒の一部がストリーム90eを介して流動し、残りの部分がストリーム90fを介して流動する、追加の実施形態を含む。タンクまたはストリーム90aから90fのいかなる組み合わせも、加熱または冷却されてもよい。

10

【0090】

反応器12aへのアルキルアルミニウム共触媒（請求項においてストリームS4）の添加とバッチ式チーグラナーナッタ触媒配合物の注入との間の時間は制御されるが、これは以降HUT-4（第4の保持時間）と呼ばれる。図2を参照すると、HUT-4は、ストリーム60eを介して反応器12aに注入される前に、ストリーム60d（請求項においてストリームS4）がストリーム60b（バッチ式チーグラナーナッタ前駆触媒）と混合および平衡化して、バッチ式チーグラナーナッタ触媒配合物を形成するための時間である。任意選択で、HUT-4は、ストリーム60fを介して任意選択の第3の反応器17に注入される前に、ストリーム60dがストリーム60bと混合および平衡化して、バッチ式チーグラナーナッタ触媒配合物を形成するための時間であるか、または、HUT-4は、ストリーム90eを介して反応器17に注入される前に、ストリーム90dがストリーム90bと混合および平衡化して、バッチ式チーグラナーナッタ触媒配合物を形成するための時間である。HUT-4の上限は、約300秒、いくつかの場合においては約200秒、他の場合においては約100秒であってもよい。HUT-4の下限は、約0.1秒、いくつかの場合においては約1秒、他の場合においては約10秒であってもよい。

20

【0091】

生成されたバッチ式チーグラナーナッタ前駆触媒の量および/または前駆触媒貯蔵タンク60aまたは90aのサイズは、本開示に関しては特に重要ではない。しかしながら、大量の前駆体触媒の生成により、連続溶液重合プラントを長期間にわたって操作することができる。この期間の上限は、いくつかの場合においては約3ヶ月、他の場合においては約2ヶ月、さらに他の場合においては約1ヶ月であってもよく、この期間の下限は、いくつかの場合においては約1日、他の場合においては約1週間、さらに他の場合においては約2週間であってもよい。

30

【0092】

反応器12aに添加されるバッチ式チーグラナーナッタ前駆触媒またはバッチ式チーグラナーナッタ触媒配合物の量は、「R2(vii)(ppm)」、すなわち、反応器溶液中の金属化合物（成分(vii)）のパーツパーミليون(ppm)として表現される。R2(vii)(ppm)の上限は、約10ppm、いくつかの場合においては約8ppm、他の場合においては約6ppmであってもよい。R2(vii)(ppm)の下限は、約0.5ppm、いくつかの場合においては約1ppm、他の場合においては約2ppmであってもよい。反応器12aに添加されるアルキルアルミニウム共触媒の量は、効率的な触媒を生成するように最適化されるが、これは、（アルキルアルミニウム共触媒）/（金属化合物）モル比を調節することにより達成される。（アルキルアルミニウム共触媒）/（金属化合物）モル比の上限は、約10、いくつかの場合においては約8.0、他の場合においては約6.0であってもよい。（アルキルアルミニウム共触媒）/（金属化合物）モル比の下限は、0.5、いくつかの場合においては約0.75、他の場合においては約1であってもよい。

40

【0093】

50

図2を参照すると、不均一触媒配合物がチーグラ-ナッタ触媒配合物である場合、第3のエチレンインターポリマーは、(a)第1のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物もしくは第1のバッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒を、ストリーム60fを介して反応器17に注入することにより、または、(b)化学的に異なる第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物もしくは第2のバッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒を、ストリーム90eを介して反応器17に注入することにより、反応器17内で、任意選択で形成され得る。図2に示されるように、第1のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物は、不活性化剤タンク18Aを介して触媒不活性化剤Aを添加し、不活性化溶液A(ストリーム12e)を形成することにより、反応器17の上流側で不活性化され得るか、または、第1のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物および任意選択で第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物は、不活性化剤タンク18Bを介して触媒不活性化剤Bを添加し、不活性化溶液B(ストリーム19)を形成することにより、反応器17の下流側で不活性化され得る。次いで、不活性化溶液AまたはBは、減圧デバイス20、熱交換器21を通過し、不動態化剤がタンク22を介して添加されて、不動態化溶液23を形成し得る。残りの槽(24、25、28および31)ならびにストリーム(26、27、29、39、32および33)ならびにプロセス条件は、上で説明されている。エチレンインターポリマー生成物ストリーム33は、ポリマー回収へと進む。図2に示される第1、第2および第3のガス状オーバーヘッドストリーム(それぞれストリーム26、29および32)は、蒸留カラムに送られ、そこで溶媒、エチレンおよび任意選択の α -オレフィンが後の使用のために分離されるか、または、第1、第2および第3のガス状オーバーヘッドストリームは、反応器にリサイクルされるか、または、第1、第2および第3のガス状オーバーヘッドストリームの一部が反応器にリサイクルされ、残りの部分が蒸留カラムに送られる。

【0094】

プロセスA：比較連続溶液重合プロセス

比較連続溶液重合プロセスであるプロセスAを図3に示す。プロセスAは、シングルサイト触媒配合物が第2の反応器112a(R2)に注入される、すなわち、不均一触媒配合物が使用されないという点で異なる。反応器111aおよび112aは、それぞれ、反応器の外部にモータおよび反応器内に攪拌器を含む攪拌アセンブリ111bおよび112bを含む。

【0095】

図1を参照すると、図3に示される類似して位置される槽およびストリームの目的は、明らかである。誤解を避けるために、図3において、プロセス溶媒は、ストリーム101、106、および113を介して、反応器111a、112a、および117に注入される。エチレンは、ストリーム102、107、および114を介して、反応器111a、112a、および117に注入される。任意選択の α -オレフィンは、ストリーム103、108、および115を介して、反応器111a、112a、および117に注入される。図3に示されるように、プロセス溶媒、エチレン、および任意選択の α -オレフィン供給物ストリームは、組み合わせられて、それぞれ、反応器111a、112a、および117に供給する反応器供給物ストリームRF101、RF102、およびRF103を形成する。任意選択の水素は、ストリーム104、109、および116を介して、反応器111a、112a、および117に注入される。

【0096】

シングルサイト触媒配合物は、ストリーム105eおよび110eを介して、それぞれ、反応器111aおよび112aに注入される。第1および第2のエチレンインターポリマーは、それぞれ、反応器111aおよび112a内で生成される。触媒ストリーム105dおよび110dは、触媒成分溶媒中に溶解されたイオン性活性化剤を含有する。触媒ストリーム105cおよび110cは、触媒成分溶媒中に溶解されたかさ高い配位子-金属錯体を含有する。触媒ストリーム105bおよび110bは、触媒成分溶媒中に溶解されたアルモキサン共触媒を含有する。任意選択の触媒ストリーム105aおよび110aは、触媒成分溶媒中に溶解されたヒンダードフェノールを含有する。様々な触媒成分の触

媒成分溶媒は、同じまたは異なってもよい。

【0097】

図3に示される比較連続溶液重合プロセスにおいて、反応器111aは、反応器112aに流入する出力ストリーム111cを生成する。反応器112aは、出力ストリーム112cを生成する。任意選択で、出力ストリーム112cは、触媒不活性化剤タンク118Aから触媒不活性化剤Aを添加し、不活性化ストリーム112eを形成することにより不活性化され、この場合、図3に示されるプロセスAは、二重反応器溶液プロセスの初期設定となる。

【0098】

出力ストリーム112cが不活性化されない場合、ストリーム112cは管状反応器117に入る。管状反応器117において、任意選択の第3のエチレンインターポリマーが形成されても、または形成されなくてもよい。第3のエチレンインターポリマーは、触媒不活性化剤Aが反応器117の上流側に添加された場合、すなわち、不活性化ストリーム112eが反応器117に入る場合には形成されない。

【0099】

第3のエチレンインターポリマーは、触媒不活性化剤Aが添加されない場合、すなわち、出力ストリーム112cが反応器117に入る場合には形成される。本開示の例の項に示されるように、反応器117(R3)の容積とは無関係に、エチレンインターポリマーの生成率は、本質的には一定であり、例えば、比較プロセスAを用いて生成された例1および2の生成率は、R3の容積が0.58ガロン(2.2L)および4.8ガロン(18L)の場合、それぞれ、81.1kg/時間および80.6kg/時間であった。

【0100】

反応器117の下流側に、触媒不活性化剤Bが、触媒不活性化剤タンク118Bを介して添加され、不活性化ストリーム119を生成するが、但し、触媒不活性化剤Aが反応器117の上流側に添加された場合、触媒不活性化剤Bは添加されない。

【0101】

不活性化ストリーム112eまたは不活性化ストリーム119は、減圧デバイス120、熱交換器121、減圧デバイス124を通過し、V/L分離器125に入る。V/L分離器125において、エチレンインターポリマーに富んだ溶液を含有する底部ストリーム127およびガス状オーバーヘッドストリーム126の2つのストリームが形成される。底部ストリーム127はV/L分離器128に入り、底部ストリーム130およびガス状オーバーヘッドストリーム129の2つのストリームが形成される。底部ストリーム130はV/L分離器131に入り、生成物ストリーム133およびガス状オーバーヘッドストリーム132の2つのストリームが形成される。生成物ストリーム133は、ポリマー回収に進む。ガス状オーバーヘッドストリーム126、129、および132は、蒸留カラムに送られ、そこで溶媒、エチレン、および任意選択の α -オレフィンが分離され、溶液重合プロセスにリサイクルされる。

【0102】

シングルサイト触媒配合物の最適化

図1および2に示される実施形態を参照すると、活性なシングルサイト触媒配合物は、4つのシングルサイト触媒成分(i)から(iv)のそれぞれの割合を最適化することにより生成される。「活性」という用語は、シングルサイト触媒配合物が、オレフィンをポリオレフィンに転化する上で非常に効率的であることを意味し、実際には、最適化の目的は、(生成されたエチレンインターポリマー生成物のポンド)/(消費された触媒のポンド)の比を最大化することである。R1に添加されるかさ高い配位子金属錯体である成分(i)の量は、R1内の溶液の全質量における成分(i)のパーツパーミリオン(ppm)として表現され、以降「R1(i)(ppm)」と呼ばれる。R1(i)(ppm)の上限は、約5、いくつかの場合においては約3、他の場合においては約2であってもよい。R1(i)(ppm)の下限は、約0.02、いくつかの場合においては約0.05、他の場合においては約0.1であってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 3 】

R 1 に添加される触媒成分 (i i i) であるイオン性活性化剤の割合は、R 1 溶液中の (イオン性活性化剤) / (かさ高い配位子 - 金属錯体) モル比を制御することにより最適化され、この比は以降「R 1 (i i i) / (i)」と呼ばれる。R 1 (i i i) / (i) の上限は、約 1 0、いくつかの場合においては約 5、他の場合においては約 2 であってもよい。R 1 (i i i) / (i) の下限は、約 0 . 1、いくつかの場合においては約 0 . 5、他の場合においては約 1 . 0 であってもよい。触媒成分 (i i) の割合は、R 1 溶液中の (アルモキサン) / (かさ高い配位子 - 金属錯体) モル比を制御することにより最適化され、この比は以降「R 1 (i i) / (i)」と呼ばれる。アルモキサン共触媒は、一般に、かさ高い配位子 - 金属錯体に対してモル過剰で添加される。R 1 (i i) / (i) の上限は、約 1 0 0 0、いくつかの場合においては約 5 0 0、他の場合においては約 2 0 0 であってもよい。R 1 (i i) / (i) の下限は、約 1、いくつかの場合においては約 1 0、他の場合においては約 3 0 であってもよい。

10

【 0 1 0 4 】

R 1 への触媒成分 (i v) であるヒンダードフェノールの添加は、図 1 ~ 2 において示される実施形態においては任意選択的である。添加される場合、成分 (i v) の割合は、R 1 中の (ヒンダードフェノール) / (アルモキサン) モル比を制御することにより最適化され、この比は以降「R 1 (i v) / (i i)」と呼ばれる。R 1 (i v) / (i i) の上限は、約 1 0、いくつかの場合においては約 5、他の場合においては約 2 であってもよい。R 1 (i v) / (i i) の下限は、0 . 0、いくつかの場合においては約 0 . 1、他の場合においては約 0 . 2 であってもよい。R 2 に対する触媒成分 (i v) の添加は、図 3 に示される比較溶液プロセスであるプロセス A においては任意選択的ではない。成分 (i v) の割合は、R 2 中の (ヒンダードフェノール) / (アルモキサン) モル比を制御することにより最適化され、この比は以降「R 2 (i v) / (i i)」と呼ばれる。R 2 (i v) / (i i) の上限は、約 1 0、いくつかの場合においては約 5、他の場合においては約 2 であってもよく、R 2 (i v) / (i i) の下限は、0 . 0 1、いくつかの場合においては約 0 . 1、他の場合においては約 0 . 2 であってもよい。

20

【 0 1 0 5 】

図 1 および 2 におけるシングルサイト触媒成分ストリーム (ストリーム 5 a ~ 5 e) のいかなる組み合わせも、加熱または冷却されても、またはされなくてもよい。触媒成分ストリーム温度の上限は、約 7 0、他の場合においては約 6 0、さらに他の場合においては約 5 0 であってもよい。触媒成分ストリーム温度の下限は、約 0、他の場合においては約 2 0、さらに他の場合においては約 4 0 であってもよい。

30

【 0 1 0 6 】

追加の溶液重合プロセスパラメータ

図 1 および 2 に示される連続溶液プロセスの実施形態において、プロセス溶媒として様々な溶媒が使用され得、限定されない例は、直鎖、分岐、または環式 C₅ ~ C₁₂ アルカンを含む。 - オレフィンの限定されない例は、1 - プロペン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセンおよび 1 - オクテンを含む。好適な触媒成分溶媒は、脂肪族および芳香族炭化水素を含む。脂肪族触媒成分溶媒の限定されない例は、直鎖、分岐、または環式 C₅ ~ C₁₂ 脂肪族炭化水素、例えば、ペンタン、メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、水素化ナフサ、またはそれらの組み合わせを含む。芳香族触媒成分溶媒の限定されない例は、ベンゼン、トルエン (メチルベンゼン)、エチルベンゼン、o - キシレン (1, 2 - ジメチルベンゼン)、m - キシレン (1, 3 - ジメチルベンゼン)、p - キシレン (1, 4 - ジメチルベンゼン)、キシレン異性体の混合物、ヘメリテン (1, 2, 3 - トリメチルベンゼン)、プソイドクメン (1, 2, 4 - トリメチルベンゼン)、メシチレン (1, 3, 5 - トリメチルベンゼン)、トリメチルベンゼン異性体の混合物、プレヘニテン (1, 2, 3, 4 - テトラメチルベンゼン)、ジュレン (1, 2, 3, 5 - テトラメチルベンゼン)、テトラメチルベンゼン異性体の混合物、ペンタメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、およびそれらの組み合わせ

40

50

を含む。

【0107】

当技術分野における熟練者には、反応器供給物ストリーム（溶媒、モノマー、 α -オレフィン、水素、触媒配合物等）が、本質的に触媒不活性化毒を不含でなければならないことが周知であり、毒の限定されない例は、微量の酸素化物、例えば水、脂肪酸、アルコール、ケトンおよびアルデヒドを含む。そのような毒は、標準的な精製手順を使用して反応器供給物ストリームから除去され、限定されない例は、溶媒、エチレンおよび α -オレフィン等の精製のための分子篩床、アルミナ床および酸素除去触媒を含む。

【0108】

図1および2における第1および第2の反応器を参照すると、CSTR反応器供給物ストリーム、より具体的にはストリーム1~4（反応器11a）およびストリーム6~9（反応器12a）のいかなる組み合わせも、加熱または冷却されてもよい。反応器供給物ストリーム温度の上限は、約90℃、他の場合においては約80℃、さらに他の場合においては約70℃であってもよい。反応器供給物ストリーム温度の下限は、約0℃、他の場合においては約10℃、さらに他の場合においては約20℃であってもよい。

10

【0109】

管状反応器に供給するストリーム、具体的には図1および2におけるストリーム13~16のいかなる組み合わせも、加熱または冷却されてもよい。いくつかの場合において、管状反応器供給物ストリームは調整される、すなわち、管状反応器供給物ストリームは、少なくとも周囲温度超に加熱される。管状反応器供給物ストリームの温度上限は、いくつかの場合においては約200℃、他の場合においては約170℃、さらに他の場合においては約140℃であり、管状反応器供給物ストリームの温度下限は、いくつかの場合においては約60℃、他の場合においては約90℃、さらに他の場合においては約120℃であるが、但し、管状反応器供給物ストリームの温度は、管状反応器に入るプロセスストリームの温度より低い。

20

【0110】

図1および2に示される実施形態において、溶液重合反応器（槽11a（R1）および12a（R2））の操作温度は、広範囲にわたり変動し得る。例えば、反応器温度の上限は、いくつかの場合においては約300℃、他の場合においては約280℃、さらに他の場合においては約260℃であってもよく、下限は、いくつかの場合においては約80℃、他の場合においては約100℃、さらに他の場合においては約125℃であってもよい。第2の反応器である反応器12a（R2）は、第1の反応器11a（R1）よりも高い温度で操作される。これらの2つの反応器の間の最大温度差（ $T^{R2} - T^{R1}$ ）は、いくつかの場合においては約120℃、他の場合においては約100℃、さらに他の場合においては約80℃であり、最小（ $T^{R2} - T^{R1}$ ）は、いくつかの場合においては約1℃、他の場合においては約5℃、さらに他の場合においては約10℃である。任意選択の管状反応器である反応器17（R3）は、いくつかの場合においてはR2より約100℃高い温度、他の場合においてはR2より約60℃高い温度、さらに他の場合においてはR2より約10℃高い温度、代替の場合においては0℃高い温度、すなわちR2と同じ温度で操作され得る。任意選択のR3内の温度は、その長さに沿って増加してもよい。R3の入口と出口との間の最大温度差は、いくつかの場合においては約100℃、他の場合においては約60℃、さらに他の場合においては約40℃である。R3の入口と出口との間の最小温度差は、いくつかの場合においては0℃、他の場合においては約3℃、さらに他の場合においては約10℃であってもよい。いくつかの場合においては、R3は断熱様式で操作され、他の場合においては、R3は加熱される。

30

40

【0111】

重合反応器内の圧力は、重合溶液を単相溶液として維持するために、および、ポリマー溶液を反応器から熱交換器を通してポリマー回収操作に押し出すための上流側圧力を提供するために十分高くあるべきである。図1および2に示される実施形態を参照すると、溶液重合反応器の操作圧力は、広範囲にわたり変動し得る。例えば、反応器圧力の上限は、

50

いくつかの場合においては約 4.5 MPa g、他の場合においては約 3.0 MPa g、さらに他の場合においては約 2.0 MPa g であってもよく、下限は、いくつかの場合においては約 3 MPa g、他のいくつかの場合においては約 5 MPa g、さらに他の場合においては約 7 MPa g であってもよい。

【0112】

図 1 および 2 に示される実施形態を参照すると、第 1 の V / L 分離器に入る前に、不動態化溶液（ストリーム 23）は、いくつかの場合においては約 300、他の場合においては約 290、さらに他の場合においては約 280 の最高温度を有してもよく、最低温度は、いくつかの場合においては約 150、他の場合においては約 200、さらに他の場合においては約 220 であってもよい。第 1 の V / L 分離器に入る直前に、不動態化溶液は、いくつかの場合においては約 4.0 MPa g、他の場合においては約 2.5 MPa g、さらなる場合においては約 1.5 MPa g の最高圧力を有してもよく、最低圧力は、いくつかの場合においては約 1.5 MPa g、他の場合においては約 5 MPa g、さらに他の場合においては約 6 MPa g を有してもよい。

10

【0113】

第 1 の V / L 分離器（図 1 および 2 における槽 25）は、比較的広い温度および圧力範囲にわたり操作され得る。例えば、第 1 の V / L 分離器の最高操作温度は、いくつかの場合においては約 300、他の場合においては約 285、さらに他の場合においては約 270 であってもよく、最低操作温度は、いくつかの場合においては約 100、他の場合においては約 140、さらに他の場合においては 170 であってもよい。第 1 の V / L 分離器の最高操作圧力は、いくつかの場合においては約 2.0 MPa g、他の場合においては約 1.0 MPa g、さらに他の場合においては約 5 MPa g であってもよく、最低操作圧力は、いくつかの場合においては約 1 MPa g、他の場合においては約 2 MPa g、さらに他の場合においては約 3 MPa g であってもよい。

20

【0114】

第 2 の V / L 分離器（図 1 および 2 における槽 28）は、比較的広い温度および圧力範囲にわたり操作され得る。例えば、第 2 の V / L 分離器の最高操作温度は、いくつかの場合においては約 300、他の場合においては約 250、さらに他の場合においては約 200 であってもよく、最低操作温度は、いくつかの場合においては約 100、他の場合においては約 125、さらに他の場合においては 150 であってもよい。第 2 の V / L 分離器の最高操作圧力は、いくつかの場合においては約 1000 kPa g、他の場合においては約 900 kPa g、さらに他の場合においては約 800 kPa g であってもよく、最低操作圧力は、いくつかの場合においては約 10 kPa g、他の場合においては約 20 kPa g、さらに他の場合においては約 30 kPa g であってもよい。

30

【0115】

第 3 の V / L 分離器（図 1 および 2 における槽 31）は、比較的広い温度および圧力範囲にわたり操作され得る。例えば、第 3 の V / L 分離器の最高操作温度は、いくつかの場合においては約 300、他の場合においては約 250、さらに他の場合においては約 200 であってもよく、最低操作温度は、いくつかの場合においては約 100、他の場合においては約 125、さらに他の場合においては 150 であってもよい。第 3 の V / L 分離器の最高操作圧力は、いくつかの場合においては約 500 kPa g、他の場合においては約 150 kPa g、さらに他の場合においては約 100 kPa g であってもよく、最低操作圧力は、いくつかの場合においては約 1 kPa g、他の場合においては約 10 kPa g、さらに他の場合においては約 25 kPa g であってもよい。

40

【0116】

図 1 および 2 に示される連続溶液重合プロセスの実施形態は、3つの V / L 分離器を示す。しかしながら、連続溶液重合の実施形態は、少なくとも 1つの V / L 分離器を備える構成を含み得る。

【0117】

連続溶液重合プロセスにおいて生成されたエチレンインターポリマー生成物は、当業者

50

に周知の従来の液化システムを使用して回収され得、限定されない例は、フラッシュ液化システムおよび液化押出機を含む。

【0118】

図1および2における反応器11a(R1)および反応器12a(R2)には、任意の反応器形状または設計が使用され得、限定されない例は、非攪拌または攪拌式の球状、円筒状またはタンク型槽、および管状反応器または再循環ループ反応器を含む。商業規模では、R1の最大容積は、いくつかの場合においては約20,000ガロン(約75,710L)、他の場合においては約10,000ガロン(約37,850L)、さらに他の場合においては約5,000ガロン(約18,930L)であってもよい。商業規模では、R1の最小容積は、いくつかの場合においては約100ガロン(約379L)、他の場合においては約500ガロン(約1,893L)、さらに他の場合においては約1,000ガロン(約3,785L)であってもよい。パイロットプラント規模では、反応器容積は、典型的にははるかにより小さく、例えば、パイロット規模でのR1の容積は、約2ガロン未満(約7.6L未満)であってもよい。本開示において、反応器R2の容積は、反応器R1の容積のパーセントとして表現される。R2の容積の上限は、いくつかの場合においてはR1の約600%、他の場合においてはR1の約400%、さらに他の場合においてはR1の約200%であってもよい。明確性のために、R1の容積が5,000ガロンであり、R2がR1の容積の200%である場合、R2は10,000ガロンの容積を有する。R2の容積の下限は、いくつかの場合においてはR1の約50%、他の場合においてはR1の約100%、さらに他の場合においてはR1の約150%であってもよい。連続攪拌タンク反応器の場合、攪拌速度は、広範囲にわたり変動し得、いくつかの場合においては約10rpmから約2000rpmであり、他の場合においては約100から約1500rpmであり、さらに他の場合においては約200から約1300rpmである。本開示において、管状反応器であるR3の容積は、反応器R2の容積のパーセントとして表現される。R3の容積の上限は、いくつかの場合においてはR2の約500%、他の場合においてはR2の約300%、さらに他の場合においてはR2の約100%であってもよい。R3の容積の下限は、いくつかの場合においてはR2の約3%、他の場合においてはR2の約10%、さらに他の場合においてはR2の約50%であってもよい。

【0119】

化学工学分野において一般的に使用されるパラメータである「平均反応器滞留時間」は、反応器滞留時間分布の一次モーメントにより定義され、反応器滞留時間分布は、流体要素が反応器内にある時間の量を説明する確率分布関数である。平均反応器滞留時間は、プロセス流量、ならびに反応器の混合、設計および容量に依存して幅広く変動し得る。R1内の溶液の平均反応器滞留時間の上限は、いくつかの場合においては約600秒、他の場合においては約360秒、さらに他の場合においては約180秒であってもよい。R1内の溶液の平均反応器滞留時間の下限は、いくつかの場合においては約10秒、他の場合においては約20秒、さらに他の場合においては約40秒であってもよい。R2内の溶液の平均反応器滞留時間の上限は、いくつかの場合においては約720秒、他の場合においては約480秒、さらに他の場合においては約240秒であってもよい。R2内の溶液の平均反応器滞留時間の下限は、いくつかの場合においては約10秒、他の場合においては約30秒、さらに他の場合においては約60秒であってもよい。R3内の溶液の平均反応器滞留時間の上限は、いくつかの場合においては約600秒、他の場合においては約360秒、さらに他の場合においては約180秒であってもよい。R3内の溶液の平均反応器滞留時間の下限は、いくつかの場合においては約1秒、他の場合においては約5秒、さらに他の場合においては約10秒であってもよい。

【0120】

任意選択で、追加の反応器(例えば、CSTR、ループまたは管等)が、図1および2において示される連続溶液重合プロセスの実施形態に追加されてもよい。本開示において、反応器の数は特に重要ではないが、但し、連続溶液重合プロセスは、少なくとも1種のシングルサイト触媒配合物および少なくとも1種の不均一触媒配合物を使用する少なくと

10

20

30

40

50

も2つの反応器を備える。

【0121】

図1および2に示される連続溶液重合プロセスの実施形態の操作において、プロセスに供給されるエチレンの総量は、3つの反応器R1、R2およびR3の間で分割または分配されてもよい。この操作変数は、エチレン分配(ES)と呼ばれ、すなわち、「 ES^{R1} 」、「 ES^{R2} 」、および「 ES^{R3} 」は、それぞれR1、R2およびR3に注入されるエチレンの重量パーセントを指すが、但し、 $ES^{R1} + ES^{R2} + ES^{R3} = 100\%$ である。これは、ストリーム2(R1)、ストリーム7(R2)およびストリーム14(R3)のストリーム群におけるエチレン流量を調節することにより達成される。 ES^{R1} の上限は、いくつかの場合においては約60%、他の場合においては約55%、さらに他の場合においては約50%であり、 ES^{R1} の下限は、いくつかの場合においては約10%、他の場合においては約15%、さらに他の場合においては約20%である。 ES^{R2} の上限は、いくつかの場合においては約90%、他の場合においては約80%、さらに他の場合においては約70%であり、 ES^{R2} の下限は、いくつかの場合においては約20%、他の場合においては約30%、さらに他の場合においては約40%である。 ES^{R3} の上限は、いくつかの場合においては約30%、他の場合においては約25%、さらに他の場合においては約20%であり、 ES^{R3} の下限は、いくつかの場合においては約0%、他の場合においては約5%、さらに他の場合においては約10%である。

10

【0122】

図1および2に示される連続溶液重合プロセスの実施形態の操作において、各反応器内のエチレン濃度もまた制御される。反応器1内のエチレン濃度(以降 EC^{R1} と呼ばれる)は、反応器1内のエチレンの重量を、反応器1に添加されるすべての総重量で除したものと定義され、 EC^{R2} および EC^{R3} も同様に定義される。反応器内のエチレン濃度(EC^{R1} または EC^{R2} または EC^{R3})は、いくつかの場合においては約7重量パーセント(wt%)~約25wt%、他の場合においては約8wt%~約20wt%、さらに他の場合において約9wt%~約17wt%で変動し得る。

20

【0123】

図1および2に示される連続溶液重合プロセスの実施形態の操作において、各反応器内で転化されたエチレンの総量がモニターされる。「 Q^{R1} 」という用語は、触媒配合物によりエチレンインターポリマーに転化される、R1に添加されるエチレンのパーセントを指す。同様に、 Q^{R2} および Q^{R3} は、それぞれの反応器内でエチレンインターポリマーに転化された、R2およびR3に添加されたエチレンのパーセントを表す。エチレン転化率は、様々なプロセス条件、例えば触媒濃度、触媒配合物、不純物および毒に依存して大きく変動し得る。 Q^{R1} および Q^{R2} の両方の上限は、いくつかの場合においては約99%、他の場合においては約95%、さらに他の場合においては約90%であり、 Q^{R1} および Q^{R2} の両方の下限は、いくつかの場合においては約65%、他の場合においては約70%、さらに他の場合においては約75%である。 Q^{R3} の上限は、いくつかの場合においては約99%、他の場合においては約95%、さらに他の場合においては約90%であり、 Q^{R3} の下限は、いくつかの場合においては約0%、他の場合においては約5%、さらに他の場合においては約10%である。「 Q^T 」という用語は、連続溶液重合プラント全体にわたる総合または全エチレン転化率を表し、すなわち、 $Q^T = 100 \times [\text{インターポリマー生成物中のエチレンの重量}] / ([\text{インターポリマー生成物中のエチレンの重量}] + [\text{未反応のエチレンの重量}])$ である。 Q^T の上限は、いくつかの場合においては約99%、他の場合においては約95%、さらに他の場合においては約90%であり、 Q^T の下限は、いくつかの場合においては約75%、他の場合においては約80%、さらに他の場合においては約85%である。

30

40

【0124】

任意選択で、 α -オレフィンが連続溶液重合プロセスに添加されてもよい。添加される場合、 α -オレフィンは、R1、R2およびR3の間で配分または分配され得る。この操作変数は、コモノマー分配(CS)と呼ばれ、すなわち、「 CS^{R1} 」、「 CS^{R2} 」、

50

および「 CS^{R3} 」は、それぞれ $R1$ 、 $R2$ 、および $R3$ に注入される - オレフィンモノマーの重量パーセントを指すが、但し、 $CS^{R1} + CS^{R2} + CS^{R3} = 100\%$ である。これは、ストリーム3 ($R1$)、ストリーム8 ($R2$) およびストリーム15 ($R3$) のストリーム群における - オレフィン流量を調節することにより達成される。 CS^{R1} の上限は、いくつかの場合においては 100% (すなわち、 - オレフィンの 100% が $R1$ に注入される)、他の場合においては約 95% 、さらに他の場合においては約 90% である。 CS^{R1} の下限は、いくつかの場合においては 0% ($R1$ 内で生成されたエチレンホモポリマー)、他の場合においては約 5% 、さらに他の場合においては約 10% である。 CS^{R2} の上限は、いくつかの場合においては約 100% (すなわち、 - オレフィンの 100% が反応器2に注入される)、他の場合においては約 95% 、さらに他の場合においては約 90% である。 CS^{R2} の下限は、いくつかの場合においては 0% 、他の場合においては約 5% 、さらに他の場合においては約 10% である。 CS^{R3} の上限は、いくつかの場合においては 100% 、他の場合においては約 95% 、さらに他の場合においては約 90% である。 CS^{R3} の下限は、いくつかの場合においては 0% 、他の場合においては約 5% 、さらに他の場合においては約 10% である。

10

【0125】

第1のエチレンインターポリマー

第1のエチレンインターポリマーは、シングルサイト触媒配合物により生成される。図1および2において示される実施形態を参照すると、任意選択の - オレフィンが反応器1 ($R1$) に添加されない場合、 $R1$ 内で生成されたエチレンインターポリマーは、エチレンホモポリマーである。 - オレフィンが添加される場合、
((- オレフィン) / (エチレン)) ^{$R1$} の重量比が、第1のエチレンインターポリマーの密度を制御するための1つのパラメータである。((- オレフィン) / (エチレン)) ^{$R1$} の上限は、約3、他の場合においては約2、さらに他の場合においては約1であってもよい。

20

((- オレフィン) / (エチレン)) ^{$R1$} の下限は、0、他の場合においては約0.25、さらに他の場合においては約0.5であってもよい。以降、記号「¹」は、 $R1$ 内で生成された第1のエチレンインターポリマーの密度を指す。¹の上限は、約0.975 g/cm³、いくつかの場合においては約0.965 g/cm³、他の場合においては約0.955 g/cm³であってもよい。¹の下限は、約0.855 g/cm³、いくつかの場合においては約0.865 g/cm³、他の場合においては約0.875 g/cm³であってもよい。

30

【0126】

エチレンインターポリマーのCDBI₅₀ (組成分布分岐指数 (Composition Distribution Branching Index)) を決定するための方法は、当業者に周知である。パーセントとして表現されるCDBI₅₀は、モノマー組成が中央モノマー組成の50%以内であるエチレンインターポリマーのパーセントとして定義される。また、シングルサイト触媒配合物を用いて生成されたエチレンインターポリマーのCDBI₅₀は、不均一触媒配合物を用いて生成された - オレフィン含有エチレンインターポリマーのCDBI₅₀と比べてより高いことも、当業者に周知である。第1のエチレンインターポリマー (シングルサイト触媒配合物を用いて生成された) のCDBI₅₀の上限は、約98%、他の場合においては約95%、さらに他の場合においては約90%であってもよい。第1のエチレンインターポリマーのCDBI₅₀の下限は、約70%、他の場合においては約75%、さらに他の場合においては約80%であってもよい。

40

【0127】

当業者には周知であるように、シングルサイト触媒配合物を用いて生成されたエチレンインターポリマーの M_w / M_n は、不均一触媒配合物を用いて生成されたエチレンインターポリマーと比べてより低い。したがって、開示された実施形態において、第1のエチレンインターポリマーは、第2のエチレンインターポリマーと比べてより低い M_w / M_n を

50

有し、第2のエチレンインターポリマーは、不均一触媒配合物を用いて生成される。第1のエチレンインターポリマーの M_w / M_n の上限は、約2.8、他の場合においては約2.5、さらに他の場合においては約2.2であってもよい。第1のエチレンインターポリマーの M_w / M_n の下限は、約1.7、他の場合においては約1.8、さらに他の場合においては約1.9であってもよい。

【0128】

第1のエチレンインターポリマーは、使用されたシングルサイト触媒配合物の化学組成を反映する触媒残渣を含有する。当業者には、触媒残渣が、典型的には、第1のエチレンインターポリマー中の金属のパーツパーミليونにより定量化されることが理解されるが、ここで、金属は、成分(i)中の金属、すなわち、「かさ高い配位子-金属錯体」中の金属を指し、以降(および請求項において)、この金属は、「金属A」と呼ばれる。本開示において上で列挙されたように、金属Aの限定されない例は、4族金属、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムを含む。第1のエチレンインターポリマー中の金属Aのppmの上限は、約1.0ppm、他の場合においては約0.9ppm、さらに他の場合においては約0.8ppmであってもよい。第1のエチレンインターポリマー中の金属Aのppmの下限は、約0.01ppm、他の場合においては約0.1ppm、さらに他の場合においては約0.2ppmであってもよい。

【0129】

R1に添加される水素の量は、広範囲にわたり変動し得、以降 I_2^1 と呼ばれるメルトインデックスが大きく異なる第1のエチレンインターポリマーを生成するための連続溶液プロセスを可能にする(メルトインデックスは、ASTM D1238において概説される手順に従い、2.16kg負荷を使用して190で測定される)。これは、ストリーム4中の水素流量を調節することにより達成される(図1および2に示される通り)。R1に添加される水素の量は、反応器R1中の全質量に対するR1中の水素のパーツパーミليون(ppm)として表現され、以降 H_2^{R1} (ppm)と呼ばれる。いくつかの場合において、 H_2^{R1} (ppm)は、約100ppm~0ppm、他の場合においては約50ppm~0ppm、代替の場合においては約20ppm~0ppm、さらに他の場合においては約2ppm~0ppmの範囲である。 I_2^1 の上限は、約200dg/分、いくつかの場合においては約100dg/分、他の場合においては約50dg/分、さらに他の場合においては約1dg/分であってもよい。 I_2^1 の下限は、約0.01dg/分、いくつかの場合においては約0.05dg/分、他の場合においては約0.1dg/分、さらに他の場合においては約0.5dg/分であってもよい。

【0130】

エチレンインターポリマー生成物中の第1のエチレンインターポリマーの重量パーセント(wt%)の上限は、約60wt%、他の場合においては約55wt%、さらに他の場合においては約50wt%であってもよい。エチレンインターポリマー生成物中の第1のエチレンインターポリマーのwt%の下限は、約15wt%、他の場合においては約25wt%、さらに他の場合においては約30wt%であってもよい。

【0131】

第2のエチレンインターポリマー

図1に示される実施形態を参照すると、任意選択の α -オレフィンが新鮮な α -オレフィンストリーム8を介して反応器12a(R2)に添加されない場合、または反応器11a(R1)からストリーム11e中に持ち込まれない場合(直列モード)、反応器12a(R2)内で生成されるエチレンインターポリマーはエチレンホモポリマーである。任意選択の α -オレフィンがR2内に存在する場合、

$(\alpha\text{-オレフィン}) / (\text{エチレン})^{R2}$ の重量比が、R2内で生成される第2のエチレンインターポリマーの密度を制御するための1つのパラメータである。 $(\alpha\text{-オレフィン}) / (\text{エチレン})^{R2}$ の上限は、約3、他の場合においては約2、さらに他の場合においては約1であってもよい。

$(\alpha\text{-オレフィン}) / (\text{エチレン})^{R2}$ の下限は、0、他の場合においては約0.2

10

20

30

40

50

5、さらに他の場合においては約0.5であってもよい。以降、記号「 ρ 」は、R2内で生成されたエチレンインターポリマーの密度を指す。 ρ の上限は、約0.975 g/cm³、いくつかの場合においては約0.965 g/cm³、他の場合においては約0.955 g/cm³であってもよい。使用される不均一触媒配合物により、 ρ の下限は、約0.89 g/cm³、いくつかの場合においては約0.90 g/cm³、他の場合においては約0.91 g/cm³であってもよい。本段落において開示された範囲はまた、図2に示される実施形態にも適用される。

【0132】

不均一触媒配合物は、第2のエチレンインターポリマーを生成するために使用される。第2のエチレンインターポリマーが α -オレフィンを含む場合、第2のエチレンインターポリマーのCDBI₅₀は、シングルサイト触媒配合物を用いて生成された第1のエチレンインターポリマーのCDBI₅₀と比べてより低い。本開示の一実施形態において、第2のエチレンインターポリマー(α -オレフィンを含む)のCDBI₅₀の上限は、約70%、いくつかの場合においては約65%、さらに他の場合においては約60%であってもよい。本開示の一実施形態において、第2のエチレンインターポリマー(α -オレフィンを含む)のCDBI₅₀の下限は、約45%、他の場合においては約50%、さらに他の場合においては約55%であってもよい。 α -オレフィンが連続溶液重合プロセスに添加されない場合、第2のエチレンインターポリマーは、エチレンホモポリマーである。 α -オレフィンを含むしないホモポリマーの場合でも、TREFを使用してCDBI₅₀を測定することができる。ホモポリマーの場合、第2のエチレンインターポリマーのCDBI₅₀の上限は、約98%、他の場合においては約96%、さらに他の場合においては約95%であってもよく、CDBI₅₀の下限は、約88%、他の場合においては約89%、さらに他の場合においては約90%であってもよい。第2のエチレンインターポリマー中の α -オレフィン含量がゼロに近づくにつれて、第2のエチレンインターポリマー(α -オレフィンを含む)の列挙されたCDBI₅₀の限界と、エチレンホモポリマーである第2のエチレンインターポリマーの列挙されたCDBI₅₀限界との間に滑らかな移行が存在することが、当業者には周知である。

【0133】

第2のエチレンインターポリマーのM_w/M_nは、第1のエチレンインターポリマーのM_w/M_nより高い。第2のエチレンインターポリマーのM_w/M_nの上限は、約4.4、他の場合においては約4.2、さらに他の場合においては約4.0であってもよい。第2のエチレンインターポリマーのM_w/M_nの下限は、約2.2であってもよい。2.2のM_w/M_nは、第2のエチレンインターポリマーのメルトインデックスが高い場合、またはエチレンインターポリマー生成物のメルトインデックスが高い場合、例えば10g/10分超である場合に観察される。他の場合において、第2のエチレンインターポリマーのM_w/M_nの下限は、約2.4、さらに他の場合においては約2.6であってもよい。

【0134】

第2のエチレンインターポリマーは、不均一触媒配合物の化学組成を反映する触媒残渣を含む。当業者には、不均一触媒残渣が、典型的には、第2のエチレンインターポリマー中の金属のパーツパーミロンにより定量化されることが理解されるが、ここで、金属は、成分(vii)に由来する金属、すなわち、「金属化合物」を指し、以降(および請求項において)、この金属は、「金属B」と呼ばれる。本開示において上で列挙されたように、金属Bの限定されない例は、周期表の4族から8族から選択される金属、または4族から8族から選択される金属の混合物を含む。第2のエチレンインターポリマー中の金属Bのppmの上限は、約12ppm、他の場合においては約10ppm、さらに他の場合においては約8ppmであってもよい。第2のエチレンインターポリマー中の金属Bのppmの下限は、約0.5ppm、他の場合においては約1ppm、さらに他の場合においては約3ppmであってもよい。いかなる具体的な理論にも束縛されることを望まないが、直列モードの操作において、第2の反応器内の化学環境は、シングルサイト触媒配合物を不活性化するか、または、並列モードの操作において、ストリーム12d内の化学

10

20

30

40

50

環境は、シングルサイト触媒形成を不活性化する。

【 0 1 3 5 】

図 1 および 2 に示される実施形態を参照すると、R 2 に添加される水素の量は、広範囲にわたり変動し得、これにより、連続溶液プロセスは、以降 I_2^2 と呼ばれるメルトインデックスが大きく異なる第 2 のエチレンインターポリマーを生成することができる。これは、ストリーム 9 における水素流量を調節することにより達成される。添加される水素の量は、反応器 R 2 中の全質量に対する R 2 中の水素のパーセント（ppm）として表現され、以降 H_2^{R2} （ppm）と呼ばれる。いくつかの場合において、 H_2^{R2} （ppm）は、約 50 ppm ~ 0 ppm、いくつかの場合においては約 25 ppm ~ 0 ppm、他の場合においては約 10 ~ 0、さらに他の場合においては約 2 ppm ~ 0 ppm の範囲である。 I_2^2 の上限は、約 1000 dg / 分、いくつかの場合においては約 750 dg / 分、他の場合においては約 500 dg / 分、さらに他の場合においては約 200 dg / 分であってもよい。 I_2^2 の下限は、約 0.3 dg / 分、いくつかの場合においては約 0.4 dg / 分、他の場合においては約 0.5 dg / 分、さらに他の場合においては約 0.6 dg / 分であってもよい。

10

【 0 1 3 6 】

エチレンインターポリマー生成物中の第 2 のエチレンインターポリマーの重量パーセント（wt%）の上限は、約 85 wt%、他の場合においては約 80 wt%、さらに他の場合においては約 70 wt% であってもよい。エチレンインターポリマー生成物中の第 2 のエチレンインターポリマーの wt% の下限は、約 30 wt%、他の場合においては約 40 wt%、さらに他の場合においては約 50 wt% であってもよい。

20

【 0 1 3 7 】

第 3 のエチレンインターポリマー

図 1 に示される実施形態を参照すると、触媒不活性化剤 A が触媒不活性化剤タンク 18 A を介して反応器 17 の上流側に添加される場合、第 3 のエチレンインターポリマーは反応器 17（R 3）内で生成されない。触媒不活性化剤 A が添加されず、新鮮な α -オレフィンストリーム 15 を介して任意選択の α -オレフィンが反応器 17 に添加されないか、または反応器 12 a（R 2）からストリーム 12 c（直列モード）もしくはストリーム 12 d（並列モード）に持ち込まれない場合、反応器 17 内で生成されるエチレンインターポリマーは、エチレンホモポリマーである。触媒不活性化剤 A が添加されず、任意選択の α -オレフィンが R 3 内に存在する場合、 $(\alpha\text{-オレフィン}) / (\text{エチレン})^{R3}$ の重量比が、第 3 のエチレンインターポリマーの密度を決定する。連続溶液重合プロセスにおいて、 $(\alpha\text{-オレフィン}) / (\text{エチレン})^{R3}$ は、所望の密度を有する第 3 のエチレンインターポリマーを生成するために使用される制御パラメータの 1 つである。 $(\alpha\text{-オレフィン}) / (\text{エチレン})^{R3}$ の上限は、約 3、他の場合においては約 2、さらに他の場合においては約 1 であってもよい。 $(\alpha\text{-オレフィン}) / (\text{エチレン})^{R3}$ の下限は、0、他の場合においては約 0.25、さらに他の場合においては約 0.5 であってもよい。以降、記号「 ρ^3 」は、R 3 内で生成されたエチレンインターポリマーの密度を指す。 ρ^3 の上限は、約 0.975 g / cm³、いくつかの場合においては約 0.965 g / cm³、他の場合においては約 0.955 g / cm³ であってもよい。使用される不均一触媒配合物により、 ρ^3 の下限は、約 0.89 g / cm³、いくつかの場合においては約 0.90 g / cm³、他の場合においては約 0.91 g / cm³ であってもよい。任意選択で、第 2 の不均一触媒配合物は、R 3 に添加されてもよい。本段落において開示された範囲はまた、図 2 に示される実施形態にも適用される。

30

40

【 0 1 3 8 】

典型的には、任意選択の第 3 のエチレンインターポリマー（ α -オレフィン含有する）の CDBI₅₀ の上限は、約 65%、他の場合においては約 60%、さらに他の場合においては約 55% であってもよい。 α -オレフィン含有する任意選択の第 3 のエチレンインターポリマーの CDBI₅₀ は、シングルサイト触媒配合物を用いて生成された第 1 のエチレンインターポリマーの CDBI₅₀ より低い。典型的には、任意選択の第 3 のエ

50

チレンインターポリマー（ - オレフィンを含有する）の $CDBI_{50}$ の下限は、約 35 %、他の場合においては約 40 %、さらに他の場合においては約 45 % であってもよい。

- オレフィンが連続溶液重合プロセスに添加されない場合、任意選択の第 3 のエチレンインターポリマーは、エチレンホモポリマーである。エチレンホモポリマーの場合、 $CDBI_{50}$ の上限は、約 98 %、他の場合においては約 96 %、さらに他の場合においては約 95 % であってもよく、 $CDBI_{50}$ の下限は、約 88 %、他の場合においては約 89 %、さらに他の場合においては約 90 % であってもよい。

【 0 1 3 9 】

任意選択の第 3 のエチレンインターポリマーの M_w / M_n の上限は、約 5.0、他の場合においては約 4.8、さらに他の場合においては約 4.5 であってもよい。任意選択の第 3 のエチレンインターポリマーの M_w / M_n の下限は、約 2.2、他の場合においては約 2.4、さらに他の場合においては約 2.6 であってもよい。任意選択の第 3 のエチレンインターポリマーの M_w / M_n は、第 1 のエチレンインターポリマーの M_w / M_n より高い。

【 0 1 4 0 】

任意選択の第 3 のエチレンインターポリマーにおける触媒残渣は、使用される不均一触媒配合物（複数種可）、すなわち、第 1 および任意選択の第 2 の不均一触媒配合物の化学組成を反映する。第 1 および第 2 の不均一触媒配合物の化学組成は、同じまたは異なってもよく、例えば、第 1 の成分（ $v_i i$ ）および第 2 の成分（ $v_i i$ ）が、第 1 および第 2 の不均一触媒配合物を合成するために使用されてもよい。上で列挙されたように、「金属 B」は、第 1 の成分（ $v_i i$ ）に由来する金属を指す。以降、「金属 C」は、第 2 の成分（ $v_i i$ ）に由来する金属を指す。金属 B および任意選択の金属 C は、同じまたは異なってもよい。金属 B および金属 C の限定されない例は、周期表の 4 族から 8 族から選択される金属、または 4 族から 8 族から選択される金属の混合物を含む。任意選択の第 3 のエチレンインターポリマー中の（金属 B + 金属 C）の ppm の上限は、約 12 ppm、他の場合においては約 10 ppm、さらに他の場合においては約 8 ppm であってもよい。任意選択の第 3 のエチレンインターポリマー中の（金属 B + 金属 C）の ppm の下限は、約 0.5 ppm、他の場合においては約 1 ppm、さらに他の場合においては約 3 ppm であってもよい。

【 0 1 4 1 】

図 1 および 2 に示される実施形態を参照すると、任意選択の水素は、ストリーム 16 を介して管状反応器（R3）に添加され得る。R3 に添加される水素の量は、広範囲にわたり変動し得る。以降 H_2^{R3} （ppm）と呼ばれる R3 内の水素の量を調節することにより、連続溶液プロセスは、以降 I_2^3 と呼ばれるメルトインデックスが広く異なる任意選択の第 3 のエチレンインターポリマーを生成することができる。R3 に添加される任意選択の水素の量は、約 50 ppm から 0 ppm、いくつかの場合においては約 25 ppm から 0 ppm、他の場合においては約 10 から 0、さらに他の場合においては約 2 ppm から 0 ppm の範囲である。 I_2^3 の上限は、約 2000 dg / 分、いくつかの場合においては約 1500 dg / 分、他の場合においては約 1000 dg / 分、さらに他の場合においては約 500 dg / 分であってもよい。 I_2^3 の下限は、約 0.5 dg / 分、いくつかの場合においては約 0.6 dg / 分、他の場合においては約 0.7 dg / 分、さらに他の場合においては約 0.8 dg / 分であってもよい。

【 0 1 4 2 】

エチレンインターポリマー生成物中の任意選択の第 3 のエチレンインターポリマーの重量パーセント（wt %）の上限は、約 30 wt %、他の場合においては約 25 wt %、さらに他の場合においては約 20 wt % であってもよい。エチレンインターポリマー生成物中の任意選択の第 3 のエチレンインターポリマーの wt % の下限は、0 wt %、他の場合においては約 5 wt %、さらに他の場合においては約 10 wt % であってもよい。

【 0 1 4 3 】

エチレンインターポリマー生成物

エチレンインターポリマー生成物の密度の上限は、約 0.975 g/cm^3 、いくつかの場合においては約 0.965 g/cm^3 、他の場合においては約 0.955 g/cm^3 であってもよい。エチレンインターポリマー生成物の密度の下限は、約 0.869 g/cm^3 、いくつかの場合においては約 0.879 g/cm^3 、他の場合においては約 0.889 g/cm^3 であってもよい。

【0144】

エチレンインターポリマー生成物の CDBI_{50} の上限は、約 97%、他の場合においては約 90%、さらに他の場合においては約 85% であってもよい。97% の CDBI_{50} を有するエチレンインターポリマー生成物は、 α -オレフィンが連続溶液重合プロセスに添加されない場合に生じ得、この場合、エチレンインターポリマー生成物は、エチレン

10

【0145】

エチレンインターポリマー生成物の M_w/M_n の上限は、約 25、他の場合においては約 15、さらに他の場合においては約 9 であってもよい。エチレンインターポリマー生成物の M_w/M_n の下限は、2.0、他の場合においては約 2.2、さらに他の場合においては約 2.4 であってもよい。

【0146】

エチレンインターポリマー生成物中の触媒残渣は、R1 内で使用されるシングルサイト触媒配合物、R2 内で使用される第1の不均一触媒配合物、ならびに、任意選択で、R3

内で使用される第1の、および任意選択で第1および第2の不均一触媒配合物の化学組成を反映する。本開示において、触媒残渣は、エチレンインターポリマー生成物中の触媒金属のパーツパーミリオンを測定することにより定量化された。触媒金属は、2つまたは任意選択で3つの源に由来し、具体的には、1) 「金属A」は、シングルサイト触媒配合物を形成するために使用された成分(i)に由来し、(2) 「金属B」は、第1の不均一触媒配合物を形成するために使用された第1の成分(vii)に由来し、また(3) 任意選択で、「金属C」は、任意選択の第2の不均一触媒配合物を形成するために使用された第2の成分(vii)に由来する。金属A、BおよびCは、同じまたは異なってもよい。

20

【0147】

エチレンインターポリマー生成物中の金属Aのppmの上限は、約 0.6 ppm、他の場合においては約 0.5 ppm、さらに他の場合においては約 0.4 ppm であってもよい。エチレンインターポリマー生成物中の金属Aのppmの下限は、約 0.001 ppm、他の場合においては約 0.01 ppm、さらに他の場合においては約 0.03 ppm であってもよい。エチレンインターポリマー生成物中の(金属B+金属C)のppmの上限は、約 11 ppm、他の場合においては約 9 ppm、さらに他の場合においては約 7 ppm であってもよい。エチレンインターポリマー生成物中の(金属B+金属C)のppmの下限は、約 0.2 ppm、他の場合においては約 0.4 ppm、さらに他の場合においては約 1 ppm であってもよい。

30

【0148】

いくつかの実施形態において、エチレンインターポリマーは、触媒金属(金属A、金属Bおよび金属C)が同じ金属である場合に生成され得、その触媒金属の限定されない例は、チタンである。そのような実施形態において、エチレンインターポリマー生成物中の(金属B+金属C)のppmは、以下の式(VII)を使用して計算される：

40

$$\text{ppm}^{(B+C)} = \left(\left(\text{ppm}^{(A+B+C)} \right) - \left(f^A \times \text{ppm}^A \right) \right) / \left(1 - f^A \right) \quad (\text{VII})$$

式中、 $\text{ppm}^{(B+C)}$ は、エチレンインターポリマー生成物中の(金属B+金属C)の計算されたppmであり、 $\text{ppm}^{(A+B+C)}$ は、実験的に測定されるようなエチレンインターポリマー生成物中の触媒残渣の全ppm、すなわち、(金属Aのppm+金属Bのppm+金属Cのppm)であり； f^A は、エチレンインターポリマー生成物中の第1のエチレンインターポリマーの重量分率を表し、 f^A は、約 0.15 ~ 約 0.6 までで変

50

動し得、 ppm^A は、第1のエチレンインターポリマー中の金属Aの ppm を表す。式(VII)において、 ppm^A は、 0.35 ppm であると仮定される。

【0149】

本明細書において開示されたエチレンインターポリマー生成物の実施形態は、米国特許第6,277,931号に記載のポリエチレンポリマーと比べてより低い触媒残渣を有する。米国特許第6,277,931号におけるより高い触媒残渣は、連続溶液重合プロセスの複雑性を増加させ、増加した複雑性の例は、ポリマーから触媒残渣を除去するための追加の精製ステップを含む。一方、本開示において、触媒残渣は除去されない。本開示において、エチレンインターポリマー生成物中の触媒残渣(金属A+金属B+任意選択の金属C)の全 ppm の上限は、約 12 ppm 、他の場合においては約 9 ppm 、さらに他の場合においては約7であつてもよく、エチレンインターポリマー生成物中の触媒残渣(金属A+金属B+任意選択の金属C)の全 ppm の下限は、約 0.2 ppm 、他の場合においては約 0.5 ppm 、さらに他の場合においては約 1 ppm であつてもよい。

10

【0150】

エチレンインターポリマー生成物のメルトインデックスの上限は、約 500 dg/分 、いくつかの場合においては約 400 dg/分 、他の場合においては約 300 dg/分 、さらに他の場合においては約 200 dg/分 であつてもよい。エチレンインターポリマー生成物のメルトインデックスの下限は、約 0.3 dg/分 、いくつかの場合においては約 0.4 dg/分 、他の場合においては約 0.5 dg/分 、さらに他の場合においては約 0.6 dg/分 であつてもよい。

20

【0151】

触媒不活性化

本開示において説明される連続重合プロセスにおいて、重合は、触媒不活性化剤を添加することにより停止される。図1および2における実施形態は、(a)触媒不活性化剤タンク18Aから触媒不活性化剤Aを添加することにより管状反応器の上流側で、または、(b)触媒不活性化剤タンク18Bから触媒不活性化剤Bを添加することにより管状反応器の下流側のいずれかで生じる、触媒不活性化を示す。触媒不活性化剤タンク18Aおよび18Bは、未処理(100%)触媒不活性化剤、溶媒中の触媒不活性化剤の溶液、または溶媒中の触媒不活性化剤のスラリーを含有してもよい。触媒不活性化剤AおよびBの化学組成は、同じまたは異なつてもよい。好適な溶媒の限定されない例は、直鎖または分岐 $C_5 \sim C_{12}$ アルカンを含む。本開示において、どのようにして触媒不活性化剤が添加されるかは特に重要ではない。いったん添加されたら、触媒不活性化剤は、活性触媒種を不活性化形態に変化させることにより重合反応を実質的に停止する。好適な不活性化剤は、当技術分野において周知であり、限定されない例は、アミン(例えば、Zborilらに対する米国特許第4,803,259号、カルボン酸のアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩(例えば、Machanらに対する米国特許第4,105,609号、水(例えば、Bernierらに対する米国特許第4,731,438号、ハイドロタルサイト、アルコール、およびカルボン酸(例えば、Miyataに対する米国特許第4,379,882号、またはそれらの組み合わせ(Sibtainらに対する米国特許第6,180,730号)を含む。本開示において、添加される触媒不活性化剤の量は、 0.3 (触媒不活性化剤) / ((全触媒金属) + (アルキルアルミニウム共触媒) + (アルミニウムアルキル)) 2.0 の触媒不活性化剤モル比により決定されたが、触媒金属は、(金属A+金属B+任意選択の金属C)の全モルである。触媒不活性化剤モル比の上限は、約2、いくつかの場合においては約1.5、他の場合においては約0.75であつてもよい。触媒不活性化剤モル比の下限は、約0.3、いくつかの場合においては約0.35、さらに他の場合においては約0.4であつてもよい。一般に、触媒不活性化剤は、触媒が不活性化され、重合反応がクエンチされるような最少量で添加される。

30

40

【0152】

溶液不動態化

図1および2に示される実施形態を参照すると、第1のV/L分離器に入る前に、不動

50

態化剤または酸除去剤が不活性化溶液 A または B に添加されて不動態化溶液、すなわち不動態化溶液ストリーム 2 3 を形成する。不動態化剤タンク 2 2 は、未処理 (1 0 0 %) 不動態化剤、溶媒中の不動態化剤の溶液、または溶媒中の不動態化剤のスラリーを含有し得る。好適な溶媒の限定されない例は、直鎖または分岐 C₅ ~ C₁₂ アルカンを含む。本開示において、どのようにして不動態化剤が添加されるかは特に重要ではない。好適な不動態化剤は当技術分野において周知であり、限定されない例は、カルボン酸のアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩、またはハイドロタルサイトを含む。添加される不動態化剤の量は、広範囲にわたり変動し得る。本開示において、添加される不動態化剤の量は、溶液プロセスに添加されるクロリド化合物の全モル、すなわち、クロリド化合物である「成分 (v i) 」 + 金属化合物である「化合物 (v i i) 」により決定された。任意選択で、第 1 および第 2 のクロリド化合物ならびに第 1 および第 2 の金属化合物が使用されてもよく、すなわち、第 1 および第 2 の不均一触媒配合物を形成してもよく、この場合、添加される不動態化剤の量は、すべてのクロリド含有化合物の全モルにより決定される。(不動態化剤) / (全クロリド) モル比の上限は、1 5、いくつかの場合においては 1 3、他の場合においては 1 1 であってもよい。(不動態化剤) / (全クロリド) モル比の下限は、約 5、いくつかの場合においては約 7、さらに他の場合においては約 9 であってもよい。一般に、不動態化剤は、不活性化溶液を実質的に不動態化するための最少量で添加される。

10

【 0 1 5 3 】

可撓性の製造品

本明細書において開示されるエチレンインターポリマー生成物は、単層または複数層フィルムなどの可撓性製造品に転化され得、このようなフィルムは当業者に周知であり、そのようなフィルムを調製するためのプロセスの限定されない例は、インフレーションフィルムプロセスおよび無延伸フィルムプロセスを含む。

20

【 0 1 5 4 】

インフレーションフィルム押出プロセスにおいて、押出機は、熱可塑性物質または熱可塑性物質のブレンドを加熱、溶融、混合、および運搬する。いったん溶融されたら、熱可塑性物質は環状ダイから押出され、熱可塑性チューブを生産する。共押出の場合、多軸押出機を使用して複数層熱可塑性チューブを生産する。押出プロセスの温度は、主に、加工される熱可塑性物質または熱可塑性物質のブレンド、例えば、熱可塑性物質の溶融温度またはガラス転移温度および所望の溶融物の粘度により決定される。ポリオレフィンの場合、典型的な押出温度は、3 3 0 ° F ~ 5 5 0 ° F (1 6 6 ~ 2 8 8) である。環状ダイから出るときに、熱可塑性チューブを空気で膨らませ、冷却し、固化し、一对のニップローラを通して引っ張る。空気で膨らませるため、チューブの直径が増大して、所望のサイズのバブルを形成する。ニップローラの引っ張り作用により、バブルは縦方向に延伸される。よって、バブルは、膨張空気がバブルの直径を増大させる横断方向 (T D)、およびニップローラがバブルを延伸する縦方向 (M D) の二方向に延伸される。結果として、インフレーションフィルムの物性は典型的に、異方性である、すなわち、物性が M D および T D 方向において異なり、例えば、フィルム引裂強度および引張特性は典型的に、M D および T D で異なる。いくつかの先行技術の文献において、「横方向」または「C D」という用語が使用され、これらの用語は、本開示において使用される「横断方向」または「T D」という用語に等しい。インフレーションフィルムプロセスにおいて、環状ダイを出るときに熱可塑性物質を冷却するために、外側バブル周囲にも空気が吹きかけられる。フィルムの最終幅は、膨張空気またはバブルの内圧を制御する、換言すれば、バブルの直径を増大または減少させることにより決定される。フィルム厚は、ブロー - ダウン比を制御するために、主にニップローラを増加または減少させることにより制御される。ニップローラを出た後、バブルまたはチューブが崩壊し、次いで縦方向に切り込みが入れられ、このようにシートを作製してよい。各シートはフィルムのロールに巻き取られてもよい。各ロールはさらに切り込みを入れられて、所望の幅のフィルムを作製してもよい。フィルムの各ロールは、以下に記載されるような様々な消費者製品にさらに加工される。

30

40

50

【 0 1 5 5 】

無延伸フィルムプロセスは、単軸または多軸押出機（複数可）が使用され得るという点で類似するが、様々な熱可塑性材料がフラットダイに量り入れられ、チューブではなく、単層または複数層のシートに押出される。無延伸フィルムプロセスにおいて、押出されたシートは冷却ロール上で固化される。

【 0 1 5 6 】

最終用途により、開示されたエチレンインターポリマー生成物は、広範な厚みにわたるフィルムに転化され得る。限定されない例は、厚みが約 0.5 ミル (13 μm) ~ 約 4 ミル (102 μm) の範囲となり得る食品包装フィルムを含み、重袋 (heavy duty sack) 用途においては、フィルム厚は約 2 ミル (51 μm) ~ 約 10 ミル (254 μm) の範囲となり得る。

10

【 0 1 5 7 】

本明細書において開示されたエチレンインターポリマー生成物は、単層フィルムにおいて使用されてもよく、単層は、2種以上のエチレンインターポリマー生成物および/または追加の熱可塑性物質を含有してもよく、熱可塑性物質の限定されない例は、エチレンポリマーおよびプロピレンポリマーを含む。単層フィルム中のエチレンインターポリマー生成物の重量パーセントの下限は、約 3 wt%、他の場合においては約 10 wt%、さらに他の場合においては約 30 wt% であってもよい。単層フィルム中のエチレンインターポリマー生成物の重量パーセントの上限は、100 wt%、他の場合においては約 90 wt%、さらに他の場合においては約 70 wt% であってもよい。

20

【 0 1 5 8 】

本明細書において開示されたエチレンインターポリマー生成物はまた、複数層フィルムの1つ以上の層において使用されてもよく、複数層フィルムの限定されない例は、3、5、7、9、11以上の層を含む。複数層フィルム内の特定の層（エチレンインターポリマー生成物を含有する）の厚みは、全複数層フィルム厚の約 5%、他の場合においては約 15%、さらに他の場合においては約 30% であってもよい。他の実施形態において、複数層フィルム内の特定の層（エチレンインターポリマー生成物を含有する）の厚みは、全複数層フィルム厚の約 95%、他の場合においては約 80%、さらに他の場合においては約 65% であってもよい。複数層フィルムのそれぞれの個々の層は、2種以上のエチレンインターポリマー生成物および/または追加の熱可塑性物質を含有してもよい。

30

【 0 1 5 9 】

追加の実施形態は、積層およびコーティングを含み、開示されたエチレンインターポリマー生成物を含有する単層または複数層フィルムが、押出積層または接着積層または押出コーティングされている。押出積層または接着積層では、2つ以上の基板が、それぞれ熱可塑性物質または接着剤により互いに結合される。押出コーティングでは、熱可塑性物質が基板の表面に添加される。これらのプロセスは、当業者に周知である。しばしば、異なる材料を結合するために、接着積層または押出積層が使用され、限定されない例は、紙ウェブの熱可塑性ウェブへの結合、またはアルミニウム箔含有ウェブの熱可塑性ウェブへの結合、または化学的に不適合な2種の熱可塑性ウェブの結合、例えば、エチレンインターポリマー生成物含有ウェブのポリエステルもしくはポリアミドウェブへの結合を含む。積層前に、開示されたエチレンインターポリマー生成物（複数種可）を含有するウェブは、単層または複数層であってもよい。積層前に、個々のウェブは、結合を改善するために表面処理されてもよく、表面処理の限定されない例はコロナ処理である。主要ウェブまたはフィルムは、二次ウェブを用いてその上面、その下面、またはその上面および下面の両方に積層され得る。二次ウェブおよび三次ウェブは、主要ウェブに積層され得、二次および三次ウェブは、化学組成が異なる。限定されない例として、二次または三次ウェブは、ポリアミド、ポリエステル、およびポリプロピレン、またはEVOHなどのバリア樹脂層を含有するウェブを含み得る。このようなウェブはまた、蒸着バリア層、例えば薄い酸化ケイ素 (SiO_x) または酸化アルミニウム (AlO_x) 層を含有してもよい。複数層ウェブ（またはフィルム）は、3、5、7、9、11以上の層を含有し得る。

40

50

【0160】

本明細書において開示されたエチレンインターポリマー生成物は、1つ以上のフィルム（単層または複数層）を備える広範な製造品において使用され得る。そのような製造品の限定されない例は、食品包装フィルム（生鮮および冷凍食品、液体、および粒状食品）、スタンディングパウチ、レトルト包装およびバッグインボックス包装；バリアフィルム（酸素、水分、芳香、油等）および調製雰囲気包装；軽包装および重包装用収縮性フィルムおよびラップ、コレーション収縮性フィルム、パレット収縮性フィルム、収縮性の袋、収縮性結束および収縮性シュラウド；軽包装および重包装用延伸フィルム、ハンドストレッチラップ、機械延伸ラップおよび延伸フードフィルム；高透明度フィルム；重包装用袋；家庭用ラップ、オーバーラップフィルムおよびサンドイッチ袋；工業用および研究用フィルム、ゴミ袋、缶ライナー、雑誌用オーバーラップ、新聞袋、郵便袋、サックおよび封筒、パブルラップ、カーペットフィルム、家具用の袋、衣類用の袋、硬貨用の袋、オートパネルフィルム；医療用途、例えば白衣、掛け布および手術用衣；建築用フィルムおよびシート類、アスファルトフィルム、断熱袋、マスキングフィルム、造園用フィルムおよび袋；都市廃棄物処理および鉱業用途のジオメンブレンライナー；バッチ包装袋；農業用フィルム、マルチフィルムおよび温室用フィルム；店内包装、セルフサービスの袋、洋品店用の袋、買い物袋、持ち帰り用の袋およびTシャツ袋；配向フィルム、縦方向および二軸配向フィルム、ならびに配向ポリプロピレン（OPP）フィルムにおける機能性フィルム層、例えばシーラントおよび/または強靱性層を含む。少なくとも1種のエチレンインターポリマー生成物を含有する1つ以上のフィルムを備える追加の製造品は、積層および/または複数層フィルム；複数層フィルムおよび複合材におけるシーラントおよびタイ層；紙との積層；アルミニウム箔積層、または真空蒸着アルミニウムを含有する積層；ポリアミド積層；ポリエステル積層；押出コーティングされた積層；ならびにホットメルト接着剤配合物を含む。本段落において要約された製造品は、開示されたエチレンインターポリマー生成物の少なくとも1つの実施形態を含む、少なくとも1つのフィルム（単層または複数層）を含有する。

10

20

【0161】

所望のフィルムの物性（単層または複数層）は、典型的には、対象となる用途に依存する。所望のフィルム特性の限定されない例は、光学特性（光沢、ヘーズおよび透明性）、落槍衝撃強度、エルメンドルフ引裂度、弾性率（1%および2%割線係数）、穿刺伝播引裂抵抗、引張特性（降伏強度、破断強度、破断時伸び、強靱性等）、ならびにヒートシール特性（ヒートシール開始温度および高温粘着力）を含む。市販製品（液体、固体、ペースト、パーツ等）をパウチ様包装内に投入およびシールする高速の垂直製袋充填プロセスおよび水平製袋充填プロセスにおいては、特定の高温粘着特性およびヒートシール特性が望ましい。

30

【0162】

所望のフィルムの物性に加えて、開示されたエチレンインターポリマー生成物は、フィルムライン上での加工が容易であることが望ましい。当業者は、しばしば、低加工性のポリマーと比べて、改善された加工性を有するポリマーと区別するために「加工性」という用語を使用する。加工性を定量化するために通常使用される手段は押出圧力であり、より具体的には改善された加工性を有するポリマーは、低加工性のポリマーと比べて、より低い押出圧力（インフレーションフィルムまたは無延伸フィルム押出ラインに対して）を有する。

40

【0163】

本開示の実施形態は、改善されたフィルム加工性を有するエチレンインターポリマー生成物を提供する。表8に示されるように、インフレーションフィルム押出機の圧力は、例2および5を加工する場合、それぞれ、3920 psiおよび3725 psiであり、一方、比較例BおよびCのインフレーションフィルム押出機の圧力は、それぞれ、4205 psiおよび4070 psiであった。したがって、インフレーションフィルムプロセスにおいて、例2および5は、比較例BおよびCと比べて改善された加工性を有する。改善

50

された加工性はより高い生成率、例えば毎時生成されるフィルムのポンドまたは毎時生成されるフィルムのフィート（メートル）の増加を意味するため、改善された加工性はフィルムコンバータに非常に望ましい。

【 0 1 6 4 】

本開示のさらなる実施形態は、改善された光学特性、例えば45°光沢およびヘーズを有するフィルムを提供する。表9Aに示さるよう、例の45°光沢は、比較例と比べて改善された（より高い）、すなわち、例2は80.0の45°光沢、例5は82.2の45°光沢、比較例Aは66.5の45°光沢、比較例Bは66.5の45°光沢、そして比較例Cは74.8の45°光沢であった。表9Aに示さるよう、例のヘーズパーセントは、比較例と比べて改善された（より低い）、すなわち、例2は4.4%のヘーズ、例5は3.5%のヘーズ、比較例Aは10.8%のヘーズ、比較例Bは8.7%のヘーズ、そして比較例Cは4.6%のヘーズであった。したがって、例2および5から生成されたフィルムは、改善されたフィルム光学（45°光沢およびヘーズ）が所望される任意のフィルム用途において有利に使用され得、このような用途の限定されない例は、食品包装フィルム、スタンディングパウチ、収縮性フィルム、延伸フィルム、店内包装、複数層フィルム、および積層などを含む。

10

【 0 1 6 5 】

本開示の追加の実施形態は、改善された落槍衝撃強度を有するフィルムを提供する。表9Aに示さるよう、例のインフレーションフィルムの落槍衝撃強度は、比較例と比べて改善された（より高い）、すなわち、例2は569の落槍衝撃強度、例5は746の落槍衝撃強度、比較例Aは478の落槍衝撃強度、比較例Bは478の落槍衝撃強度、そして比較例Cは556の落槍衝撃強度であった。したがって、例2～5から生成されたフィルムは、改善された落槍衝撃強度が所望される任意の用途において有利に使用され得、このような用途の限定されない例は、複数層フィルムまたは積層における強靱性層、重包装用袋、ゴミ袋、ジオメンブレンライナー、食品包装フィルム、収縮性フィルム、および延伸フィルムを含む。

20

【 0 1 6 6 】

本開示の他の実施形態は、縦方向（MD）および/または横断方向（TD）における改善されたエルメンドルフ引裂度特性（Elmendorf tear properties）を有するフィルムを提供する。表9Aに示さるよう、例の引裂度特性は、比較例と比べて改善された（より高い）。MD引裂度値は、例2では300g、例5では291g、比較例Bでは261g、そして比較例Cでは288gであった。TD引裂度値は、例2では541g、例5では524g、比較例Bでは477g、そして比較例Cでは470gであった。したがって、例2および5から生成されたフィルムのより高い縦方向引裂度および/または横断方向引裂度は、エルメンドルフ引裂度が評価される任意のインフレーションフィルム用途において有利に使用され得る。このような用途の限定されない例は、複数層フィルムまたは積層における引裂抵抗層、食品包装フィルムおよびスタンディングパウチ、収縮性フィルム、重包装用袋、オーバーラップフィルム、工業用および研究用フィルム、ゴミ袋、雑誌用オーバーラップおよび郵便袋、建築用フィルム、農業用フィルム、マルチおよび温室用フィルム、ならびに買い物袋を含む。

30

40

【 0 1 6 7 】

本開示のさらなる実施形態は、縦方向（MD）および/または横断方向（TD）における改善された弾性率を有するフィルムを提供する。表9Bに示さるよう、例2の2%割線係数は、比較例と比べて改善される（より高い）。具体的には、MD2%割線係数は、例2では147MPa、比較例Aでは120MPa、比較例Bでは127MPa、そして比較例Cでは133MPaであった。具体的には、TD2%割線係数は、例2では150MPa、比較例Aでは125MPa、比較例Bでは141MPa、そして比較例Cでは132MPaであった。したがって、例2から生成されたより高い弾性率（縦方向および/または横断方向における1%または2%割線係数）のフィルムは、より高い弾性率のフィルムが所望される任意のインフレーションフィルム用途において有利に使用され得る。よ

50

り高い弾性率のフィルムは、上記に列挙される大半のフィルム用途において所望される。より高いフィルム弾性率のフィルムを使用することにより、コンバータは、より低い弾性率のフィルムの使用と比べて、製造品の合計（最終）厚を減少させることができる。換言すれば、より高い弾性率のフィルムは、コンバータによるフィルムのダウンゲージ（寸法低減）を可能にし、したがって、製造品のコスト削減ならびに環境負荷、すなわち、廃棄またはリサイクルストリーム中の材料の量を減少させる。

【0168】

本開示の他の実施形態は、改善された穿刺伝播引裂抵抗を有するフィルムを提供する。表9Aに示されるように、例2の穿刺伝播引裂抵抗は、比較例Bと比べて改善される（より高い）。具体的には、縦方向穿刺伝播引裂抵抗値は、例2では19.4N、そして比較例Bでは18.6Nであった。横断方向穿刺伝播引裂抵抗値は、例2では22.0N、そして比較例Bでは20.8Nであった。したがって、例2から生成されたフィルムのより高い穿刺伝播引裂抵抗は、この物性が所望される任意のインフレーションフィルム用途において有利に使用され得る。このような用途の限定されない例は、食品包装フィルムおよびスタンディングパウチ、複数層フィルムにおける引裂抵抗層、単層および複数層バリアフィルム、研究用および消費者用ゴミ袋、単層および複数層収縮性フィルム、単層および複数層重包装用袋、建築用フィルム、ならびに農業用フィルムを含む。

【0169】

本開示のいくつかの実施形態は、フィルムが、比較エチレンインターポリマーから形成されたフィルムと比べて、加工性、45°光沢、ヘーズ、落槍衝撃強度、縦方向引裂度、横方向引裂度、縦方向弾性率（1%および/または2%）、横断方向弾性率（1%および/または2%）、縦方向穿刺伝播引裂抵抗、および横断方向穿刺伝播引裂抵抗の諸特性のうち少なくとも2つ以上において改善を有するフィルムを提供する。

【0170】

この項において説明される製造品において使用されるフィルムは、その使用目的に依存して、任意選択で添加剤およびアジュバント（adjuvants）を含んでもよい。添加剤およびアジュバントの限定されない例は、ブロッキング防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、スリップ剤、加工助剤、帯電防止添加剤、着色剤、染料、充填材料、光安定剤、光吸収剤、潤滑剤、顔料、可塑剤、核形成剤、およびそれらの組み合わせを含む。

【0171】

硬質製造品

本明細書において開示されたエチレンインターポリマー生成物は、硬質製造品を生産するために使用され得る。硬質製造品の限定されない例は、惣菜用容器、マーガリン入れ、飲料カップおよび農産物用トレイ；家庭用および工業用容器、カップ、ボトル、ペール、クレート、タンク、ドラム、バンパー、蓋、工業用バルク容器、工業用槽、材料取扱い容器、ボトルキャップライナー、ボトルキャップ、一体丁番閉鎖部；玩具、遊び場の器具、レクリエーション器具、ポート、船用および安全器具；ワイヤおよびケーブル用途、例えば電力ケーブル、通信ケーブルおよび導管；可撓性の管およびホース；圧力パイプおよび非圧力パイプ市場の両方を含むパイプ用途、例えば天然ガス分配、水道本管、室内配管、雨水管、下水管、波形管および導管；発泡シートまたはバンフォームから製造された発泡物品；軍用包装（器具および携帯食料）；パーソナルケア包装、おむつおよび生理用品；化粧、製薬および医療包装；ならびにトラック荷台ライナー、パレット、および自動車荷敷きを含む。本段落において要約される硬質製造品は、本明細書において開示されたエチレンインターポリマー生成物の1種以上、または本明細書において開示されたエチレンインターポリマー生成物の少なくとも1種と、少なくとも1種の他の熱可塑性物質とのブレンドを含有する。

【0172】

そのような硬質製造品は、以下の制限されないプロセスを用いて製造され得る：射出成形、圧縮成形、ブロー成形、回転成形、異形押出、パイプ押し出し、シート熱成形、および化学的または物理的発泡剤を使用した発泡プロセス。

【0173】

硬質製造品の所望の物性は、対象となる用途に依存する。所望の特性の限定されない例は、曲げ弾性率（1%および2%割線係数）；引張強靱性；環境応力亀裂抵抗（ESCR）；遅い亀裂成長抵抗性（PENT）；耐摩耗性；ショア硬度；負荷下たわみ温度；VICAT軟化点；IZOD衝撃強度；ARM耐衝撃性；シャルピー耐衝撃性；色（白色度および/または黄色度指数）を含む。

【0174】

本開示のさらなる目的は、比較エチレンインターポリマーから形成された硬質製造品と比べて少なくとも1つの所望の物性の改善を有する、本明細書において開示されたエチレンインターポリマー生成物を含む硬質製造品を提供することである。

10

【0175】

この項において説明される硬質製造品は、その使用目的に依存して、任意選択で添加剤およびアジュバントを含んでもよい。添加剤およびアジュバントの限定されない例は、酸化防止剤、スリップ剤、加工助剤、帯電防止添加剤、着色剤、染料、充填材料、熱安定剤、光安定剤、光吸収剤、潤滑剤、顔料、可塑剤、核形成剤、およびそれらの組み合わせを含む。

【0176】

試験方法

試験の前に各検体を 23 ± 2 および 50 ± 10 % 相対湿度で少なくとも24時間調整し、その後の試験を 23 ± 2 および 50 ± 10 % 相対湿度で行った。本明細書において、「ASTM条件」という用語は、 23 ± 2 および 50 ± 10 % 相対湿度で維持される実験室を指し、試験される検体は、試験前にこの実験室内で少なくとも24時間調整された。ASTMは、米国材料試験協会を指す。

20

【0177】

エチレンインターポリマー生成物の密度は、ASTM D792-13（2013年1月1日）を用いて決定した。

【0178】

エチレンインターポリマー生成物のメルトインデックスは、ASTM D1238（2013年8月1日）を用いて決定した。メルトインデックス、 I_2 、 I_6 、 I_{10} 、および I_{21} は、それぞれ 2.16 kg 、 6.48 kg 、 10 kg 、および 21.6 kg の重りを使用して 190 で測定した。本明細書において、「応力指数」またはその頭字語「S.Ex.」という用語は、以下の関係により定義される。

30

$$S.Ex. = \log(I_6 / I_2) / \log(6480 / 2160)$$

式中、 I_6 および I_2 は、それぞれ 6.48 kg および 2.16 kg の負荷を使用して 190 で測定されたメルトフローレートである。

【0179】

エチレンインターポリマー生成物の分子量 M_n 、 M_w 、および M_z 、ならびに多分散性 (M_w / M_n) は、ASTM D6474-12（2012年12月15日）を用いて決定した。この方法は、高温ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）により、エチレンインターポリマー生成物の分子量分布を明確化する。この方法は、GPCの較正に市販のポリスチレン標準を使用する。

40

【0180】

開示された例および比較例の「組成分布分岐指数」または「CDBI」は、Polymer CHAR (Valencia, Spain) から市販されている結晶-TREFユニットを使用して決定した。「TREF」という頭字語は、昇温溶出分別を指す。エチレンインターポリマー生成物の試料（80から100mg）をPolymer CHAR結晶-TREFユニットの反応器内に入れ、反応器に35mlの1, 2, 4-トリクロロベンゼン（TCB）を充填し、 150 に加熱し、この温度で2時間保持して、試料を溶解させた。次いで、TCB溶液のアリコート（1.5ml）を、ステンレス鋼ビーズを充填したPolymer CHAR TREFカラムに投入し、カラムを 110 で45分間

50

平衡化した。次いで、0.09 毎分の冷却速度を用いてTREFカラムを110 から30 に徐々に冷却することにより、カラム内でエチレンインターポリマー生成物をTCB溶液から結晶化させた。次いで、TREFカラムを30 で30分間平衡化した。次いで、0.25 毎分の加熱速度でカラムの温度を30 から120 に徐々に増加させながら、0.75 mL / 分の流速で純TCB溶媒をカラムに通過させることにより、結晶化したエチレンインターポリマー生成物をTREFカラムから溶出した。Polymer Characterソフトウェアを使用して、エチレンインターポリマー生成物がTREFカラムから溶出した際のTREF分布曲線が生成されたが、すなわち、TREF分布曲線は、TREF溶出温度の関数としてのカラムから溶出したエチレンインターポリマーの量（または強度）のプロットである。CDBI₅₀ は、分析された各エチレンインターポリマー生成物のTREF分布曲線から計算した。「CDBI₅₀」は、組成が中央モノマー組成の50%以内である（中央モノマー組成の両側で25%）エチレンインターポリマーのパーセントとして定義され、これは、TREF組成分布曲線およびTREF組成分布曲線の正規化積算積分から計算される。当業者には、TREF溶出温度をモノマー含量、すなわち、特定温度において溶出するエチレンインターポリマー分画中のモノマーの量に変換するには、校正曲線が必要であることが理解される。このような校正曲線の生成は、先行技術文献、例えばWild, et al., J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., Vol. 20 (3), pages 441 - 455 (参照により本明細書に完全に組み込まれる)に記載されている。

10

【0181】

20

以降N.A.A.と呼ばれる中性子放射化分析を使用して、エチレンインターポリマー中の触媒残渣を決定し、以下のように行った。放射バイアル（超高純度ポリエチレンで構成、7 mL内容積）に、エチレンインターポリマー生成物試料を充填し、試料重量を記録した。空圧式移送システムを使用して、試料をSLOWPOKE（商標）核反応器（Atomic Energy of Canada Limited, Ottawa, Ontario, Canada）内に設置し、短半減期元素（例えばTi、V、Al、Mg、およびCl）に関しては30～600秒、または長半減期元素（例えばZr、Hf、Cr、FeおよびNi）に関しては3～5時間照射した。反応器内の平均熱中性子束は、 $5 \times 10^{11} / \text{cm}^2 / \text{秒}$ であった。照射後、試料を反応器から取り出してエージングし、放射能を崩壊させたが、短半減期元素は300秒エージングし、または長半減期元素は数日間エージングした。エージング後、ゲルマニウム半導体ガンマ線検出器（OrtecモデルGEM55185、Advanced Measurement Technology Inc., Oak Ridge, TN, USA）およびマルチチャンネル分析器（OrtecモデルDSPEC Pro）を使用して、試料のガンマ線スペクトルを記録した。試料中の各元素の量を、ガンマ線スペクトルから計算し、エチレンインターポリマー試料の総重量と比べてパーツパーミリオンで記録した。N.A.A.システムは、Specpure標準（所望の元素（純度99%超）の1000 ppm溶液）を用いて校正した。1 mLの溶液（対象元素）を15 mm x 800 mmの矩形濾紙上にピペットで滴下し、空気乾燥させた。次いで、濾紙を1.4 mLのポリエチレン照射バイアル内に設置し、N.A.A.システムにより分析した。標準を使用して、N.A.A.手順の感度を決定する（カウント/μg）。

30

40

【0182】

フィルムの落槍衝撃強度は、ASTM D1709 - 09方法A（2009年5月1日）を使用して決定した。本開示において、落槍衝撃試験は、直径1.5インチ（38 mm）の半球形ヘッド落槍を使用した。

【0183】

フィルムを破断するのに必要なエネルギー（J/mm）であるフィルム「穿孔」は、ASTM D5748 - 95（最初は1995年に採用され、2012年に再承認された）を使用して決定した。

【0184】

50

「潤滑穿刺」試験は、次のように行われた：毎分10インチ（25.4 cm / 分）で移動する直径0.75インチ（1.9 cm）の洋ナシ形のフルオロカーボンコーティングしたプローブを使用して、フィルム試料を穿刺するエネルギー（J / mm）を決定した。ASTM条件を使用した。検体を試験する前に、摩擦を低減するためにプローブヘッドにMuko Lubricating Jellyを手で塗った。Muko Lubricating Jellyは水溶性パーソナル潤滑剤であり、Cardinal Health Inc., 1000 Tesma Way, Vaughan, ON L4K 5R8 Canadaから入手可能である。プローブをInstron Model 5 SL Universal Testing Machineに装着し、1000-Nの負荷セルを使用した。フィルム試料（1.0ミル（25 μm）厚、5.5インチ（14 cm）幅、および6インチ（15 cm）長）をInstronに装着し、穿刺した。

10

【0185】

引張破断強度（MPa）、破断時伸び（%）、引張降伏強度（MPa）、引張降伏時伸び（%）、およびフィルム強靱性、または破断するまでの総エネルギー（ft · lb / in³）のフィルム引張特性群は、ASTM D882 - 12（2012年8月1日）を使用して決定した。引張特性は、インフレーションフィルムの縦方向（MD）および横断方向（TD）の両方において測定された。

【0186】

割線係数は、フィルム剛性の尺度である。割線係数は、応力 - 歪み曲線、すなわち、割線上の2つの点間に引かれた線のスロープである。応力 - 歪み曲線上の第1の点は、起点、すなわち、起点に対応する点（ゼロパーセント歪みおよびゼロ応力の点）であり、応力 - 歪み曲線上の第2の点は、1%の歪みに対応する点であるが、これらの2点を所与として1%割線係数が計算され、単位面積当たりの力（MPa）に関して表現される。2%割線係数も同様に計算される。ポリエチレンの応力 - 歪み関係はフックの法則に従わない、すなわち、ポリエチレンの応力 - 歪み挙動はその粘弾性質により非線形であるため、この方法を使用してフィルム弾性率を計算する。割線係数は、200 lbfの負荷セルを備えた従来のInstron引張試験機を使用して測定した。試験用に単層フィルム試料片を長さ14インチ、幅1インチ、および厚み1ミルの寸法に切断し、試料の縁部にニックまたは切込みがないことを確認する。フィルム試料を縦方向（MD）および横断方向（TD）の両方に切断し、試験した。ASTM条件を使用して、試料を条件付けした。携帯型マイクロメータで各フィルムの厚みを正確に測定し、試料名と共にInstronソフトウェアに入力した。掴み具が10インチ離れたInstronに試料を装着し、1インチ / 分の速度で引っ張り、応力 - 歪み曲線を生成した。Instronソフトウェアを使用して、1%および2%の割線係数を計算した。

20

30

【0187】

インフレーションフィルムの穿刺伝播引裂抵抗は、ASTM D2582 - 09（2009年5月1日）を使用して決定した。この試験は、インフレーションフィルムの引裂（snagging）に対する抵抗、より正確には、引裂をもたらす動的穿刺およびその穿刺の伝播に対する抵抗を測定する。穿刺伝播引裂抵抗は、インフレーションフィルムの縦方向（MD）および横断方向（TD）において測定された。

40

【0188】

フィルム引裂性能は、ASTM D1922 - 09（2009年5月1日）により決定され、引裂に対する同様の用語は「エルメンドルフ引裂度」（“Elmendorf tear”）である。フィルムの引裂度は、インフレーションフィルムの縦方向（MD）および横断方向（TD）の両方において測定された。

【0189】

フィルムの光学特性は以下に従い測定された：ヘーズ（ASTM D1003 - 13、2013年11月15日）、および光沢（ASTM D2457 - 13、2013年4月1日）。

【0190】

50

計装衝撃試験は、Illinois Test Works Inc., Santa Barbara, CA, USAから購入したDynatup Impact Testerと呼ばれる機械で行われたが、当業者はしばしば、この試験をDynatup衝撃試験と呼ぶ。試験は以下の手順に従い完了した。インフレーションフィルムのロールから幅約5インチ(12.7cm)および長さ約6インチ(15.2cm)の細片を切断して試験試料を準備した。フィルムは約1ミルの厚みであった。試験の前に、携帯型マイクロメータで各試料の厚みを正確に測定し、記録した。ASTM条件を使用した。空圧式クランプを使用して、9250 Dynatup Impact落錘型/試験機械に試験試料を装着した。供給されたアレンボルトを使用して、Dynatup tup #1(直径0.5インチ(1.3cm))をクロスヘッドに取り付けた。試験の前に、フィルム衝撃速度が 10.9 ± 0.1 ft/秒であるような高さにクロスヘッドを上げた。1)クロスヘッドの減速またはtupの減速が試験の開始からピーク負荷の点まで20%以下であり、2) tupが検体を貫通しなければならないように、重りをクロスヘッドに付けた。tupがフィルムを貫通しない場合、追加の重りをクロスヘッドに付けて、衝撃速度を増加させた。各試験中、Dynatup Impulse Data Acquisition System Softwareが実験データ(負荷(lb)対時間)を収集した。少なくとも5つのフィルム試料を試験し、ソフトウェアは、衝撃試験中に測定された最高負荷である「Dynatup最大(Max)負荷(lb)」、試験の開始から試験の終わりまで(試料の穿孔)の負荷曲線下面積である「Dynatup総エネルギー(ft・lb)」、および試験の開始から最大負荷点までの負荷曲線下面積である「Max負荷でのDynatup総エネルギー(ft・lb)」の平均値を報告する。

【0191】

本開示において、「高温粘着試験」はASTM条件を使用して以下のように行われた。高温粘着データは、Jbi Hot Tack, Gelo es laan 30, B-3630 Maamechelen, Belgiumから市販されているJ&B Hot Tack Testerを使用して生成された。高温粘着試験において、2つのフィルム試料(2つのフィルム試料は2.0ミル(51 μ m)厚のフィルムの同じロールから切断された)と一緒に熱溶着した後、すなわち、フィルムを含むポリオレフィン巨大分子が半溶融状態にあるとき、ポリオレフィンシールに対するポリオレフィンの強度が測定される。この試験は、高速自動包装機、例えば垂直製袋充填機または水平製袋充填機でのポリエチレンフィルムの熱溶着をシミュレーションする。J&B高温粘着試験において、フィルム検体、幅1インチ(25.4mm)、フィルム溶着時間0.5秒、フィルム溶着圧0.27 N/mm²、遅延時間0.5秒、フィルム剥離速度7.9インチ/秒(200mm/秒)、試験温度範囲203°F~293°F(95~145)、温度増分9°F(5)のパラメータ群を使用し、各温度増分で5つのフィルム試料を試験し、各温度の平均値を計算した。開示された例フィルムおよび比較例フィルムについて、1Nの高温粘着力が観察された温度(5つのフィルム試料の平均)である「1.0N()での粘着開始」、試験温度範囲にわたって観察された最大高温粘着力である「Max高温粘着力(N)」、および最大高温粘着力が観察された温度である「温度-Max高温粘着()」のデータを記録した。

【0192】

本開示において、「ヒートシール強度試験」は、以下のように行われた。ASTM条件を使用した。ヒートシールデータは、従来のInstron Tensile Testerを使用して生成された。この試験において、温度の範囲にわたって2つのフィルム試料を溶着した(2つのフィルム試料は2.0ミル(51 μ m)厚のフィルムの同じロールから切断された)。ヒートシール強度試験において、フィルム検体、幅1インチ(25.4mm)、フィルム溶着時間0.5秒、フィルム溶着圧40psi(0.28 N/mm²)、温度範囲212°F~302°F(100~150)、および温度増分9°F(5)のパラメータ群を使用した。ASTM条件で少なくとも24時間エージングした後、以下の引張パラメータ群を使用して、シール強度を決定した：12インチ/分(2.

10

20

30

40

50

54 cm/分)の引抜(クロスヘッド)速度、シールに対して90°の引抜方向、そして5つのフィルム試料を各温度増分で試験した。以降S.I.T.と呼ばれるシール開始温度は、商業的に実行可能なシールを形成するために必要とされる温度として定義され、ここで、商業的に実行可能なシールは、シールの1インチ当たり2.01b(シールの25.4mm当たり8.8N)のシール強度を有する。

【0193】

重量測定法でフィルム中のヘキサン抽出可能材料の量を決定する、連邦規則集(Code of Federal Registration)21 CFR §177.1520 Para(c)3.1および3.2に従い、ヘキサン抽出物を決定した。詳しく述べると、2.5グラムの3.5ミル(89μm)の単層フィルムをステンレス鋼のバスケットに設置し、フィルムおよびバスケットを量り(w^i)、さらにバスケット中で、49.5°Cで2時間、フィルムをn-ヘキサンで抽出し、減圧炉中で2時間、80で乾燥させ、デシケーター内で30分間冷却し、量った(w^f)。重量の損失パーセントは、ヘキサン抽出物パーセントであり、(w^{c6}): $w^{c6} = 100 \times (w^i - w^f) / w^i$ である。

【実施例】

【0194】

実施例

重合

以下の例は、本開示の選択された実施形態を例示することを目的として示されており、示された例は、添付の特許請求の範囲を限定しないことが理解される。

【0195】

エチレンインターポリマー生成物の開示された実施形態は、図1に示される連続溶液重合プロセスの直列モード実施形態を使用するパイロットプラントにおいて調製された。比較エチレンインターポリマー生成物は、図3に示される比較連続溶液プロセスであるプロセスAを使用するパイロットプラントにおいて調製された。メチルペンタンは、プロセス溶媒(メチルペンタン異性体の商業的なブレンド)として使用された。第1のCSTR反応器(R1)の容積は3.2ガロン(12L)であり、第2のCSTR反応器(R2)の容積は5.8ガロン(22L)であり、管状反応器(R3)の容積は0.58ガロン(2.2L)または4.8ガロン(18L)であった。表1A~1C、2A~2C、3A~3C、および4A~4Cに示されるエチレンインターポリマー生成物の例および比較例は、約14MPa~約18MPaのR1圧力を使用して生成したが、R2は、R1からR2への連続流動を促進するために、より低い圧力で操作した。R1およびR2は、R1からの第1の出力ストリームがR2に直接流入する直列モードで操作した。両方のCSTRは、反応器内容物が十分に混合される条件を与えるように撹拌した。プロセスは、新鮮なプロセス溶媒、エチレン、1-オクテンおよび水素を反応器に供給することにより、連続的に操作した。

【0196】

使用されたシングルサイト触媒成分は、成分(i)シクロペンタジエニルトリ(tert-ブチル)ホスフィンイミンチタンジクロリド、($Cp[(t-Bu)_3PN]TiCl_2$) (表1A、2A、および3AにおいてPIC-1と略される)、またはシクロペンタジエニルトリ(イソプロピル)ホスフィンイミンチタンジクロリド、($Cp[(イソプロピル)_3PN]TiCl_2$) (表4AにおいてPIC-2と略される)、成分(ii)メチルアルミノキサン(MAO-07)、成分(iii)トリチルテトラキス(ペンタフルオロ-フェニル)ボレート、および成分(iv)2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノールであった。使用されたシングルサイト触媒成分溶媒は、成分(ii)および(iv)についてはメチルペンタンであり、成分(i)および(iii)についてはキシレンであった。それぞれの反応器「R1(i)(ppm)」または「R2(i)(ppm)」に添加されたPIC-1またはPIC-2の量を表1A、2A、および3Aに示すが、明確に述べると、表1A中の比較例1において、R1およびR2内の溶液は、それ

ぞれ0.11 ppmおよび0.27 ppmのPIC-1を含有していた。それぞれの反応器内のシングルサイト触媒成分のモル比も表1A、2A、3A、および4Aに示され、具体的には、(ii)/(i) [(MAO-07)/(PIC-1)]; (iv)/(ii) [(2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール)/(MAO-07)]; および(iii)/(i) [(トリチルテトラキス(ペンタフルオロ-フェニル)ポレート)/(PIC-1)]である。明確に述べると、比較例1において(表1A)、R1内のモル比は、R1(ii)/(i) = 100; R1(iv)/(ii) = 0.3、およびR1(iii)/(i) = 1.2であった。比較例1において、R2内のモル比は、R2(ii)/(i) = 25; R2(iv)/(ii) = 0.3; およびR2(iii)/(i) = 1.27であった。

10

【0197】

インライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物は、成分(v)、ブチルエチルマグネシウム; 成分(vi)、塩化tert-ブチル; 成分(vii)、四塩化チタン; 成分(viii)、ジエチルアルミニウムエトキシド; および成分(ix)、トリエチルアルミニウムの諸成分から調製した。触媒成分溶媒として、メチルペンタンを使用した。表1Aに示される例1~5、表2Aに示される例6~8、表3Aに示される例9~11、および表4Aに示される例12に関して、インライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物は、以下のステップを使用して調製された。ステップ1において、トリエチルアルミニウムおよびジブチルマグネシウム(トリエチルアルミニウム)/(ジブチルマグネシウム)モル比は20)を塩化tert-ブチルの溶液と組み合わせ、約30秒間(HUT-1)反応させ; ステップ2において、四塩化チタンの溶液を、ステップ1で形成された混合物に添加し、約14秒間(HUT-2)反応させ; ステップ3において、ステップ2で形成された混合物をさらに3秒間(HUT-3)反応させてから、R2に注入した。ジエチルアルミニウムエトキシドの溶液をR2に注入することにより、インライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物をR2内で形成した。反応器2(R2)に添加された四塩化チタンの量「R2(vii)(ppm)」を表1Aに示すが、明確に述べると、例1において、R2内の溶液は、4.0 ppmのTiCl₄を含有していた。インライン式チーグラ-ナッタ触媒成分のモル比も表1Aに示すが、具体的には、(vi)/(v)または(塩化tert-ブチル)/(ブチルエチルマグネシウム)、(viii)/(vii)または(ジエチルアルミニウムエトキシド)/(四塩化チタン)、および(ix)/(vii)または(トリエチルアルミニウム)/(四塩化チタン)である。明確に述べると、例1において、以下のモル比がインライン式チーグラ-ナッタ触媒を合成するために使用された: R2(vi)/(v) = 2.04; R2(viii)/(vii) = 1.35; およびR2(ix)/(vii) = 0.35。図1を参照すると、開示された例のすべてにおいて、ストリーム10d中のジエチルアルミニウムエトキシドである成分(viii)の100%が、ストリーム10hを介して反応器12aに添加された。

20

30

【0198】

反応器内の溶媒の平均滞留時間は、主に、各反応器を通して流動する溶媒の量、および溶液プロセスを通して流動する溶媒の総量により影響され、以下は、表1A~4Cに示される例に対する代表的または典型的な値である: 平均反応器滞留時間は、R1において約61秒、R2において約73秒、容積が0.58ガロン(2.2L)のR3において約7.3秒、容積が4.8ガロン(18L)のR3において約50秒であった。

40

【0199】

連続溶液重合プロセスにおける重合は、管状反応器(R3)から出る第3の出力ストリームに触媒不活性化剤を添加することにより停止した。使用された触媒不活性化剤は、P & G Chemicals (Cincinnati, OH, U.S.A)から市販されているオクタン酸(カプリル酸)であった。触媒不活性化剤は、添加される脂肪酸のモルが、重合プロセスに添加されるチタンおよびアルミニウムの全モル量の50%となるように添加されたが、明確に述べると、添加されるオクタン酸のモル = 0.5 × (チタンのモル + アルミニウムのモル)であり、このモル比はすべての例(例および比較例)において一

50

貫して使用された。

【0200】

二段階脱揮プロセスを使用して、プロセス溶媒からエチレンインターポリマー生成物を回収し、すなわち、2つの蒸気/液体分離器を使用し、(第2のV/L分離器からの)第2の底部ストリームを歯車ポンプ/ペレット化器の組み合わせに通過させた。Kyowa Chemical Industry Co. LTD (東京、日本)により供給されたDHT-4V(ハイドロタルサイト)を、連続溶液プロセスにおいて不動態化剤または酸除去剤として使用した。プロセス溶媒中のDHT-4Vのスラリーを、第1のV/L分離器の前に添加した。添加されたDHT-4Vのモル量は、溶液プロセスに添加された四塩化tert-ブチルおよび四塩化チタンのモル量よりも10倍高かった。

10

【0201】

ペレット化の前に、エチレンインターポリマー生成物の重量に基づいて、500ppmのIrganox 1076(一次酸化防止剤)および500ppmのIrgafos 168(二次酸化防止剤)を添加することにより、エチレンインターポリマー生成物を安定化した。酸化防止剤をプロセス溶媒中に溶解し、第1および第2のV/L分離器の間に添加した。

【0202】

例1~5ならびに比較例1および2の場合において、表1Bおよび1Cは、追加のプロセスパラメータ、例えば、反応器間のエチレンおよび1-オクテン分配、反応器温度、ならびにエチレン転化率等を開示している。表1A~1Cにおいて、標的エチレンインターポリマー生成物は、1.0メルトインデックス(I_2)(ASTM D1239、2.16kg負荷、190)および 0.917g/cm^3 (ASTM D792)であった。表1A~1Cにおいて、比較例1は例1と比較されるべきである。比較例1では、シングルサイト触媒配合物が反応器R1および反応器R2の両方に注入され、 ES^{R1} は40%であり、 ES^{R2} は60%であり、反応器R3の容積は0.58ガロン(2.2L)(R2の容積の10%)であった。例2では、シングルサイト触媒配合物がR1に注入され、インライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物がR2に注入され、 ES^{R1} は40%であり、 ES^{R2} は60%であり、R3の容積は0.58ガロン(2.2L)であった。比較例1と比べて、例1の生成率は8.8%増加した。

20

【0203】

表1A~1Cにおいて、比較例2は、例2と比較されるべきである。比較例2では、シングルサイト触媒配合物がR1およびR2の両方に注入され、 ES^{R1} は40%であり、 ES^{R2} は60%であり、R3の容積は4.8ガロン(18.0L)(R2の容積の82%)であった。例2では、シングルサイト触媒配合物がR1に注入され、インライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物がR2に注入され、 ES^{R1} は40%であり、 ES^{R2} は60%であり、R3の容積は4.8ガロン(18.0L)であった。例2、3、および4と比較すると、R1に対するエチレン分配(ES^{R1})は、それぞれ、40%、44%、および47%であり、生成率は、比較例2と比べて、それぞれ、17.6%、22.7%、および27.5%高かった。

30

【0204】

表1A~1Cに示されるように、比較例1および2の生成率は、R3の容積、すなわち0.58ガロン(2.2L)および4.8ガロン(18L)にかかわらず、それぞれ、本質的に同じ(81.1kg/時間および80.6kg/時間)である。

40

【0205】

例5において、エチレンがR3(管状反応器)に注入され、具体的には、 ES^{R1} は40%であり、 ES^{R2} は50%であり、 ES^{R3} は10%であった。例5では、シングルサイト触媒配合物がR1に注入され、インライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物がR2に注入され、R3の容積は4.8ガロン(18.0L)であった。比較例2と比べて、例5の生成率は17.4%増加した。

【0206】

50

表 2 A ~ 2 C は、(a) 0 . 6 5 d g / 分の標的メルトインデックスおよび 0 . 9 1 6 g / c m ³ の標的密度を有するエチレンインターポリマー生成物 (例 6 および 7 、 ならびに比較例 3) 、 ならびに (b) 4 . 0 d g / 分の標的メルトインデックスおよび 0 . 9 1 7 g / c m ³ の密度を有するエチレンインターポリマー生成物 (例 8 および比較例 4) の生成中に記録された連続溶液プロセスパラメータを開示している。比較例 3 と比べて、例 6 および 7 は、それぞれ、12 . 7 % および 24 . 3 % の増加した生成率を有する。比較例 3 では、シングルサイト触媒配合物が反応器 R 1 および R 2 の両方に注入され、E S ^{R 1} は 50 % であり、E S ^{R 2} は 50 % であり、反応器 R 3 の容積は 0 . 58 ガロン (2 . 2 L) であった。例 6 および 7 では、シングルサイト触媒配合物が R 1 に注入され、インライン式チーグラ- ナッタ触媒配合物が R 2 に注入され、R 3 の容積は 4 . 8 ガロン (18 L) であった。例 6 および 7 は、エチレン分配が異なる、すなわち、E S ^{R 1} は、それぞれ 40 % および 47 % であった。比較例 4 と比べて、例 8 は、22 . 4 % の増加した生成率を有する。比較例 4 では、シングルサイト触媒配合物が反応器 R 1 および R 2 の両方に注入され、E S ^{R 1} は 45 % であり、反応器 R 3 の容積は 0 . 58 ガロン (2 . 2 L) であった。例 8 では、シングルサイト触媒配合物が R 1 に注入され、インライン式チーグラ- ナッタ触媒配合物が R 2 に注入され、E S ^{R 1} は 40 % であり、R 3 の容積は 4 . 8 ガロン (18 L) であった。

【 0 2 0 7 】

表 3 A ~ 3 C は、(a) 0 . 8 5 d g / 分の標的メルトインデックスおよび 0 . 9 1 9 g / c m ³ の標的密度を有するエチレンインターポリマー生成物 (例 9 および比較例 5) 、 (b) 0 . 8 5 d g / 分の標的メルトインデックスおよび約 0 . 9 2 4 g / c m ³ の標的密度を有するエチレンインターポリマー生成物 (例 10 および比較例 6) 、 ならびに (c) 1 . 0 d g / 分の標的メルトインデックスおよび 0 . 9 1 2 g / c m ³ の標的密度を有するエチレンインターポリマー生成物 (例 11 および比較例 7) の生成中に記録された連続溶液プロセスパラメータを開示している。比較例 5 と比べて、例 9 は、29 . 2 % の増加した生成率を有する。比較例 5 では、シングルサイト触媒配合物が反応器 R 1 および R 2 の両方に注入され、E S ^{R 1} は 45 % であり、反応器 R 3 の容積は 0 . 58 ガロン (2 . 2 L) であった。例 9 では、シングルサイト触媒配合物が R 1 に注入され、インライン式チーグラ- ナッタ触媒配合物が R 2 に注入され、E S ^{R 1} は 40 % であり、R 3 の容積は 4 . 8 ガロン (18 L) であった。比較例 6 と比べて、例 10 は、10 . 5 % の増加した生成率を有する。比較例 6 では、シングルサイト触媒配合物が反応器 R 1 および R 2 の両方に注入され、E S ^{R 1} は 45 % であり、反応器 R 3 の容積は 0 . 58 ガロン (2 . 2 L) であった。例 10 では、シングルサイト触媒配合物が R 1 に注入され、インライン式チーグラ- ナッタ触媒配合物が R 2 に注入され、E S ^{R 1} は 40 % であり、R 3 の容積は 4 . 8 ガロン (18 L) であった。比較例 7 と比べて、例 11 は、20 . 9 % の増加した生成率を有する。比較例 7 では、シングルサイト触媒配合物が反応器 R 1 および R 2 の両方に注入され、E S ^{R 1} は 50 % であり、反応器 R 3 の容積は 0 . 58 ガロン (2 . 2 L) であった。例 11 では、シングルサイト触媒配合物が R 1 に注入され、インライン式チーグラ- ナッタ触媒配合物が R 2 に注入され、E S ^{R 1} は 40 % であり、R 3 の容積は 4 . 8 ガロン (18 L) であった。

【 0 2 0 8 】

表 4 A ~ 4 C において、P I C - 2 はシングルサイト触媒成分 (i) として使用され、連続溶液プロセスパラメータは、1 . 0 の標的メルトインデックスおよび 0 . 9 1 7 g / c m ³ の標的密度を有するエチレンインターポリマー生成物の生成に関して開示される。表 4 A に示されるように、比較例 8 と比べて、例 12 は、12 . 0 % の増加した生成率を有する。比較例 8 では、シングルサイト触媒配合物が反応器 R 1 および R 2 の両方に注入され、E S ^{R 1} は 50 % であり、反応器 R 3 の容積は 0 . 58 ガロン (2 . 2 L) であった。例 12 では、シングルサイト触媒配合物が R 1 に注入され、インライン式チーグラ- ナッタ触媒配合物が R 2 に注入され、E S ^{R 1} は 40 % であり、R 3 の容積は 4 . 8 ガロン (18 L) であった。

【0209】

表1A～4Cに提供される連続溶液重合条件を所与として、結果的に得られるエチレンインターポリマー生成物を表5に要約する。表5は以下の市販の製品も含む：比較例AおよびDは、それぞれ、NOVA Chemicals Corporation (Calgary, Alberta, Canada)により生産される市販の溶液プロセスエチレン/1-オクテンポリマーであるSURPASS (登録商標) FPs 117-CおよびSURPASS (登録商標) FPs 317-Aであり、比較例BおよびCは、それぞれ、The Dow Chemical Company (Midland, Michigan, USA)により生産される市販の溶液プロセスエチレン/1-オクテンコポリマーであるElite (登録商標) 5401GおよびElite (登録商標) 5400Gである。

10

【0210】

表6に示されるように、中性子放射化分析結果は、例2、5、および8、ならびに比較例D中の触媒残渣を開示している。比較例D (SURPASS (登録商標) FPs 117-C)は、R1およびR2の両方にシングルサイト触媒配合物を使用して、図3に示されるプロセスAに従い生成された。

【0211】

表7Aは、容積が4.8ガロン(18L)のR3(管状反応器)を使用して、上述の溶液パイロットプラントの構成に基づいた、コンピュータ生成シミュレーション例13を要約している。シミュレーション例13では、R1においてシングルサイト触媒配合物(PIC-1)が使用され、R2においてインライン式チーグラ-ナッタ触媒配合物が使用された。表7Aは、3つの反応器(R1、R2、およびR3)内で生成された、第1、第2、および第3のエチレンインターポリマーの密度、メルトインデックス、および分子量の限定されない例を開示しており、これらの3種のインターポリマーは、シミュレーション例13(エチレンインターポリマー生成物)を生成するために組み合わせられる。明確に述べると、シミュレーション例13は、 0.9169 g/cm^3 の密度、 1.0 dg/分 のメルトインデックス、 12.1 の分岐頻度(1000個の炭素原子当たりの C_6 分岐の数(1-オクテンコモノマー))および 3.11 の M_w/M_n を有する。シミュレーション例13のシミュレーション生成率は、 90.9 kg/時間 であり、R3出口温度は 217.1 であった。表7Bは、容積が4.8ガロン(18L)のR3(管状反応器)を使用して、上述の溶液パイロットプラントの構成に基づいた、コンピュータ生成シミュレーション比較例9を要約している。シミュレーション比較例9では、シングルサイト触媒配合物(PIC-1)がR1およびR2の両方に使用された。表7Bは、シミュレーション比較例9を生成するために組み合わせられる、3つの反応器(R1、R2、およびR3)内で生成された、第1、第2、および第3のエチレンインターポリマーの密度、メルトインデックス、および分子量の例を開示している。シミュレーション比較例9の生成率は、 82.6 kg/時間 であり、R3出口温度は 200.2 であった。

20

30

【0212】

コンピュータシミュレーションは、表1～4Cに示される結果と一致している、すなわち、シミュレーション例13の生成率は、シミュレーション比較例9と比べて 9.6% 高い。

40

【0213】

フィルム生成

バリアスクリー、35ミル(0.089 cm)ダイギャップを有する低圧4インチ(10.16 cm)直径ダイ、およびWestern Polymerエアリングを備えた2.5インチ(6.45 cm)のパレル直径、 $24/1\text{ L/D}$ (パレル長さ/パレル直径)のGloucestre押出機で単層インフレーションフィルムを生成した。押出機のスクリー速度を調節することにより、 100 lb/時間 (45.4 kg/時間)の一定出力速度でインフレーションフィルム(1.0 ミル($25\text{ }\mu\text{m}$)厚)を生成し、フロストラインの高さは、冷却空気を調節することによって約16インチ(40.64 cm)に維持した。比較例A、B、およびCならびに例2および5のインフレーションフィルムの

50

加工条件は表 8 に開示されている。単層インフレーションフィルムは、特定の試験用に 2.0 ミル (51 μm) および 3.5 ミル (89 μm) でも生成された。フィルム押出の前に加工助剤が例 2 および 5 に添加され、添加された加工助剤は、Dynamar FX 5920A (The 3M Company, St. Paul, MN, USA から市販されている) であった。

【0214】

表 8 に示されるように、インフレーションフィルムプロセスにおいて、例 2 および 5 は、比較例 B および C と比べて改善された加工性、すなわち、より低い押出圧力を有する。改善された加工性はより高い生成率、例えば毎時生成されるフィルムのポンドまたは毎時生成されるフィルムのフィート (メートル) の増加を意味するため、改善された加工性はフィルムコンバータに非常に望ましい。

10

【0215】

表 9 A および 9 B は、例 2 および例 5 から生成されたインフレーションフィルムの物性を開示しており、これは比較例 A、B、および C の 3 つと比較され得る。

【0216】

表 9 A に示されるように、比較例 A、B、および C と比べて、例 2 および 5 から生成されたインフレーションフィルムは、改善されたフィルム光学、すなわち、改善されたフィルム 45° 光沢および / またはフィルムヘーズが所望される任意のフィルム用途において有利に使用され得る。

20

【0217】

表 9 A に示されるように、比較例 A、B、および C と比べて、例 2 および 5 から生成されたインフレーションフィルムは、改善されたフィルム落槍衝撃強度が評価される任意のフィルム用途において有利に使用され得る。

【0218】

表 9 A に示されるように、比較例 B および C と比べて、例 2 および 5 から生成されたインフレーションフィルムは、改善されたエルメンドルフ引裂度、すなわち、改善された縦方向エルメンドルフ引裂度および / または改善された横断方向エルメンドルフ引裂度が所望される任意のフィルム用途において有利に使用され得る。

【0219】

表 9 B に示されるように、比較例 A、B、および C と比べて、例 2 から生成されたインフレーションフィルムは、改善されたフィルム弾性率、すなわち、縦方向および / または横断方向においてより高い 1% 割線係数および / またはより高い 2% 割線係数が評価される任意のフィルム用途において有利に使用され得る。

30

【0220】

表 9 A に示されるように、比較例 B と比べて、例 2 から生成されたインフレーションフィルムは、改善された穿刺伝播引裂抵抗が所望される任意のフィルム用途において有利に使用され得る。

【0221】

表 1 A

1.0 の I_2 および 0.917 g/cm^3 のエチレンインターポリマー生成物を標的とした、例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 2 の連続溶液プロセス触媒パラメータ。

40

【表 1】

プロセスパラメータ	例1	例2	例3	例4	例5	比較例1	比較例2
R1触媒	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1
R2触媒	ZN	ZN	ZN	ZN	ZN	PIC-1	PIC-1
R1 (i) (ppm)	0.1	0.12	0.12	0.12	0.09	0.11	0.1
R1 (ii) / (i) モル比	100	100	100	100	100	100	100
R1 (iv) / (ii) モル比	0	0	0	0	0	0.3	0.3
R1 (iii) / (i) モル比	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2
R2 (i) (ppm)	0	0	0	0	0	0.27	0.22
R2 (ii) / (i) モル比	0	0	0	0	0	25	25
R2 (iv) / (ii) モル比	0	0	0	0	0	0.3	0.3
R2 (iii) / (i) モル比	0	0	0	0	0	1.27	1.27
R2 (vii) (ppm)	4.0	4.2	5.1	6.5	4.5	0	0
R2 (vi) / (v) モル比	2.04	2.07	2.05	2.03	1.97	0	0
R2 (viii) / (vii) モル比	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	0	0
R2 (ix) / (vii) モル比	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0	0
生成率(kg/時間)	88.2	94.8	98.9	102.8	94.6	81.1	80.6
生成率の増加(%)	8.8	17.6	22.7	27.5	17.4		

10

【 0 2 2 2 】

表 1 B

例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 2 の追加の溶液プロセスパラメータ。

20

【表 2】

プロセスパラメータ	例1	例2	例3	例4	例5	比較例1	比較例2
R3容積(L)	2.2	18	18	18	18	2.2	18
ES ^{R1} (%)	40	40	44	47	40	50	50
ES ^{R2} (%)	60	60	56	53	50	50	50
ES ^{R3} (%)	0	0	0	0	10	0	0
R1エチレン濃度(wt%)	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	9.8	9.8
R2エチレン濃度(wt%)	15.4	15.4	16	16.4	15	13.2	12.6
R3エチレン濃度(wt%)	15.4	15.4	16	16.4	15.8	13.2	12.6
((1-オクテン) / (エチレン)) ^{R1} (wt%)	0.66	0.67	0.74	0.78	0.61	0.73	0.71
OS ^{R1} (%)	100	100	100	100	100	100	100
OS ^{R2} (%)	0	0	0	0	0	0	0
OS ^{R3} (%)	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ ^{R1} (ppm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.4
H ₂ ^{R2} (ppm)	3.7	3.5	4	16	4	0.8	0.8
H ₂ ^{R3} (ppm)	0	0	0	0	0.5	0	0
生成率(kg/時間)	88.2	94.8	98.9	102.8	94.6	81.1	80.6
生成率の増加(%)	8.8	17.6	22.7	27.5	17.4		

30

40

【 0 2 2 3 】

表 1 C

例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 2 の追加の溶液プロセスパラメータ；標的生成物、1.0の I₂ および 0.917 g / cm³。

【表3】

プロセスパラメータ	例1	例2	例3	例4	例5	比較例1	比較例2
R1全溶液速度 (kg/時間)	360.5	358.8	410.2	449	369.9	404.1	385.7
R2全溶液速度 (kg/時間)	239.5	241.2	189.8	151	199.3	195.9	214.3
R3溶液速度 (kg/時間)	0	0	0	0	30.8	0	0
全溶液速度 (kg/時間)	600	600	600	600	600	600	600
R1入口温度 (°C)	30	30	30	30	30	30	30
R2入口温度 (°C)	30	30	30	30	30	30	30
R3入口温度 (°C)	130	130	130	130	130	130	130
R1平均温度 (°C)	141	141	141	141	140	140	140
R2平均温度 (°C)	206	206	213	218	203	195	188
R3出口温度 (実測) (°C)	208	214	219	223	219	195	195
R3出口温度 (計算) (°C)	207	217	223	229	223	196	193
Q^{R1} (%)	78.2	78.2	78.2	78.2	78.2	81.6	81.6
Q^{R2} (%)	80	80	80	80	80	83.9	83.9
$Q^{(R2+R3)}$ (%)	80.8	90	88.8	89.6	86.4	86.4	92.6
Q^{R3} (%)	4	49.8	44	48	57	15.4	54
Q^T (%)	93.4	93.1	93.1	93.4	90.7	91.9	95.6
生成率 (kg/時間)	88.2	94.8	98.9	102.8	94.6	81.1	80.6
生成率の増加 (%)	8.8	17.6	22.7	27.5	17.4		

10

20

【0224】

表2A

0.65の I_2 および 0.916 g/cm^3 のエチレンインターポリマー生成物を標的とする例6および7ならびに比較例3、そして4.0の I_2 および 0.917 g/cm^3 のエチレンインターポリマー生成物を標的とする例8および比較例4の連続溶液プロセス触媒パラメータ。

【表4】

プロセスパラメータ	例6	例7	比較例3	例8	比較例4
R1触媒	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1
R2触媒	ZN	ZN	PIC-1	ZN	PIC-1
R1 (i) (ppm)	0.09	0.1	0.07	0.11	0.25
R1 (ii) / (i) モル比	100	100	100	100	100
R1 (iv) / (ii) モル比	0	0	0.3	0	0.3
R1 (iii) / (i) モル比	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1
R2 (i) (ppm)	0	0	0.14	0	0.17
R2 (ii) / (i) モル比	0	0	25	0	25
R2 (iv) / (ii) モル比	0	0	0.3	0	0.3
R2 (iii) / (i) モル比	0	0	1.27	0	1.27
R2 (vii) (ppm)	3.2	4.8	0	4.8	0
R2 (vi) / (v) モル比	1.98	1.98	0	2.03	0
R2 (viii) / (vii) モル比	1.35	1.35	0	1.35	0
R2 (ix) / (vii) モル比	0.35	0.35	0	0.35	0
生成率 (kg/時間)	85.2	94	75.6	99.7	81.4
生成率の増加 (%)	12.7	24.3		22.4	

30

40

【0225】

50

表 2 B

例 6 ~ 8 ならびに比較例 3 および 4 の追加の溶液プロセスパラメータ。

【表 5】

プロセスパラメータ	例6	例7	比較例3	例8	比較例4
R3容積(L)	18	18	2.2	18	2.2
ES ^{R1} (%)	40	47	50	40	45
ES ^{R2} (%)	60	53	50	60	55
ES ^{R3} (%)	0	0	0	0	0
R1エチレン濃度 (wt%)	10.3	10.3	10.3	9.6	9.3
R2エチレン濃度 (wt%)	13.7	14.9	12.7	15.5	13.5
R3エチレン濃度 (wt%)	13.7	14.9	12.7	15.5	13.5
((1-オクテン)/ (エチレン)) ^{R1} (wt%)	0.63	0.66	0.81	0.79	0.65
OS ^{R1} (%)	100	100	83.3	100	100
OS ^{R2} (%)	0	0	16.7	0	0
OS ^{R3} (%)	0	0	0	0	0
H ₂ ^{R1} (ppm)	0.2	0.2	1.3	1.5	1
H ₂ ^{R2} (ppm)	1	1	0.8	15	1.4
H ₂ ^{R3} (ppm)	0	0	0	0	0
生成率(kg/時間)	85.2	94	75.6	99.7	81.4
生成率の増加(%)	12.7	24.3		22.4	

10

20

【0226】

表 2 C

例 6 ~ 8 ならびに比較例 3 および 4 の追加の溶液プロセスパラメータ。

【表6】

プロセスパラメータ	例6	例7	比較例3	例8	比較例4
R1全溶液速度 (kg/時間)	319.9	409.1	369.9	386.6	391.9
R2全溶液速度 (kg/時間)	280.1	190.9	230.1	213.4	208.1
R3溶液速度 (kg/時間)	0	0	0	0	0
全体の全溶液速度 (kg/時間)	600	600	600	600	600
R1入口温度 (°C)	30	30	30	30	30
R2入口温度 (°C)	30	30	30	30	30
R3入口温度 (°C)	130	130	130	130	130
R1平均温度 (°C)	140.3	140.1	140.2	140.6	144.1
R2平均温度 (°C)	187.8	202.5	185.7	208.3	194.9
R3出口温度 (実測) (°C)	198.4	212.1	186	216.7	196
R3出口温度 (計算) (°C)	200.4	215.3	187.6	222.2	197.1
Q^{R1} (%)	78.2	78.2	78.2	82.6	88.5
Q^{R2} (%)	80	80	81	80	81.2
Q^{R2+R3} (%)	92	92.5	83.7	92.4	84.2
Q^{R3} (%)	60	62.4	14.1	62.2	16.1
Q^T (%)	94.5	95.2	90.1	94.9	90.5
生成率 (kg/時間)	85.2	94	75.6	99.7	81.4
生成率の増加 (%)	12.7	24.3		22.4	

10

20

【0227】

表3A

0.85の I_2 および0.919g/cm³のエチレンインターポリマー生成物を標的とする例9および比較例5、ならびに0.85の I_2 および0.924g/cm⁵のエチレンインターポリマー生成物を標的とする例10および比較例6、ならびに1.0の I_2 および0.912g/cm³のエチレンインターポリマー生成物を標的とする例11および比較例7の連続溶液プロセス触媒パラメータ。

30

【表7】

プロセスパラメータ	例9	比較例5	例10	比較例6	例11	比較例7
R1触媒	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1
R2触媒	ZN	PIC-1	ZN	PIC-1	ZN	PIC-1
R1 (i) (ppm)	0.1	0.15	0.47	0.12	0.1	0.08
R1 (ii) / (i) モル比	100	100	50	100	100	100
R1 (iv) / (ii) モル比	0	0.3	0	0.3	0	0.3
R1 (iii) / (i) モル比	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2
R2 (i) (ppm)	0	0.3	0	0.08	0	0.42
R2 (ii) / (i) モル比	0	25	0	25	0	25
R2 (iv) / (ii) モル比	0	0.3	0	0.3	0	0.3
R2 (iii) / (i) モル比	0	1.27	0	1.5	0	1.2
R2 (vii) (ppm)	4	0	3.3	0	4.7	0
R2 (vi) / (v) モル比	2.03	0	1.98	0	2.03	0
R2 (viii) / (vii) モル比	1.35	0	1.35	0	1.35	0
R2 (ix) / (vii) モル比	0.35	0	0.35	0	0.35	0
生成率 (kg/時間)	98.2	76	84	76	92.3	76.3
生成率の増加 (%)	29.2		10.5		20.9	

40

50

【 0 2 2 8 】

表 3 B

例 9 ~ 1 1 および比較例 5 ~ 7 の追加の溶液プロセスパラメータ。

【表 8】

プロセスパラメータ	例9	比較例5	例10	比較例6	例11	比較例7
R3容積(L)	18	2.2	18	2.2	18	2.2
ES ^{R1} (%)	40	45	40	45	40	50
ES ^{R2} (%)	60	55	60	55	60	50
ES ^{R3} (%)	0	0	0	0	0	0
R1エチレン濃度(wt%)	10.2	9.9	8.1	8.4	9.2	9.9
R2エチレン濃度(wt%)	15.7	13.1	14	13.1	14.6	11.6
R3エチレン濃度(wt%)	15.7	13.1	14	13.1	14.6	11.6
((1-オクテン)／ (エチレン)) ^{R1} (wt%)	0.68	0.51	0.29	0.32	0.77	0.96
OS ^{R1} (%)	100	100	100	100	100	100
OS ^{R2} (%)	0	0	0	0	0	0
OS ^{R3} (%)	0	0	0	0	0	0
H ₂ ^{R1} (ppm)	0.2	0.8	0.2	1.2	0.2	0.7
H ₂ ^{R2} (ppm)	10	0.8	2	0.8	1	0.9
H ₂ ^{R3} (ppm)	0	0	0	0	0	0
生成率(kg／時間)	98.2	76	84	76	92.3	76.3
生成率の増加(%)	29.2		10.5		20.9	

10

20

【 0 2 2 9 】

表 3 C

例 9 ~ 1 1 および比較例 5 ~ 7 の追加の溶液プロセスパラメータ。

【表 9】

プロセスパラメータ	例9	比較例5	例10	比較例6	例11	比較例7
R1全溶液速度 (kg/時間)	368.3	358.1	414.2	420.3	382.3	352.6
R2全溶液速度 (kg/時間)	231.7	241.9	185.8	179.7	217.7	247.4
R3溶液速度(kg/時間)	0	0	0	0	0	0
全体の全溶液速度 (kg/時間)	600	600	600	600	600	600
R1入口温度(°C)	30	30	30	30	30	30
R2入口温度(°C)	30	30	30	30	30	30
R3入口温度(°C)	130	130	130	130	130	130
R1平均温度(°C)	140.2	136.7	135.6	130	134.8	140.5
R2平均温度(°C)	208.7	188	189.3	190	198.7	182
R3出口温度(実測)(°C)	215.7	191	201.9	190.1	209.9	187.8
R3出口温度(計算)(°C)	222.1	190.7	201.3	192	210.2	182.7
Q^{R1} (%)	78.2	79	94	86.1	82	80.7
Q^{R2} (%)	80	81	77.5	82.5	80	87.8
Q^{R2+R3} (%)	91.6	84.6	90.1	85.5	90.8	89.3
Q^{R3} (%)	58.2	19	56.2	17	54	12
Q^T (%)	94.3	90.1	93.9	91.1	93.8	93.6
生成率(kg/時間)	98.2	76	84	76	92.3	76.3
生成率の増加(%)	29.2		10.5		20.9	

【0230】

表 4 A

1.0のI₂および0.917g/cm³のエチレンインターポリマー生成物を標的とする例12および比較例8の連続溶液プロセス触媒パラメータ。

【表 10】

プロセスパラメータ	例12	比較例8
R1触媒	PIC-2	PIC-2
R2触媒	ZN	PIC-2
R1(i)(ppm)	0.21	0.14
R1(ii)/(i)モル比	40	100
R1(iv)/(ii)モル比	0.1	0.5
R1(iii)/(i)モル比	1.23	1.2
R2(i)(ppm)	0	0.38
R2(ii)/(i)モル比	0	30
R2(iv)/(ii)モル比	0	0.5
R2(iii)/(i)モル比	0	1.5
R2(vii)(ppm)	4.7	0
R2(vi)/(v)モル比	2.02	0
R2(viii)/(vii)モル比	1.35	0
R2(ix)/(vii)モル比	0.35	0
生成率(kg/時間)	85.9	76.7
生成率の増加(%)	12%	

【0231】

10

20

30

40

50

表 4 B

例 1 2 および比較例 8 の追加の溶液プロセスパラメータ。

【表 1 1】

プロセスパラメータ	例12	比較例8
R3容積(L)	18	2.2
ES ^{R1} (%)	40	50
ES ^{R2} (%)	60	50
ES ^{R3} (%)	0	0
R1エチレン濃度(wt%)	8.3	9.1
R2エチレン濃度(wt%)	14.1	13.4
R3エチレン濃度(wt%)	14.1	0
((1-オクテン)/(エチレン)) ^{R1} (wt%)	0.38	0.37
OS ^{R1} (%)	100	100
OS ^{R2} (%)	0	0
OS ^{R3} (%)	0	0
H ₂ ^{R1} (ppm)	0.2	0.5
H ₂ ^{R2} (ppm)	6.9	0.5
H ₂ ^{R3} (ppm)	0	0
生成率(kg/時間)	85.9	76.7
生成率の増加(%)	12%	

10

20

【0 2 3 2】

表 4 C

例 1 2 および比較例 8 の追加の溶液プロセスパラメータ。

【表 1 2】

プロセスパラメータ	例12	比較例8
R1全溶液速度(kg/時間)	407.4	439.8
R2全溶液速度(kg/時間)	192.6	160.2
R3溶液速度(kg/時間)	0	0
全体の全溶液速度(kg/時間)	600	600
R1入口温度(°C)	30	30
R2入口温度(°C)	30	30
R3入口温度(°C)	130	130
R1平均温度(°C)	135	141
R2平均温度(°C)	193	191
R3出口温度(実測)(°C)	207	186
R3出口温度(計算)(°C)	204	193
Q ^{R1} (%)	91	89
Q ^{R2} (%)	80	79
Q ^{R2+R3} (%)	91	81.5
Q ^{R3} (%)	55	12
Q ^T (%)	94.3	89.7
生成率(kg/時間)	85.9	76.7
生成率の増加(%)	12%	

30

40

【0 2 3 3】

表 5

開示された例および比較例の物性

50

【表 1 3】

例	補助的 プロセス データ	密度 (g/cm ³)	メルト インデックス I ₂ (g/10分)	応力 指数	M _w	M _w / M _n	CDBI ₅₀
例1	表1A~1C	0.9169	0.88	1.23	109444	3.09	74.8
例2		0.9160	1.04	1.26	104966	3.66	71.6
例3		0.9164	0.90	1.27	111344	3.78	67.3
例4		0.9154	0.97	1.33	109146	4.20	67.1
例5		0.9163	1.04	1.23	110808	3.39	67.5
比較例1		0.9152	1.04	1.28	97646	3.44	75.0
比較例2		0.9147	1.06	1.29	92762	3.15	73.7
例6	表2A~2C	0.9152	0.67	1.23	113893	2.87	69.0
例7		0.9155	0.70	1.24	114401	3.88	65.7
比較例3	0.9150	0.58	1.27	112210	2.79	74.0	
例8	表2A~2C	0.9176	4.64	1.25	70452	3.83	68.2
比較例4		0.9154	4.10	1.23	68320	2.41	80.7
例9	表3A~3C	0.9190	0.91	1.38	112368	4.00	68.9
比較例5		0.9197	0.85	1.28	101971	2.67	85.6
例10	表3A~3C	0.9232	0.94	1.24	110036	2.60	53.6
比較例6		0.9233	0.82	1.21	該当 せず	該当 せず	該当 せず
例11	表3A~3C	0.9113	0.91	1.24	109556	2.86	71.6
比較例7		0.9112	1.02	1.30	97302	4.09	該当 せず
例12	表4A~4C	0.9171	1.11	1.23	103551	2.42	33.2
比較例8		0.9162	0.96	1.30	94536	2.88	92.1
比較例A	該当せず	0.9176	0.86	1.26	99674	3.34	73.5
比較例B	該当せず	0.9179 ^a	1.0	1.33	98469	2.74	57.1
比較例C	該当せず	0.9161	1.0	1.35	102142	2.63	62.8
比較例D	該当せず	0.9171	4.1	1.22	67106	2.21	83.2

^aベース樹脂密度0.9165g/cm³(補正);未開封の比較Bは2500ppmのブロッキング防止剤を含有する。

【0 2 3 4】

表 6

例 2、5、および 8 ならびに比較例 D の中性子放射化分析データ。

【表 1 4】

例	密度 (g/cm ³)	メルト インデックス I ₂ (g/10分)	中性子放射化分析を介した元素分析		
			Ti(ppm)	Al(ppm)	Mg(ppm)
例2	0.9160	1.04	7.4±0.4	97±4	199±8
例5	0.9163	1.04	6.7±0.6	140±6	287±12
例8	0.9176	4.64	7.6±0.5	177±7	365±15
比較例D	0.9171	4.10	0.35±0.04	9.1±0.4	<1 ^a

^a検出不可能なレベルのマグネシウム

【0 2 3 5】

表 7 A

10

20

30

40

50

コンピュータ生成シミュレーション例13：R1（PIC-1）内にシングルサイト触媒配合物、R2内にインライン式チーグラ-ナツタ触媒配合物、4.8ガロン（18L）のR3、90.9kg/時間の生成率、および217.1のR3出口温度。

【表15】

シミュレートされた物性	反応器1(R1) 第1のエチレン インター ポリマー	反応器2(R2) 第2のエチレン インター ポリマー	反応器3(R3) 第3のエチレン インター ポリマー	シミュレート 例13
重量パーセント(%)	36.2	56.3	7.5	100
M_n	63806	25653	20520	31963
M_w	129354	84516	67281	99434
M_z	195677	198218	162400	195074
多分散性(M_w/M_n)	2.03	3.29	3.28	3.11
分岐頻度 (1000C当たり C_6 分岐)	12.6	11.4	15.6	12.1
CDBI ₅₀ (%) (範囲)	90から95	55から60	45から55	65から70
密度(g/cm ³)	0.9087	0.9206	0.9154	0.9169
メルトインデックス (dg/分)	0.31	1.92	4.7	1.0

10

20

【0236】

表7B

コンピュータ生成シミュレーション比較例9：R1（PIC-1）およびR2（PIC-1）内にシングルサイト触媒配合物、4.8ガロン（18L）のR3、82.6kg/時間の生成率、ならびに200.2のR3出口温度。

【表16】

シミュレートされた物性	反応器1(R1) 第1のエチレン インター ポリマー1	反応器2(R2) 第2のエチレン インター ポリマー2	反応器3(R3) 第3のエチレン インター ポリマー3	シミュレー ション 比較例9
重量パーセント(%)	45.1	49.9	5.0	100
M_n	91365	15325	9440	23386
M_w	186753	30650	20424	100602
M_z	283433	45975	32901	244909
多分散性(M_w/M_n)	2.04	2.00	2.16	4.30
分岐頻度 (1000C当たり C_6 分岐)	13.2	14.1	18.7	13.9
CDBI ₅₀ (%) (範囲)	90から95	80から90	70から75	65から75
密度(g/cm ³)	0.9038	0.9213	0.9186	0.9170
メルトインデックス (dg/分)	0.8	89.0	446	1.02

30

40

【0237】

表8

1.0ミル（25μm）フィルムおよび100lb/時間の出力速度を標的とするインフレーションフィルム加工条件

【表 17】

加工パラメータ	単位	例2	例5	比較例 A	比較例 B	比較例 C
加工助剤	ppm	800	800	0	0	0
出力 (lbs/時間)	lb/時間	100	100	100	100	100
バレルゾーン1	° F	420	420	420	420	420
バレルゾーン2	° F	400	400	400	400	400
バレルゾーン3	° F	400	400	400	401	401
バレルゾーン4	° F	400	400	400	400	400
アダプタゾーン9	° F	420	420	420	420	420
ブロックゾーン10	° F	420	420	420	420	420
ダイゾーン11	° F	420	420	420	420	420
ダイゾーン12	° F	440	440	440	440	440
溶融温度	° F	426	426	431	430	428
押出機の圧力	Psi	3920	3725	3778	4205	4070
押出機の電流	Amp	36.3	36.0	38.3	36.4	37.5
押出機の電圧	ボルト	190	188	190	190	185
Magnehelicゲージ	in/H ₂ O	9.8	12.0	12.3	10.0	10.0
スクリュー速度	Rpm	41	40	41	42	41
ニップロール速度	ft/分	130	130	130	130	132
フロストラインの高さ	In	16	16	16	16	17
比出力	lb/(時間・rpm)	2.4	2.5	2.4	2.4	2.4
比電力	lb/(時間・amp)	2.8	2.8	2.6	2.7	2.7
比エネルギー	W/lb/時間	69.0	67.7	72.8	69.2	69.4

10

20

【 0 2 3 8 】

表 9 A

例および比較例インフレーションフィルムの物性；特に別途記載されない限り 1 . 0 ミル (2 5 μ m) のフィルム厚

30

【表 18】

物性	単位	方法	例2	例5	比較例 A	比較例 B	比較例 C
フィルム厚	ミル	マイクロ メートル	1.03	1.07	1.01	1.02	1.00
落槍衝撃強度	g/ミル	ASTM D1709 方法A	569	746	478	478	556
潤滑穿刺	J/mm	自社	74	79	66	30	99
穿刺	J/mm	ASTM D5748	71	該当 せず	72	18	119
Dynatup 最大負荷	Lb	自社	6.23	該当 せず	5.54	5.46	6.03
Dynatup 総エネルギー	ft·lb	自社	0.99	該当 せず	0.51	0.58	1.02
最大負荷での Dynatup エネルギー	ft·lb	自社	0.84	該当 せず	0.5	0.57	0.93
引裂度(MD)	g/ミル	ASTM D1922	300	291	314	261	288
引裂度(TD)	g/ミル	ASTM D1922	541	524	488	477	470
穿刺伝播 (MD)	N	ASTM D2582	19.4	該当 せず	19.7	18.6	該当 せず
穿刺伝播 (TD)	N	ASTM D2582	22.0	該当 せず	21.7	20.8	該当 せず
45° での 光沢		ASTM D2457	80.0	82.2	47.9	66.5	74.8
ヘーズ	%	ASTM D1003	4.4	3.5	10.8	8.7	4.6
フィルム ヘキサン 抽出物 ^a	wt%	21 CFR § 177.1520	1.01	1.02	0.62	0.63	0.64
粘着開始@ 1.0N ^b	°C	自社	100	96.6	104.6	96	92
最大高温粘着 強度 ^b	N	自社	4.5	4.3	4.6	4.1	4.6
温度 最大高温粘着 ^b	°C	自社	125	115	125	130	115
S. I. T. @ 4.4N/13mm ^b	°C	自社	98	100	97	99	96

^a=3.5ミルフィルム(89μm)^b=2.0ミルフィルム(51μm)

【0239】

表 9 B

例および比較例インフレーションフィルムの物性；フィルム厚は1.0ミル(25μm)であった。

【表 19】

物性	単位	方法	例2	例5	比較例 A	比較例 B	比較例 C
フィルム厚	ミル	マイクロ メートル	1.03	1.07	1.01	1.02	1.00
1%割線係数 (MD)	MPa	自社	164	136	136	147	155
1%割線係数 (TD)	MPa	自社	177	158	143	169	160
2%割線係数 (MD)	MPa	自社	147	128	120	127	133
2%割線係数 (TD)	MPa	自社	150	138	125	141	132
平均2%割線係数	MPa	自社	149	133	123	134	133
引張破断強度 (MD)	MPa	ASTM D882	50.5	55.1	46.2	35.2	50.1
引張破断強度 (TD)	MPa	ASTM D882	49	51.8	40.4	31.7	46.1
破断時伸び(MD)	%	ASTM D882	536	551	539	468	536
破断時伸び(TD)	%	ASTM D882	757	782	753	662	752
引張降伏強度 (MD)	MPa	ASTM D882	9.1	9.2	8.5	8.6	9.4
引張降伏強度 (TD)	MPa	ASTM D882	9.4	9.1	8.6	8.8	9.2
引張降伏時伸び (MD)	%	ASTM D882	14	14	14	15	14
引張降伏時伸び (TD)	%	ASTM D882	15	15	22	22	16
フィルム強靱性、 破断するまでの総 エネルギー(MD)	ft·lb/ in ³	ASTM D882	1198	1319	1110	927	1306
フィルム強靱性、 破断するまでの総 エネルギー(TD)	ft·lb/ in ³	ASTM D882	1198	1727	1408	1078	1551
フィルム強靱性、 破断するまでの総 エネルギー平均	ft·lb/ in ³	ASTM D882	1198	1523	1259	1003	1429

【0240】

産業上の利用可能性

エチレンおよび任意選択で1種以上のアルファオレフィンモノマーの(共)重合について改善されたプロセスが、増大した生成率の達成を可能にする。本発明により生成されるポリマーは、プラスチックフィルム、押出加工品、および成形部品などの広範な物品の調製に適している。

なお、本発明に包含され得る諸態様は、以下のとおり要約される。

[態様1]

連続溶液重合プロセスであって、

i) エチレン、プロセス溶媒、シングルサイト触媒配合物、任意選択で1種以上の

10

20

30

40

50

オレフィン、および任意選択で水素を、第1の反応器内に注入して、前記プロセス溶媒中に第1のエチレンインターポリマーを含有する第1の出力ストリームを生成することと、

i i) 前記第1の出力ストリームを第2の反応器内に通し、前記第2の反応器内に、エチレン、前記プロセス溶媒、第1の不均一触媒配合物、任意選択で1種以上の - オレフィン、および任意選択で水素を注入して、前記プロセス溶媒中に第2のエチレンインターポリマー、および前記第1のエチレンインターポリマーを含有する第2の出力ストリームを生成することと、

i i i) 前記第2の出力ストリームを第3の反応器内に通し、任意選択で、前記第3の反応器内に、エチレン、プロセス溶媒、1種以上の - オレフィン、水素、および第2の不均一触媒配合物を注入して、前記プロセス溶媒中に任意選択の第3のエチレンインターポリマー、前記第2のエチレンインターポリマー、および前記第1のエチレンインターポリマーを含有する第3の出力ストリームを生成することと、

i v) 前記第3の出力ストリームを相分離して、前記第1のエチレンインターポリマー、前記第2のエチレンインターポリマー、および前記任意選択の第3のエチレンインターポリマーを含むエチレンインターポリマー生成物を回収することとを含み、

生成率は、前記第1の不均一触媒配合物および前記任意選択の第2の不均一触媒配合物が前記シングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて少なくとも約9%増加し、生成率は、毎時生成される前記エチレンインターポリマー生成物のキログラムで測定される、連続溶液重合プロセス。

[態様 2]

連続溶液重合プロセスであって、

i) エチレン、プロセス溶媒、シングルサイト触媒配合物、任意選択で1種以上の - オレフィン、および任意選択で水素を、第1の反応器内に注入して、前記プロセス溶媒中に第1のエチレンインターポリマーを含有する第1の出力ストリームを生成することと、

i i) エチレン、前記プロセス溶媒、第1の不均一触媒配合物、任意選択で1種以上の - オレフィン、および任意選択で水素を、第2の反応器内に注入して、前記プロセス溶媒中に第2のエチレンインターポリマーを含有する第2の出力ストリームを生成することと、

i i i) 前記第1および前記第2の出力ストリームを組み合わせ、第3の出力ストリームを形成することと、

i v) 前記第3の出力ストリームを第3の反応器内に通し、任意選択で、前記第3の反応器内に、エチレン、前記プロセス溶媒、1種以上の - オレフィン、水素、および第2の不均一触媒配合物を注入して、前記プロセス溶媒中に任意選択の第3のエチレンインターポリマー、前記第2のエチレンインターポリマー、および前記第1のエチレンインターポリマーを含有する第4の出力ストリームを生成することと、

v) 前記第4の出力ストリームを相分離して、前記第1のエチレンインターポリマー、前記第2のエチレンインターポリマー、および前記任意選択の第3のエチレンインターポリマーを含むエチレンインターポリマー生成物を回収することとを含み、

生成率は、前記第1の不均一触媒配合物および前記任意選択の第2の不均一触媒配合物が前記シングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて少なくとも約9%増加し、生成率は、毎時生成される前記エチレンインターポリマー生成物のキログラムで測定される、連続溶液重合プロセス。

[態様 3]

a) 任意選択で、前記第2の反応器の下流側で、前記第2の出力ストリームに触媒不活性化剤Aを添加し、不活性化溶液Aを形成することと、

b) 前記第3の反応器の下流側で、前記第3の出力ストリームに触媒不活性化剤Bを添加し、不活性化溶液Bを形成すること(ただし、ステップa)において前記触媒不活性化剤Aが添加される場合にはステップb)は省略される)と、

c) 前記不活性化溶液AまたはBを相分離して、前記エチレンインターポリマー生成物を回収することと、をさらに含み、

生成率は、前記第1の不均一触媒配合物および前記任意選択の第2の不均一触媒配合物が前記シングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて少なくとも約9%増加する、上記態様1に記載のプロセス。

[態様4]

a) 任意選択で、前記第1および前記第2の反応器の下流側で、前記第3の出力ストリームに触媒不活性化剤Aを添加し、不活性化溶液Aを形成することと、

b) 前記第3の反応器の下流側で、前記第4の出力ストリームに触媒不活性化剤Bを添加し、不活性化溶液Bを形成すること(ただし、ステップa)において前記触媒不活性化剤Aが添加される場合にはステップb)は省略される)と、

c) 前記不活性化溶液AまたはBを相分離して、前記エチレンインターポリマー生成物を回収することと、をさらに含み、

生成率は、前記第1の不均一触媒配合物および前記任意選択の第2の不均一触媒配合物が前記シングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて少なくとも約9%増加する、上記態様2に記載のプロセス。

[態様5]

a) 前記不活性化溶液AまたはBに不動態化剤を添加して、不動態化溶液を形成することと、

b) 前記不動態化溶液を相分離して、前記エチレンインターポリマー生成物を回収することと、をさらに含み、

生成率は、前記第1の不均一触媒配合物および前記任意選択の第2の不均一触媒配合物が前記シングルサイト触媒配合物に置き換えられる連続溶液重合プロセスと比べて少なくとも約9%増加する、上記態様3または4に記載のプロセス。

[態様6]

前記シングルサイト触媒配合物が、

a) 式：



(式中、 L^A は、非置換シクロペンタジエニル、置換シクロペンタジエニル、非置換インデニル、置換インデニル、非置換フルオレニル、および置換フルオレニルからなる群から選択され、

Mは、チタン、ハフニウム、およびジルコニウムから選択された金属であり、

Plは、ホスフィンイミン配位子であり、

Qは、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-10} ヒドロカルビルラジカル、 C_{1-10} アルコキシラジカル、および C_{5-10} アリーロキシドラジカルからなる群から独立して選択され、前記ヒドロカルビル、アルコキシ、およびアリーロキシドラジカルのそれぞれは、置換されていないか、あるいはハロゲン原子、 C_{1-18} アルキルラジカル、 C_{1-8} アルコキシラジカル、 C_{6-10} アリールもしくはアリーロキシラジカル、置換されていない、もしくは2つまでの C_{1-8} アルキルラジカルにより置換されるアミドラジカル、または置換されていない、もしくは2つまでの C_{1-8} アルキルラジカルにより置換されるホスフィドラジカルによりさらに置換されてもよく、

aは1であり、bは1であり、nは、1または2であり、(a+b+n)は、金属Mの価数と等しい)により定義される成分(i)と、

b) アルモキサン共触媒と、

c) ホウ素イオン性活性化剤と、

d) 任意選択で、ヒンダードフェノールとを含む、上記態様1~5のいずれか一項に記載のプロセス。

[態様7]

前記第1の反応器内の前記ホウ素イオン性活性化剤の前記成分(i)に対するモル比が、約0.1:1~約10:1であり、前記第1の反応器内の前記アルモキサン共触媒の前記成分(i)に対するモル比が、約1:1~約1000:1であり、前記第1の反応器内の前記任意選択のヒンダードフェノールの前記アルモキサン共触媒に対するモル比が、0

10

20

30

40

50

. 0 : 1 ~ 約 1 0 : 1 である、上記態様 6 に記載のプロセス。

[態様 8]

前記アルモキサン共触媒が、メチルアルモキサン (M A O) である、上記態様 6 に記載のプロセス。

[態様 9]

前記ホウ素イオン性活性化剤が、トリチルテトラキス (ペンタフルオロ - フェニル) ボレートである、上記態様 6 に記載のプロセス。

[態様 1 0]

前記第 1 および前記第 2 の不均一触媒配合物が、第 1 および第 2 のインライン式チーグラ - ナッタ触媒配合物である、上記態様 1 または 2 に記載のプロセス。

[態様 1 1]

i) ストリーム S 1 およびストリーム S 2 を組み合わせることにより、第 1 の不均一触媒アセンブリにおいて第 1 の生成混合物を形成し、H U T - 1 秒間、前記第 1 の生成混合物を平衡化させることであって、ここで、前記ストリーム S 1 は、前記プロセス溶媒中にマグネシウム化合物およびアルミニウムアルキルを含み、前記ストリーム S 2 は、前記プロセス溶媒中にクロリド化合物を含むことと、

i i) 前記第 1 の生成混合物をストリーム S 3 と組み合わせることにより、前記第 1 の不均一触媒アセンブリにおいて第 2 の生成混合物を形成し、H U T - 2 秒間、前記第 2 の生成混合物を平衡化させることであって、ここで、前記ストリーム S 3 は、前記プロセス溶媒中に金属化合物を含むことと、

i i i) 前記第 2 の生成混合物をストリーム S 4 と組み合わせることにより、前記第 1 の不均一触媒アセンブリにおいて前記第 1 および前記第 2 のインライン式チーグラ - ナッタ触媒配合物を形成し、前記第 2 の反応器内への注入および前記第 3 の反応器内への任意選択の注入前に、H U T - 3 秒間、前記第 1 および前記第 2 のインライン式チーグラ - ナッタ触媒配合物を平衡化させることであって、ここで、前記ストリーム S 4 は、前記プロセス溶媒中にアルキルアルミニウム共触媒を含むことと、

i v) 任意選択で、ステップ i i i) が省略され、前記第 1 および前記第 2 のインライン式チーグラ - ナッタ触媒配合物が、前記第 2 の反応器内、および任意選択で前記第 3 の反応器内で形成されることであって、ここで、前記第 2 の生成混合物は、さらに H U T - 3 秒間平衡化され、前記第 2 の反応器内、および任意選択で前記第 3 の反応器内に注入され、前記ストリーム S 4 は、前記第 2 の反応器内、および任意選択で前記第 3 の反応器内に独立して注入されることと、

v) 任意選択で、前記第 2 のインライン式チーグラ - ナッタ触媒配合物が、ステップ i) からステップ i i i) まで、および任意選択のステップ i v) を行うことにより、前記第 2 の不均一触媒アセンブリにおいて形成され、ここで前記第 2 のインライン式チーグラ - ナッタ触媒配合物が形成され、前記第 3 の反応器内に注入されることとを含む、インライン式プロセスにおいて、前記第 1 および第 2 のインライン式チーグラ - ナッタ触媒配合物が形成される、上記態様 1 0 に記載のプロセス。

[態様 1 2]

前記 H U T - 1 が、約 5 秒 ~ 約 7 0 秒であり、前記 H U T - 2 が、約 2 秒 ~ 約 5 0 秒であり、前記 H U T - 3 が、約 0 . 5 ~ 約 1 5 秒である、上記態様 1 1 に記載のプロセス。

[態様 1 3]

i) 前記マグネシウム化合物が、式 $M g (R ^ 1) _ 2$ により定義され、式中、 $R ^ 1$ 基は、同じまたは異なってよく、

i i) 前記アルミニウムアルキルが、式 $A l (R ^ 3) _ 3$ により定義され、式中、 $R ^ 3$ 基は、同じまたは異なってよく、

i i i) 前記クロリド化合物が、式 $R ^ 2 C l$ により定義され、

i v) 前記金属化合物が、式 $M (X) _ n$ または $M O (X) _ n$ により定義され、式中、M は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウ

10

20

30

40

50

ム、またはこれらの混合物を表し、Oは、酸素を表し、Xは、クロリドまたはブロミドを表し、nは、金属Mの酸化状態を満たす整数であり、

v) 前記アルキルアルミニウム共触媒が、式 $Al(R^4)_p(OR^5)_q(X)_r$ により定義され、式中、 R^4 基は、同じまたは異なってもよく、 OR^5 基は、同じまたは異なってもよく、 $(p+q+r)=3$ であるが、但し、pは、0よりも大きく、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 は、1~10個の炭素原子を有するヒドロカルビル基を表し、任意選択で、 R^2 は、水素原子であってもよい、上記態様11に記載のプロセス。

[態様 14]

前記金属化合物におけるMが、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、クロム、またはこれらの混合物を表す、上記態様13に記載のプロセス。

10

[態様 15]

前記第2、および任意選択で、前記第3の反応器内の前記アルミニウムアルキルの前記マグネシウム化合物に対するモル比が、約3.0:1~約70:1であり、前記第2、および任意選択で、前記第3の反応器内の前記クロリド化合物の前記マグネシウム化合物に対するモル比が、約1.0:1~約4.0:1であり、前記第2、および任意選択で、前記第3の反応器内の前記アルキルアルミニウム共触媒の前記金属化合物に対するモル比が、約0:1~約10:1であり、前記第2、および任意選択で、前記第3の反応器内の前記アルミニウムアルキルの前記金属化合物に対するモル比が、約0.05:1~約2:1である、上記態様11に記載のプロセス。

20

[態様 16]

前記第1および前記第2の不均一触媒配合物が、第1および第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物である、上記態様1または2に記載のプロセス。

[態様 17]

i) ストリームS5およびストリームS4を組み合わせることにより、前記第1のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物を形成し、前記第1のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物を前記第2の反応器内に注入することによって、ここで、前記ストリームS4は、前記プロセス溶媒中にアルキルアルミニウム共触媒を含み、ストリームS5は、前記プロセス溶媒中に第1のバッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒を含むことと、

ii) 任意選択で、ストリームS6および前記ストリームS4を組み合わせることにより、前記第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物を形成し、任意選択で、前記第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物を前記第3の反応器内に注入することによって、ここで、前記ストリームS6は、前記プロセス溶媒中に第2のバッチ式チーグラ-ナッタ前駆触媒を含むことと、

30

iii) 任意選択で、ステップi)およびii)が省略され、前記第1のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物および前記任意選択の第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物が、前記反応器内に形成されることによって、ここで、前記ストリームS5は、前記第2の反応器内に注入され、任意選択で、前記ストリームS6は、前記第3の反応器内に注入され、前記ストリームS4は、前記第2の反応器内、および任意選択で前記第3の反応器内に独立して注入されることと、

40

iv) 任意選択で、前記第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物が、前記ストリームS5および前記ストリームS4と組み合わせることにより形成され、任意選択で、前記第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物を前記第3の反応器内に注入するか、または前記第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物が、前記ストリームS5および前記ストリームS4を前記第3の反応器内に独立して注入することにより、前記第3の反応器内に形成されることと

を含む、バッチ式プロセスにおいて、前記第1および前記第2のバッチ式チーグラ-ナッタ触媒配合物が形成される、上記態様16に記載のプロセス。

[態様 18]

前記アルキルアルミニウム共触媒が、式 $Al(R^4)_p(OR^5)_q(X)_r$ により定

50

義され、式中、 R^4 基は、同じまたは異なってもよく、 OR^5 基は、同じまたは異なってもよく、 $(p+q+r)=3$ であるが、但し、 p は、0 よりも大きいものとし、 R^4 および R^5 は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基を表す、上記態様 17 に記載のプロセス。

[態様 19]

前記第 1 および前記第 2 のバッチ式チーグラ- ナッタ前駆触媒が、

i) 式 $Mg(R^1)_2$ (式中、 R^1 基は、同じまたは異なってもよい) により定義されるマグネシウム化合物と、

ii) 式 R^2Cl により定義されるクロリド化合物と、

iii) 式 $(R^6)_vAlX_{3-v}$ (式中、 R^6 基は、同じまたは異なってもよく、 X は、クロリドまたはプロミドを表し、 v は、1 または 2 である) により定義されるアルミニウムアルキルハライドと、

iv) 式 $M(X)_n$ または $MO(X)_n$ (式中、 M は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、またはこれらの混合物を表し、 O は、酸素を表し、 X は、クロリドまたはプロミドを表し、 n は、金属 M の酸化状態を満たす整数である) により定義される金属化合物とを含み、

R^1 、 R^2 、および R^6 は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基を表し、任意選択で、 R^2 は、水素原子であってもよい、上記態様 17 に記載のプロセス。

[態様 20]

前記金属化合物における M が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、クロム、またはこれらの混合物を表す、上記態様 19 に記載のプロセス。

[態様 21]

前記バッチ式チーグラ- ナッタ前駆触媒中の前記クロリド化合物の前記マグネシウム化合物に対するモル比が、約 2 : 1 ~ 約 3 : 1 であり、前記前駆触媒中の前記マグネシウム化合物の前記金属化合物に対するモル比が、5 : 1 ~ 約 10 : 1 であり、前記前駆触媒中の前記アルミニウムアルキルハライドの前記マグネシウム化合物に対するモル比が、約 0 : 1 ~ 約 0.5 : 1 であり、前記前駆触媒中の前記アルキルアルミニウム共触媒の前記金属化合物に対するモル比が、約 0.5 : 1 ~ 約 10 : 1 である、上記態様 19 に記載のプロセス。

[態様 22]

連続溶液重合プロセスを使用して生成されたエチレンインターポリマー生成物であって

(i) 約 0.01 g / 10 分 ~ 約 200 g / 10 分のメルトインデックスおよび約 0.855 g / cm^3 ~ 約 0.975 g / cm^3 の密度を有する、約 15 重量パーセント ~ 約 60 重量パーセントの第 1 のエチレンインターポリマーと、

(ii) 約 0.3 g / 10 分 ~ 約 1000 g / 10 分のメルトインデックスおよび約 0.89 g / cm^3 ~ 約 0.975 g / cm^3 の密度を有する、約 30 重量パーセント ~ 約 85 重量パーセントの第 2 のエチレンインターポリマーと、

(iii) 任意選択で、約 0.5 g / 10 分 ~ 約 2000 g / 10 分のメルトインデックスおよび約 0.89 g / cm^3 ~ 約 0.975 g / cm^3 の密度を有する、約 0 重量パーセント ~ 約 30 重量パーセントの第 3 のエチレンインターポリマーと、

(iv) 前記エチレンインターポリマー生成物の生成率を少なくとも約 9 % 増加させるための手段とを含み、生成率は、毎時生成される前記エチレンインターポリマー生成物のキログラムで測定され、

前記エチレンインターポリマー生成物は、約 0.3 g / 10 分 ~ 約 500 g / 10 分のメルトインデックス、約 0.869 g / cm^3 ~ 約 0.975 g / cm^3 の密度、約 2 ~ 約 25 の M_w / M_n 、および、約 20 % ~ 約 97 % の $CDBI_{50}$ を有することを特徴とし、メルトインデックスは、ASTM D1238 (2.16 kg 負荷及び 190) に従い測定され、密度は、ASTM D792 に従い測定され、重量パーセントは、前記第

10

20

30

40

50

1、前記第2、または前記任意選択の第3のエチレンインターポリマーの重量を、前記エチレンインターポリマー生成物の重量で除したものである、エチレンインターポリマー生成物。

[態様 2 3]

前記第1のエチレンインターポリマーが、シングルサイト触媒配合物を用いて生成され、前記第2のエチレンインターポリマーが、第1の不均一触媒配合物を用いて生成され、任意選択で、前記第3のエチレンインターポリマーが、前記第1の不均一触媒配合物または第2の不均一触媒配合物、および前記第1の不均一触媒配合物を用いて生成される、上記態様22に記載のエチレンインターポリマー生成物。

[態様 2 4]

前記第1の不均一触媒配合物が、第1のインライン式チーグラ-ナツタ触媒配合物または第1のバッチ式チーグラ-ナツタ触媒配合物を含み、任意選択で、前記第2の不均一触媒配合物が、第2のインライン式チーグラ-ナツタ触媒配合物または第2のバッチ式チーグラ-ナツタ触媒配合物を含む、上記態様23に記載のエチレンインターポリマー生成物。

[態様 2 5]

前記エチレンインターポリマー生成物が、約0.6パーツパーミリオン未満の金属Aを有することを特徴とし、前記金属Aは、前記シングルサイト触媒配合物を合成するために使用された成分(i)に由来する、上記態様23に記載のエチレンインターポリマー生成物。

[態様 2 6]

金属Aが、チタン、ジルコニウム、またはハフニウムである、上記態様25に記載のエチレンインターポリマー生成物。

[態様 2 7]

前記エチレンインターポリマー生成物が、金属B、および任意選択で、金属Cを含有し、前記エチレンインターポリマー生成物中の前記金属B+前記金属Cの総量が、約0.2ppm~約11ppmであり、前記金属Bは、前記第1の不均一触媒配合物を形成するために使用された第1の成分(vii)に由来し、前記金属Cは、前記第2の不均一触媒配合物を形成するために使用された第2の成分(vii)に由来する、上記態様23に記載のエチレンインターポリマー生成物。

[態様 2 8]

前記金属Bおよび前記金属Cが、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、またはオスミウムから独立して選択される、上記態様27に記載のエチレンインターポリマー生成物。

[態様 2 9]

前記金属Bおよび前記金属Cが、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、またはクロムから独立して選択される、上記態様27に記載のエチレンインターポリマー生成物。

[態様 3 0]

前記第1のエチレンインターポリマーが、第1の M_w / M_n を有し、前記第2のエチレンインターポリマーが、第2の M_w / M_n を有し、前記任意選択の第3のエチレンが、第3の M_w / M_n を有し、前記第1の M_w / M_n は、前記第2の M_w / M_n および前記任意選択の第3の M_w / M_n より低い、上記態様22に記載のエチレンインターポリマー生成物。

[態様 3 1]

前記第2のエチレンインターポリマーおよび前記第3のエチレンインターポリマーを組み合わせることにより、第4の M_w / M_n を有する不均一エチレンインターポリマーブレンドが生成され、前記第4の M_w / M_n は、前記第2の M_w / M_n より広くない、上記態様30に記載のエチレンインターポリマー生成物。

10

20

30

40

50

[態様 3 2]

前記第 2 の M_w / M_n および前記任意選択の第 3 の M_w / M_n が、約 4.0 未満である、上記態様 3 0 に記載のエチレンインターポリマー生成物。

[態様 3 3]

前記第 1 のエチレンインターポリマーが、第 1 の $CDBI_{50}$ を有し、前記第 2 のエチレンインターポリマーが、第 2 の $CDBI_{50}$ を有し、前記任意選択の第 3 のエチレンインターポリマーが、第 3 の $CDBI_{50}$ を有し、前記第 1 の $CDBI_{50}$ は、前記第 2 の $CDBI_{50}$ および前記任意選択の第 3 の $CDBI_{50}$ より高い、上記態様 2 2 に記載のエチレンインターポリマー生成物。

[態様 3 4]

上記態様 1 または 2 に従い生成されたエチレンインターポリマー生成物。

[態様 3 5]

前記プロセス溶媒が、1 種以上の $C_5 \sim C_{12}$ アルカンである、上記態様 1 または 2 に記載のプロセス。

[態様 3 6]

前記第 1、第 2、および第 3 の反応器が、約 80 ~ 約 300 の温度および約 3 MPa g ~ 約 45 MPa g の圧力で操作される、上記態様 1 または 2 に記載のプロセス。

[態様 3 7]

前記第 1、第 2、および第 3 の反応器が、約 100 ~ 約 280 の温度および約 5 MPa g ~ 約 30 MPa g の圧力で操作される、上記態様 3 6 に記載のプロセス。

[態様 3 8]

前記第 1 の反応器内の前記プロセス溶媒が、約 10 秒 ~ 約 600 秒の平均反応器滞留時間を有し、前記第 2 の反応器内の前記プロセス溶媒が、約 10 秒 ~ 約 720 秒の平均反応器滞留時間を有する、上記態様 1 または 2 に記載のプロセス。

[態様 3 9]

反応器温度差 ($T^{R2} - T^{R1}$) が、約 1 ~ 約 120 の範囲であり、 T^{R2} は、前記第 2 の反応器内の溶液の温度であり、 T^{R1} は、前記第 1 の反応器内の溶液の温度である、上記態様 1 または 2 に記載のプロセス。

[態様 4 0]

前記任意選択の 1 種以上の α -オレフィンが、 $C_3 \sim C_{10}$ α -オレフィンである、上記態様 1 または 2 に記載のプロセス。

[態様 4 1]

前記任意選択の α -オレフィンが、1-ヘキセン、1-オクテン、または 1-ヘキセンおよび 1-オクテンの混合物である、上記態様 4 0 に記載のプロセス。

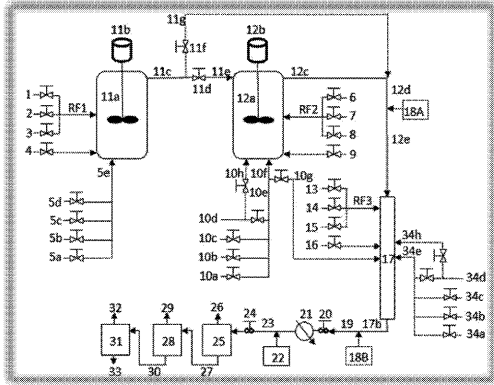
10

20

30

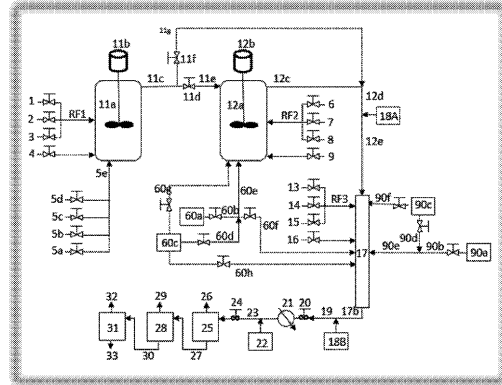
【 図 1 】

FIGURE 1



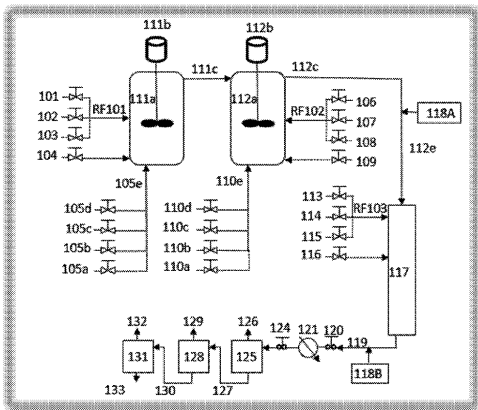
【 図 2 】

FIGURE 2



【 図 3 】

FIGURE 3



フロントページの続き

- (72)発明者 ドビン、クリストファー
カナダ国、アルバータ、カルガリー、ロッキー リッジ ランディング エヌダブリュ 187
- (72)発明者 ハルトラン、ドナルド
カナダ国、オンタリオ、ブライツ グローブ、ドリフトウッド アヴェニュー 2928
- (72)発明者 テイラー、ケネス
カナダ国、オンタリオ、サーニア、クレイグ コート 1901
- (72)発明者 カークダマン、ハミドレザ
カナダ国、アルバータ、カルガリー、エッジリッジ パーク エヌダブリュ 115

審査官 藤本 保

- (56)参考文献 特表2002-526573(JP,A)
特表平08-506135(JP,A)
特開昭53-057195(JP,A)
特表平08-509767(JP,A)
特表2014-526577(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F4/60-4/70
C08F210/16